

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA ANORGANICKÉ CHEMIE

TERMICKÁ ANALÝZA

Pavel Štarha, Zdeněk Trávníček

Olomouc 2011

OBSAH

1. Úvod a historie	4
2. Metody termické analýzy	5
3. Základní pojmy, instrumentace, tepelné jevy	6
3.1. Základní pojmy	6
3.2. Instrumentace	8
3.3. Tepelné jevy	10
4. Termogravimetrie.....	11
4.1. Instrumentace	12
4.2. Příprava vzorku a parametry analýzy	13
4.3. Interpretace a význam.....	16
4.4. Příklady tvarů TG-křivek	18
4.5. Derivační termogravimetrická analýza.....	20
4.6. Příklady interpretace termogravimetrické analýzy	20
5. Diferenční termická analýza a diferenční skenovací kalorimetrie.....	24
5.1. Diferenční termická analýza	24
5.2. Diferenční skenovací kalorimetrie.....	27
5.3. Parametry, interpretace a využití DTA a DSC	29
5.4. Příklady interpretace DTA- a DSC-křivek	33
6. Méně užívané metody termické analýzy.....	35
6.1. Termomechanická analýza	35
6.2. Termooptická analýza	36
7. Kombinace metod termické analýzy	37
7.1. Simultánní termická analýza	37
7.2. Kombinace metod termické analýzy s jinými metodami	39
8. Termický analyzátor Exstar TG/DTA 6200 a Termosystem DSC12E	41
8.1. Termický analyzátor Exstar TG/DTA 6200	42
8.2. Návod na provedení termické analýzy na přístroji Exstar TG/DTA 6200	44
8.3. Návod na interpretaci výsledků simultánní TG/DTA termické analýzy	49
8.4. Termosystem DSC12E.....	54
8.5. Návod na provedení termické analýzy na přístroji Termosystem DSC12E	55
8.6. Návod na interpretaci výsledků DSC analýzy	58
9. Praktické úkoly	59
10. Použitá literatura	64

Předmluva

Předložený text je určen především studentům Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci se zaměřením na studenty studijního programu Chemie a jeho příslušných oborů. Podává stručný avšak ucelený přehled termické analýzy a jejích metod, s akcentem na termogravimetrii, diferenční termickou analýzu a diferenční skenovací kalorimetrii, tedy termoanalytické metody dostupné na půdě Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. Součástí textu je popis termických analyzátorů Exstar TG/DTA 6200 a Termosystem DSC12E, které jsou součástí přístrojového vybavení Katedry anorganické chemie garantující výuku předmětů Termická analýza a Metody studia anorganických látek, ve kterých bude předložený text a zmíněné přístroje využívány. V textu je taktéž detailní popis obsluhy uvedených termických analyzátorů a interpretace naměřených dat příslušnými programy. Pro tyto účely je do textu zahrnuto deset praktických úkolů pro práci na termických analyzátorech Exstar TG/DTA 6200 a Termosystem DSC12E.

Autoři

1. ÚVOD A HISTORIE

Pojmem *Termická analýza* se označuje:

**skupina metod, které analyzují změny složení a vlastností látek
a jejich směsí působením definovaných teplotních změn,
a jejichž výsledky jsou zaznamenávány společně s teplotou**

Lze se setkat i s odlišnými definicemi, jako je např.: skupina metod sledující (studujících) vlastnosti látek v závislosti na teplotě (příp. na teplotě vzorku). Porovnáním uvedených definicí je patrné, že užití první z nich je vhodné z následujících důvodů: *a)* analýza je sofistikovanější a komplexnější než sledování nebo studium; *b)* ve většině případů pozorujeme změny příslušných vlastností, než vlastnosti samotné; *c)* je vhodné zdůraznit „působení definovaných teplotních změn“, protože je to teplota pece, kterou programujeme a která odpovídá za teplotu vzorku; *d)* kromě hodnot studované vlastnosti je nezbytné zaznamenávat teplotu, při které jsou tyto hodnoty naměřeny.

Díky uvedeným omezením lze za počátek termické analýzy považovat až rok 1887, ve kterém Le Chatelier publikoval výsledky svého výzkumu termického chování jílovitých hornin tzv. *heating curve* metodou, která v podstatě odpovídá *diferenční termické analýze (DTA)* bez referenčního vzorku. Je sice známo, že i před ním lidé studovali vliv teploty na vlastnosti různých materiálů, nicméně až na konci 19. století byla k dispozici veškerá měřicí a přístrojová technika (teploměry, teplotní stupnice, termočlánky, pyrometry atd.) využitelná k definování teplotního programu a zaznamenání teploty a hodnoty studované vlastnosti, čímž byly položeny základy termické analýzy. První ze základních metod termické analýzy, která byla vyvinuta ještě před koncem 19. století a je používána až dodnes, je výše zmíněná DTA, jejímž principem je měření rozdílu teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem. V roce 1915 byly Hondou vynalezeny termováhy, které zaznamenávají změnu hmotnosti vzorku v závislosti na definovaném teplotním programu, což je principem druhé ze základních metod termické analýzy, a to *termogravimetrie (TG)*. Mimo tyto dvě je dnes nejrozšířenější metodou termické analýzy *diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)*, jejíž využití se datuje od roku 1962. V následujících letech pak jako důsledek rozvoje automatizace kontroly měření a registrace

dat dochází k rozvoji termické analýzy - zdokonalování již známých a vzniku nových metod a přístrojů - vedoucí k širšímu využití termické analýzy jako takové.

2. METODY TERMICKÉ ANALÝZY

Pokud lze určitou vlastnost vzorku studovat jako funkci teploty, pak se taková metoda řadí mezi metody termické analýzy. Je nasnadě, že metod termické analýzy bude mnoho, **tabulka 1** uvádí ty v praxi nejužívanější.

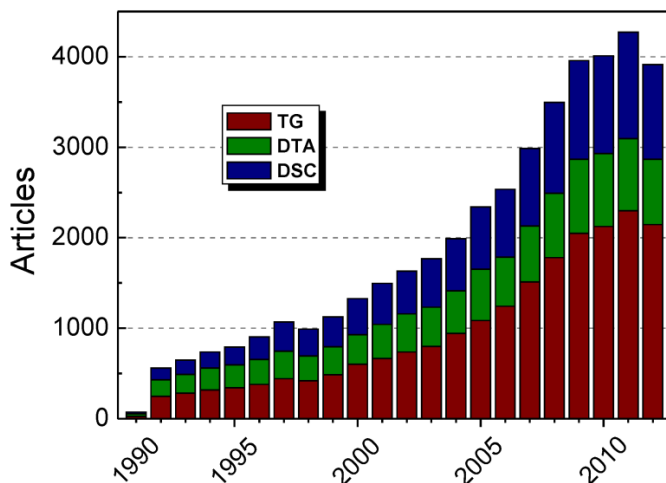
Tabulka 1: Metody termické analýzy

Metoda	Studovaná vlastnost	Zkratka
Termogravimetrická analýza	hmotnost	TG
Diferenční termická analýza	rozdíl teplot	DTA
Diferenční skenovací kalorimetrie	entalpie, tepelný tok	DSC
Termomechanická analýza	rozměr a mechanické vlastnosti	TMA
Termoelektrická analýza	elektrické vlastnosti	TEA
Termomagnetická analýza	magnetické vlastnosti	–
Termooptická analýza	optické vlastnosti	TOA
Termoakustická analýza	akustické vlastnosti	–
Analýza tepelně stimulované výměny plynů	tepelně stimulovaná výměna plynů	

Zde je dobré zmínit, že uvedené metody představují tzv. primární metody termické analýzy, od kterých jsou odvozeny metody další (sekundární). Např. termogravimetrická analýza je z principu spojená se změnou hmotnosti studovaného vzorku, která je zprostředkována uvolněním plynných produktů. Sekundární metodou pak je detekce uvolněných plynů (EGD z angl. *Evolved Gas Detection*) a užívanější analýza uvolněných plynů (EGA z angl. *Evolved Gas Analysis*). Často zmiňovaná termodilatometrická analýza je pak sekundární metodou analýzy termomechanické, obdobně emanační termická analýza náleží do skupiny analýz tepelně stimulovaných výměn plynů.

Moderní přístroje pak často využívají současné (simultánní) měření více vlastností v rámci jednoho experimentu. Metoda se označuje jako simultánní termická analýza (STA) a symbolizuje se zkratkami užitých metod, např. TG/DTA, TG/DSC, TG/EGA-IR, nebo TG/EGA-MS, kde IR = infračervená spektroskopie a MS = hmotnostní spektrometrie.

Nejužívanějšími metodami termické analýzy jsou *termogravimetrická analýza*, *diferenční termická analýza* a *diferenční skenovací kalorimetrie*. Jejich využití lze demonstrovat počty publikací uvedených na Web of Science, které se jimi zabývají (viz **obrázek 1**).



Obrázek 1: Počet prací na Web of Science publikovaných od roku 1990 (za rok 2011 jsou data neúplná), které se tematicky zabývají termogravimetrickou analýzou (TG), diferenční termickou analýzou (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrií (DSC).

3. ZÁKLADNÍ POJMY, INSTRUMENTACE, TEPELNÉ JEVY

3.1. Základní pojmy

Termický analyzátor - obecné označení analytických přístrojů termické analýzy; v zásadě se skládají ze zdroje tepla (pec, kalorimetrická cela), z měřicího zařízení a z části zajišťující komunikaci s registračním zařízením

Pec (pícka) - oválná, dutá, z tepelně vysoce odolného materiálu (keramika, slitiny, atd.) elektricky ohřívána (např. drátem vinutým okolo pece) dle zadaného teplotního programu

Měřicí zařízení - registruje změny ve studované vlastnosti nebo studovaných vlastnostech (termováhy, termočlánky, atd.) ve formě elektrického signálu (napětí, proud)

Registrační zařízení - počítač, zpracovává a ukládá naměřené hodnoty

Vzorek - studovaná látka nebo směs více látek, většinou pevného, méně často kapalného skupenství

Kelímek - nádoba (např. platinová, keramická, hliníková) nejčastěji velikosti mezi 40 μ l a 3 ml, ve které je umístěn vzorek

Navážka - množství (hmotnost) vzorku v kelímku

Teplotní program - změny teploty definované experimentátorem, nejčastěji se jedná o lineární nárůst teploty mezi dvěma teplotami, používá se také skokový přechod mezi více konstantními teplotami, při kterých pak probíhá izotermální měření, dalšími možnostmi jsou postupné nebo skokové chlazení a v neposlední řadě kombinace uvedených možností

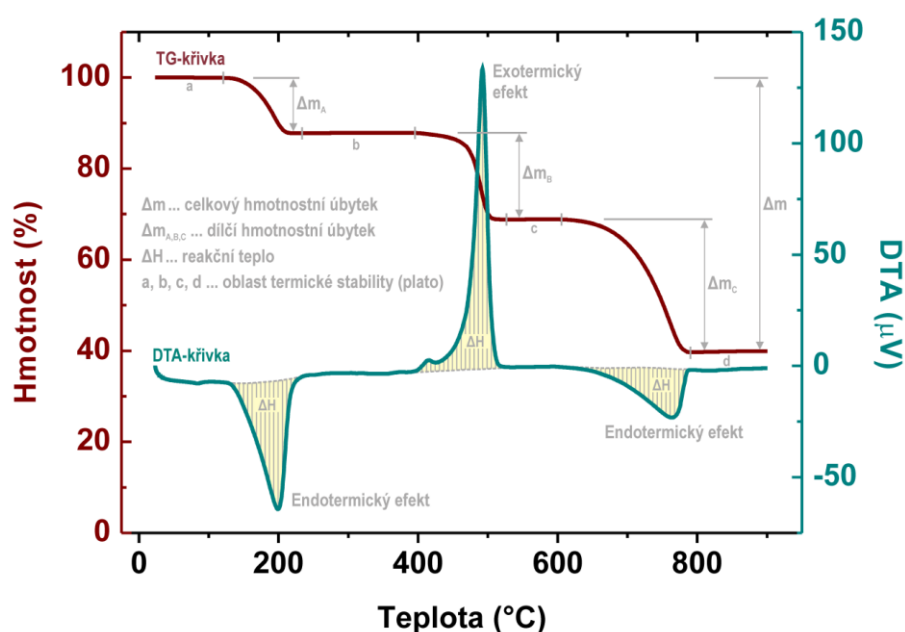
Teplotní nárůst (gradient) - v rámci teplotního programu experimentátorem definovaná změna teploty za jednotku času

Pecní atmosféra - atmosféra uvnitř pece v přímém okolí vzorku, možností je atmosféra statická (neměnná, na začátku tvořená vzduchem, během analýzy pak také produkty tepelného rozkladu vzorku) a dynamická, kdy plyn prochází experimentátorem definovanou rychlostí (např. ml/min) pecí kolem vzorku a rozlišuje se atmosféra oxidační (vzduch), inertní (dusík, argon) a redukční (vodík)

Termoanalytické křivky - výsledek termické analýzy, kdy je studovaná vlastnost (veličina) graficky znázorněna jako funkce teploty (méně často jako funkce času), od stále ještě hojně užívaného termínu *termogram* se v rámci termické analýzy jako takové pomalu upouští; k podrobnému popisu termoanalytických křivek pak slouží následující pojmy (**obrázek 2**):

baseline (základní linie) - odpovídá nulovému rozdílu dané veličiny (např. teplota u DTA nebo tepelný tok u DSC) mezi studovaným a referenčním vzorkem

plato - pozorujeme na TG-křivce, je to oblast termické stability studovaného vzorku, kdy se jeho hmotnost nemění



Obrázek 2: TG a DTA křivky termického rozkladu $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ - teplotní program: 25–900 °C (gradient teploty: 20 °C/min); atmosféra: vzduch (průtok 100 ml/min); navážka: ~10 mg; obecné zobrazení se základními pojmy

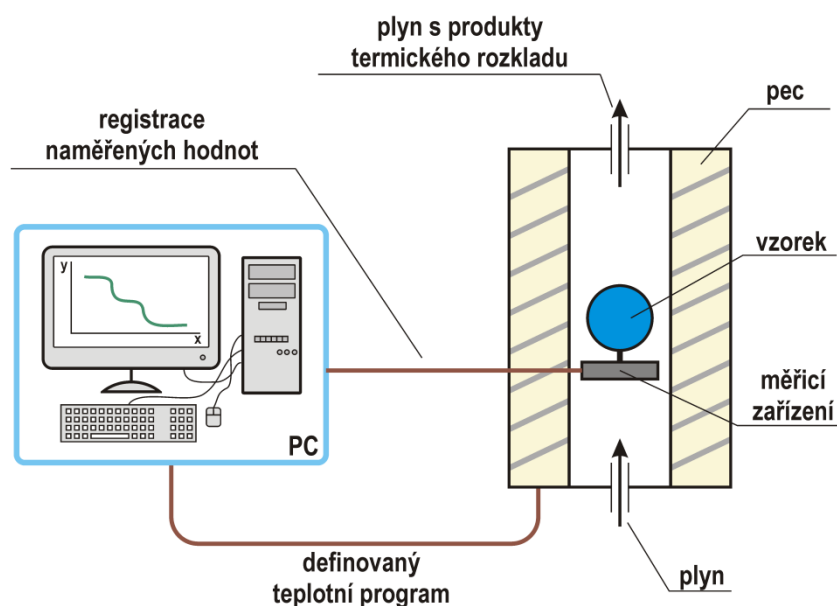
hmotnostní úbytek a hmotnostní nárůst (Δm) - oblast, ve které dochází ke změně hmotnosti

pík - znázorňuje rozdíl dané vlastnosti (např. teplota u DTA nebo tepelný tok u DSC) mezi studovaným a referenčním vzorkem, kdy má příslušná křivka v důsledku exotermických (exotermické píky, exoefekty) a endotermických (endotermické píky, endoefekty) dějů probíhajících ve studovaném vzorku odlišný průběh ve srovnání se základní linií

3.2. Instrumentace

Termické analyzátory pro jednotlivé metody mají některé obecné vlastnosti společné pro většinu z nich. Některé jsou uvedené v předchozí kapitole, lze je taktéž schematicky znázornit (**obrázek 3**). Experiment termické analýzy pak můžeme obecně popsat následovně: vzorek je umístěn v kelímku v peci vyplněné zvolenou atmosférou na měřicím zařízení, přičemž teplota pece je prostřednictvím počítače naprogramovaná experimentátorem v rámci teplotního programu a příslušné měřicí zařízení rovněž komunikuje s počítačem, kterým jsou naměřené hodnoty zaznamenány a připraveny k interpretaci dodaným softwarem.

Na tomto místě je vhodné se zmínit o **kalibraci** termických analyzátorů a její nezbytnosti pro naměření kvalitních a reprodukovatelných dat nezatížených systematickými chybami.

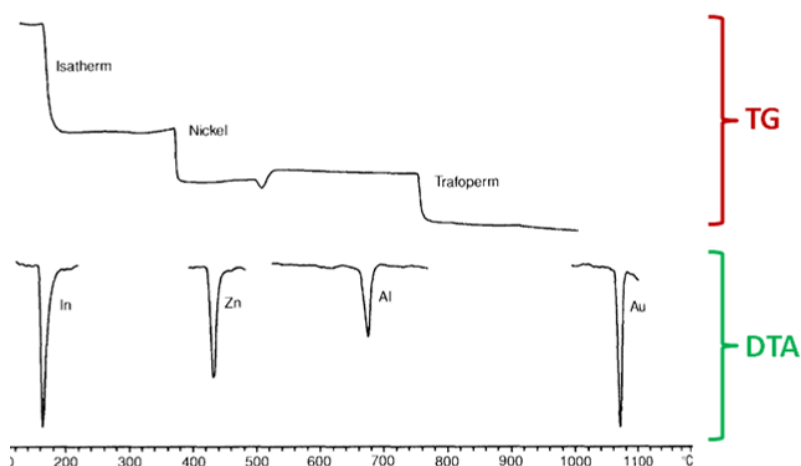


Obrázek 3: Obecné schéma termického analyzátoru

U základního, tedy termogravimetrického, termického analyzátoru je nutné kalibrovat jak teplotu, tak i hmotnost. Hmotnost se kalibruje dodanými hmotnostními standardy, jejichž hmotnost musí v dodavatelem dané toleranci odpovídat hmotnosti naměřené přístrojem. Pokud tomu tak není, je nutné skutečnou hodnotu do přístroje zadat.

Požadavek neměnné hmotnosti v celém teplotním rozsahu, který je přístrojem měřitelný, je už z principu nemožný. Naprostá většina experimentů termické analýzy je *izobarická* (probíhá za konstantního tlaku), pak tedy podle $\rho_0/T_0 = \rho/T$ platí, že hustota plynu se s rostoucí teplotou snižuje. V konkrétním případě si toto lze demonstrovat na technickém vzduchu, jehož hustota je při 25 °C 1,184 mg/ml a při 1000 °C 0,269 mg/ml. Těleso o objemu 1 ml pak při 25 °C zatěžuje termováhy hmotností 1.184 mg, avšak při teplotě 1000 °C je to už jen 0.269 mg. Jinými slovy, takové těleso (např. kelímek naplněný studovaným vzorkem) bude po zahřátí z 25 °C na 1000 °C vykazovat nárůst hmotnosti o 0.915 mg, aniž by tento materiál prošel jakoukoli změnou. Danou fluktuaci je nezbytné softwarově upravit – v praxi se to řeší provedením experimentu bez vložení vzorku do kelímku (tzn. s prázdným kelímkem) při totožných parametrech (atmosféra, teplotní program včetně gradientu teploty) a následným odečtením (tzv. subtrakcí) těchto dat od dat naměřených na reálných vzorcích.

Hovoříme-li o kalibraci teploty, která je naprosto zásadní věcí neodmyslitelnou od jakéhokoli experimentu termické analýzy, je třeba mít na paměti, že ji můžeme provést více způsoby. Ty, obecně řečeno, využívají změn měřitelných vlastností (teplota tání, teplota rozkladu, změna magnetických vlastností atd.) v závislosti na měnící se teplotě (**obrázek 4**). Nejpoužívanější možností kalibrace teploty je stanovení teplot tání vybraných standardů (kovové prvky atd. - např. $t_f(\text{In}) = 156,6 \text{ °C}$, $t_f(\text{Zn}) = 419,5 \text{ °C}$, $t_f(\text{Au}) = 1064,2 \text{ °C}$) v rozsahu teplot měřitelných kalibrovaným přístrojem metodou diferenční termické analýzy nebo diferenční skenovací kalorimetrie (obě tyto metody lze využít také ke kalibraci reakčních tepel). Pokud máme k dispozici pouze termogravimetrický analyzátor bez DTA nebo DSC, kalibrujeme pomocí dějů, při kterých dochází ke změně hmotnosti, což mohou být např. teploty termických rozkladů nebo změny magnetických vlastností (v takovém případě je nutné mít vzorek v magnetickém poli, tedy musí být umístěn magnet pod nebo nad pecí; např. nikl přechází z ferromagnetického uspořádání do paramagnetického při Curieově teplotě 358 °C, železo při 780 °C).



Obrazek 4: Příklady kalibrace termických analyzátorů: měření změn hmotnosti ferromagnetických materiálů v závislosti na vzrůstající teplotě metodou termogravimetrie (TG) (*nahoře*); stanovením teploty tání vybraných kovových prvků metodou diferenční termické analýzy (DTA) (*dole*). Převzato a upraveno z [2].

3.3. Tepelné jevy

Zahřívání látky vlivem rostoucí teploty v jejím okolí vede k rostoucímu tepelnému pohybu atomů, molekul resp. iontů (vibrace okolo původní polohy kde by se atom v dané struktuře nacházel při teplotě absolutní nuly). Toto může vést ke změnám studované látky (tání, sublimace) nebo jejímu rozkladu na fragmenty. Ty mohou být těkavější než původní látka a při dané teplotě tak ze systému odcházejí.

Tabulka 2: Tepelné děje probíhající při zahřívání pevného vzorku (A) v inertní atmosféře

Děj	Schéma děje	ΔH	Δm
Fázová přeměna (a)	$A(s) \rightarrow A(s, \text{jiná struktura})$	+ nebo –	0
Tání (b)	$A(s) \rightarrow A(l)$	+	0
Sublimace (c)	$A(s) \rightarrow A(g)$	+	–
Tepelný rozklad (d)	$A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$	+ nebo –	–

Přeměny látky pevného skupenství vlivem rostoucí teploty v inertní atmosféře mohou být (viz také **tabulka 2**):

a) **fázové přeměny** - změna uspořádání na nové, při dané teplotě stabilnější, než je původní (endotermický nebo exotermický děj, beze změny hmotnosti);

b) **tání** - při určité teplotě získá systém takovou energii, která vede k narušení vazeb v rámci struktury studované látky a systém přechází do neuspořádanějšího skupenství kapalného (endotermický děj, beze změny hmotnosti);

c) **sublimace** - při určitých podmínkách dochází k přímé přeměně látky pevného skupenství v plynnou fázi (endotermický děj, hmotnostní úbytek);

d) **tepelný rozklad** – vlivem rostoucí teploty dochází v látce k redistribuci vazeb a vznikají látky chemického složení odlišného od látky původní (endotermický nebo exotermický děj, hmotnostní úbytek).

