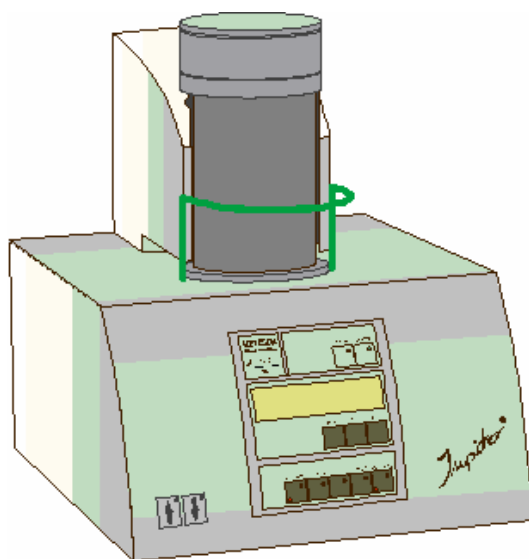


Návod k ovládání přístroje Netzsch STA 449C Jupiter



Popis přístroje Netzsch STA 449C Jupiter

Hlavní měřicí jednotka přístroje se skládá z pece, zvedacího zařízení pro pec, hlavního panelu, displeje a tlačítek pro ovládání zvedacího zařízení. Teplotní rozsah, kterého můžeme využít při měření závisí na druhu pece. Přístroj je vybaven pecí typu SiC, ve které můžeme dosáhnout teploty až 1500 °C (v atmosféře dusíku) s maximální rychlostí ohřevu 50 K min⁻¹. Prostor pece je proplachován zvoleným pracovním plynem (dusík, syntetický vzduch, Ar,...).

Další důležitou částí přístroje jsou nosiče vzorků, které umožňují sledování změn hmotnosti během zahřívání za přesně definovaných a reprodukovatelných podmínek uvnitř pece a jsou spojeny s vážícím systémem, který je uvnitř přístroje.

Měřicí jednotka (mikrováhy) je termostatem udržována na konstantní teplotě a proudem dusíku jsou váhy chráněny před plynnými zplodinami z pece.

Dále je připojen zdroj napětí, řídicí jednotka a počítač.

Nosiče vzorků a termočlánky

Držáky vzorků jsou vybírány podle metody měření (TG, DTA, DSC), podle pracovní teploty a druhu atmosféry. Existuje několik typů termočlánků. Jejich použití závisí na

teplotním rozsahu měření (viz Tabulka 1). Podmínky měření musí být zvoleny tak, abychom mohli dosáhnout požadované teploty měření, aniž by došlo ke zničení držáku.

Před prvním měření by měly být držáky vzorků zahřáty bez kelímků. Maximální možná teplota závisí na typu pece a samotném držáku vzorku. Měření se provádí s rychlostí ohřevu 10 K min^{-1} .

Držáky jsou sestaveny z konektoru, tyčinky, stínících kroužků, měřicí hlavy a kelímků s víčky.

Tabulka 1. Typy držáků a hodnoty teplot při použití vakua a atmosféry inertního plynu s rychlostí ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a ochlazením na teplotu $100 \text{ }^\circ\text{C}$:

Držák vzorku (typ)	Zahřátí na T_{\max} ($^\circ\text{C}$) (vakuum)	Zahřátí na T_{\max} ($^\circ\text{C}$) (inertní plyn)
Type E (Chromel-Konstantan)	600	700
Type K (Chromel-Alumel)	750	800
Type S (Pt10%/Pt-Rh)	1300	1500
Type B (Pt10%/Pt-Rh)	1500	1700

Chromel – slitina niklu a chromu (Ni90%-Cr10%), Konstantan – slitina niklu a mědi (Ni45%-Cu55%), Alumel – slitina niklu, manganu, hliníku a křemíku (Ni95%, Mn2%, Al2%, Si1%).

