
EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

**PRÍSPEVOK K CIACHOVANIU TERMOČLÁNKOV PRE DIFERENČNÚ
TERMICKÚ ANALÝZU**
EDMUND KANCLÍŘ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Aby bolo možné správne hodnotiť výsledky diferenčnej termickej analýzy (DTA), treba podľa možnosti presne zaznamenať teplotu, pri ktorej prebiehajú endotermické a exotermické reakcie v analyzovanej látke. Pri prístrojoch na DTA zaznamenáva sa teplota rozličným spôsobom. Teplota sa alebo odčíta v priebehu merania na milivoltmetri (najobvyklejší spôsob), alebo pri poloautomatických a automatických prístrojoch sa registruje v určitých teplotných intervaloch, prípadne sa stupnica vynáša pred skončením alebo po skončení DTA. V každom prípade je potrebné termočlánok naciachovať, čo sa robí alebo výpočtom, alebo graficky.

V tomto príspevku sa opisuje ciachovanie termočlánku Pt/PtRh v prístroji pracujúcom poloautomaticky [1, 2], kde sa priebeh krivky zaznamenáva opticky a teplotná stupnica sa vypočítava z troch endotermických výchylek, ktoré odpovedajú známej teplote fázovej premeny troch pomerne ľahko dostupných zlúčenín vyhovujúcej čistoty (p. a.).

Pre tento účel možno použiť:

- NaNO₃, teplota topenia 308 °C [3]
- SiO₂, teplota premeny ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) 573 °C [4]
- KCl, teplota topenia 768 °C [5]
- NaCl, teplota topenia 802 °C [5]
- Na₂SO₄, teplota topenia 887 °C [5]
- K₂SO₄, teplota topenia 1069,1 °C [6]

Treba poznamenať, že údaje rozličných autorov o bode topenia uvedených látok sa navzájom líšia v rozmedzí ± 1 až 2 °C. Používanie kovov na ciachovanie termočlánkov sa v tomto prípade neodporúča. Na našom ústave používame NaNO₃ p. a., brazílsky kremeň a NaCl p. a.

Experimentálna časť

V skúmvavke pre analyzovanú látku vykonáme DTA s jednotlivými zložkami, a to najprv s NaNO₃ p. a. v zmesi s 97 % žihaného Al₂O₃, potom s NaCl p. a. v zmesi s 97 % žihaného Al₂O₃ a napokon s neriedeným brazílskym kremeňom. Rýchlosť zahrievania je 100 °C/10', pričom sa dodržiavajú tie isté podmienky ako pri vlastnej DTA. Pri teplote topenia alebo teplote premeny vznikne na krivke DTA ostrá výchylka. Ak pri väčšej

vzdialenosti papiera od zrkadlového galvanometra a pri menších výchylkách zanedbáme vznikajúcu tangentsú chybu, môžeme výchylku lúča v od počiatku považovať za úmernú EMS termočlánku podľa vzťahu

$$v = k \cdot \text{EMS}, \quad (\text{I})$$

kde k je konštanta. Pretože pre EMS platí rovnica

$$\text{EMS} = a + bt + ct^2, \quad (\text{II})$$

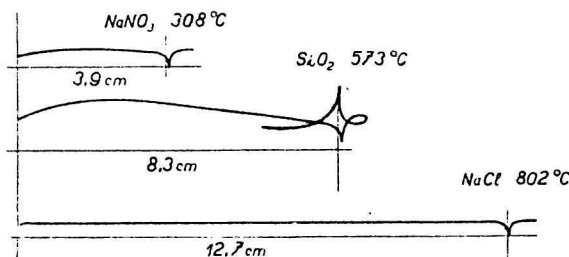
kde a , b , c sú tabelárne konštanty pre termočlánok Pt/PtRh a t teploty topenia, dosadením za EMS z rovnice (I) do rovnice (II) dostaneme rovnicu (III):

$$v = k \cdot a + k \cdot b \cdot t + k \cdot c \cdot t^2 = a' + b't + c't^2, \quad (\text{III})$$

kde $a' = k \cdot a$, $b' = b \cdot t$, $c' = k \cdot c$.