V případě, že studujeme pevný vzorek v jiné jak inertní atmosféře, může docházet k **interakci vzorku s příslušným plynem** (e; **tabulka 3**), pokud pracujeme v oxidační atmosféře (vzduch, kyslík) jsou, především u organických sloučenin a organických částí koordinačních a anorganických sloučenin, pozorovány **oxidace** resp. **oxidativní rozklad** (f; **tabulka 3**). Dalším případem je situace, kdy studujeme směs dvou a více pevných látek, které mohou při zahřívání vzájemně **interagovat za vzniku nových sloučenin** (g; **tabulka 3**).

Tabulka 3: Tepelné děje probíhající při zahřívání pevného vzorku (A) v oxidativní, nebo reduktivní atmosféře

<i>Děj</i>	<i>Příklad</i>	<i>Δm</i>
Interakce vzorku s atmosférou (e)	$\text{C(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightarrow \text{CO}_2\text{(g)}$	–
	$\text{CuO(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$	–
	$\text{Ni(s)} + \text{CO(g)} \rightarrow [\text{Ni(CO)}_4]\text{(g)}$	+
Oxidace (f)	$\text{Ca(C}_2\text{O}_4\text{)(s)} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$	–
Reakce v pevné fázi (g)	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} + \text{MgO(s)} \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4\text{(s)}$	0
	$\text{NaCl(s)} + \text{AgBr(s)} \rightarrow \text{NaBr(s)} + \text{AgCl(s)}$	0

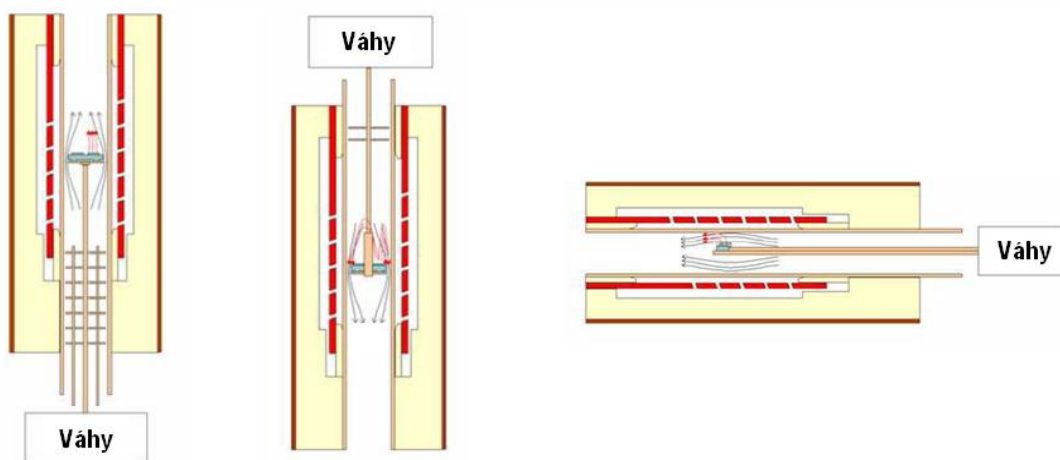
4. TERMOGRAVIMETRIE

Termogravimetrie je základní metodou termické analýzy, která studuje změny hmotnosti probíhající ve studovaném vzorku v závislosti na teplotě. Výsledkem termogravimetrie je termogravimetrická křivka (TG-křivka), která graficky znázorňuje závislost hmotnosti na teplotě [$m = f(T)$], případně na čase [$m = f(t)$].

4.1. Instrumentace

Termogravimetrický experiment probíhá na *termovahách*. Moderní přístroje mají jedno ze tří základních uspořádání (**obrázek 5**), a to: *a*) vertikální uspořádání se vzorkem položeným na mechanismu termovah (plnění shora); *b*) vertikální uspořádání se vzorkem zavěšeným na termovahách; *c*) horizontální uspořádání. Všechny tři typy pak využívají kompenzační princip měření hmotnosti, kdy je vzorek po celou dobu experimentu v peci na stejném místě, přičemž jakákoli změna hmotnosti libovolným směrem je mechanismem termovah nejprve zaznamenána a neprodleně kompenzována pohybem opačným směrem, který vrátí vzorek do pozice, kde se nacházel před danou hmotnostní změnou. Výhoda popsaného je nasnadě – tím, že je vzorek po celou dobu experimentu v peci na stejném místě, jeho ohřev probíhá podle vloženého teplotního programu. V případě, že by vzorek v peci měnil během experimentu svoji pozici (tzn. změny hmotnosti by nebyly kompenzovány), dostával by se do míst s teplotou odlišnou od té v původní pozici. Jinak řečeno, lineární nárůst teploty na peci by neodpovídal nárůstu teploty na vzorku, který by se stal nelineárním. Zmíněná změna polohy vzorku je termovahami registrována různými způsoby, nejčastěji optickým senzorem – nosiče vzorku částečně blokuje paprsek dopadající ze zdroje záření na detektor, přičemž jakákoli detekovaná změna intenzity záření je zaznamenána jako změna hmotnosti a vykompenzována do původní polohy, kdy je intenzita záření dopadajícího na detektor totožná s intenzitou před změnou hmotnosti.

Pokud hovoříme o velikosti navážky a citlivosti termovah, je nutné si uvědomit, že rozsah praktického uplatnění termogravimetrie je velmi široký, takže je obtížné uvedené



Obrázek 5: Tři základní uspořádání termogravimetrických experimentů. Převzato a upraveno dle E. Post, NETZSCH)

parametry generalizovat. Nejčastěji je maximální možnou navážkou několik stovek miligramů, když navážku 1 g a více lze studovat jen u speciálních přístrojů. Podle citlivosti termovah je lze rozdělit na *semimikrotermováhy* (~ 10 µg), *mikrotermováhy* (~ 1 µg) a *ultramikrotermováhy* (~ 0,1 µg).

Ve většině případů není termogravimetrie prováděna samostatně na specializovaném termogravimetrickém analyzátoru. Už z principu termogravimetrie je patrné, že studovaný vzorek musí být v kelímku umístěný na termočlánek, který snímá jeho aktuální teplotu. Pokud je v peci v paralelní poloze umístěn další kelímek (s inertním materiálem, který ve studovaném rozsahu teplot nepodléhá žádným chemickým ani fyzikálním změnám), jehož teplotu snímá další termočlánek, lze současně s termogravimetrií provádět i diferenční termickou analýzu (DTA; viz níže). Paralelní uspořádání kelímků se studovaným a inertním vzorkem v peci a simultánní provedení termogravimetrie a diferenční termické analýzy (viz **obrázek 2**) má pro experimentátora nesporné výhody, konkrétně je to jednoznačně jednotný teplotní program a pecní atmosféra.

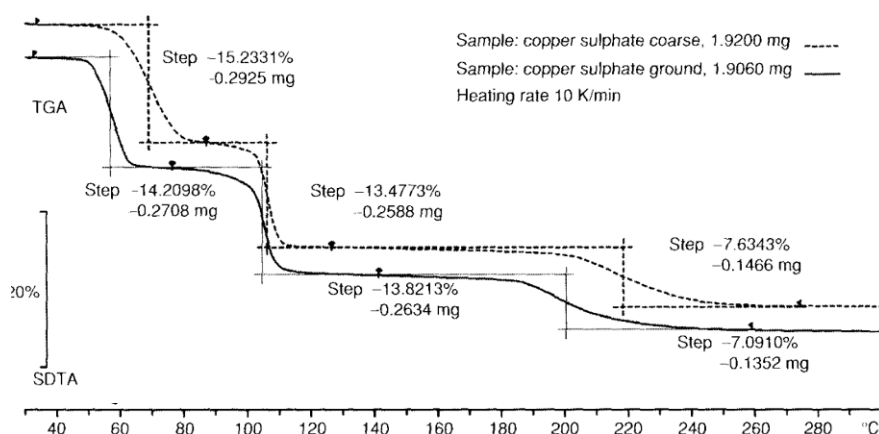
4.2. Příprava vzorku a parametry analýzy

Termogravimetrický experiment s sebou nese množství parametrů, které musí experimentátor před samotnou analýzou zvážit, protože jejich volba má vliv na obdržený výsledek (tj. tvar TG-křivky). Jsou to:

- 1) příprava vzorku (navážka, velikost částic, homogenita)
- 2) tvar a materiál kelímku
- 3) pecní atmosféra
- 4) teplotní program
- 5) pecní tlak a vlhkost

Při **přípravě vzorku** je nutné mít na paměti, aby: *a)* byl reprezentativním vzorkem studovaného materiálu; *b)* bylo odebráno množství adekvátní pro požadovanou analýzu; *c)* nebyly změněny fyzikální ani chemické vlastnosti studovaného materiálu (např. velikost částic, kontaminace vzorku). Vliv velikosti částic na tvar TG-křivky je patrný na **obrázku 6** znázorňujícím jiné výsledky dosažené pro stejnou látku studovanou za stejných podmínek ve formě dobře vyvinutých krystalů a rozetřenu v jemný prášek. Stejně tak i navážka vzorku ovlivní výsledný tvar TG-křivky, kdy pro stejnou a z hlediska velikosti částic uniformní látku

studovanou při stejných podmínkách dostáváme odlišné výsledky. Zmíněné problémy jsou způsobené nerovnoměrným ohřevem vzorku vlivem jeho omezené tepelné vodivosti a různé difúze plynů pecní atmosféry do vzorku resp. plynných produktů tepelných rozkladů vzorků ze vzorku. Pro co nejlepší reprodukovatelnost výsledků je vhodné mít studované vzorky připravené totožně, v praxi se nejčastěji volí rovnoměrné rozetření materiálu a jeho rovnoměrné nanesení do kelímku, což bývá zajištěno mírným vtlačením vzorku do kelímku nebo poklepáním kelímku s nerovnoměrně naneseným vzorkem.



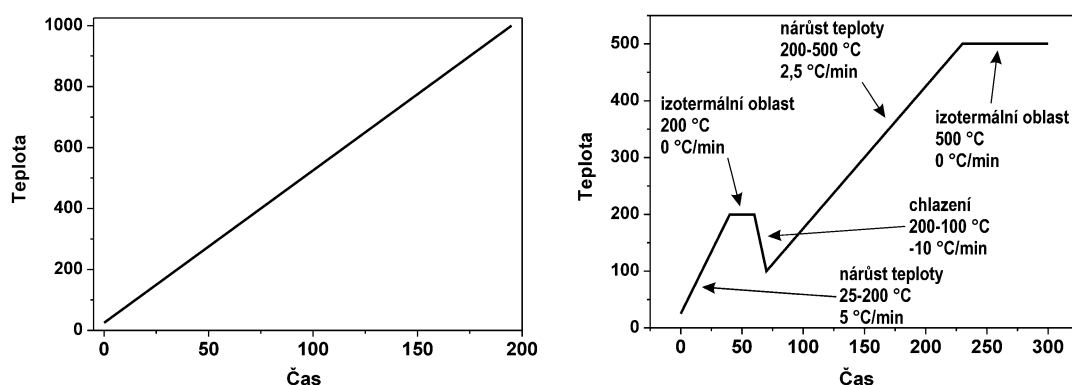
Obrázek 6: TG-křivka termického rozkladu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve formě krystalů (čárkovaně) a jemného prášku (plná čára) při teplotním gradientu 10 °C/min. Převzato a upraveno dle [2].

Kelímek volíme takový, aby jeho materiál nijak neovlivňoval děje probíhající ve studovaném vzorku. Z tohoto hlediska je vhodnější inertní a termicky vysoce odolný safírový nebo porcelánový kelímek ve srovnání s kelímkem platinovým, protože platina vstupuje jako katalyzátor do mnoha reakcí a některé rozkladné děje pak v takovém kelímku probíhají rychleji. Lze také zmínit možnou tvorbu slitin platiny s jinými kovy. Na druhou stranu tepelná vodivost platinového kelímku je výrazně vyšší než u výše zmíněných, což je žádoucí pro simultánní TG/DTA analýzu. Zásadní vliv na průběh analýzy pak má to, jestli použijeme kelímek otevřený (většinou, pak atmosféra v kelímku odpovídá atmosféře v celé peci) nebo uzavřený (méně často, výměna plynů je omezena na malý otvor ve víčku kelímku, v takovém případě je atmosféra v kelímku dána plynnými produkty probíhajícího termického rozkladu a liší se od atmosféry pecní).

Velmi důležitá je pro průběh termické analýzy **pecní atmosféra**, kdy základní možností je volba pecní atmosféry *statické* (žádný plyn neprochází kolem vzorku) nebo *dynamické*

(kolem vzorku prochází definovanou rychlostí zvolený plyn). Dynamická pecní atmosféra má několik jednoznačných výhod pro běžnou termickou analýzu – snižuje kondenzaci reakčních produktů a znečišťování pece a termovah, odnáší korozivní produkty termického rozkladu, brání sekundárním reakcím a chladí termováhy). Pro průběh termické analýzy je zásadní, jakého charakteru je plyn pecní atmosféry. Oxidativní charakter má technický vzduch nebo kyslík, inertní atmosféru je dusíková nebo argonová a vodíková atmosféra má vlastnosti redukční.

Jedním ze zásadních parametrů termogravimetrie je **teplotní program (obrázek 7)**. Pro správný průběh zvoleného teplotního programu je důležité, aby se při konstrukci analyzátoru vhodně vyřešily otázky přenosu tepla z pícky na vzorek a co nejpřesnějšího určení teploty vzorku a pece. Je třeba mít na paměti, že obsluha přístroje volí teplotu pece, od které se teplota vzorku liší. V rámci teplotního programu řešíme tři základní otázky: 1) rozsah teplot analýzy (spodní hranice je u přístrojů bez chlazení dána laboratorní teplotou, horní hranice je dána konstrukčně výrobcem a běžně se pohybuje mezi 1000 a 1300 °C; 2) teplotní gradient (změna teploty za jednotku času), kdy nejčastěji volíme lineární nárůst teploty s gradientem 1–20 °C/min; lze zvolit i chlazení vzorku definovanou rychlostí, což je ovšem technicky náročnější a méně přesné; 3) složení teplotního programu, čímž se myslí, jestli se jedná o jednoduchý lineární nárůst, nebo o teplotní program z více dílčích kroků, kdy můžeme volit jak ohřev a chlazení libovolnými rychlostmi, tak i oblasti termické stability (izotermální děje). Zmiňme ještě, že teplotní gradient je dalším z parametrů výrazně ovlivňujících výsledný tvar TG-křivky, jak je znázorněno na **obrázku 8**. Při volbě nevhodného gradientu teploty může dojít



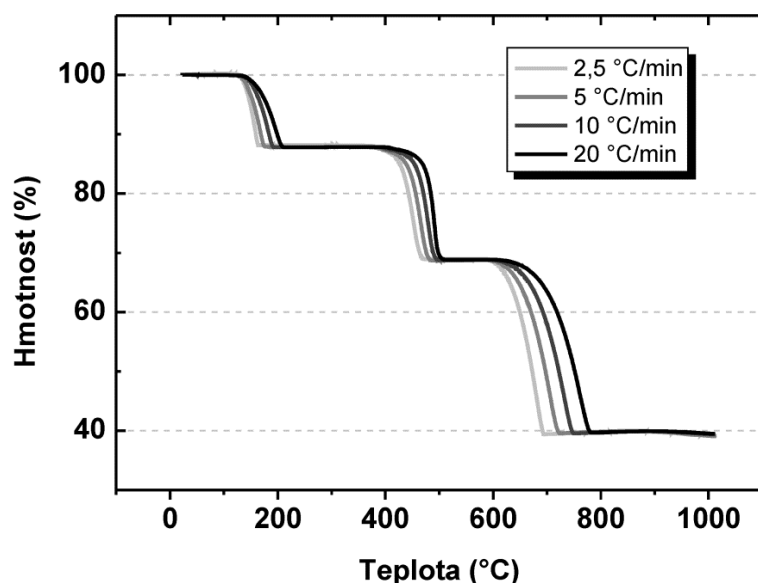
Obrázek 7: Příklady teplotních programů – vlevo: lineární nárůst teploty od 25 °C do 1000 °C při gradientu 5 °C/min; vpravo: vícekrokový teplotní program kombinující nárůst teploty a chlazení při různých teplotních gradientech a izotermální děje.

k překrytí dílčích dějů v rámci studovaného tepelného rozkladu, a tedy k částečné ztrátě informace. Moderní přístroje již umí samostatně řídit teplotní gradient, metodu pak nazýváme *sample controlled thermal analysis (SCTA)*. Ve stručnosti ji lze popsat následovně: čím rychlejší je změna hmotnosti, tím pomaleji pírka hřeje (tzn. tím nižší je teplotní gradient). Jednotlivé děje jsou pak jednoznačně oddělené, což napomáhá vlastní interpretaci.

Poslední výše zmíněné parametry ovlivňující průběh termogravimetrie jsou **tlak** a **vlhkost** v pírce. Snížení tlaku v pírce může vést k lepšímu rozlišení dějů, které při normálním tlaku probíhají současně. Takovými ději jsou často dehydratace (obecně desolvatace) a tepelný rozklad vzorku. Je nasnadě, že snížením tlaku bude vlhkost odcházet při nižších teplotách, přičemž teplota rozkladu nebude snížením tlaku nijak ovlivněna. Při takových experimentech je nicméně nutné myslet na to, že nižší tlak v pírce ovlivní přenos tepla z pírky na vzorek a mělo by vždy dojít ke kalibraci teploty při požadovaném tlaku. Termogravimetrické experimenty při kontrolované vlhkosti jsou pak důležité pro studium adsorpčních a desorpčních dějů studovaných materiálů.

4.3. Interpretace a význam

Moderní literatura upouští od pojmu „*termogram*“ pro označení výsledku termické analýzy a vhodněji se pro graficky znázorněné výsledky jednotlivých metod volí označení „*křivka*“ s přídatným jménem vystihujícím danou metodu. Výsledkem pro termogravimetrie tedy je **termogravimetrická křivka** (TG-křivka). TG-křivka lze znázornit mnoha způsoby, kdy se



Obrázek 8: Vliv teplotního gradientu na tvar TG-křivky na příkladu termického rozkladu šťavelanu vápenatého monohydrátu, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ probíhajícího v atmosféře vzduchu při nárůstu teplot 2,5 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min a 20 °C/min

experimentátor na ose y rozhoduje mezi vyjádřením výsledků buď v jednotkách hmotnosti (g, mg aj.) nebo v procentech původní hmotnosti (%). Na osu x je pak nanášena buď teplota ($^{\circ}\text{C}$, K) nebo čas (s, min, h aj.). Standardně se TG-křivka znázorňuje v procentech původní hmotnosti (výhoda vzájemného porovnání výsledků z jiných experimentů) vůči teplotě (pokud zvolíme za osu x čas, je nutné přidat do grafu ještě jednu osu udávající hodnotu teploty).

Na TG-křivce pozorujeme:

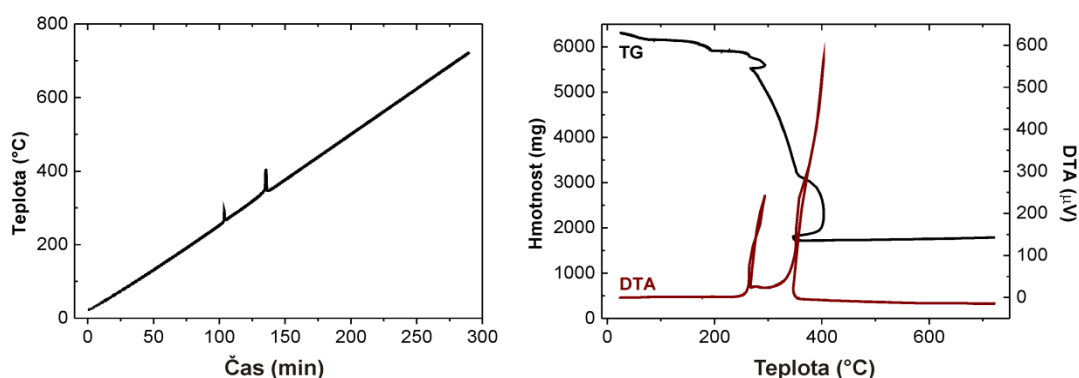
- a) oblasti změn hmotnosti (úbytek, nárůst)
- b) oblast beze změn hmotnosti (oblast termické stability, plato)
- c) dílčí hmotnostní úbytek (% , g)
- d) celkový hmotnostní úbytek (% , g)

Dílčí hmotnostní úbytky jsou ohraničeny dvěma platy. Součet všech dílčích hmotnostních úbytků daného termického rozkladu se pak rovná hmotnostnímu úbytku celkovému (viz kapitola 4.6).

Význam termogravimetrické analýzy spočívá v popisu dějů, při kterých dochází ke změně hmotnosti. Metodou lze určit dílčí a celkové hmotnostní úbytky termických rozkladů, za kterých usuzujeme na obsah solvátomolekul (krystalově vázaných molekul vody nebo jiných rozpouštědel), procentový obsah anorganických částí studovaných molekul a v neposlední řadě lze zpětně nepřímou určit molekulové hmotnosti studovaných látek. Velký význam má určení rozsahu tepelné stability a teploty rozkladu látek (např. polymerů), případně studium reakční kinetiky jednotlivých dějů teplotního rozkladu. Výše bylo zmíněno, že tvar TG-křivky závisí na volbě navážky a úpravy vzorku, teplotního programu a pecní atmosféry, přičemž platí, že při týchž podmínkách je tvar TG-křivky pro danou látku charakteristický. Význam termogravimetrické analýzy je tedy poměrně značný, nicméně kvalitu získaných informací je vhodné navýšit spojením termogravimetrie s jinými metodami termické analýzy (např. diferenční termická analýza při simultánní TG/DTA analýze), případně studiem plynných produktů termického rozkladu (např. hmotnostní spektrometrie nebo infračervená spektroskopie) nebo finálního produktu termického rozkladu (např. práškovou rentgenovou strukturní analýzou).