Postup nasazení držáku vzorku

- Uchopíme držák uprostřed mezi dva prsty.
- Količek je označen červeným bodem, držák nastavíme tak, aby tento bod směřoval dopředu.
- Vložíme količek do středu otevřené křížové hlavy, pohybujeme količkem směrem dolů tak dlouho, dokud se nedostane do pouzdra.
- Najdeme uchycení količku opatrným točením tyčinky.
- Opatrně zatlačíme držák do pouzdra, aby dokonale zapadl.
- Na přední části pece se nachází matice k vystředění polohy držáku v peci. Pozice jsou označeny čísly 0-8. Každý držák má svou pozici (své číslo).

Pozor, chybné nastavení může vést až ke zničení držáku při spuštění pece = 150 000 Kč

- Zavření (resp. otevření) pece provedeme stisknutím tlačítka „Safety“ na pravé boční stěně měřicí jednotky a šipky „↓“ (resp. „↑“) vpředu vlevo.

Materiály pro kelímky

Výběr kelímků závisí na typu držáku vzorku, na materiálu vzorku a na atmosféře (použití proplachovacího plynu). Roztavené vzorky mohou reagovat s materiálem kelímku a ovlivnit tak teplotu tání nebo zničit kelímek. Roztavení materiálu kelímku může vést ke korozi nosiče vzorku nebo zničení čidla.

Platinové kelímky

Platina (teplota tání 1760 °C) je šedobílý lesklý ušlechtilý kov, nepřiliš tvrdý, tažný. Vzhledem k její inertnosti má poměrně široké uplatnění (kelímky, nosiče vzorků, odporové teploměry, termoelektrické články).

Podmínky a látky použité pro měření, které mohou znehodnocovat platinu:

- zahřívání v atmosféře obsahující plyny: vodík, amoniak, oxid siřičitý, halogeny, těkavé chloridy a plyny obsahující uhlovodíky (redukující plyny).
- kapaliny: lučavka královská (směs kyseliny chlorovodíkové a dusičné v poměru 3:1), chlorová voda s volným chlorem, koncentrovaná kyselina fosforečná.
- pevné látky (jejich taveniny a výpary): Se, Te, P, As, Sb, roztavené kovy Pb, Zn, Sn, Bi, Cu, Ag, Au, Si a SiO₂, taveniny oxidů, peroxidů a kyanidů alkalických kovů.

Při manipulaci s kelímky se musí používat pinzety. Před měřením se musí kelímek dokonale vyčistit od zbytků z předchozího měření, např. v ultrazvukové lázni nebo vyvařením v HCl. Poté se musí vypláchnout destilovanou vodou, vysušit a zahřát na požadovanou teplotu.

Pro některé látky je použití platinových kelímků nežádoucí (bývají pak nahrazeny kelímky z korundu nebo se do platinových kelímků umístí korundová vložka). V případě analýzy neznámého vzorku je důležité provést kontrolní měření. Malé množství vzorku se umístí na kousek platinové folie a zahřeje se. Pokud na povrchu folie dojde k reakci, nemohou být pro analýzu použity platinové kelímky. Při vkládání vložky do platinového kelímku vložku držíme pinzetou a kelímek mezi prsty (v rukavicích).

Korundové kelímky

Dalším často používaným materiálem pro kelímky je oxid hlinitý (krystalová modifikace korund, α-forma, korundová keramika). Vzniká zahřátím γ-formy na teplotu 1200 °C. Korund se vyznačuje vysokou teplotou tání (2050 °C), vysokou pevností, tvrdostí a slouží jako dobrý elektrický izolátor.

Látky vhodné pro měření v korundovém kelímku: gallium, indium, cín, zinek, hliník, měď, zlato, stříbro a jejich slitiny. U kovů (a jejich slitin) jako jsou hořčík, železo, nikl, titan, chrom, molybden a kobalt může dojít při vyšších teplotách k reakci s kelímkem.