Ak namiesto v dosadíme vzdialenosť endotermických výchyliek od počiatku pre NaNO_3 , SiO_2 a NaCl a za t dosadíme príslušné teploty do rovnice (III), dostaneme tri rovnice, z ktorých vypočítame tri koeficienty a' , b' , c' .

Na obr. 1 sú krivky DTA pre NaNO_3 p. a., SiO_2 (brazílsky kremeň) a NaCl p. a.; vzdialenosti od počiatku sú vyznačené v cm.



Obr. 1.

Z rovnice (III) $v = a' + b't + c't^2$ dosadením troch hodnôt pre v a t možno vypočítať konštanty a' , b' , c' . Napríklad $v_1 = 3,9$ cm, $t_1 = 308$ °C, $v_2 = 8,3$ cm, $t_2 = 573$ °C, $v_3 = 12,7$ cm, $t_3 = 802$ °C.

Výpočtom dostaneme hodnoty pre

$$\begin{aligned} a' &= -0,2814 \\ b' &= 1,194 \cdot 10^{-2} \\ c' &= 5,28 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Dosadením týchto koeficientov do rovnice (III) pre teplotu napr. 500 °C možno vypočítať vzdialenosť od počiatku pre 500 °C: $v = -0,28 + 1,194 \cdot 10^{-2} \cdot 500 + 5,28 \cdot 10^{-6} \cdot 250\,000 = 7,01$ cm.

Týmto spôsobom môžeme vypočítať alebo celú stupnicu v v určitých teplotných intervaloch, alebo teplotu pre ktorúkoľvek vzdialenosť od počiatku na krivke.

Ofotografovaním stupnice na polarografický papier pred vykonaním DTA eliminuje sa chyba roztiahnutím papiera pri vyvolávaní, ustaľovaní a sušení.

Súhrn

V článku sa opisuje ciachovanie termočlánku Pt/PtRh pre polautomatický prístroj DTA. Uvedeným postupom možno veľmi ľahko a pomerne presne naciachovať termočlánok pre meranie teploty pomocou ľahko dostupných látok.

ПРИМЕЧАНИЕ К ГРАДУИРОВКЕ ТЕРМОПАРОВ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ЭДМУНД КАНЦЛИРЖ

Отделение неорганической химии Химического института
Словацкой Академии Наук в Братиславе

Гьыводы

В статье описывается градуировка термопара Pt/PtRh для полуавтоматического аппарата DTA. Описанным способом можно очень легко и сравнительно точно градуировать термопары для измерения температур, при помощи легко доступных веществ.

Поступило в редакцию 22. 3. 1957 г.

BEITRAG ZUM EICHEN VON THERMOELEMENTEN FÜR DIE DIFFERENTIALTHERMOANALYSE

EDMUND KANCLÍŘ

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In dem Artikel beschreibt der Autor das Eichen von Thermoelementen Pt/PtRh für das halbautomatische Gerät DTA. Nach dem angeführten Verfahren vermag man sehr leicht und verhältnismässig genau das Thermoelement für die Temperaturmessung mittels leicht zugänglicher Stoffe zu eichen.

In die Redaktion eingelangt den 22. 3. 1957

LITERATÚRA

1. Proks I., Chem. Zvesti 9, 334—353 (1955). — 2. Proks I., Chem. Zvesti 10, 78—80 (1956). — 3. Perry, *Chemical Engineers' Handbook*, New York 1941. — 4. Kallauner O., *Chemická technolojie žárnin*, Praha 1951, 111. — 5. Kohlrusch F., *Praktische Physik II*, Leipzig 1953, 547. — 6. Roberts H. S., Phys. Rev. 23, 338 (1924).

Došlo do redakcie 22. 3. 1957