Při interpretaci termogravimetrické analýzy je nutné mít na paměti tzv. artefakty, které se objevují na TG-křivce, avšak nijak nesouvisí se vzorkem a změnami v něm probíhajícími. Výše jsme zmiňovali *vliv snižující se hustoty pecní atmosféry s rostoucí teplotou*, která se projevuje rostoucí hmotností vzorku (nutná softwarová subtrakce dat naměřených při daných

podmínkách na prázdném kelímku). Na tvar TG-křivky má vliv i *rychlost průtoku plynu*, která by měla být během celého experimentu konstantní. Při rychlých změnách hmotnosti doprovázených únikem plynu může dojít k *ejekci vzorku nebo jeho části*; tento efekt lze potlačit překrytím kelímku víčkem s malým otvorem. Někdy pozorujeme výrazný *nárůst hmotnosti způsobený kontaktem kypícího vzorku s materiálem pícky* (zamezíme tomu provedením analýzy při menší navážce). Výrazná deformace křivek je způsobená rozdílem teploty vzorku od teplotního programu, který je zapříčiněn probíhajícími ději, ať už exotermickými či endotermickými. V takovém případě křivka závislosti teploty na čase (**obrázek 9** vlevo) ztrácí svůj naprogramovaný lineární charakter, což způsobuje deformaci křivek jednotlivých metod (**obrázek 9** vpravo ukazuje takto deformované TG- a DTA-křivky). Tento velmi častý jev je nutné počítačově upravit funkcí linearizace teploty.



Obrázek 9: Nelineární závislost teploty na čase (vlevo) a tím způsobená deformace TG- a DTA křivky (vpravo).

4.4. Příklady tvarů TG-křivek

Obrázek 10 ukazuje základní typy termogravimetrických křivek. Křivka **(i)** ukazuje takový případ, kdy ve vzorku buď neprobíhá žádný děj, nebo probíhá takový děj (tání, polymerizace, reakce v pevné fázi), který není doprovázen změnou hmotnosti. I taková křivka má význam z hlediska informace o termické stabilitě látky v daném teplotním rozsahu.

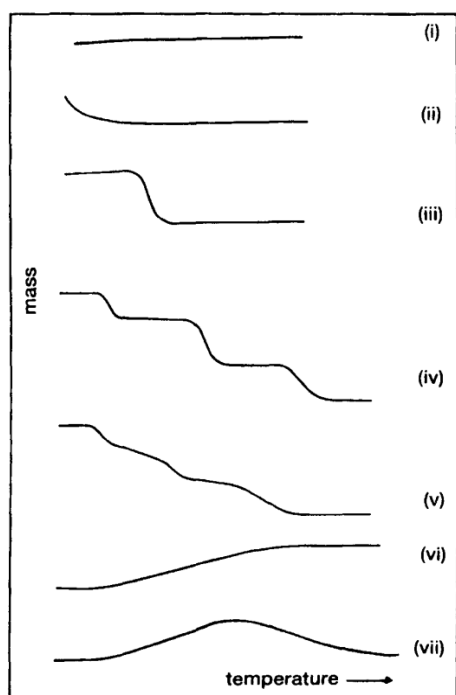
Na příkladu křivky **(ii)** vidíme úbytek hmotnosti, který začíná s počátkem samotné termogravimetrické analýzy, a je typický pro ztrátu vlhkosti (sušení) a desorpci. Taková křivka resp. takový děj nemá v praxi příliš velký význam a je vhodné tomuto předcházet dostatečným sušením studovaných látek před vlastní analýzou, případně navrácením takto probíhající termogravimetrické analýzy experimentátorem zpět do počáteční teploty po znázorněné ztrátě vlhkosti resp. adsorbovaných plynů.

Křivka **(iii)** je příkladem termického rozkladu probíhajícího v jednom kroku, který je ohraničen dvěma platy, které reprezentují termicky stabilní výchozí látku a finální produkt termického rozkladu. Jelikož jsou děje (desolavatace, oxidační rozklad, termický rozklad atd.) charakterizované TG-křivkou takového tvaru často stechiometrické, lze získané hodnoty hmotnostních úbytků porovnat s hodnotami teoretickými vypočtenými pro daný děj (viz kapitola 4.6). V neposlední řadě je možné u takových dějů studovat jejich kinetiku.

Na křivce **(iv)** vidíme situaci, kdy termický rozklad probíhá ve více krocích, přičemž ty jsou vždy odděleny platy (termicky stabilní výchozí látka, meziprodukty a finální produkt termického rozkladu). Jednotlivé kroky můžeme opět charakterizovat (viz křivka **(iii)**).

Křivka **(v)** reprezentuje podobný termický rozklad probíhající ve více dílčích krocích, nicméně ty již nejsou oddělené platy a nelze tedy hodnotit dílčí hmotnostní úbytky, ale jen hmotnostní úbytek celkový mezi platy odpovídajícími výchozí studované látce a finálnímu produktu termického rozkladu. Pokud je výsledkem termogravimetrické analýzy TG-křivka takového tvaru, je vhodné analýzu opakovat při nižším teplotním gradientu, který často vede k lepšímu oddělení resp. nižšímu překryvu dílčích dějů tepelného rozkladu. Jinými slovy, to, jestli je výsledkem termogravimetrické analýzy TG-křivka **(iv)** nebo **(v)** lze z pozice experimentátora ovlivnit volbou vhodného teplotního gradientu.

Jak již bylo uvedeno, na TG-křivkách lze pozorovat jak hmotnostní úbytky, tak i nárůst



Obrázek 10: Příklady typických tvarů TG-křivky.
Převzato a upraveno dle [1].

hmotnosti (TG-křivka **(vi)**). Toto je způsobeno reakcí studované látky s plyny pecní atmosféry, např. železo se oxiduje v oxidační atmosféře na směs Fe_2O_3 a Fe_3O_4 (v poměru podle obsahu kyslíku v atmosféře).

Na křivce **(vii)** pak vidíme nepříliš častý případ, kdy se produkt oxidace při dalším zvýšení teploty rozkládá (např. stříbro se oxiduje na AgO , které se při vyšších teplotách rozkládá zpět na prvky).

4.5. Derivační termogravimetrická analýza

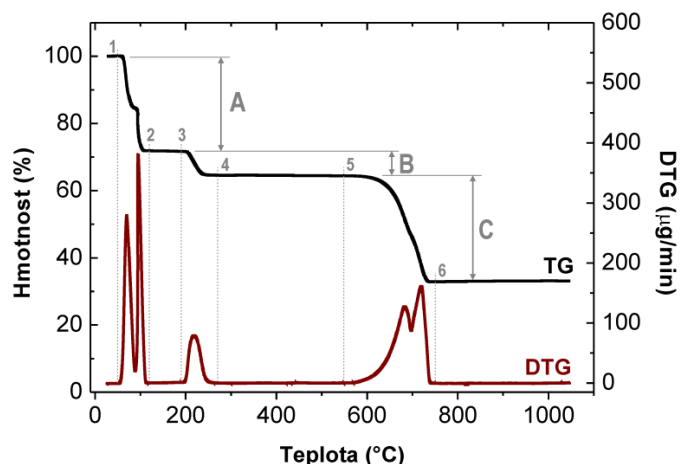
Derivační termogravimetrická analýza (derivační termogravimetrie; DTG) je pomocnou metodou termické, v užším slova smyslu termogravimetrické, analýzy, která je softwarově vypočítávána z experimentálních dat termogravimetrické analýzy jako její první derivace. Slouží k přesnějšímu rozlišení počátků a konců jednotlivých dějů v rámci termického rozkladu, lze díky ní také rozpoznat, z kolika dílčích kroků se termický rozklad skládá a z kolika dílčích dějů se skládají jednotlivé dílčí kroky.

Tvarově jsou TG- a DTG-křivky zcela odlišné (**obrázek 11**). Oblasti termické stability studovaných látek a meziproductů a produktů jejich termického rozkladu pozorujeme na DTG-křivce jako nulové hodnoty, zatímco oblasti změn hmotnosti se na DTG-křivce projevují jako píky, kdy kladné hodnoty odpovídají hmotnostnímu úbytku ve vzorku resp. na TG-křivce a hodnoty záporné indikují nárůst hmotnosti.

4.6. Příklady interpretace termogravimetrické analýzy

Na následujících dvou příkladech termických rozkladů $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a komplexu $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, kde ox = oxalátový dianion a L = 2-chloro-N6-(3,5-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladenin, budou demonstrovány základní postupy vyhodnocení termogravimetrické analýzy. Je dobré zmínit, že analýzy byly provedeny na termickém analyzátoru Exstar TG/DTA 6200 pro simultánní měření termogravimetrické a diferenční termické analýzy, nicméně výsledné DTA-křivky nejsou na tomto místě znázorněny (pro $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ji lze najít v literatuře a pro komplex $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je uvedena v kapitole 5.4.).

Termický rozklad modré skalice ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

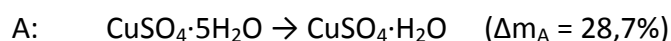


Obrázek 11: Příklad

termogravimetrické analýzy a jejího vyhodnocení za pomoci DTG-křivky demonstrovány na termickém rozkladu síranu měďnatého pentahydrátu, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, probíhajícího v atmosféře vzduchu při nárůstu teplot $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Z **obrázku 11** je patrné, že za stanovených podmínek probíhá termický rozklad modré skalice, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ve třech dílčích krocích (A, B, C), které jsou vzájemně odděleny platy odpovídajícími termicky stabilním fázím. Tři kroky jsou patrné také na DTG-křivce, a to i přesto, že vidíme celkem pět píků, protože jakýkoliv děj lze z hlediska termogravimetrické analýzy považovat za ukončený až v okamžiku, kdy se hodnota na DTG-křivce rovná nule. Termický rozklad začíná při teplotě $54,3^{\circ}\text{C}$ (bod 1), od které probíhá dehydratace $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na monohydrát ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), což je ukončeno při teplotě $118,1^{\circ}\text{C}$ (bod 2). Mezi body 2 a 3 ($188,3^{\circ}\text{C}$) je vzniklý $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ termicky stabilní, poté je v teplotním rozsahu do $259,5^{\circ}\text{C}$ (bod 4) dehydratace ukončena a plato mezi body 4 a 5 tak představuje oblast termické stability síranu měďnatého. Za bodem 5 ($545,1^{\circ}\text{C}$) pak probíhá termický rozklad CuSO_4 na oxid měďnatý, který je ukončen při teplotě $740,3^{\circ}\text{C}$ (bod 6).

Jednotlivé dílčí kroky probíhají stechiometricky podle rovnic (v závorce jsou uvedeny experimentálně stanovené hodnoty hmotnostních úbytků):



U takových dějů tedy lze porovnat jejich experimentálně zjištěné hmotnostní úbytky (dílní i celkový) s hodnotami teoretickými vypočtenými z uvedených chemických rovnic. Dodáme

ještě, že existuje více postupů vyhodnocení termogravimetrické analýzy, z nichž na tomto místě uvedeme pouze jeden z nich.

	249,7 [M_r ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)]	100%
Krok A:	177,6 [M_r ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)]	x
Krok B:	159,6 [M_r (CuSO_4)]	y
Krok C:	<u>79,5 [M_r (CuO)]</u>	<u>z</u>

$$x = 71,1\%$$

$$y = 63,9\%$$

$$z = 31,8\%$$

$$\Delta m_A(\text{teor.}) = 100 - x = \mathbf{28,9\%}$$

$$\Delta m_B(\text{teor.}) = x - y = \mathbf{7,2\%}$$

$$\Delta m_C(\text{teor.}) = y - z = \mathbf{32,1\%}$$

Celkový hmotnostní úbytek vypočítáme:

Krok A + B + C:	249,7 [M_r ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)]	100%
	<u>79,5 [M_r (CuO)]</u>	<u>a</u>

$$a = 31,8\%$$

$$\Delta m(\text{teor.}) = 100 - a = \mathbf{68,2\%}$$

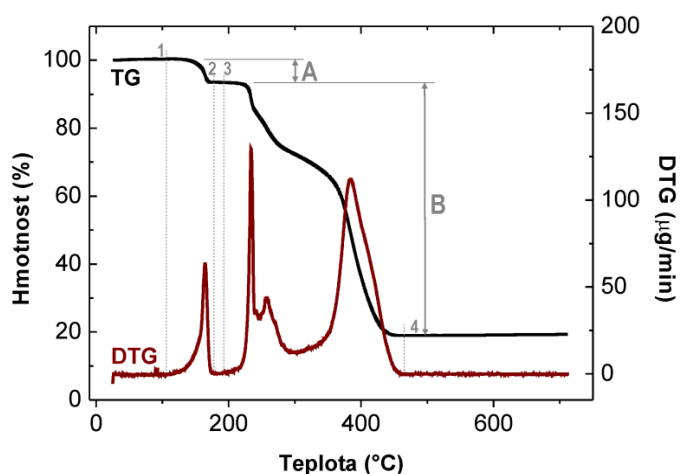
Lze i jako $\Delta m(\text{teor.}) = \Delta m_A(\text{teor.}) + \Delta m_B(\text{teor.}) + \Delta m_C(\text{teor.}) = \mathbf{68,2\%}$

Tabulka 4: Výsledky termogravimetrické analýzy modré skalice, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Děj	$\Delta m(\text{teor.})$	$\Delta m(\text{exper.})$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	28,9%	28,7%
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$	7,2%	7,5%
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$	32,1%	32,2%
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO}$	68,2%	68,4%

Z hodnot experimentálně zjištěných (Δm , Δm_A , Δm_B , Δm_C) a teoreticky vypočtených [$\Delta m(\text{teor.})$, $\Delta m_A(\text{teor.})$, $\Delta m_B(\text{teor.})$, $\Delta m_C(\text{teor.})$] hmotnostních úbytků tohoto termického rozkladu je patrné, že termický rozklad probíhá podle uvedených rovnic a odchylky experimentu od teoretických hodnot jsou zanedbatelné. Výsledky jsou sumarizované v **tabulce 4**.

Termický rozklad komplexu $[Pt(ox)(L)_2] \cdot 4H_2O$ (ox = oxalátový dianion, L = 2-chloro-N6-(3,5-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladenin)



Obrázek 12: Příklad termogravimetrické analýzy a jejího vyhodnocení za pomoci DTG-křivky demonstrováný na termickém rozkladu komplexu $[Pt(ox)(L)_2] \cdot 4H_2O$ (ox = oxalátový dianion, L = 2-chloro-N6-(3,5-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladenin) probíhajícího v atmosféře vzduchu při nárůstu teplot 2,5 °C/min.

Studovaný komplex $[Pt(ox)(L)_2] \cdot 4H_2O$ byl připraven reakcí $K_2[Pt(ox)_2] \cdot 2H_2O$ s dvěma molárními ekvivalenty 2-chloro-N6-(3,5-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladeninu ve směsi voda/acetón 1:1 (v/v). Na rozdíl od předcházejícího učebnicového příkladu termického rozkladu látky známého složení (tj. modré skalice) tedy v tomto případě hodnotíme sloučeninu, jejíž složení nám není přesně známo a termogravimetrickou analýzou pak provádíme proto, bychom získali další informace týkající se složení studované látky. Postup vyhodnocení je tedy poněkud odlišný.

Ze znázorněných TG- a DTG křivek (**obrázek 12**) je patrné, že termický rozklad probíhá ve dvou krocích (A, B). Dílčí hmotnostní úbytky těchto dějů jsou $\Delta m_A = 6,8\%$ a $\Delta m_B = 74,5\%$, celkový hmotnostní úbytek Δm , vypočítaný k oxidu platnatému jako finálnímu produktu termického rozkladu, je tak roven 81,3%. Úvaha je taková, že primárně předpokládáme vznik nesolvatovaného komplexu $[Pt(ox)(L)_2]$. Pokud si vypočítáme celkový hmotnostní úbytek termického rozkladu $[Pt(ox)(L)_2]$ na PtO , zjistíme hodnotu 79,3%. Rozdíl experimentálního a teoretického celkového hmotnostního úbytku by za takového předpokladu byl 2,0%, což výrazně přesahuje obecně akceptovanou hranici diskrepance těchto hodnot, která by neměla přesahovat 1,0%. V takových případech se postupuje tak, že k předpokládanému komplexu $[Pt(ox)(L)_2]$ přidáváme solváto-molekuly, přičemž jsme omezeni tím, s čímž tato látka přišla během syntézy do styku, v tomto konkrétním případě je to tedy voda a aceton. Jednotlivé výpočty jsou shrnuty v **tabulce 5**, kde vidíme výbornou shodu experimentálních a teoretických dat v případě tetrahydrátu (zde je nezbytné upozornit na to, že přítomnost krystalové

vázaného acetonu nemůže být v kontextu výsledků jiných analytických metod uvažována, proto jsou v tabulce uvedeny jen hydratované komplexy).

Tabulka 5: Hodnocení termogravimetrické analýzy komplexu $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ox = oxalátový dianion, L = 2-chloro-N6-(3,5-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladenin

<i>Předpokládané složení</i>	$\Delta m_A(\text{teor.})$	$\Delta m_A(\text{exper.})$	$\Delta m_B(\text{teor.})$	$\Delta m_B(\text{exper.})$	$\Delta m(\text{teor.})$	$\Delta m(\text{exper.})$
$[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,8%	6,8%	77,6%	74,5%	79,4%	81,3%
$[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,5%	6,8%	76,3%	74,5%	79,8%	81,3%
$[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5,1%	6,8%	75,0%	74,5%	80,1%	81,3%
$[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,7%	6,8%	73,7%	74,5%	80,4%	81,3%
$[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	8,2%	6,8%	72,6%	74,5%	80,8%	81,3%

Na základě výše uvedeného lze termický rozklad komplexu $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ popsat následovně. Studovaný komplex $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ je termicky stabilní do teploty 127,8 °C (bod 1), kdy začíná jeho dehydratace (ztráta čtyř krystalově vázaných molekul vody) probíhající až do teploty 173,7 °C (bod 2). Bezvodý komplex $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2]$ je termicky stabilní mezi teplotami 173,7 °C a 201,3 °C (bod 3), kdy se začíná rozkládat. Finálním produktem termického rozkladu probíhajícího do teploty 456,2 °C (bod 4) je oxid platnatý.

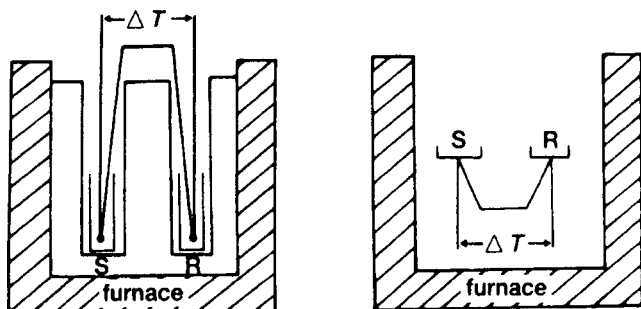
5. DIFERENČNÍ TERMICKÁ ANALÝZA A DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

Uvedené metody diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) budou vzhledem k jejich podobnosti, co do poskytnutých informací o termických vlastnostech studovaných látek a způsobu interpretace, popsány v rámci jedné kapitoly.

5.1. Diferenční termická analýza

Diferenční termická analýza je další ze základních metod termické analýzy, z hlediska historie je metodou nejpůvodnější. Principem této metody je měření rozdílu teploty mezi studovaným (T_S) a referenčním vzorkem (T_R). Je nezbytné, aby byly oba vzorky vystaveny naprosto totožným podmínkám, proto jsou umístěny v jedné pícce, tudíž ve stejné atmosféře a především pod totožným teplotním programem.

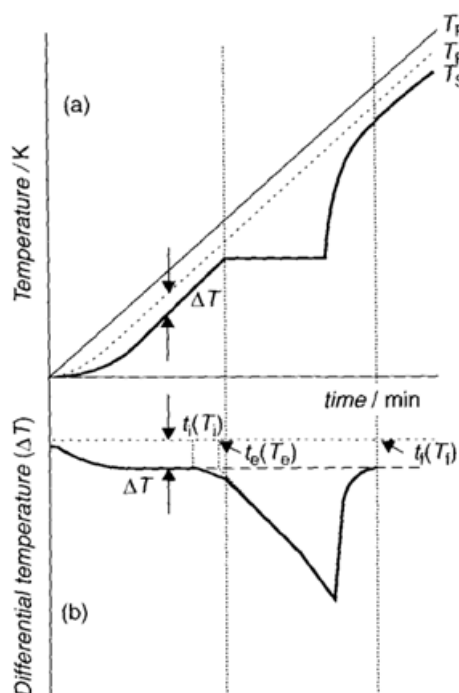
Přístroje pro DTA tedy mají v pícce dva držáky s termočlánkem, na jednom je umístěn kelímek se studovaným vzorkem a na druhém pak totožný kelímek se vzorkem referenčním



Obrázek 13: Schéma dvou možných uspořádání DTA analyzátorů. Převzato a upraveno z [1].

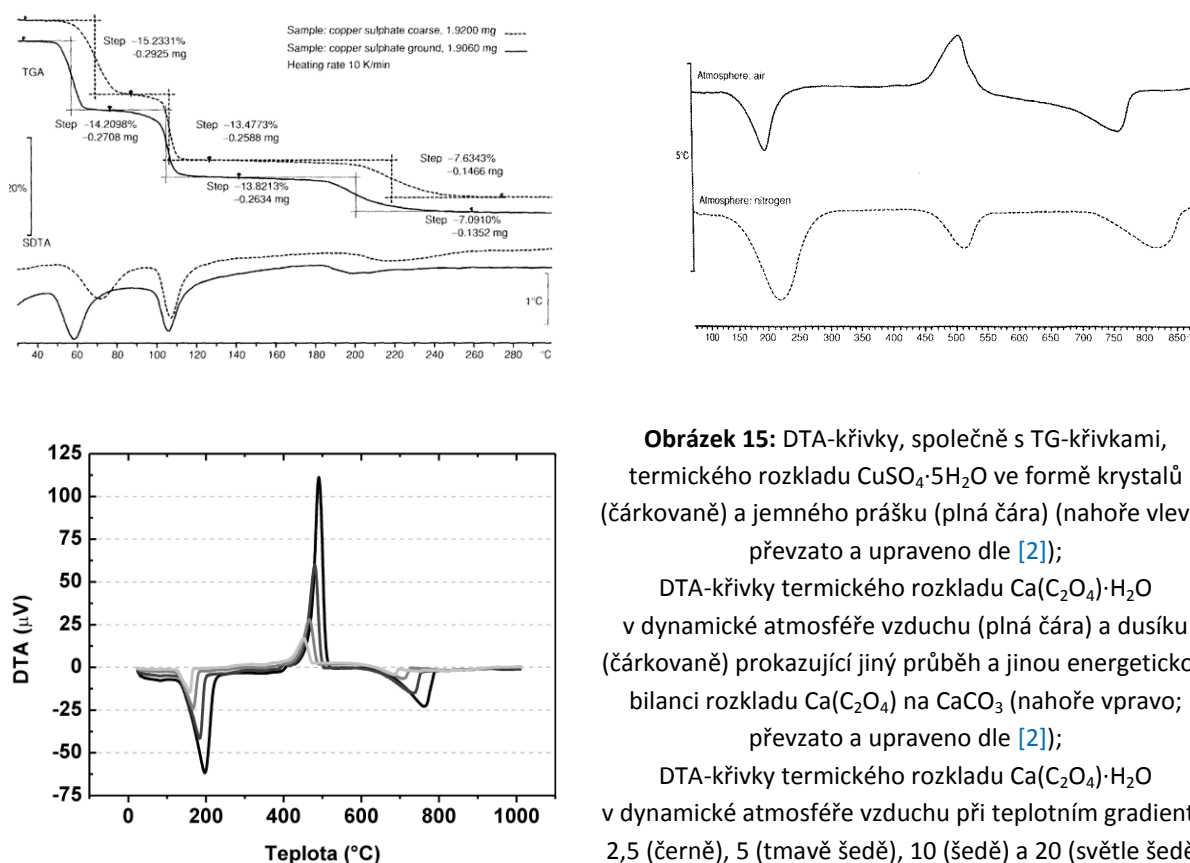
(**obrázek 13**). Jako referenční volíme takový materiál, který nepodstupuje žádné změny ve studovaném rozsahu teplot, nereaguje s materiálem kelímku a má podobnou teplotní vodivost a tepelnou kapacitu jako vzorek studovaný. Nejčastěji se v termoanalytické praxi používá oxid hlinitý (Al_2O_3) a karbid křemíku (SiC) pro anorganické materiály a silikonový olej a oktyl ftalát pro vzorky organického charakteru. Důležitou podmínkou pro dosažení kvalitních a reprodukovatelných výsledků je stejná geometrie (tzn. tvar a velikost kelímku) a úprava (velikost částic, stlačení) obou vzorků. Velmi vhodná je metoda, kdy se referenční materiál použije k naředění materiálu studovaného - pak je v obou kelímcích stejný a stejně upravený inertní materiál a v jednom z kelímků je pak rozptýlen i studovaný vzorek.