Kalibrace přístroje

Kalibrace vah

Váhy by měly být recalibrovány po každém přemístění (přepravě) přístroje, opravě nebo významné změně v měřících parametrech (např. po výměně držáku vzorku).

Kalibraci vah provedeme následovně:

- Otevřeme pec („Safety“ + „↑“).
- Nasadíme držák kalibračního závaží (použijeme rukavice).
- Zavřeme pec („Safety“ + „↓“).
- Restartujeme přístroj vypnutím a zapnutím hlavního vypínače.
- Stiskneme „tare“ → „F2“ → „tare“ → „F1“ → na displeji se objeví – 2.000000 g.
- Otevřeme pec.
- Pomocí pinzety umístíme na držák kalibrační závaží.
- Zavřeme pec a čekáme než se na displeji objeví 2.000000 g a následně + 2.000000 g. Kalibrace je ukončena v momentě, kdy je na displeji + 2000.000 mg.
- Otevřeme pec a vyjmeme držák kalibračního závaží.

Kalibrace teploty a kalibrace citlivosti (tepla)

Kalibrace teploty

Teplotní kalibrací se korigují odchylky mezi měřenou teplotou a skutečnou teplotou vzorku. Měla by být prováděna alespoň jednou ročně pro každý nosič vzorku se šesti standardy. Každé dva měsíce je doporučeno zkontrolování kalibrační křivky dvěma vybranými standardními látkami. Další kontroly je nutné provádět v případě znečištění nosiče vzorku.

Pro kalibraci se používají materiály, u nichž jsou známy teplotní změny (např. teploty tání) s dostatečnou přesností. Teplota fázových přeměn se shoduje s teplotou nástupu píku (extrapolovaný začátek).

Kalibrace citlivosti (tepla)

Ke kalibraci se používají standardy se známou entalpií tání při různých teplotách za stejných testovacích podmínek (typ kelímku, atmosféra, rychlost průtoku plynů, rychlost ohřevu, hmotnost vzorku). Měří se teploty tání nebo polymorfní přeměny standardních látek a určuje se plocha píku (odpovídá hodnotám uvolněného nebo spotřebovaného tepla a teplotám extrapolovaných počátků).

Kalibrace citlivosti by měla být prováděna jednou ročně.

Pro určení tepelného toku ve vzorku z naměřených signálů je nutné znát kalibrační faktor S citlivosti jako funkci teploty. Stanovuje se teplotní závislost úměrná faktoru mezi plochou píku a teplem. Pro kalibrační faktor S platí vztah:

$$S = \frac{m_{st} \cdot \Delta H_{st}}{\int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt},$$

kde m_{st} - hmotnost standardní látky, ΔH_{st} - známá změna entalpie tání, $\int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt$ - plocha píku.

Pro neznámý vzorek pak platí:

$$m_{vz} \cdot \Delta H_{vz} = S \cdot \int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt,$$

kde m_{vz} - hmotnost vzorku, ΔH_{vz} - entalpie děje, $\int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt$ - plocha píku.

Kalibrační sada pro TG/DSC

Kalibrační sada pro korundové kelímky obsahuje osm kovů (tabulka 2).

Tabulka 2. Vlastnosti kalibračních materiálů.

Název	Chem. značka	Čistota	Molekulová hmotnost	Popis	Teplota tání (°C)
Indium	In	99.99+%	144.82	stříbřitě lesklý, 0.25 mm silný, dráždivý	156.6
Cín	Sn	99.99%	118.69	stříbřitě lesklý, 0.25 mm silný	231.9
Bismut	Bi	99.9995%	208.98	kovově šedý	271.4
Zinek	Zn	99.999%	65.37	lesklý šedý, nestálý na	419.5

				vzduchu a vlhkosti	
Hliník	Al	99.999%	26.98	stříbrný, nestálý na vzduchu a vlhkosti	660.3
Stříbro	Ag	99.99+%	107.87	nestálý na vzduchu	961.8
Zlato	Au	99.999%	196.97		1064.2
Nikl	Ni	99.99+%	58.69	stříbrný, dráždivý	1455

Doporučená hmotnost vzorku pro kalibraci DTA je 5-50 mg, v případě DSC je maximální hmotnost 10-15 mg.