Princip diferenční termické analýzy si blíže popíšeme za pomoci **obrázku 14a** znázorňující závislost teploty T_S a T_R , jež jsme si nadefinovali výše, a teploty pece (T_F) na čase; samotný výsledek diferenční termické analýzy, kdy graficky zobrazujeme závislost rozdílu



Obrázek 14: (a) Princip diferenční termické analýzy zobrazen jako závislost teploty studovaného (T_S) a referenčního (T_R) vzorku a pece (T_F) na čase, kde ΔT představuje rozdíl teplot studovaného a referenčního vzorku ($\Delta T = T_S - T_R$); (b) DTA-křivka graficky zobrazující závislost rozdílu teplot studovaného a referenčního vzorku na čase, $\Delta T = f(t)$. Převzato a upraveno z [3].

teplot studovaného a referenčního vzorku ($\Delta T = T_S - T_R$), je zachycen na **obrázku 14b**. Na začátku analýzy jsou si hodnoty všech tří teplot rovny. Po zahájení zahřívání se nejprve zvyšuje teplota pícky, následně pak, vlivem nedokonalého přenosu tepla z pícky na vzorky, teploty obou vzorků. Rozdíl teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem je pak dán jejich odlišnými vlastnostmi (tj. teplotní vodivostí, tepelnou kapacitou) a není dáno, že T_S musí být nižší než T_R . V případě, že ve studovaném vzorku neprobíhá žádný děj, teploty T_S a T_R s určitým zpožděním následují zvyšující se teplotu pícky. Tato situace je narušena tehdy, když ve studovaném vzorku začne probíhat nějaký z fyzikálních nebo chemických dějů, přičemž **obrázek 14** ukazuje situaci, kdy se jedná o děj endotermický. V takovém okamžiku se teplota studovaného vzorku začne více lišit od teploty reference, jinými slovy zvýší se hodnota ΔT .



Obrázek 15: DTA-křivky, společně s TG-křivkami, termického rozkladu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve formě krystalů (čárkovaně) a jemného prášku (plná čára) (nahore vlevo; převzato a upraveno dle [2]); DTA-křivky termického rozkladu $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ v dynamické atmosféře vzduchu (plná čára) a dusíku (čárkovaně) prokazující jiný průběh a jinou energetickou bilanci rozkladu $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)$ na CaCO_3 (nahore vpravo; převzato a upraveno dle [2]); DTA-křivky termického rozkladu $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ v dynamické atmosféře vzduchu při teplotním gradientu 2,5 (černě), 5 (tmavě šedě), 10 (šedě) a 20 (světle šedě) °C/min (dole).

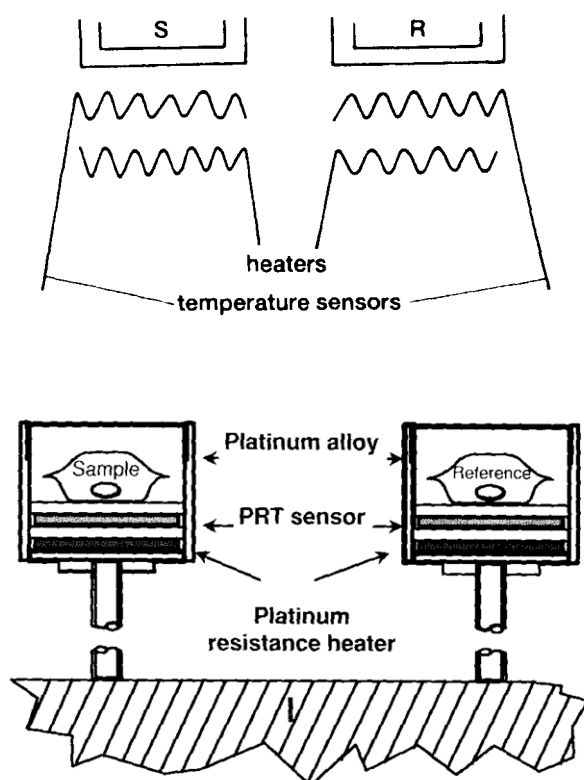
Výsledkem diferenční termické analýzy je DTA-křivka, která graficky znázorňuje závislost rozdílu teplot mezi studovaným a referenčním vzorkem (v jednotkách elektrického napětí, běžně μV resp. mV , jelikož je tento rozdíl snímán jako rozdíl napětí na termočláncích pod studovaným a referenčním vzorkem) na teplotě příp. na čase (**obrázek 2 a 20**). Na DTA křivce pozorujeme oblasti nulových hodnot, kdy neprobíhá žádný děj, a píky. Píky kladných

hodnot jsou dány exotermickými ději a nazývají se exoefekty, zatímco píky sahající do záporných hodnot, tzv. endoefekty, jsou vyvolány ději endotermickými (viz kapitola 5.3). Jako charakteristickou teplotu jednotlivých dějů bereme jejich počáteční teplotu (často se uvádí teplota, při které je maximální rozdíl mezi T_S a T_R , a kterou značíme jako $\Delta T_{\max}$, což ale není vhodné, jelikož hodnota $\Delta T_{\max}$ závisí na mnoha faktorech, jako je teplotní gradient, navážka, velikost částic atd.). Plocha píků pak souvisí s hodnotou změny entalpie, ΔH . Tvar DTA-křivky je tedy primárně dán studovaným vzorkem, nicméně je výrazně ovlivnitelný parametry zadávanými experimentátorem, konkrétně navážkou, úpravou vzorků a velikostí částic, teplotním programem a v neposlední řadě pecní atmosférou, což můžeme na příkladech přehledně vidět na **obrázku 15**.

5.2. Diferenční skenovací kalorimetrie

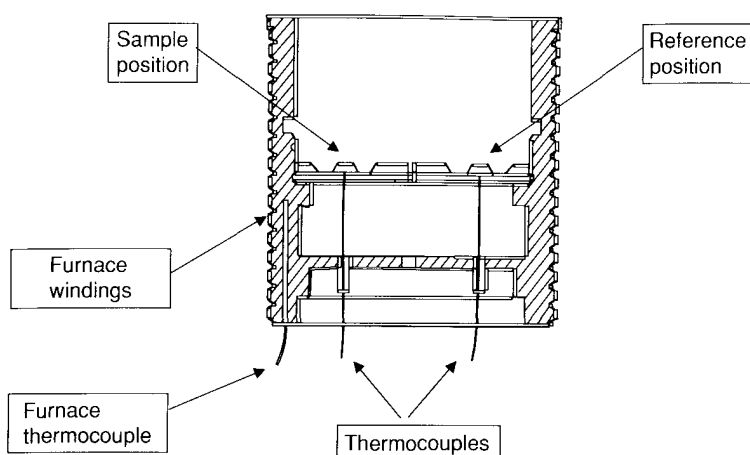
Diferenční skenovací kalorimetrie je nejpoužívanější metodou termické analýzy, která má bohaté využití v mnoha odvětvích lidské činnosti (viz dále). Principem je udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které jsou současně zahřívány pod totožným teplotním programem. Rozlišujeme dva základní typy DSC analyzátorů, a to:

1) Diferenční skenovací kalorimetrie s kompenzací příkonu (power compensation DSC) – základem jsou dvě identické kalorimetrické cely, jedna pro referenční a druhá pro studovaný vzorek. Pokud ve studovaném vzorku neprobíhá žádný děj (pro referenční vzorek podobně jako u DTA nepředpokládáme ve studovaném teplotním rozsahu průběh žádného děje), tak jsou oba vzorky zahřívány stejnou rychlostí podle zadaného teplotního programu. Pokud ve studovaném vzorku proběhne děj endotermického charakteru, začne jeho teplota zaostávat za teplotním programem resp. za teplotou vzorku referenčního a v takovém okamžiku do studovaného vzorku zvýšen přísun energie a tím je jeho teplota navyšována na úroveň teploty vzorku referenčního (**obrázek 16**). V případě, že probíhá děj exotermický, je teplota studovaného vzorku vyšší ve srovnání se vzorkem referenčním, a pak je do studovaného vzorku dodáváno méně energie, aby došlo k vyrovnání jejich teplot. Kompenzace příkonu tedy vede k zachování totožné teploty obou vzorků. Toto uspořádání umožňuje jak velmi citlivé tak i velmi rychlé změny teploty a v neposlední řadě je vhodné pro provedení izotermálních dějů (**obrázek 16**).



Obrázek 16: Obecný schematický náčrt principu diferenčních skenovacích kalorimetrů (nahore; převzato a upraveno dle [1]); schéma diferenčního skenovacího kalorimetru s kompenzací příkonu (dole; převzato a upraveno dle [2]).

2) Diferenční skenovací kalorimetrie s tepelným tokem (heat flux DSC) – referenční i studovaný vzorek jsou umístěny na samostatných teplotních čidlech v téže kalorimetrické cele a jsou spojené tepelným mostem (**obrázek 17**). Při změnách teploty ve studovaném vzorku způsobených exotermickými nebo endotermickými ději, které zapříčiní rozdíl teploty mezi oběma vzorky, je tento rozdíl teplot přístrojem zaznamenán jako tepelný tok mezi nimi a převeden na energetický ekvivalent, takže výstup z obou typů analyzátorů je analogický a vzájemně porovnatelný.



Obrázek 17: Schéma diferenčního skenovacího kalorimetru s tepelným tokem (převzato a upraveno dle [2]).

Výstupem diferenční skenovací kalorimetrie je množství energie (tzv. *heat flow*), které se musí do systému, ať už je to referenční nebo studovaný vzorek, dodat. Graficky je to zaznamenáno ve formě DSC-křivky, kde proti sobě vynášíme energii (v jednotkách mW, což odpovídá mJ/s) v závislosti na teplotě (příp. na čase). Volba, jestli exotermické děje směřují nad základní linii do kladných hodnot nebo pod základní linii k hodnotám záporným, je na experimentátorovi, platí však, že by zvolený směr měl být u DSC-křivky. Za charakteristické teploty jednotlivých dějů provázených na DSC-křivce exoeфекty a endoeфекty opět považujeme extrapolované počátky jednotlivých píků.

5.3. Parametry, interpretace a využití DTA a DSC

U veškerých metod termické analýzy lze za základní problém považovat korelaci mezi naměřenými daty a teplotními ději probíhajícími ve vzorku. Pro termogravimetrii jsme si uvedli příklady interpretace v kapitole 4.6. Metody DTA a DSC pak poskytují další velice užitečné informace o vlastnostech studovaných látek a materiálů. Je vhodné zde připomenout, že ideálním způsobem studia termických vlastností vzorků je simultánní provedení termogravimetrie a diferenční termické analýzy (TG/DTA) nebo diferenční skenovací kalorimetrie (TG/DSC), protože spojení těchto metod poskytuje komplexnější informace než metody provedené samostatně.

Z výše popsaných principů diferenční termické analýzy a diferenční skenovací kalorimetrie je patrné, že základními parametry na DTA- a DSC-křivce jsou **exoeфекty** způsobené exotermickými ději a **endoeфекty** provázející děje endotermické.

Děje způsobující exoeфекty jsou:

- oxidace (např. hoření)
- krystalizace
- reakce v pevné fázi

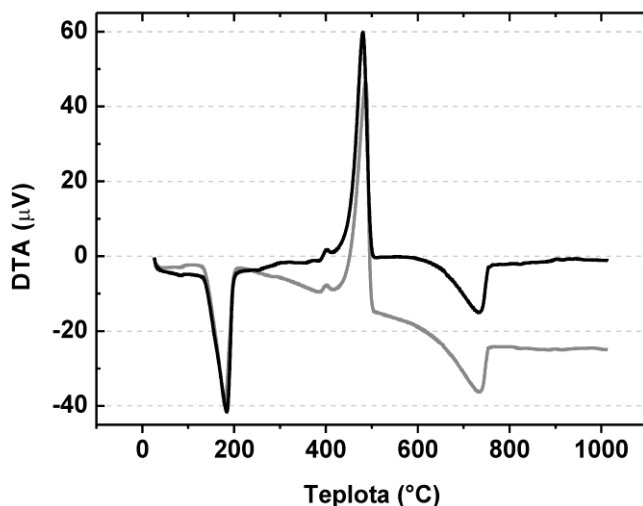
Děje způsobující endoeфекty jsou:

- desolvatace (např. dehydratace)
- termický rozklad
- tání
- rozpouštění
- změna modifikací
- polymorfni přeměny

Tvary DTA- a DSC-křivek jsou si vzájemně podobné při studiu totožných látek za stejných podmínek. Jinými slovy, informace poskytnuté metodami DTA a DSC jsou si vzájemně odpovídající s rozdílem vyšší citlivosti na straně diferenční skenovací kalorimetrie. Taktéž postup při interpretaci obou křivek je stejný. Snahou je přiřadit každý děj na příslušné křivce ději probíhajícímu ve studovaném vzorku – i z tohoto je patrné, jak důležité je pro interpretaci DTA- resp. DSC-křivky její porovnání s TG-křivkou daného vzorku studovanou za stejných podmínek (ideálně v rámci simultánní TG/DTA resp. TG/DSC termické analýzy).

U DTA- i DSC-křivky se na jejím začátku objevuje odchylka od základní linie, která je způsobena prodlevou přenosu tepla na oba vzorky (např. **obrázek 14**). Směr této odchylky je většinou totožný s endoeфекty, velikost a doba trvání pak souvisí s materiálem vzorku, jeho množstvím a teplotním programem. Samotná základní linie by pak v průběhu celé analýzy měla mít konstantní hodnotu, často se však s různou rychlostí její hodnota zvyšuje nebo snižuje, což reflektuje rozdílnou tepelnou kapacitu studovaného a referenčního vzorku (tuto odchylku lze v případě potřeby odstranit příslušným hodnotícím softwarem; viz **obrázek 18**).

Obecný návod na interpretaci je vzhledem k rozmanitosti vzorků studovatelných těmito metodami obtížné popsat. Nicméně platí, že při interpretaci DTA- a DSC-křivek bychom měli mít k dispozici co nejvíce informací o studovaném vzorku (způsob přípravy, uchování, výsledky provedených analytických metod atd.). Experimentátor by si také měl před analýzou i při interpretaci odpovědět na následující otázky: (a) jaký typ vzorku studuji (syntetická látka, přírodní materiál, směs látek atd.); (b) jaké děje mohou při termickém rozkladu vzorku proběhnout a jak se projeví na DTA- resp. DSC-křivce; (c) v jakém teplotním rozsahu mohou předpokládané změny nastat; (d) jakými dalšími metodami termické analýzy byl vzorek



Obrázek 18: Korekce sklonu DTA-křivky – originální data znázorněny šedou barvou, černou jsou zobrazeny data po korekci. Na počátku DTA-křivky vidíme prodlevu.

studován (především se jedná o termogravimetrii); (e) byl studovaný vzorek nebo jemu podobný již dříve těmito metodami analyzován. Při pohledu na DTA- resp. DSC-křivku je pak nutné zhodnotit, zda (*pozn.*: neplatí absolutně, výčet je uvedený pouze pro příklad):

- je děj endotermický nebo exotermický
- je exoeфекt resp. endoeфекt ostrý nebo široký, velký nebo malý
- souvisí se změnou hmotnosti na TG-křivce (je-li tato k dispozici)
- je děj opakovatelný (při ochlazení a opětovném zahřátí)
- v daném teplotním intervalu probíhá nějaký děj při chlazení vzorku
- děj probíhá stejně v otevřeném i uzavřeném kelímku

Tabulka 6: Příklady interpretací DTA- a DSC-křivek hodnocením vybraných vlastností

Vlastnost	Endotermický děj		Exotermický děj	
Opakovatelnost děje	Ano	Ne	Ano	Ne
Široký efekt	Ne	Ano	Obvykle	Obvykle
Hmotnostní úbytek (TG)	Ne	Ano	Ne	Ano
Vzniklý plyn (EGA, EGD) ^{a)}	Ne	Ano	Ne	Ano
Možná interpretace	Tání Změny v pevné fázi	Desolvatace Termický rozklad	Polymerní přeměny Změny a reakce v pevné fázi	Oxidace a jí prováděné rozklady
Metoda k potvrzení/doplnění	Mikroskopické metody	EA, XRD, MS, IR	EA, XRD, MS, IR	EA, XRD, MS, IR

^{a)} EGA = analýza uvolněných plynů; EGD = detekce uvolněných plynů

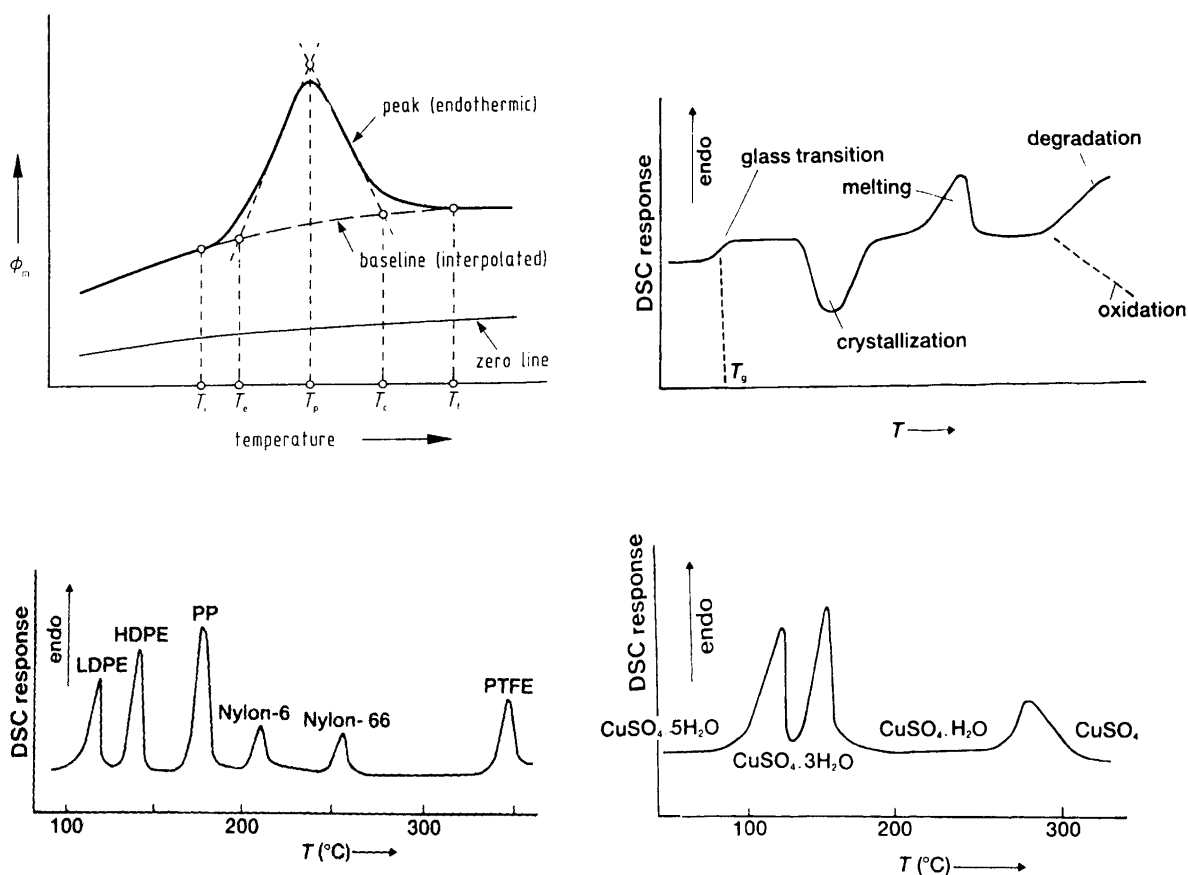
Uvedené lze na čtyřech příkladech přehledně shrnout **tabulkou 6**. Z té je mimo jiné patrné, že interpretace není úplně jednoznačná a vždy je velice žádoucí jednotlivé závěry podpořit i výstupy z jiných analytických metod, např. elementární analýza (EA), prášková rentgenová strukturní analýza (XRD), hmotnostní spektrometrie (MS), infračervená spektroskopie (IR).

Diferenční skenovací kalorimetrií jsou studovány tepelné vlastnosti látek a materiálů. Metoda je využívána při výrobě polymerů, plastů, potravin, farmaceutik, skla, keramiky, při studiu proteinů a jiných biomolekul atd. Ze studovaných vlastností zmíníme studium:

- tání (charakterizace čistoty látek příp. míry jejich znečištění);
- teploty skelného přechodu (*glass transition*; jedná se o reversibilní přechod amorfních materiálů z pevného stavu do roztaveného, gumovitého, což je provázáno snížením tepelné kapacity a poklesem hodnoty příslušné křivky);

- krystalizace (přechod amorfní fáze v krystalickou);
- oxidační stability (izotermální experimenty v různých atmosférách měnících se od inertní po oxidativní);
- distribuce a dynamika vody ve studovaných vzorcích.

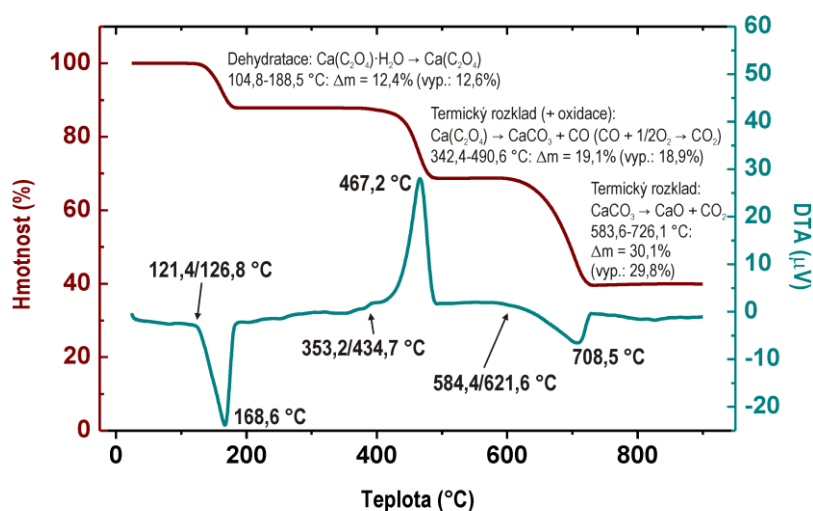
Příklady DTA- a DSC-křivek jsou uvedeny na **obrázku 19** a v následující kapitole 5.4. Závěrem jen zmiňme, že v některých případech lze diferenční skenovací kalorimetrii využít k identifikaci látek na základě porovnání jejich DSC-křivky s těmi uloženými v některé přístupné knihovně těchto křivek.



Obrázek 19: Příklady DSC-křivek: (a) příklad DSC-křivky a určení charakteristických teplot; (b) typická DSC-křivka organického polymeru; (c) identifikace složek plastového odpadu metodou DSC (LDPE = nízko hustotní polyethylen, HDPE = vysoko hustotní polyethylen, PP = polypropylen, PTFE = teflon); (d) DSC-křivka modré skalice. Převzato a upraveno dle [1] a [4].

5.4. Příklady interpretace DTA- a DSC-křivek

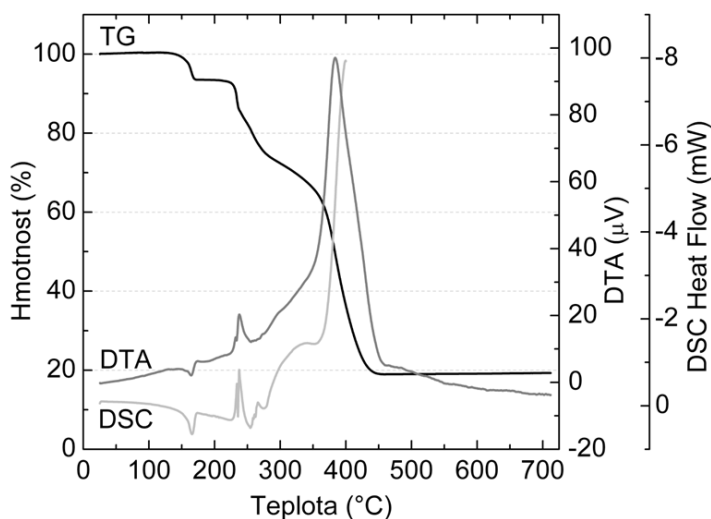
Učebnicovým příkladem pro popis DTA-křivky je termický rozklad monohydrátu šťavelanu vápenatého, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, probíhající v atmosféře vzduchu (společně s TG-křivkou na **obrázku 2** a **20**). Pokud si odpovíme na jednu z výše uvedených otázek, a to *jaké děje mohou při termickém rozkladu vzorku proběhnout a jak se projeví na DTA-křivce*, tak bychom měli předpokládat dehydrataci studované látky (jeden endoeffekt), oxidace organického aniontu (exoefekt) a termický rozklad (druhý endoeffekt) na tepelně stabilní produkt. Při vlastní interpretaci DTA-křivky si lze na počátku DTA-křivky všimnout výše popsaného poklesu hodnoty. Po něm následuje oblast konstantní hodnoty, kterou považujeme za základní linii. Na DTA-křivce pak pozorujeme tři předpokládané píky – dva endoeffekty a mezi nimi jeden exoeffekt. V bližším přiblížení popíšeme průběh následovně. Hodnota na DTA-křivce se začne při teplotě 121,4 °C snižovat (extrapolovaná hodnota – význam viz **obrázek 19a**: 126,8 °C), což je dáno endotermickou dehydratací studované látky, která probíhá od 104,8 do 188,5 °C. Minimum endoeffektu na DTA křivce pozorujeme při 168,6 °C. Mezi teplotami 188,5 a 342,4 °C je bezvodý šťavelan vápenatý termicky stabilní (plato na TG-křivce) a tomu odpovídá konstantní hodnota na DTA-křivce. Za uvedenou teplotou probíhá další děj, čemuž odpovídá nárůst hodnoty na DTA-křivce od 353,2 °C (extrapolovaná hodnota: 434,7 °C) k maximu při 467,2 °C způsobený oxidací šťavelanového aniontu na aniont uhličitánový (přesněji řečeno, tento děj se skládá z dějů dvou – šťavelan se termicky rozkládá na uhličitán podle rovnice



Obrázek 20: Příklad simultánní termogravimetrické a diferenční termické analýzy a jejího vyhodnocení TG- a DTA-křivkami demonstrováný na termickém rozkladu šťavelanu vápenatého monohydrátu, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, probíhajícího v atmosféře vzduchu při nárůstu teplot 5 °C/min.

$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ a vznikající oxid uhelnatý je okamžitě oxidován kyslíkem na oxid uhličitý, viz kapitola 7.2), přičemž tento děj celkově vykazuje exotermický charakter a je ukončen při teplotě 490,6 °C. Poté opět následuje oblast beze změny hodnoty na TG- a DTA-křivce (termicky stabilní uhličitán vápenatý). Teplotou 584,4 °C (extrapolovaná hodnota: 621,6 °C) je na DTA-křivce zahájen endotermický děj s maximem při 708,5 °C způsobený termickým rozkladem uhličitanu vápenatého (TG-křivka: hmotnostní úbytek mezi 583,6 a 726,1 °C) na finální produkt, kterým je oxid vápenatý.

Příklad komplementarity DTA- a DSC-křivky bude demonstrován na výše (kapitola 4.6) uvedeném a z hlediska termogravimetrie popsaném termickém rozkladu komplexu $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ox = oxalátový dianion, L = 2-chloro-N6-(3,5-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladenin), studovaném metodami TG, DTA a DSC, jejichž křivky jsou zobrazeny v **obrázku 21**. Na TG-křivce lze rozlišit dva dílčí kroky odpovídající dehydrataci komplexu $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na bezvodý komplex $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2]$ jeho následném oxidačním rozkladu až na finální produkt (PtO). Na DTA- i DSC-křivce je patrný jasně ohraničený endoeffekt (extrapolovaný počátek při 149,1 resp. 152,6 °C; maximum při 163,6 resp. 165,8 °C), který charakterizuje probíhající dehydrataci. Bezvodý komplex je pak v rozsahu teplot 173,7–201,3 °C termicky stabilní, přičemž na DTA- a DSC-křivce v této oblasti nepozorujeme žádný efekt. Následuje rozklad komplexu za vzniku finálního produktu PtO, který je charakterizován více nejednoznačně oddělenými exoeffecty (maxima při 237,7 a 383,1 °C). Upozorníme zde čtenáře ještě na vzájemnou podobnost obou metod (obdobný tvar křivek, počet efektů) a současně na vyšší citlivost DSC vůči DTA (výraznější efekty).

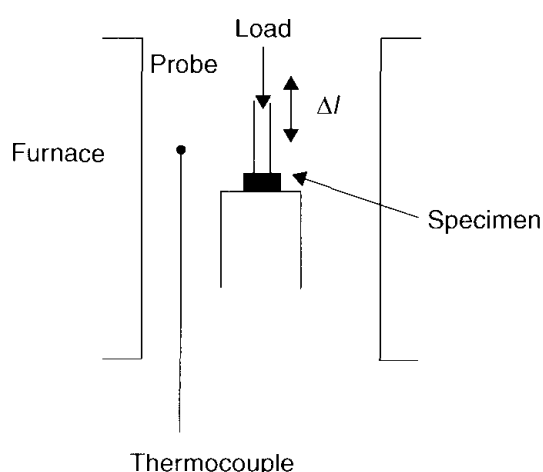


Obrázek 21: Příklad DSC-křivky (zobrazené společně s TG- a DTA-křivkou) termického rozkladu komplexu $[\text{Pt}(\text{ox})(\text{L})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ox = oxalátový dianion, L = 2-chloro-N6-(3,5-dimethoxybenzyl)-9-isopropyladenin) probíhajícího v atmosféře vzduchu při nárůstu teplot 2,5 °C/min.

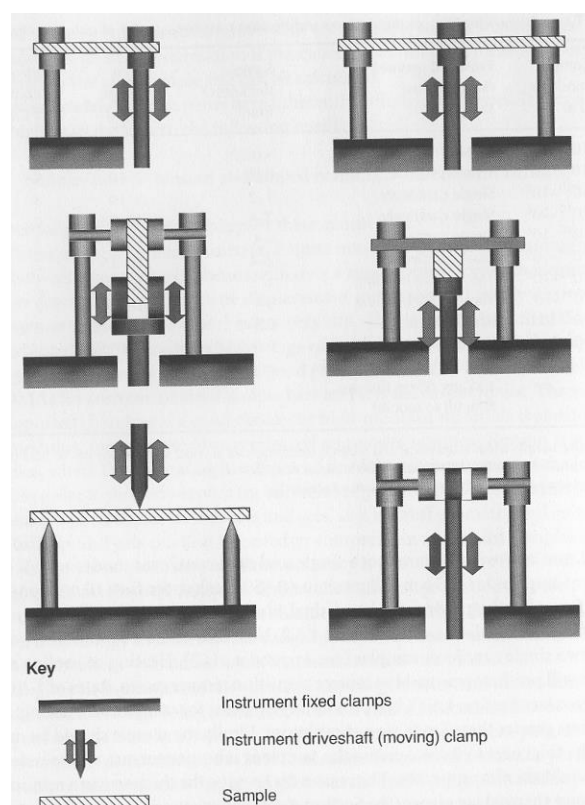
6. MÉNĚ UŽÍVANÉ METODY TERMICKÉ ANALÝZY

6.1. Termomechanická analýza

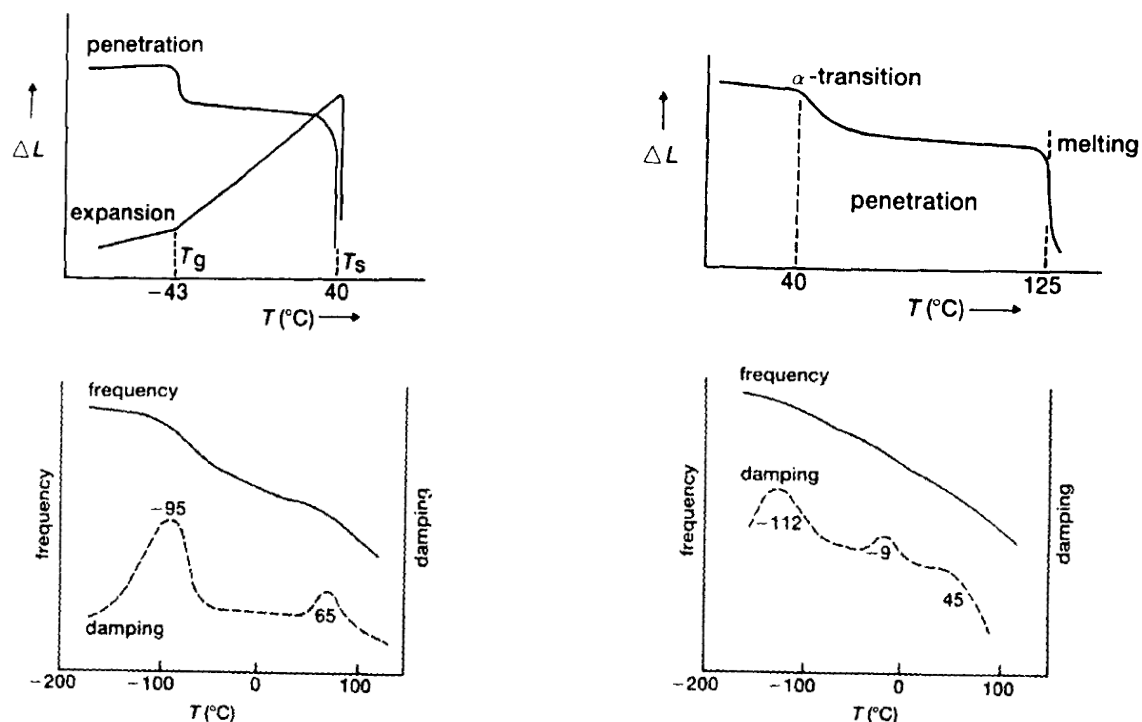
Termomechanická analýza (TMA) představuje soubor více termoanalytických metod, kterými je studována roztažnost, pokřivení, penetrace, expanze a komprese studovaného vzorku v závislosti na teplotě a/nebo zatížení. Podle aplikovaného zatížení lze metody termomechanické analýzy rozdělit na termomechanickou analýzu se statickým zatížením (sf-TMA), termomechanickou analýzu s dynamickým zatížením (mf-TMA, dynamická termomechanická analýza, DMA). Studium uvedených mechanických vlastností při zanedbatelném zatížení se zabývá termodilatometrie (TD). Vyjmenované mechanické vlastnosti lze ve většině případů studovat na jednom přístroji. Záviset to poté bude na úpravě vzorku a na typu sondy, kterou na vzorek působíme (**obrázek 22**).



Obrázek 22: Obecné schéma principu termomechanické analýzy (vlevo); způsoby experimentálního uspořádání (tvar vzorku, typ sondy) termomechanické analýzy (vpravo). Převzato a upraveno dle [3] a [2].



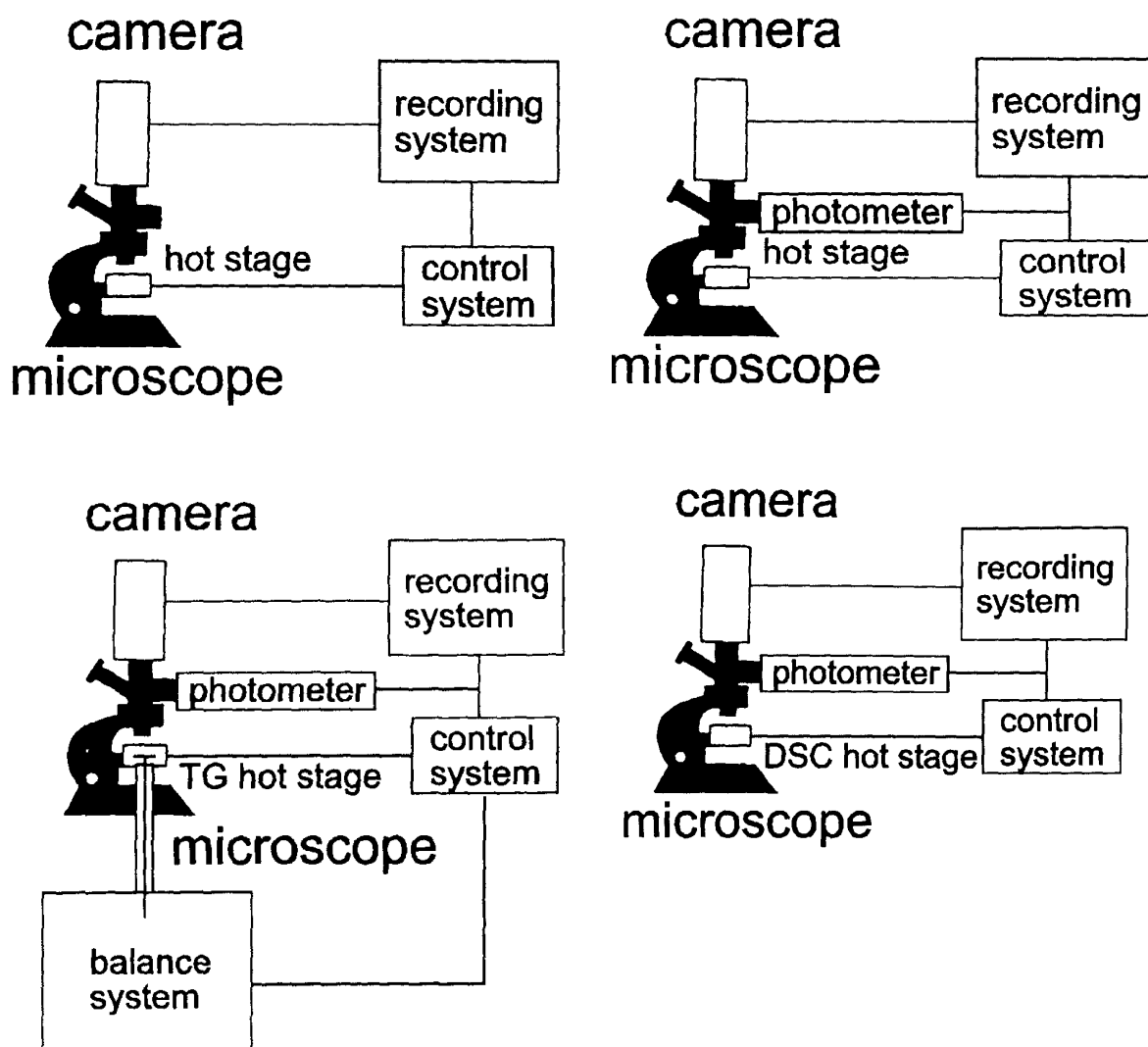
Termomechanická analýza má bohaté využití s úzkým vztahem k praxi. Jejich výsledků je využíváno, obecně řečeno, při studiu materiálů, u kterých se předpokládá, že budou vystaveny výrazným teplotním změnám, při kterých by si měly zachovat své vlastnosti. V konkrétních příkladech si zde zmiňme plasty, brzdové obložení, zubní výplně atd. (**obrázek 23**).



Obrázek 23: Příklad využití termomechanické analýzy: studium expanze a penetrace neoprenu (vlevo nahoře); studium penetrace polyethylenem potaženého papíru (vpravo nahoře); dynamická termomechanická analýza lineárního (vlevo dole) a rozvětveného (vpravo dole) polyethylenu. Převzato a upraveno dle [1].

6.2. Termooptická analýza

Termooptická analýza (termooptometrie, TOA) představuje soubor termoanalytických metod, které se zabývají studiem optických vlastností v závislosti na měnící se teplotě. Patří sem termomikroskopie (přímé studium vzorku), termofotometrie (studium intenzity odraženého a/nebo prošlého záření), termospektrometrie (studium odraženého a/nebo prošlého záření určité vlnové délky), termorefraktometrie (studium indexu lomu) a termoluminiscence (studium emitovaného záření). Metody termooptické analýzy jsou velmi často nepostradatelné při rozlišení vzájemně se překrývajících dílčích dějů (např. tání a rozklad), jsou využívány při studiu fázových a skelných přechodů, krystalizací, tekutých krystalů atd. Velmi často jsou metody termooptické analýzy kombinovány s jinými metodami termické analýzy, jako je termogravimetrie, diferenční termická analýza, nebo diferenční skenovací kalorimetrie. Příklady schematického uspořádání uvádí **obrázek 24**.



Obrázek 24: Příklad experimentálního uspořádání metod termooptické analýzy (nahore) a jejich kombinací s jinými metodami termické analýzy (dole): termomikroskopie (vlevo nahore); termofotometrie (vpravo nahore); simultánní termomikroskopie a termogravimetrická analýza (vlevo dole) a simultánní termomikroskopie a diferenční skenovací kalorimetrie (vpravo dole). Převzato a upraveno dle [1].

7. KOMBINACE METOD TERMICKÉ ANALÝZY

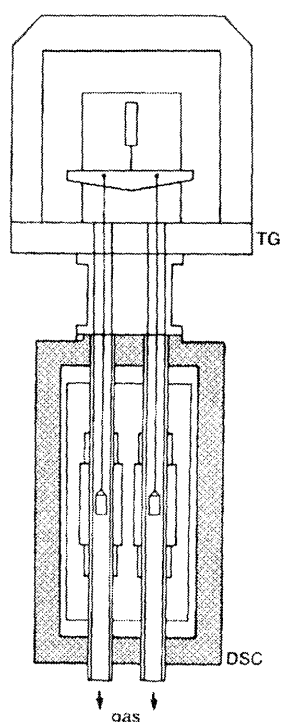
V předchozích kapitolách bylo zmíněno několik kombinací různých metod termické analýzy, jejich interpretace a výhod, které jejich současné provedení přináší. V této kapitole uvedené informace o simultánní termické analýze shrneme a doplníme o příklady kombinací metod termické analýzy s jinými analytickými metodami nespadaajícími pod termickou analýzu.

7.1. Simultánní termická analýza

Simultánní termická analýza představuje pokročilý (u moderních přístrojů běžný) typ termické analýzy, kdy je na jednom vzorku současně studováno více vlastností. Patří sem

především simultánně provedená termogravimetrie a diferenční termická analýza (TG/DTA) a termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie (TG/DSC). Simultánní studium více vlastností má pro experimentátora mnohé výhody: (a) samostatně provedené analýzy na různých přístrojích (např. TG a DSC) jsou často velmi obtížně porovnatelné; (b) úspora času; (c) úspora vzorku. Důležité taktéž je, že současně provedené analýzy poskytují více informací než jednotlivé metody provedené samostatně. Toto lze demonstrovat na jednoduchém ději, a to tání. Tání nelze prokázat samotnou termogravimetrií a absolutně (pokud nejsou dostatečně známy vlastnosti vzorku) to nelze potvrdit ani metodami DTA resp. DSC. Mnohem více vypovídající je jednoznačně kombinace uvedených metod, kdy už jsme schopni s velmi vysokou pravděpodobností rozhodnout, zdali se o tání skutečně jedná nebo ne. Experimentální uspořádání simultánní TG/DTA analýzy je uvedeno v následující kapitole 8 popisující termický analyzátor Exstar TG/DTA 6200, přičemž výsledky analýz provedených na tomto přístroji byly uvedeny výše (viz **obrázek 20 a 21**). Experimentální uspořádání simultánní TG/DSC analýzy uvádí **obrázek 25**.