Vlastnosti standardních látek

Zinek, hliník a stříbro jsou na vzduchu a vlhkosti nestálé, je tedy vhodné ukládat je v exsikátoru. Při teplotě nad 225 °C se zinek začíná oxidovat, proto může být použit pouze pro jednu kalibraci (2 až 3 zahřátí). V inertní atmosféře se zinek začíná vypařovat při 500 °C. Proto se doporučuje chlazení látky ihned po dosažení vrcholu tání.

Nikl podléhá při vyšších teplotách oxidaci. Abychom získali reprodukovatelné hodnoty, je nikl roztaven v atmosféře bez přítomnosti vzduchu. Přítomnost kyslíku může snížit teplotu tání až o 15 °C.

Se zvyšujícím se parciálním tlakem kyslíku se posouvají body tání stříbra k nižším teplotám. To má za následek nižší teplotu extrapolovaného začátku ve statické atmosféře.

Tabulka 3. Standardní podmínky pro kalibraci:

Plynová atmosféra	Vzduch, statická (nebo dusík s rychlostí toku 50-100 cm ³ min ⁻¹)
Rychlost ohřevu	10 K min ⁻¹
Typ kelímku	Korund (s nebo bez víčka)
Prázdny referenční kelímek.	

Návod na provedení kalibrace:

- Vybereme 5-6 materiálů z kalibrační sady.
- Otevřeme „File“, „New“.
- Vybereme typ měření „Sample“.
- Definueme požadované podmínky (rychlost ohřevu, atmosféru, materiál kelímku).

- Vybereme tcalzero jako teplotní recalibrační soubor a senszero jako soubor pro recalibraci citlivosti (nastaveno od výrobce).

Pro každý materiál provedeme měření 3-krát.

Měření baseline (základní linie)

Měření základní linie slouží ke zvýšení přesnosti měření. Tímto měřením se určuje chování přístroje bez použití vzorku (prázdne kelímky). Měření se provádí za stejných podmínek, kterých bychom využili pro měření daného vzorku.

Postup měření:

- Otevřeme Menu měření.
- Vybereme „File“ a „New“ (nebo „Open“, pokud chceme použít parametry z předchozích měření).
- Vyplníme parametry měření (název, hmotnosti kelímků, zvolíme typ měření: „Correction“, druh kelímků, typ pece). Po vyplnění všech potřebných údajů klikneme na „Continue“.
- Objeví se okno s teplotními kalibracemi, otevřeme soubor tcalzero.TMX nebo tcalzero.TCX.
- Následuje okno s kalibrací citlivosti, otevřeme soubor senszero.EXX.
- Dále definujeme teplotní program (volba plynů, jejich rychlost toku, počáteční teplota, maximální teplota, konečná teplota, pohotovostní teplota, rychlost ohřevu), po nastavení každého z parametrů stiskneme „Add“.
- Spustíme měření „Start“.

Měření pak může být použito pro měření daného vzorku nebo pro nové měření baseline.

V případě měření vzorku bez použití baseline postupujeme analogicky, pouze za typ měření zvolíme „Sample“. Pokud měříme vzorek s využitím baseline, klikneme na „Correction + Sample“.

Nastavení parametrů měření

Parametry, které volíme před každým měřením, zahrnují:


- nastavení typu měření
- nastavení teplotního programu
- nastavení plynů

Typ měření

Máme na výběr ze tří typů měření: měření baseline (základní linie), měření vzorku a měření vzorku s použitím již změřené baseline (resp. měření baseline pomocí již naměřených hodnot vzorku). Každý uložený soubor má podle typu měření svoji příponu (.bsu baseline, .ssu vzorek, .dsu kombinované měření vzorek + baseline). Písmenko „s“ v příponě představuje STA a „u“ označuje typ přístroje (STA 449 C Jupiter).