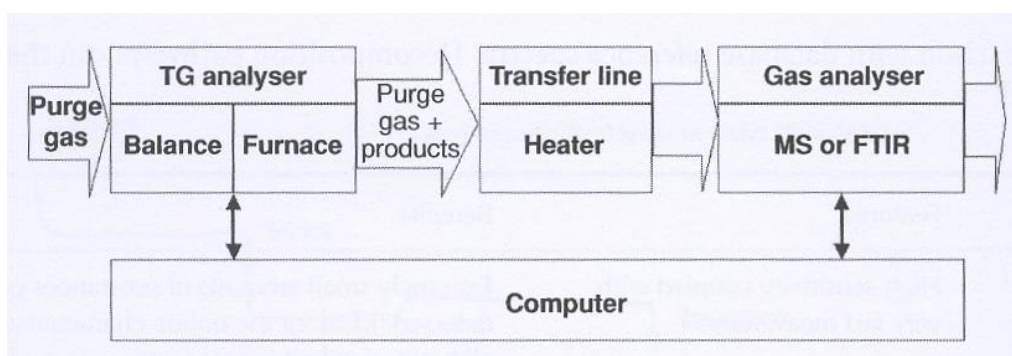
Z méně běžných simultánních termických analýz připomeňme výše uvedené současné provedení termomikroskopie a termogravimetrická analýza resp. diferenční skenovací kalorimetrie (viz **obrázek 24**), nebo kombinaci termomechanického analyzátoru současně zaznamenávajícího také data diferenční termické analýzy (TMA/DTA).



Obrázek 25: Experimentální uspořádání termického analyzátoru pro simultánní provedení termogravimetrie a diferenční skenovací kalorimetrie (TG/DSC). Převzato a upraveno dle [3] a [1].

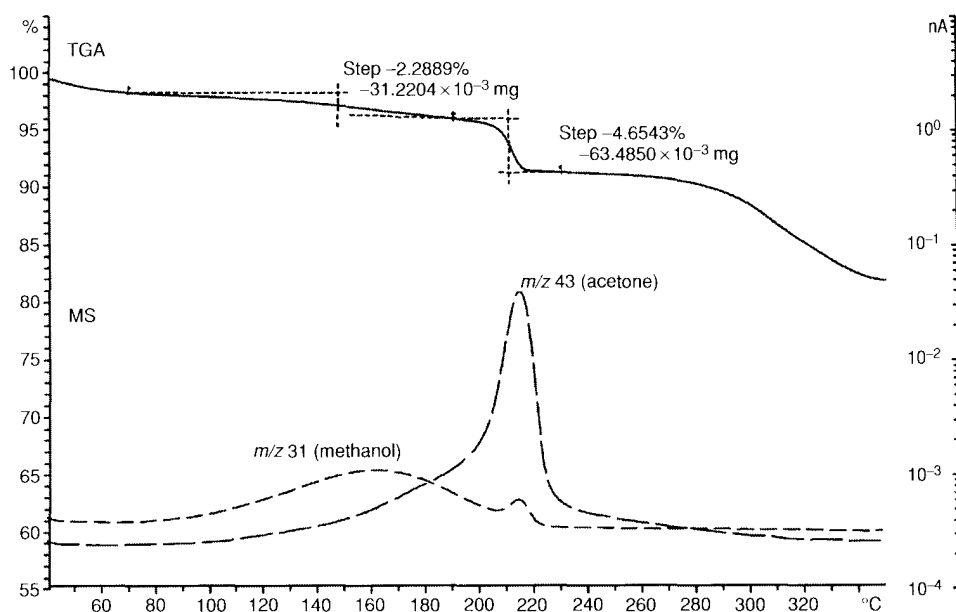
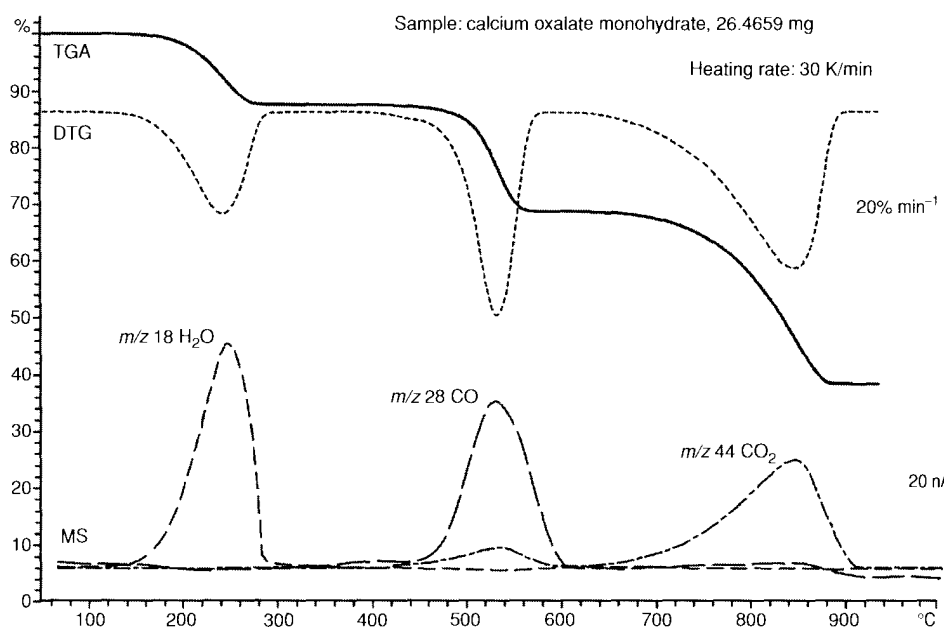
7.2. Kombinace metod termické analýzy s jinými metodami

Metody termické analýzy lze doplňovat informacemi z jiných analytických metod, které prohlubují znalosti o probíhajícím termickém rozkladu a jeho mechanismu. Využívá se více typů kombinace jednotlivých metod, které lze v zásadě rozdělit takto: (a) současné studium příslušné metody termické analýzy a jiné analytické techniky (např. kombinace diferenční skenovací kalorimetrie a rentgenové strukturní analýzy, DSC-XRD); (b) studium plynných produktů termického rozkladu zaznamenávaných současně s teplotou (analýza uvolněných plynů, *“evolved gas analysis”*, EGA; detekce uvolněných plynů, *“evolved gas detection”*, EGD; viz dále); (c) analýza pevných meziproduktů a produktů termického rozkladu odebraných ze systému při určité teplotě.

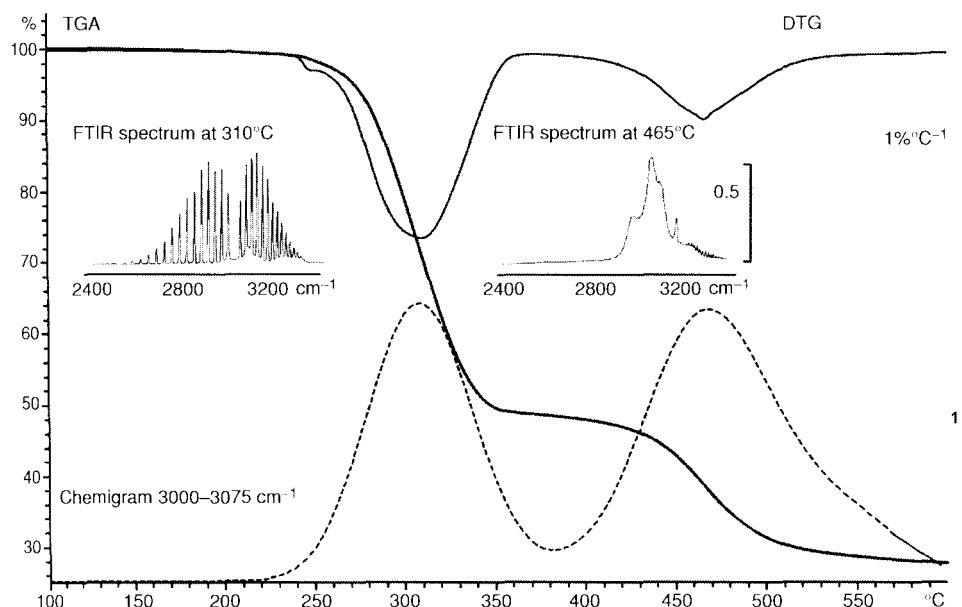


Obrázek 26: Schéma připojení analyzátorů uvolněných plynů na vlastní termický analyzátor. Převzato z [2].

Při analýze (EGA; **obrázku 26**) a detekci (EGD) uvolněných plynů jsou plyny uvolněné ze studovaného vzorku nebo vzniklé během procesu jeho termického rozkladu analyzovány (EGA) vhodnými metodami, jako je infračervená spektroskopie (IR), hmotnostní spektrometrie (MS), plynová chromatografie (GC), nebo jen detekovány (EGD). Častěji používaná a z hlediska poskytnuté informace mnohem významnější je metoda využívající analýzu uvolněných plynů. Za použití této metody, kterou popisujeme zkratkami zúčastněných metod, např. TG-MS, TG/DTA-IR, TG/DSC-MS, máme k dispozici údaje kvalitativně popisující plyny unikající během termického rozkladu studované látky za systému (*pozn.: kombinace metod uvádíme zkratkami tak, že simultánně prováděné metody se zapisují přes lomítko, metody prováděné v návaznosti na vlastní termickou analýzu pak zapisujeme za pomlčku*). Jsme pak schopni jednoznačně rozlišit, jestli je unikajícím plynem voda nebo jiná látka, jinými slovy, jestli se jedná o dehydrataci nebo ztrátu jiné krystalově vázané látky. Příklady jsou uvedeny na **obrázku 27** (TG-MS) a **obrázku 28** (TG-IR).



Obrázek 27: Termický rozklad monohydrátu šťavelanu vápenatého (inertní atmosféra argonu; nahoře) charakterizovaný termogravimetrií a analýzou uvolněných plynů metodou hmotnostní spektrometrie (zobrazeno včetně DTG-křivky). Na křivkách fragmentů detekovaných hmotnostní spektrometrií vidíme vodu (dehydratace monohydrátu šťavelanu vápenatého na bezvodý šťavelan vápenatý za uvolnění vody), oxid uhelnatý (termický rozklad bezvodého šťavelanu vápenatého na uhličitán vápenatý za uvolnění oxidu uhelnatého; oxid uhličitý detekovaný zde jako slabý signál, vzniká disproportionací oxidu uhelnatého) a oxid uhličitý (termický rozklad uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý za uvolnění oxidu uhličitého). Převzato z [2]. Termický rozklad farmaceutické substance (dole) charakterizovaný termogravimetrií a analýzou uvolněných plynů metodou hmotnostní spektrometrie. Jednoznačně je prokázána přítomnost methanolu a acetonu ze syntézy a čistícího procesu. Šíře intervalu, kdy jsou jednotlivé látky uvolňovány, poukazuje na odlišný způsob vazby obou rozpouštědel ve studovaném materiálu. Převzato z [2].



Obrázek 28: Termický rozklad polyvinylchloridu (PVC) charakterizovaný termogravimetrií a analýzou uvolněných plynů metodou infračervené spektroskopie (zobrazeno včetně DTG-křivky a chemigramu). Na TG- a DTG- křivce jsou patrné dva dílčí kroky termického rozkladu PVC, kdy díky infračervené spektroskopii můžeme popsat rozklad jako: 1. krok: $(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n \rightarrow (\text{CH}=\text{CH})_n + n\text{HCl}$ (detekováno IR spektroskopii – vložené IR spektrum vlevo); 2. krok: $(\text{CH}=\text{CH})_n \rightarrow$ cyklizace $((\text{CH}-\text{CH})_n)$ detekováno IR spektroskopii – vložené IR spektrum vpravo). Převzato z [2].

8. TERMICKÝ ANALYZÁTOR EXSTAR TG/DTA 6200 A TERMOSYSTEM DSC12E

Následující kapitola podává informace o termických analyzátoch patřících do přístrojového vybavení katedry anorganické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci. Konkrétně se jedná o termické analyzátory Exstar TG/DTA 6200 pro simultánní měření termogravimetrie a diferenční termické analýzy (Seiko Instruments Inc.) a Termosystem DSC12E (Mettler Toledo) pro provedení diferenčních skenovacích kalorimetrií. Práce na těchto přístrojích bude součástí výuky předmětů Termická analýza a Metody studia anorganických látek. Proto zde uvádíme základní technické parametry přístrojů, způsob provedení experimentů a vyhodnocení získaných dat, a to v míře dostačující k samostatné práci studentů na těchto přístrojích.

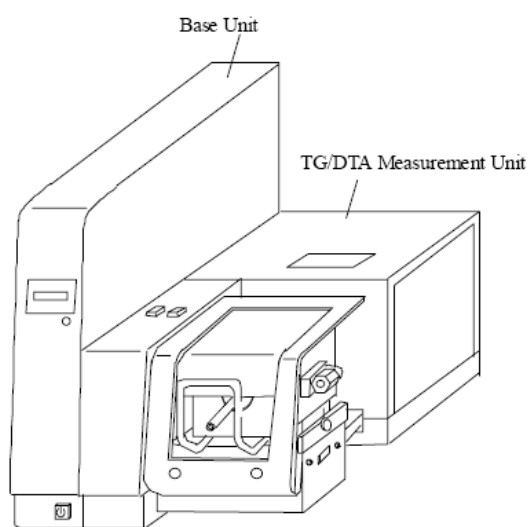
8.1. Termický analyzátor Exstar TG/DTA 6200

Termický analyzátor Exstar TG/DTA 6200 (**obrázek 29**) umožňuje simultánní provedení termogravimetrie a diferenční termické analýzy pro studium změn hmotnosti a teploty v závislosti na teplotě. Z technického hlediska se modul skládá ze dvou základních částí. Je to *základní jednotka a TG/DTA měřicí jednotka*). K přístroji je dále napojeno příslušenství, které představuje zařízení ke kontrole kvantity a kvality atmosféry měření (průtokoměr) a v neposlední řadě pak počítač s tiskárnou.

Základní jednotka slouží ke kontrole měření a odpovídá za komunikaci s počítačem. Jednotka měření TG/DTA je složena ze tří částí, které můžeme zjednodušeně nazývat pec, motor pece a váhy. Nejdůležitější částí je pec. Je to dutý keramický válec ovinutý wolframovým drátem umístěný na pohyblivém zařízení (z důvodu výměny vzorků). Uvnitř pece se nachází dva na mechanismus vah napojené držáky (kombinace keramiky a platiny) sloužící k uchycení kelímků s referencí a se vzorkem. Referenční kelímek se umísťuje na levý držák a je buď naplněný vyžíhaným a zváženým Al_2O_3 nebo je ponechán prázdný. Kelímek na pravé straně je určen pro měřený vzorek.

Princip měření TG a DTA na přístroji Exstar TG/DTA 6200 lze popsat následovně:

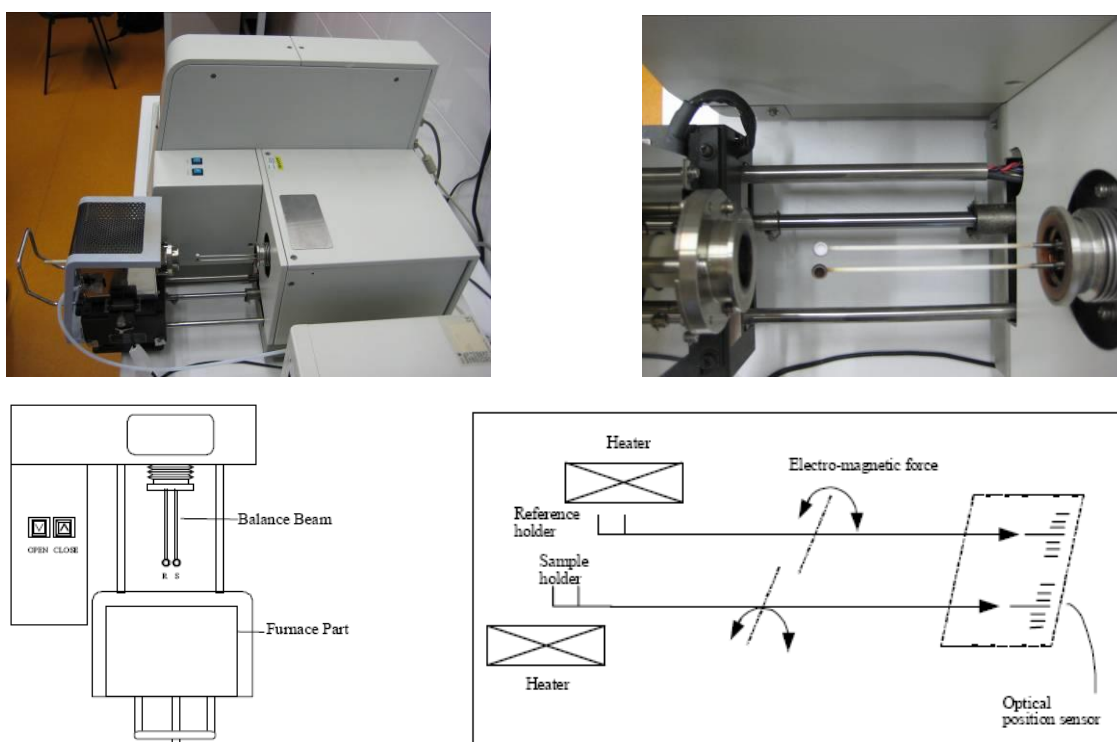
TG: Pokud se zvyšující se teplotou dochází k úbytku hmotnosti měřeného vzorku, tak tato změna hmotnosti vyvolá změnu polohy celého držáku se vzorkem, která je zaznamenána optickým pozičním senzorem. Tento senzor vyšle signál, který je jednak zaznamenán jako odpovídající hmotnostní úbytek, ale navíc je zpracován stabilizátorem, který zpětně způsobí



Obrázek 29: Termický analyzátor Exstar TG/DTA 6200 (Seiko Instruments Inc.) pro provedení termogravimetrie a diferenční termické analýzy do teploty 1100 °C.

návrat držáku a tedy i vzorku do polohy původní. Jakákoli změna hmotnosti ve studovaném vzorku je tedy okamžitě přístrojem vykompenzována, takže vzorek se v průběhu celé analýzy nachází uvnitř pece na tomtéž místě, což je nezbytné pro rovnoměrný ohřev vzorku studovaného a referenčního v souladu se zadaným teplotním programem.

DTA: Oba držáky pro kelímky s e studovaným a referenčním vzorkem jsou na svých koncích pod kelímky vybaveny termočlánkem (platina – rhodium 13%). Tyto termočlánky současně měří teploty odpovídající teplotě vzorku a reference, které jsou přístrojem zaznamenávány a vyhodnoceny jako rozdíl teplot.



Obrázek 30: Termický analyzátor Exstar TG/DTA 6200 (Seiko Instruments Inc.): přístroj s vysunutou pecí (vlevo nahoře); detail vysunuté pece s držáky pro referenční a studovaný vzorek (vpravo nahoře); schéma vysunuté pece s držáky pro referenční (vlevo) a studovaný (vpravo) vzorek (vlevo dole); princip zaznamenávání změny hmotnosti ve studovaném vzorku (vpravo dole).

Technické parametry přístroje Exstar TG/DTA 6200:

- Rozsah teplot: laboratorní teplota – 1100 °C
- Teplotní gradient: 0.01–200.00 °C/min
- Teplotní program: až šest dílčích kroků (zahřívání, konstantní teplota, chlazení)
- Rozsah TG měření (citlivost): ± 200.0 mg (0.2 μ g)
- Rozsah DTA měření (citlivost): ± 1000.0 μ V (0.06 μ V)
- Atmosféra: oxidační (technický vzduch), inertní (dusík)
- Průtok plynu: max. 1000 ml/min
- Kelímky: platinové (0.04 nebo 0.095 ml) nebo keramické (0.04 ml)

8.2. Návod na provedení termické analýzy na přístroji Exstar TG/DTA 6200

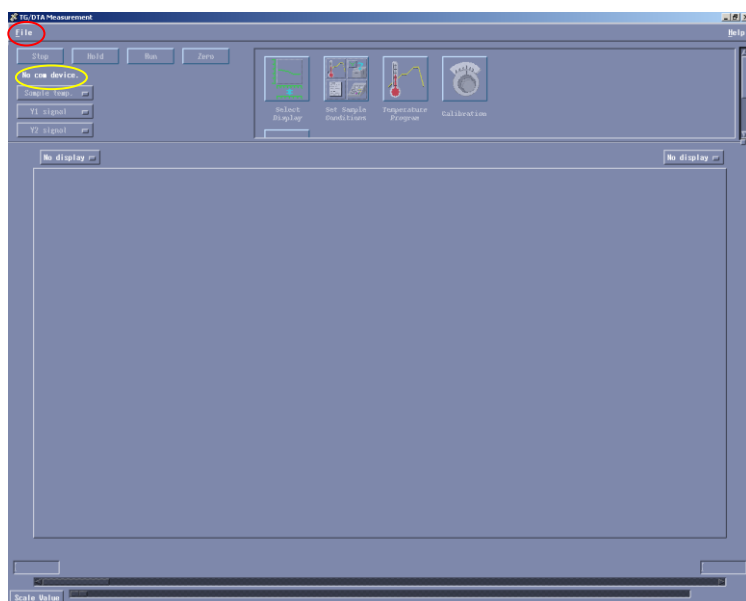
1. Uvedení přístroje do provozu

- zapneme termický analyzátor (zelené tlačítko na čele základní jednotky), počítač je zapnutý trvale

2. Propojení termického analyzátoru s počítačem resp. měřicím softwarem

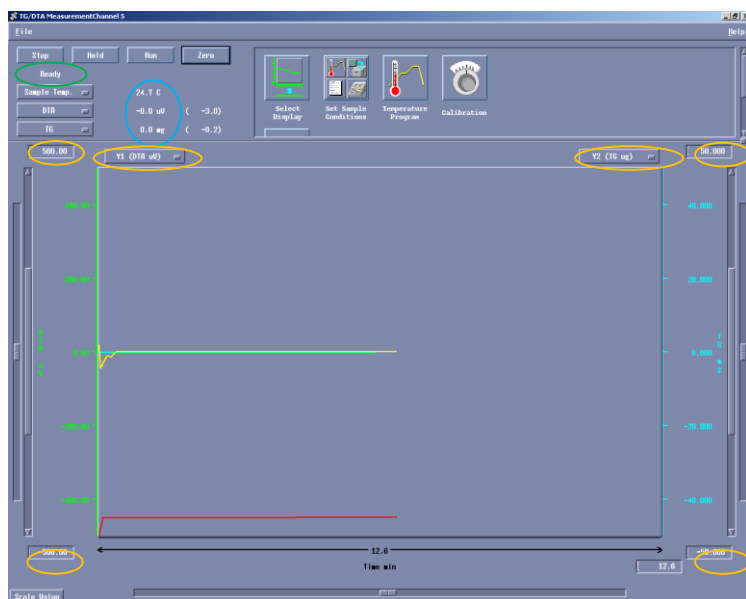
- otevřeme program TGDTA Measure (**obrázek 31**)
- zadáme "File/Open device" (**obrázek 31a** červeně)
- v novém dialogovém okně zvolím "COM5"
- "No com device" (**obrázek 31a** žlutě) se změní na "Communicating..." a následně na "Ready" (**obrázek 31b** zeleně), v té chvíli naskočí i barevně odlišené křivky teploty (červeně), termogravimetrie (modře), diferenční termické analýzy (zeleně) a derivační termogravimetrie (žlutě); v okně je zobrazena jedna osa x (čas) a dvě osy y (y1 předvolená jako DTA, y2 jako TG), jejichž veličiny i rozsah lze libovolně měnit (**obrázek 31b** oranžově)
- v levém horním rohu u „Sample temp.“, „DTA“ a „TG“ vidím hodnoty jednotlivých veličin (**obrázek 31b** modře), také zde lze veličiny libovolně měnit

a)



Obrázek 31: Okno programu TGDTA Measure po spuštění (a) a po propojení termického analyzátoru s počítačem (b)

b)



3. Přívod plynu pro pecní atmosféru

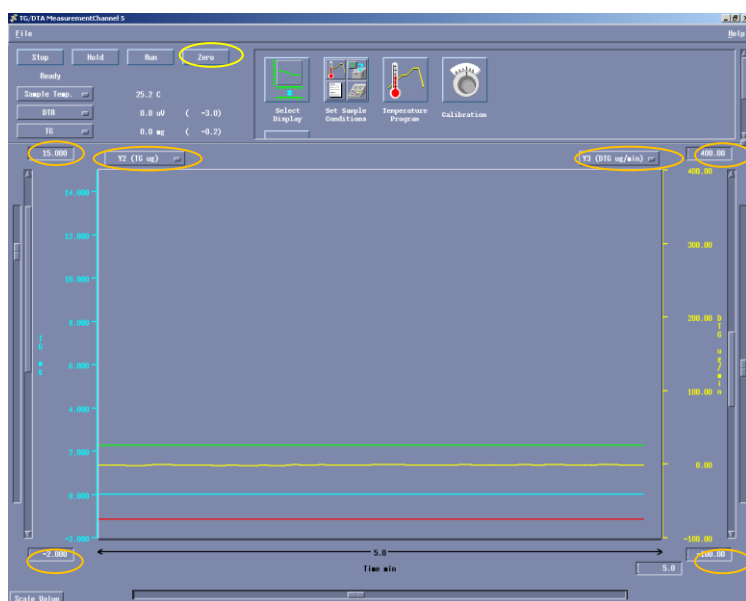
- po navázání spojení zapneme průtokoměr pro přívod plynu
- je možné zvolit vzduch, dusík nebo kombinaci obou
- množství by mělo být průtokoměrem nastaveno na 100 ml/min

4. Příprava kelímku

- týká se kelímku pro studovaný vzorek (kelímek pro referenční vzorek je trvale v přístroji);
- standardně se analýza provádí v platinovém kelímku o objemu 40 μl , lze samozřejmě zvolit i jiný kelímek (pak je nutné vyměnit i referenční kelímek)
- kelímek musí být před měřením řádně vyčištěn – vložíme ho na ca. 2 min do ultrazvuku v kádince s destilovanou vodou, poté ho opláchneme destilovanou vodou a methanolem, vyžítáme nad kahanem a necháme vychladnout
- pokud je kelímek i nadále znečištěn, povaříme ho v koncentrované kyselině dusičné a pak opakujeme předešlý krok

5. Vložení kelímku do analyzátoru a zadání výchozích hodnot

- otevřeme prostor pece (tlačítko OPEN na horní straně měřicí jednotky)
- pinzetou vložíme očištěný kelímek na držák a zavřeme pec (tlačítko CLOSE)
- změním rozlišení jednotlivých os (viz **obrázek 32**)
 - DTA na 150 a -50 mV
 - TG na 15 a -2 mg
 - DTG na 0,4 a 0,1 mg/min
- upravím okno tak, aby na levé ose y byla TG a na pravé ose y DTG ve výše zadaných intervalech hodnot (**obrázek 32**)



Obrázek 32: Okno programu TGDTA Measure po vložení prázdného kelímku a ustálení hodnot měřených veličin

- po ustálení hodnot TG, DTG a DTA křivky vynulujeme odpovídající ukazatele tlačítkem ZERO (**obrázek 32** žlutě), čímž se všechny hodnoty změní na nulu (je vhodné “vynulování” opakovat vícekrát, mělo by také platit, že k dalšímu kroku přistoupíme až tehdy, kdy se jednotlivé hodnoty nemění v horizontu *ca.* 3-5 min).

6. Vložení studovaného vzorku do kelímku:

- otevřeme prostor pece
- vyjmeme kelímek, položíme na čistou pracovní plochu (Petriho miska apod.) a uzavřeme pec
- špachtlí nebo lžičkou nasypeme do kelímku (přibližně 10 mg) vzorku (vzorek předem rozetřu v achátové mističce) a několika poklepáními ho jemně udusáme (platí, že kelímek nenaplňujeme z bezpečnostních důvodů až po okraj, maximálně do 4/5 objemu)
- kelímek z vnější strany očistíme
- otevřeme pec, kelímek se vzorkem dáme na držák a pec uzavřeme
- na displeji základní jednotky analyzátoru i v okně programu TGDTA Measure se objeví aktuální hodnoty hmotnosti – pokud se hmotnost studovaného vzorku výrazně liší od požadovaných 10 mg, tak vzorku podle potřeby přidáme nebo ubereme

7. Zadání parametrů analýzy:

- v programu TGDTA Measure zvolíme “Set Sample Conditions” (**obrázek 33** červeně)
- otevře se okno “TG/DTA Sample Conditions” (**obrázek 33** oranžově)
- vyplníme požadovaná data studovaného vzorku
 - Sample Name – vyplníme označení vzorku
 - Weight (horní) – ukazuje aktuální hmotnost, kterou odečteme stisknutím “Auto Read”
 - Reference Name – vyplníme “Empty Pt Pan”, pokud je referenční kelímek prázdný, nebo “Pt Pan with Al₂O₃”, pokud je v referenčním kelímku oxid hlinitý
 - Weight (dolní) – vyplníme 0.000, pokud je referenční kelímek prázdný, nebo hmotnost oxidu hlinitého, pokud je v referenčním kelímku oxid hlinitý

- Operator – vyplníme jméno experimentátora
- Comments – vyplníme detaily o analýze (standardně se udávají údaje o atmosféře, průtoku plynu, kelímku a teplotním gradientu, případně další komentáře), zápis pak může vypadat např.:

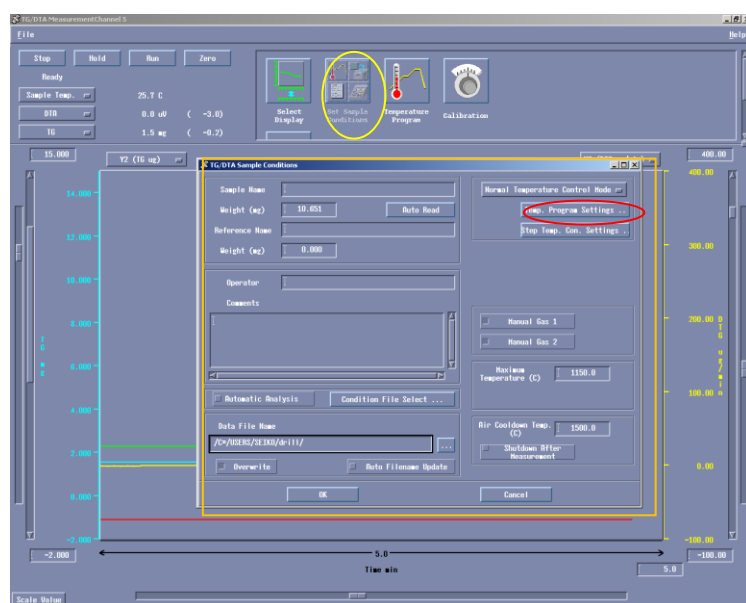
Dynamic Air Atmosphere

100 mL/min

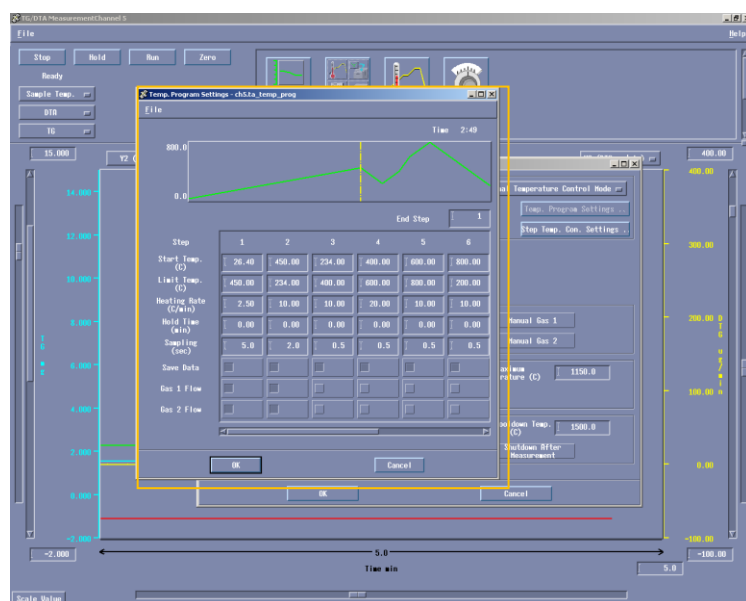
Platinum Pan 40uL

2.5 °C/min

a)



b)



Obrázek 33: Okno programu TG/DTA Measure po vložení kelímku se studovaným vzorkem s oknem pro zadání parametrů analýzy (a) a s oknem pro zadání teplotního programu (b)

- Data File Name – zadáme pod jakým označením se data uloží, cestu pro uložení necháváme, měníme jen poslední část (za lomítkem za “drill”)
- v okně “TG/DTA Sample Conditions” zvolíme Temp. Program Settings. (**obrázek 33a** červeně) pro volbu teplotního programu (**obrázek 33b** oranžově)
 - okénko “End Step” – vyplníme z kolika kroků se bude skládat zvolený teplotní program (1, pokud se jedná o lineární ohřev)
 - “Start Temp.” – počáteční teplota (je nutné, aby zde zvolená teplota byla vyšší, než je teplota na displeji analyzátoru)
 - “Limit Temp” – koncová teplota
 - “Heating Rate” – teplotní gradient, rychlost ohřevu (°C/min)

8. Spuštění analýzy

- po ustálení hmotnosti a nastavení dat je vhodné ještě jednou aktualizovat hmotnost (stlačením “Auto Read”) a zkontrolovat, jestli je zadaná počáteční teplota nižší než teplota na displeji analyzátoru
- pokud je vše v pořádku, spustíme analýzu stisknutím RUN v základním okně

9. Ukončení analýzy

- analýza je ukončena automaticky dosažením cílové teploty
- analyzátor však nevypínáme ihned, ale z technických důvodů je ponechán zapnutý za přívodu plynu až do úplného vychladnutí na pokojovou teplotu
- vyjmeme kelímek a v mikroskopu uchováme finální produkt
- vyčistíme kelímek
- analyzátor se vypne uzavřením hlavního okna programu TGDTA Measure (“File/Quit” nebo křížkem)

8.3. Návod na interpretaci výsledků simultánní TG/DTA termické analýzy

Výsledky simultánní TG/DTA termické analýzy provedené na přístroji Exstar TG/DTA 6200 interpretujeme programem Standard Analysis. K dalšímu použití jsou pak výsledky exportovány do formátu doc (Word) a xls (Excel).

1. Uložení dat simultánní TG/DTA termické analýzy

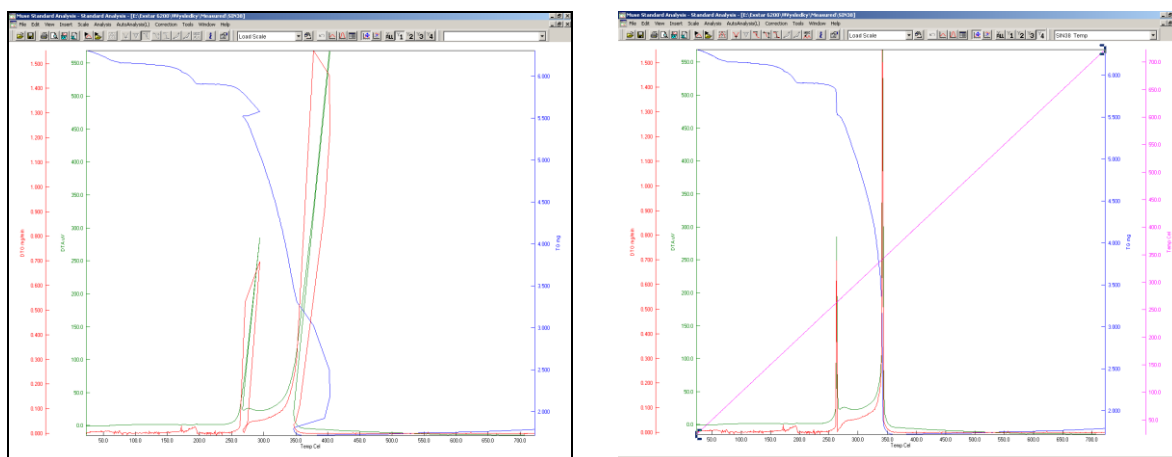
- zkopírujeme naměřená data ze složky “c:\USERS\SEIKO\drill\” do “e:\Exstar 6200\!!!Vysledky\Analysed\” (zde musíme vybrat cílovou složku, kde budou data uložena) a do e:\Exstar 6200\!!!Vysledky\Measured\ (sem zálohujeme naměřená data)

2. Otevření programu “Standard Analysis”

- otevře se okno “Muse Standard Analysis - Standard Analysis”

3. Načtení interpretovaných dat

- volbou “File/Open” nebo příslušnou ikonkou otevřu dialog, kde zvolím data pro interpretaci
- v hlavním okně se objeví TG-, DTG- a DTA křivky (osy y) a teplota (osa x) (**obrázek 34** vlevo)

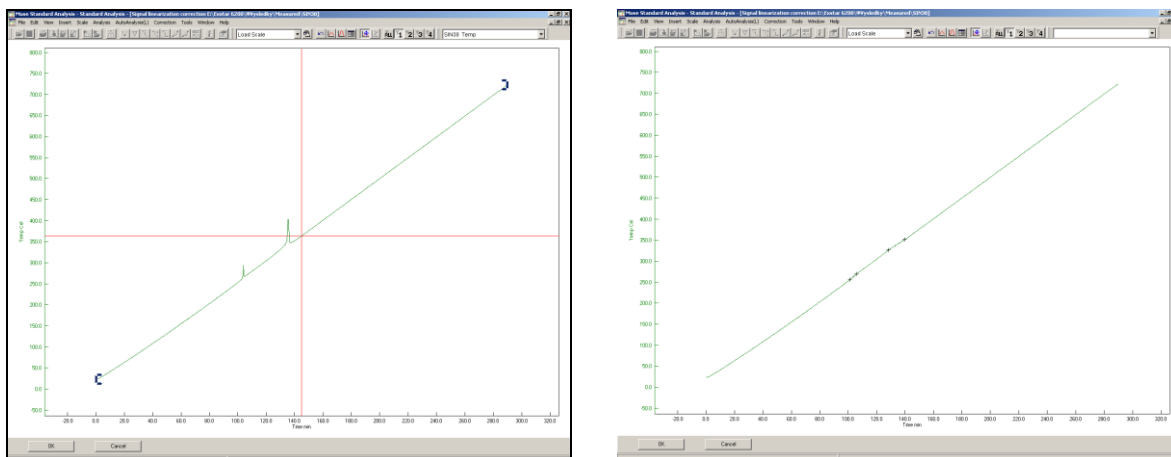


Obrázek 34: Okno programu Standard Analysis po načtení interpretovaných dat (nalevo) a po (napravo) linearizaci teploty

4. Linearizace teploty

- pravým tlačítkem myši kliknu do prostoru okna
- v dialogu zvolím “Insert Signal” a následně “Temp Cel” a potvrdíme “Apply”
- objeví se (zdánlivě lineární) křivka teploty
- označíme křivku teploty (klikneme na ni) a na liště okna zvolíme “Corrections/Linearization”, po čemž se objeví okno (viz **obrázek 35** vlevo)

- vidíme nelineární nárůst teploty, což upravíme kliknutím před a za (co nejblíže) jednotlivé odchylky, čímž dojde k vyhlazení (viz **obrázek 35** vpravo)
- potvrdíme OK
- linearizací dojde ke změně tvaru křivek v hlavním okně (viz **obrázek 35** vpravo)



Obrázek 35: Okno linearizace teploty před (nalevo) a po (napravo) linearizaci

5. Úprava os

- kliknutím pravým tlačítkem myši na osu teploty (růžová osa y zcela vpravo; viz **obrázek 34**) a volbou “Select Axis Signal” a následně “Delete” tuto osu vymažeme (dále už ji při interpretaci nepotřebujeme)
- kliknutím pravým tlačítkem myši na osu TG (modrá osa y vpravo) a volbou “Select Axis Signal” a následně “TG %” změníme zobrazení osy TG z miligramů na procenta

6. Korekce osy DTA a TG

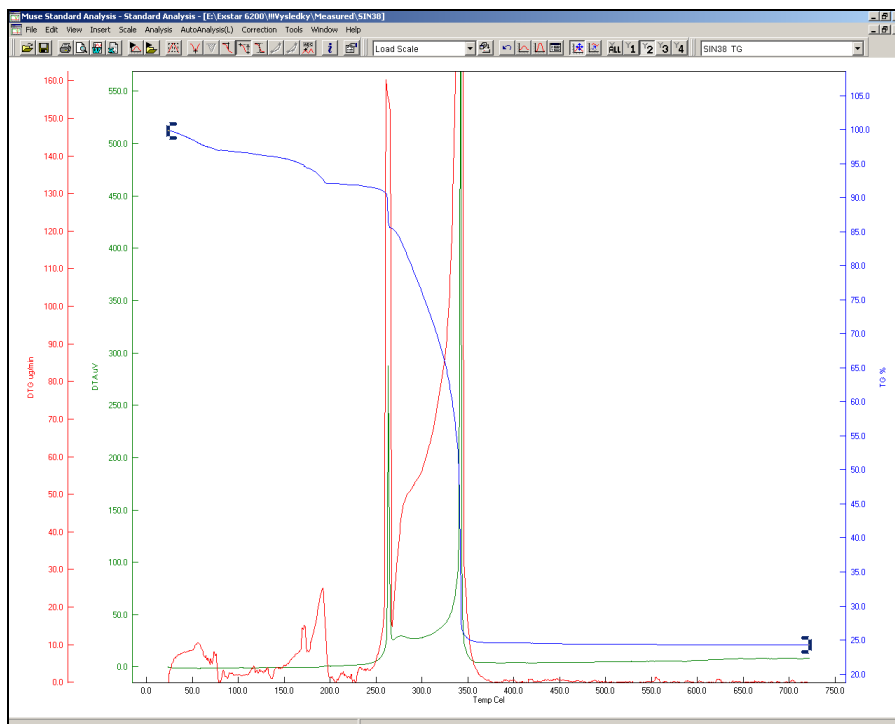
- korekce osy DTA se provádí subtrakcí dat naměřených na prázdném kelímku od dat neměřených na studovaném vzorku
- označíme DTA křivku (zelená)
- na liště okna zvolíme “Corrections/Subtract”
- volbou “Browse” a následným výběrem dat pro subtrakci (např. Subtract - 11_02_15 ve složce e:\Exstar 6200\!!!Vysledky\)) a volbou “Next” provedeme

subtrakci (objeví se okno se třemi křivkami – DTA-křivka vzorku po subtrakci, původní DTA-křivka vzorku a DTA-křivka prázdného kelímku)

- potvrdíme “Finish”
- korekce osy TG se taktéž provádí subtrakcí dat naměřených na prázdném kelímku od dat neměřených na studovaném vzorku, a to postupem totožným s předchozím (v prvním kroku označíme TG-křivku, pak se postup opakuje)

7. Interpretace TG-křivky

- vhodně si změníme škálu na DTG-ose (označíme ji jedním kliknutím a následně měníme škálu kolečkem myši), a to tak, aby zobrazené hodnoty byly přibližně v rozmezí 0-150 $\mu\text{g}/\text{min}$
- počátek DTG-osy posunu na spodní stranu okna (**obrázek 36**)
- označíme si TG-křivku
- volbou “Analysis/Y Difference” nebo kliknutím na ikonu (zelená na **obrázku 37**) se objeví červený kříž, který lze posunout (přidržíme levé tlačítko myši kdekoli v okně) na místo odpovídající nulové hodnotě na DTG-křivce, pokud pustíme tlačítko myši, dojde k označení počátku hmotnostního úbytku
- obdobně označíme i konec hmotnostního úbytku



Obrázek 36: Okno po linearizaci teploty a subtrakci TG- a DTA křivky před vlastní interpretací

- objeví se hodnota hmotnostního úbytku v %
- pokud na hmotnostní úbytek najedu kurzorem tak, že se změní z šipky v ruku a kliknu pravým tlačítkem, objeví se dialog, kde volbou “Properties” vyjede nový dialog, kde označením P1 a P2 dojde ke zobrazení teplot a procentuální hmotnosti počátku a konce daného děje
- postup opakujeme až po termicky stabilní finální produkt termického rozkladu



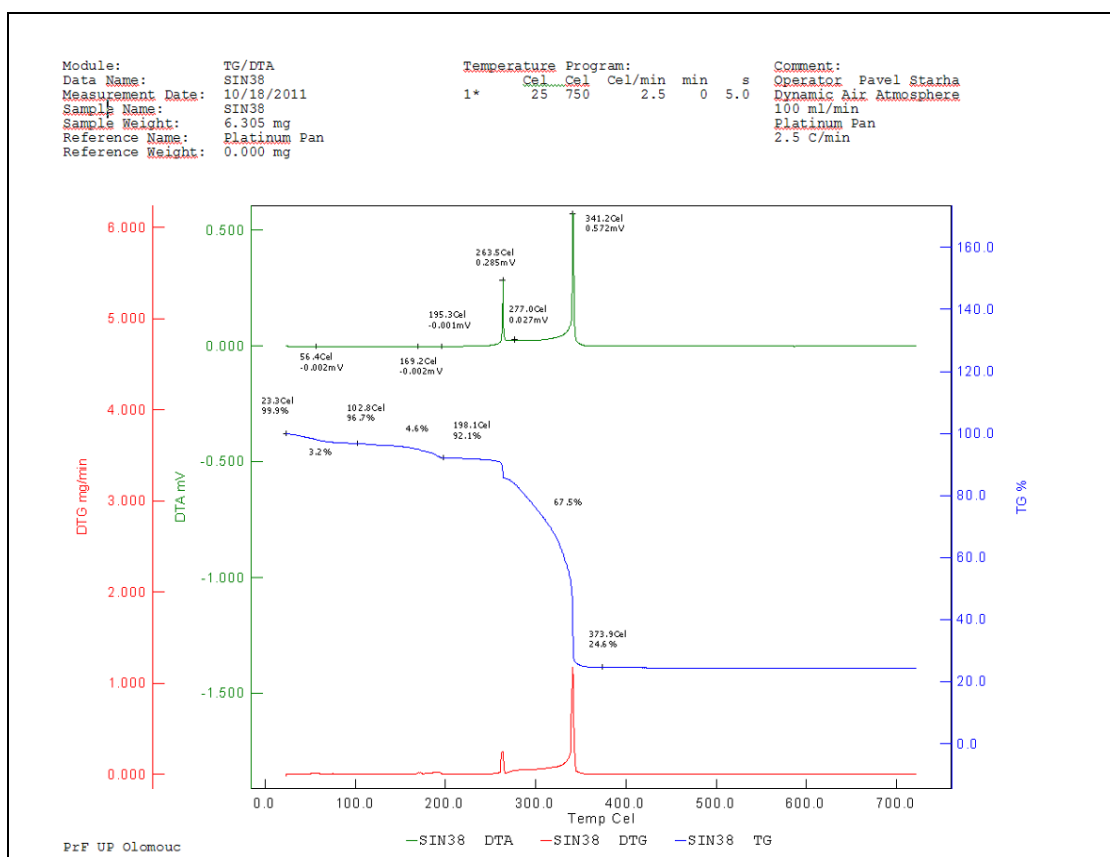
Obrázek 37: Ikony pro interpretaci TG- a DTA křivky