Informace o vzorku: název, hmotnost vzorku a hmotnost kelímku (použit desetinnou tečku).

Informace o srovnávacím vzorku: hmotnost vzorku a hmotnost kelímku (v případě měření bez použití srovnávacího vzorku se kolonka pro hmotnost vzorku nevyplňuje).

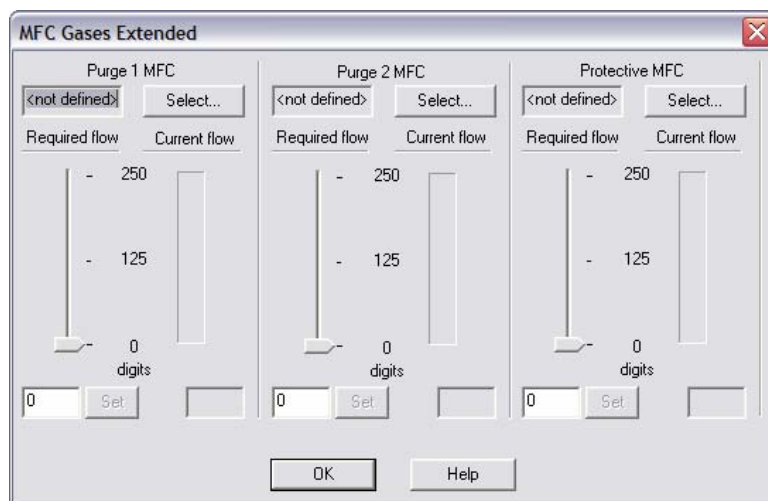
Informace o přístroji zahrnují: typ kelímků, nosič vzorku, typ termočládku, typ pece, druh měření (např. TG/DSC, TG/DTA apod.). Tyto parametry jsou většinou předem vyplněny z předchozích měření. Pokud ale změníme např. nosič vzorku, musíme je znovu nastavit. Po spuštění programu STA 449C on 18 TASC 414_4 klikneme na ikonu  a zvolíme potřebné údaje.

Nastavení plynů

Druhy plynů a jejich průtok můžeme zvolit ještě před nastavováním měření:

„Diagnosis“ → „MFC Gases Extended“, stisknutím tlačítka „Select“ si z následující tabulky vybereme plyn, který chceme použít → „Add“, v dolní části okna vyplníme požadovaný průtok (udává se v $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) a potvrdíme tlačítkem „Set“.

Při měření musíme použít ochranný plyn vah (Protective) a můžeme použít jeden ze dvou nastavených proplachovacích plynů, např. vzduch a dusík. Tyto plyny se mohou během měření přepínat.