8. Interpretace DTA-křivky

- vhodně si změním škálu na DTA-ose (označím ji jedním kliknutím a následně měním škálu kolečkem myši)
- označím si DTA-křivku
- volbou “Analysis/Read” nebo kliknutím na ikonu (červená na **obrázku 37**) se objeví červený kříž, který lze posunout (přidržíím levé tlačítko myši kdekoli v okně) na místo odpovídající maximu nebo minimu hodnoty na DTA-křivce, pokud pustím tlačítko myši, dojde k jeho označení
- volbou “Analysis/Extrapolate” nebo kliknutím na ikonu (modrá na **obrázku 37**) se objeví červený kříž, který lze posunout (přidržíím levé tlačítko myši kdekoli v okně) na místo před efektem a na efekt samotný, čímž dojde k extrapolaci
- volbou “Analysis/Surface Area” nebo kliknutím na ikonu (žlutá na **obrázku 37**) se objeví červený kříž, který lze posunout (přidržíím levé tlačítko myši kdekoli v okně) na místo před efektem a za efektem, čímž zjistíme plochu efektu

9. Export výsledků interpretace

- volbou “File/Word Output” resp. “File/Output to Excel”, nebo příslušnými ikonami (s logy těchto programů) exportujeme výsledky do Word dokumentu (grafické znázornění výsledků; **obrázek 38**) resp. do Excel dokumentu (soubor s naměřenými daty)



Obrázek 38: Výstup (formát doc) simultánní TG/DTA analýzy provedené na přístroji Exstar TG/DTA 6200 a interpretované programem Standard Analysis

10. Ukončení interpretace

- po interpretaci je nutné pracovní dokument uložit
- program Standard Analysis lze nechat spuštěný

8.4. Termosystem DSC12E

Termický analyzátor Termosystem DSC12E (**obrázek 39**) je určen k pro studium tepelných resp. energetických změn studovaného vzorku v závislosti na teplotě metodou *heat flux* diferenční skenovací kalorimetrie. Hlavní částí přístroje je kalorimetrická cela se dvěma místy pro studovaný a referenční vzorek (referenční kelímek se umísťuje nalevo a je buď naplněný vyžíhaným Al_2O_3 nebo je ponechán prázdný). Pec musí být chlazená vodou. Kvalita a průtok atmosféry je, stejně jako u předchozího přístroje, kontrolována průtokoměrem. Přístroj je řízen počítačem (stejný jako pro Exstar TG/DTA 6200), který také zaznamenává naměřená

data a slouží k interpretaci. Princip přístroje Termosystem DSC12E odpovídá obecnému principu popsanému pro *heat flux* diferenční skenovací kalorimetrii.



Obrázek 39: Termický analyzátor Termosystem DSC12E pro *heat flux* diferenční skenovací kalorimetrii

Technické parametry přístroje Termosystem DSC12E:

- Rozsah teplot: 10–400 °C
- Teplotní gradient: 1.0–20.00 °C/min
- Teplotní program: zahřívání, konstantní teplota, chlazení
- Atmosféra: oxidační (technický vzduch), inertní (dusík)
- Průtok plynu: max. 1000 ml/min
- Kelímky: hliníkové (0.04 ml) s víčky

8.5. Návod na provedení termické analýzy na přístroji Termosystem DSC12E

1. Uvedení přístroje do provozu

- zapneme termický analyzátor (tlačítko na zadní části přístroje), počítač je zapnutý trvale

2. Propojení termického analyzátoru s počítačem resp. měřicím softwarem

- otevřeme program TA89A (**obrázek 40**)
- zadáme "Setup/Instrument link" a zvolím "COM4" a následně „Reset“ nebo „Save“, čímž propojím přístroj s počítačem



Obrázek 40: Základní okno programu TA89A pro Termosystem DSC12E

3. Volba počáteční teploty

- volbou “Control/Set temperature” zadáme teplotu, na kterou se poté cela začne chladit nebo zahřívát
- v tuto chvíli je nutné zapnout přívod vody pro chlazení cely (napojení hadičky na vodovod)

4. Přívod plynu pro atmosféru v cele

- zapneme průtokoměr pro přívod plynu
- je možné zvolit vzduch, dusík nebo kombinaci obou
- množství by mělo být průtokoměrem nastaveno na 100 ml/min

5. Příprava vzorku

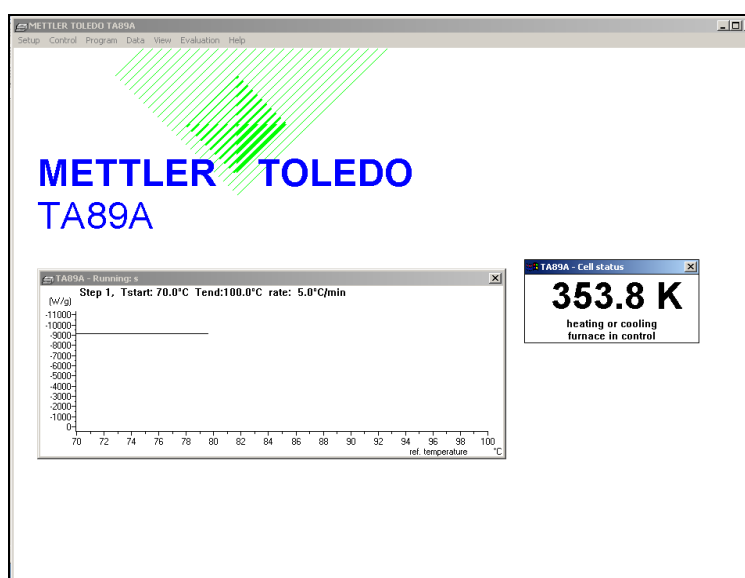
- analýza se provádí v hliníkovém kelímku o objemu 40 μ l
- kelímek se vždy bere nový
- vložíme kelímek na externí váhy a vytárujeme, poté špachtlí nebo lžičkou nasypeme do kelímku 5–10 mg vzorku (vzorek předem rozetřu v achátové mističce) a zvážíme
- kelímek z vnější strany očistíme
- kelímek uzavřeme víčkem, do kterého uděláme bodcem otvor (lze měřit i bez víčka)
- kelímek se vzorkem vložíme pinzetou do cely

6. Zadání parametrů analýzy:

- volbou "Program/New" nebo "Program/Edit" otevřeme okno pro definici programu resp. dříve použitého programu
- zadáme/editujeme název vzorku („Title“)
- zadáme/editujeme „Comment“ – popis vzorku, podmínky měření
- zadáme/editujeme „Program Step“ – zvolíme Heating/Cooling“ nebo „Isothermal“ namísto předvoleného „Clear“ (vyplníme požadované teploty – počáteční, koncová, gradient)
- potvrdíme "OK"
- v hlavním okně zadáme „Control/Start“ a vyplníme v okně požadované údaje
 - název vzorku
 - popis vzorku
 - hmotnost (mg) – nutné zvážit na externích vahách
 - jméno experimentátora
 - komentář k analýze – atmosféra, teplotní program

7. Spuštění a ukončení analýzy:

- analýzu zahájíme stiskem "Start" - přístroj začne vyhřívat na počáteční teplotu (pokud na ni není zahřátý) a následně začne vlastní analýza, jejíž průběh lze sledovat



Obrázek 41: Průběh DSC analýzy provedené na přístroji Termosystem DSC12E v měřicím programu TA89A

zadáním „View/Running“ příp. „View/Temperature display“) (**obrázek 41**)

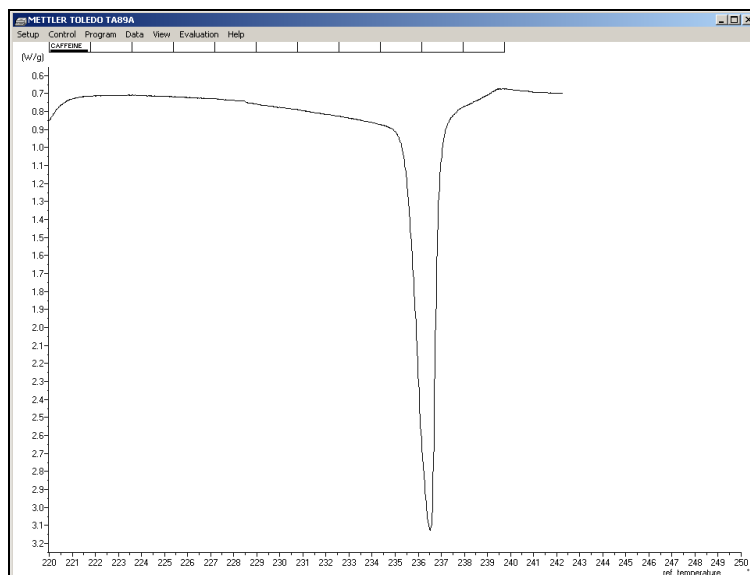
- analýza je ukončena automaticky dosažením cílové teploty
- analyzátor však nevypínáme ihned, ale z technických důvodů je ponechán zapnutý za přívodu plynu až do úplného vychladnutí na pokojovou teplotu
- vyjmeme kelímek a v mikroskopu uchováme finální produkt
- uzavřeme program TA89A
- zavřeme přívod vody
- vypneme analyzátor

8.6. Návod na interpretaci výsledků DSC analýzy

Výsledky diferenční skenovací kalorimetrie provedené na přístroji Termosystem DSC12E interpretujeme tímž programem, tedy TA89A Standard Analysis. K dalšímu použití jsou pak výsledky exportovány do formátu txt.

1. Načtení interpretovaných dat

- volbou “Data/Open“ zvolím data pro interpretaci (soubor s příponou fpd)
- v hlavním okně se objeví naměřená DSC-křivka (**obrázek 42**)



Obrázek 42: DSC-křivka kofeinu jako příklad DSC analýzy provedené na přístroji Termosystem DSC12E a interpretované v programu TA89A

2. Interpretace DSC-křivky

- pro interpretaci extrapolovaného počátku efektu zvolíme “Evaluation/T onset/T endset”
 - objeví se dialog, zvolíme “OK” a označíme bod na základní linii DSC-křivky před efektem
 - poté se objeví podobný dialog, zvolíme “OK” a označíme bod na DSC-křivce v rámci efektu
 - poté se objeví extrapolované křivky a teplota počátku efektu
- pokud přidržíme levé tlačítko myši a označíme takto vytvořeným obdélníkem efekt od počátku do konce, pak volbou “ Evaluation/Peak Area” zjistíme plochu efektu

3. Export výsledků interpretace

- z programu TA89A lze exportovat pouze soubor ve formátu txt (Word, ani Excel nelze)
- provádíme přes volbu “Data/Save As”

4. Ukončení interpretace

- po interpretaci je nutné pracovní dokument uložit
- ukončíme program TA89A

9. PRAKTICKÉ ÚKOLY

1) Studium termického rozkladu monohydrátu šťavelanu vápenatého, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zadání: Na termickém analyzátoru Exstar TG/DTA 6200 proveďte simultánní TG/DTA termickou analýzu monohydrátu šťavelanu vápenatého. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 1000 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Zjistěte dílčí hmotnostní úbytky (včetně jejich počáteční a koncové teploty) a hmotnostní úbytek celkový. Porovnejte experimentálně zjištěné hmotnostní úbytky

s teoretickými. Na DTA-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Namísto monohydrátu šťavelanu vápenatého (modelová sloučenina) lze použít jinou sloučeninu (vhodné jsou solvatované anorganické sloučeniny nebo komplexy).

2) DSC analýza monohydrátu šťavelanu vápenatého, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Zadání: Na termickém analyzátoru Termosystem DSC12E proveďte DSC analýzu monohydrátu šťavelanu vápenatého. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – 20–400 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Na DSC-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Porovnejte s DTA-křivkou a dejte do kontextu s výsledky termogravimetrie (viz úkol 1). Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Namísto monohydrátu šťavelanu vápenatého (modelová sloučenina) lze použít jinou sloučeninu (vhodné jsou solvatované anorganické sloučeniny nebo komplexy).

3) Vliv zadaných parametrů simultánní TG/DTA a DSC analýzy monohydrátu šťavelanu vápenatého, $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, na její výsledky

Zadání: Na termickém analyzátoru Exstar TG/DTA 6200 proveďte simultánní TG/DTA termickou analýzu monohydrátu šťavelanu vápenatého. Za výchozí parametry měření jsou brány (viz úkol 1): teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 1000 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg. Proveďte analýzu při změněném libovolném parametru (gradient, atmosféra, navážka). Obdobně postupujte na termickém analyzátoru Termosystem DSC12E pro tutéž látku, kde za výchozí parametry měření bereme: teplotní rozsah – 20–400 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Porovnejte výsledky simultánní TG/DTA (TG: dílčí hmotnostní úbytky včetně jejich počáteční a koncové teploty, hmotnostní úbytek celkový; DTA: počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů) a DSC (počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů) analýzy monohydrátu šťavelanu vápenatého při různých parametrech měření. Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Namísto monohydrátu šřavelanu vápenatého (modelová sloučenina) lze použít jinou sloučeninu (vhodné jsou solvatované anorganické sloučeniny nebo komplexy), v návaznosti na úkol 1 resp. 2.

4) Určení vlhkosti v sádrovci (dihydrátu síranu vápenatého, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) simultánní TG/DTA analýzou

Zadání: V některých průmyslových aplikacích se používá vlhčený sádrovec s přesným obsahem vody. Simultánní TG/DTA analýzou zjistěte, jestli dodaný vzorek odpovídá požadavku formulovanému jako sádrovec s 10% vlhkosti. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 500 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Zjistěte dílčí hmotnostní úbytky (včetně jejich počáteční a koncové teploty) a hmotnostní úbytek celkový. Porovnejte experimentálně zjištěné hmotnostní úbytky s teoretickými. Na DTA-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Pro interpretaci je vhodné v literatuře vyhledat údaje o termických vlastnostech sádrovce, konkrétně co je finálním produktem termického rozkladu provedeného do zvolené teploty 500 °C. Při spouštění měření je třeba mít na paměti, že vlhkost, kterou ve vzorku předpokládáme, odchází v proudu vzduch v peci i bez zahřívání – proto při tomto úkolu nečekáme před spuštěním analýzy na ustálení hodnot na TG-, DTG- a DTA-křivce, ale analýzu spustíme okamžitě po uzavření pece.

5) Určení poměru CaCO_3 a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v jejich směsi simultánní TG/DTA analýzou

Zadání: Simultánní TG/DTA analýzou zjistěte, jaký je poměr uhličitanu vápenatého a dihydrátu síranu vápenatého v jejich směsi. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 1000 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Zjistěte dílčí hmotnostní úbytky (včetně jejich počáteční a koncové teploty) a hmotnostní úbytek celkový. Porovnejte experimentálně zjištěné hmotnostní úbytky s teoretickými. Na DTA-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Ze zjištěných výsledků rozhodněte, jaké děje probíhají v uhličitanu vápenatém a jaké v dihydrátu síranu vápenatého. Z hodnot hmotnostních úbytků náležících jednotlivým složkám směsi určete jejich vzájemný poměr v předloženém vzorku. Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Pro interpretaci je vhodné v literatuře vyhledat údaje o termických vlastnostech uhličitanu vápenatého a dihydrátu síranu vápenatého.

6) Simultánní TG/DTA analýzou v různých atmosférách prostudujte hoření grafitu

Zadání: Provedte simultánní TG/DTA analýzu grafitu v oxidační (technicky vzduch) a inertní (dusík) atmosféře. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 1000 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) nebo inertní (dusík) s průtokem 100 ml/min; navážka – *ca.* 10 mg.

Úkoly: Zjistěte dílčí hmotnostní úbytky (včetně jejich počáteční a koncové teploty) a hmotnostní úbytek celkový. Porovnejte experimentálně zjištěné hmotnostní úbytky s teoretickými. Na DTA-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů.

Pozn.: Po úplné oxidaci grafitu v oxidační atmosféře lze analýzu vypnout předčasně při teplotě nižší než je zadáných 1000 °C. Před provedením analýzy v inertní atmosféře dusíku je nezbytné nechat přístroj “profoukávat” po dobu alespoň 30 min, aby bylo zamezeno výskytu residuí vzduchu resp. kyslíku v pecní atmosféře, který by ovlivnil průběh a výsledek analýzy.

7) Reakce v pevné fázi a její průběh z hlediska termické analýzy

Zadání: Provedte simultánní TG/DTA analýzu směsi oxidu železitého a oxidu hořečnatého, u kterých se předpokládá reakce v pevné fázi v oxidační (technicky vzduch) případně inertní (dusík) atmosféře. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 1100 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) nebo inertní (dusík) s průtokem 100 ml/min; navážka – *ca.* 10 mg.

Úkoly: Připravte ekvimolární směs oxidu železitého a oxidu hořečnatého. Analýzu provedte v obou atmosférách. Zjistěte dílčí hmotnostní úbytky (včetně jejich počáteční a koncové teploty) a hmotnostní úbytek celkový. Porovnejte experimentálně zjištěné hmotnostní úbytky s teoretickými. Na DTA-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Porovnejte výsledky analýz provedených v obou atmosférách.

Pozn.: Reakcí oxidu železitého a oxidu hořečnatého v molárním poměru 1:1 vzniká (na základě literární rešerše) ferit hořečnatý, MgFe_2O_4 , podle rovnice $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4$. Lze použít i reakci $\text{NaCl} + \text{AgBr} \rightarrow \text{NaBr} + \text{AgCl}$.

8) Stanovení teploty tání metodami termické analýzy

Zadání: Na termickém analyzátoru Exstar TG/DTA 6200 proveďte simultánní TG/DTA termickou analýzu vhodného standardu pro kalibraci teploty tání (indium, olovo, cín, zinek, vanilin, fenacetin, kofein). Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 600 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg. Na termickém analyzátoru Termosystem DSC12E proveďte DSC analýzu téhož vzorku. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – 20–400 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Na DTA- resp. DSC-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Stanovte reakční tepla pozorovaných dějů. Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Teplotám tání odpovídají extrapolované počáteční teploty pozorovaných endotermických efektů. Zjištěné hodnoty je nezbytné porovnat s literárními daty (např. pro potřeby kalibrace přístrojů). Taktéž hodnoty reakčních tepel vztažených k hmotnosti vzorku lze porovnat s literárními hodnotami.

9) Studium oxidace kovů metodami termické analýzy

Zadání: Na termickém analyzátoru Exstar TG/DTA 6200 proveďte simultánní TG/DTA termickou analýzu železa nebo mědi v oxidační atmosféře, kdy z elementárních kovů vznikají oxidy. Nastavte následující parametry měření: teplotní rozsah – od laboratorní teploty po 1100 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Zjistěte dílčí a celkové změny hmotnosti (včetně jejich počáteční a koncové teploty). Porovnejte experimentálně zjištěné hmotnostní úbytky s teoretickými. Na DTA-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Ze zjištěných výsledků rozhodněte o kvalitě produktu oxidace příslušných kovů. Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Je vhodné mít k dispozici literární data o průběhu oxidace studovaných kovů a o charakteru jejich produktů.

10) Identifikace neznámé látky

Zadání: Na termickém analyzátoru Exstar TG/DTA 6200 proveďte simultánní TG/DTA termickou analýzu předloženého vzorku. Nastavte následující parametry měření: teplotní

rozsah – od laboratorní teploty po 1100 °C; teplotní gradient – 5 °C/min; atmosféra – oxidační (technický vzduch) s průtokem 100 ml/min; navážka – ca. 10 mg.

Úkoly: Zjistěte dílčí hmotnostní úbytky (včetně jejich počáteční a koncové teploty) a hmotnostní úbytek celkový. Na DTA-křivce vyhodnoťte počáteční teploty, extrapolované počáteční teploty a teploty maxim/minim jednotlivých dějů. Ze zjištěných výsledků identifikujte studovaný vzorek. Výsledky zpracujte graficky.

Pozn.: Pro identifikaci neznámé látky na základě výsledků termické analýzy je nezbytné mít k dispozici údaje o vzorku (reakcí jakých látek byl připraven, v jakém prostředí byl produkt připraven, purifikován příp. uchováván) a také výsledky jiných analytických technik (nezbytná je elementární analýza). Je nezbytné znát charakter centrálního atomu/centrálních atomů a na základě toho i předpokládaného finálního produktu termického rozkladu, ke kterému jsou vztahovány výpočty. Konkrétní údaje budou studentům poskytnuty přímo při analýze konkrétního vzorku a nebudou tedy v tomto textu specifikovány. Je to z toho důvodu, že v rámci tohoto úkolu mohou studenti provést termickou analýzu jejich vlastního vzorku připraveného v rámci jejich bakalářských nebo diplomových prací nebo ve výuce.

10. POUŽITÁ LITERATURA

1. Michael E. Brown. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications (2nd edition). Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, Netherlands (2001).
2. P. Gabbot. Principles and Applications of Thermal Analysis (1st edition). Blackwell Publishing Ltd, Oxford, United Kingdom (2008).
3. Michio Sorai. Comprehensive Handbook of Calorimetry & Thermal analysis (English language edition). Wiley, Chichester, England (2004).
4. G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammersheim. Differential Scanning Calorimetry (2nd edition). Springer – Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2003).
5. F. Březina a kol. Stereochemie a některé fyzikálně chemické metody studia anorganických látek. Olomouc (1994).
6. P. Klouda: Moderní analytické metody. Ostrava. ISBN 80-86369-07-2.
7. T. Hatakeyama, Z. Liu. Handbook of Thermal Analysis. Willey (1998). ISBN 0-471-98363-2.