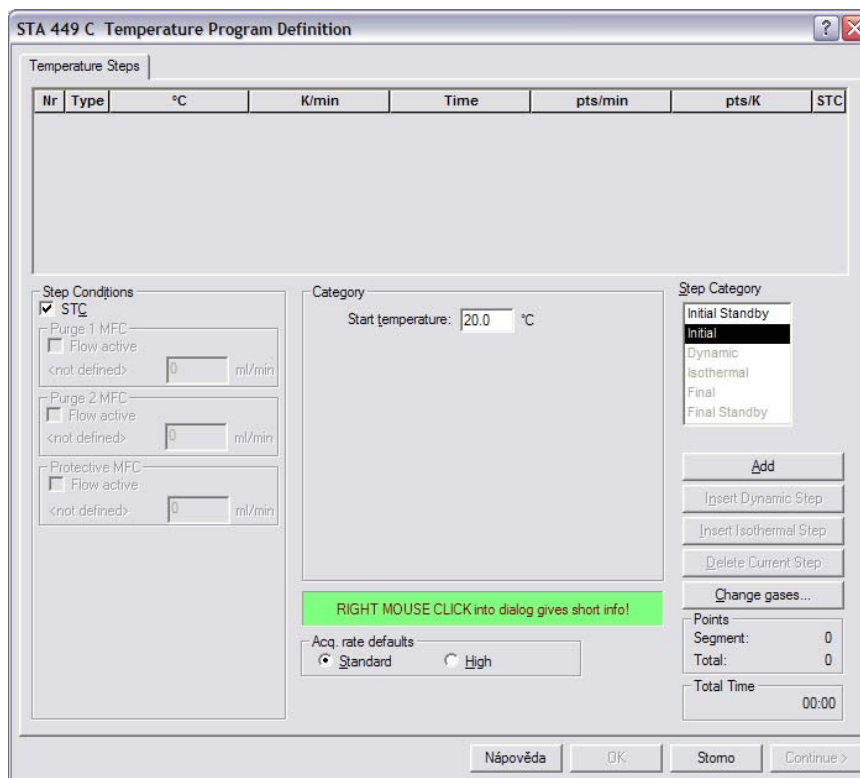
Nastavení teplotního programu

Teplotní program se skládá z jednotlivých segmentů. Základ tvoří 3 kroky: volba počátečních podmínek, nastavení dynamických nebo izotermických úseků a „bezpečnostní“ podmínky (tj. teplotu, která nesmí být překročena).

V počátečních podmínkách potvrzujeme vybrané plyny a jejich průtokové rychlosti. Dále nastavujeme počáteční teplotu, která stejně jako konečná teplota závisí na zvolených podmínkách přístroje (typ pece, typ termočlánků, nosiče vzorku apod.).

V části dynamické vyplníme údaje o konečné teplotě, rychlosti zahřívání popř. ochlazování a přírůsteky rychlosti. Tyto úseky můžeme opakovat.

V poslední (finální) části zvolíme maximální teplotu (bezpečnostní), při jejímž překročení se měření přeruší. Maximální teplota se nastavuje asi o 10 K vyšší než je nejvyšší použitá teplota v průběhu měření.



Návod k obsluze

- Zapneme termostat vah, měřící jednotku, počítač, regulátor (ovladač) a zdroj napětí.
- Spustíme program pro měření dvojitým kliknutím myši na „STA 449 C on 18-414/4; Measurement“.
- Připravíme si vzorek k měření (na analytických vahách zvážíme kelímek prázdný i se vzorkem). K manipulaci s kelímkem používáme pinzetu.
- Vysuneme pec stisknutím tlačítka „Safety“ na boční straně měřící jednotky a současně „↑“ na přední straně jednotky.
- Kelímky umístíme opatrně pomocí pinzety na nosič vzorku a to tak, že kelímek se vzorkem bude vpředu a kelímek se srovnávací látkou vzadu. Oba kelímky musí dobře zapadnout do otvorů měřící hlavy.
- Zavřeme pec stisknutím „Safety“ a „↓“.

Nastavení měření

Měření vzorku nebo baseline

- Ve spuštěném programu vybereme „File“ → „New“.
- Vyplníme typ měření (pro měření baseline: „Correction“, pro měření vzorku: „Sample“), jméno, název měření, hmotnosti vzorků a kelímků, pokud zvolíme

srovnávací kelímek bez vzorku, hmotnost referentního vzorku nevypňujeme) → „Continue“

- V okně teplotní recalibrace zvolíme soubor, který je vhodný pro dané měření, nebo Tcalzero.tcx → „Otevřít“.
- Vybereme soubor kalibrace citlivosti vhodný pro měření nebo Senszero.exx → „Otevřít“.
- Definujeme teplotní program (počáteční teplotu, průtok plynů, rychlost zahřívání (přírůstky teploty), konečná teplota), po vyplnění jednotlivých údajů stiskneme „Add“ → „Continue“.
- Uložíme soubor pod zvoleným názvem.
- Pomocí „Tare“ vynulujeme váhy.
- Můžeme spustit měření tlačítkem „Start“.


Pokud bychom chtěli využít již změřené baseline pro měření vzorku (a naopak), postupujeme obdobně. V programu si otevřeme daný soubor (baseline má příponu .bsu, vzorek .ssu), jako typ měření zvolíme „Correction + Sample“ a dále postupujeme stejně. Musíme volit stejné podmínky, kterých jsme využili při měření baseline resp. vzorku.

Vyhodnocování naměřených dat


Pro vyhodnocení naměřených souborů použijeme program Proteus Analysis. Klikneme na „File“, „Open“ a otevřeme požadovaný soubor.


Křivka TG


Křivka TG se skládá ze zlomů a prodlev. Zlomy představují úbytky hmotnosti vzorku během analýzy. Při vyhodnocování změn hmotnosti musíme určit počátek a konec zlomu (tj. kdy začalo docházet ke změně, resp. kdy daný krok skončil), inflexní bod a výšku zlomu (úbytek hmotnosti).


Nejprve si kliknutím označíme danou křivku (TG), kterou chceme vyhodnocovat. Počátek zlomu zjistíme pomocí tlačítka  (Onset), klikneme na něj, v oblasti grafu se objeví dvě svíslé čáry, kterými si vymežíme oblast, v níž chceme počátek zjistit (popř. tuto oblast můžeme nastavit tažením svíslých čar nebo také vyplněním údajů levá/pravá pozice v okně, které se objeví po vybrání ikony Onset), klikneme na tlačítko „Apply“ (v horní části

obrazovky) a v grafu se zobrazí hodnota počátku. Potvrdíme kliknutím na „OK“. Levá pozice svislé čáry by se měla vybrat ve vodorovné části schodu, pravá pozice v inflexním bodě poklesu. Jako pomůcka pro výběr hranic je zobrazena derivace TG křivky.

Konec zlomu určíme analogicky. Klikneme na ikonu pro zjišťování konce zlomu  a dále postupujeme stejně jako při určování počátku.

Pro určení inflexního bodu využijeme ikonu  (Inflection), opět vymezíme rozsah, klikneme na „Apply“, pak na „OK“.


Úbytek hmotnosti získáme kliknutím na ikonu  (Mass Change), vybráním vhodné oblasti, dáme „Apply“ a „OK“.


Zlom na křivce můžeme také vyhodnotit pomocí ikony  (Glass Transition), vybereme oblast a potvrdíme „Apply“ a „OK“. Získáme tak komplexní informace o zlomu (počátek, střed a konec zlomu, inflexní bod).


Pro přehlednější vyhodnocování (hlavně u křivky DSC) si můžeme vybrat potřebný úsek kliknutím na ikonu „→||←“. Objeví se svislé čáry, kterými vybereme vhodnou oblast. Potvrdíme tlačítkem „OK“ a zobrazí se zvětšená oblast.

Křivka DSC

Křivka DSC se vyznačuje píky, které jsou orientovány dvěma směry podle charakteru daného děje (exotermického a endotermického děje). Při vyhodnocování křivky DSC se soustředíme na určování extrapolovaného začátku a konce píku, vrcholu píku (maxima), inflexních bodů a na plochu píku, která odpovídá množství uvolněné nebo spotřebované energie.

Při určování počátků a konců píků a inflexních bodů postupuje analogicky jako u křivky TG. Vrchol píku (maximum) vyhledáme pomocí ikony  (Peak).

Množství uvolněné nebo spotřebované energie získáme vypočítáním plochy píku. Pro vyhodnocení plochy píku zvolíme ikonu  (Area), vymezíme oblast, stiskneme „Apply“ a potvrdíme „OK“.

Pro současné vyhodnocení počátku a konce píku, plochy píku a vrcholu píku můžeme použít ikonu  (Complex Peak), zvolíme rozmezí, dáme „Apply“ a pak „OK“.