

Anna LANGIER-KUŹNIAROWA*

ZAGADNIENIA WZORCÓW DO ANALIZY TERMICZNEJ

CZĘŚĆ I.

WZORCE TEMPERATURY DO TERMICZNEJ ANALIZY RÓŻNICOWEJ

UKD 543.226.004.14

Streszczenie. Przedstawiono rozwój prac nad wzorcami do analizy termicznej i wyniki kolejnych Międzynarodowych Programów Badawczych ICTA dotyczących wzorców temperatury do termicznej analizy różnicowej, a także podano zestawienie dotychczasowych atestowanych wzorców T dla DTA.

WSTĘP

Zagadnienie wzorców do analizy termicznej stanowi podstawowy problem metodyczny, bez rozwiązania którego nie byłby możliwy dalszy rozwój metod termicznych, wymagający sprawdzania wiarygodności wskazań przyrządów i cechowania aparatury, jak również osiągania porównywalności wyników, otrzymywanych w różnych ośrodkach przez różnych badaczy i z zastosowaniem różnych instrumentów.

Rozwój prac badawczych w zakresie opracowywania wzorców był w ostatnim dwudziestolecu bardzo dynamiczny, głównie dzięki powstaniu w 1968 r. Międzynarodowego Stowarzyszenia do Analizy Termicznej — ICTA (*International Confederation for Thermal Analysis*) i zainicjowaniu przez to stowarzyszenie szeroko zakrojonych prac badawczych prowadzonych w ramach współpracy międzynarodowej przez znaczną liczbę specjalistów zrzeszonych w ICTA oraz w krajowych stowarzyszeniach do analizy termicznej, afiliowanych do ICTA.

Tak więc prace nad szeroko pojętą standaryzacją podjęte zostały stosunkowo niedawno. Przez wiele lat niektóre laboratoria, bardziej zaawansowane w analizie termicznej, w wyniku indywidualnych potrzeb i na podstawie własnych doświadczeń wybierały jedną lub parę substancji, które stawały się lokalnie stosowanymi wzor-

* Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00—975 Warszawa.

camy do sprawdzania prawidłowości działania aparatury i powtarzalności otrzymywanych wyników. Na szerszą skalę badania nad wzorcami rozpoczęto w latach 1964–1965 r. (McAdie 1969, 1971a). Jednym z pierwszych zespołów była grupa pracująca w 1964 r. pod kierunkiem dr S. Gordona, który badał odtwarzalność oznaczania temperatury przemian I rodzaju ciała stałe za pomocą DTA.

Prace nad wzorcami temperaturowymi zostały podjęte również przez ISO (*International Standards Organization*). W ramach Komisji TC-61¹ (Tworzywa Sztuczne) tej organizacji powołana została w 1964 r. grupa robocza WG 4, mająca na celu zbadanie metodami DTA i TG możliwości zastosowania polimerów wielocząsteczkowych jako wzorców do analizy termicznej. Rozesłano wtedy do zbadania „wg krajowej praktyki” w 8 krajach pewną liczbę próbek polichloru winylu, jednak wyników tych prac nie opublikowano.

W 1966 r. ta sama grupa WG 4 zainicjowała prace nad terminologią i definicjami dotyczącymi analizy termicznej tworzyw sztucznych, rozsyłając propozycje nomenklatury i definicji do zaopiniowania przez różne ośrodki. Na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych propozycje te były przedmiotem prac innej grupy roboczej ISO, która, dokonując rewizji wcześniejszych propozycji, przygotowała oficjalne sformułowania.

Również inna grupa robocza ISO (WG 1) przygotowała pewną liczbę projektów nomenklatury i definicji, które zostały rozesłane do innych grup tej organizacji przed przygotowaniem formalnych propozycji.

Także w związku z badaniami termicznymi tworzyw sztucznych, w ramach ASTM w 1965 r. Podkomisja 3b Komisji D-20 wystąpiła z sugestiami dotyczącymi nomenklatury i definicji. Nieco później ASTM uznając, że metody termooanalityczne mają znacznie szersze zastosowanie niż tylko do badania tworzyw sztucznych, powołało w 1968 r. prowizoryczną podkomisję działającą w ramach Komisji E-1 (Metod Badawczych) do opracowania programu wspólnie z innymi komisjami ASTM i z organizacjami międzynarodowymi w celu zdefiniowania metod badawczych stosujących analizę termiczną. Działanie tej podkomisji obejmowało problematykę nomenklatury i definicji, substancje odniesienia (rozważano 3 substancje do ewentualnego kalibrowania DTA około 75°C otrzymując zachęcające wyniki z sześciokloroetanem) oraz metody badawcze, później recenzowane przez inne komisje ASTM (McAdie 1969, 1971a). Stało się więc widoczne, że różne środowiska są zainteresowane zagadnieniami standaryzacji w analizie termicznej, na ogół jednak w odniesieniu tylko do określonej wąskiej specjalności. Problematyka szeroko pojętej standaryzacji, obejmującej wszystkie kierunki metodyczne analizy termicznej, niezależnie od przedmiotu i dziedziny badań oraz rodzaju instrumentów stosowanej we wszystkich większych światowych ośrodkach naukowych metodyki analizy termicznej, podjęta została dopiero przez International Confederation for Thermal Analysis (ICTA).

Dalszą grupę wykazującą zainteresowanie wzorcami analizy termicznej jest SAMA (*Scientific Apparatus Makers Association*). Jej celem jest zapewnienie jednolitej terminologii do stosowania w piśmiennictwie handlowym oraz jednolitych metod precyzowania działania aparatów z użyciem – w miarę możliwości – pewnych wspólnych substancji odniesienia (McAdie, 1971a).

MIĘDZYNARODOWY PROGRAM BADAWCZY 1965–1968 R.

Chociaż ICTA i jego agenda – Komisja Standaryzacji – powstały formalnie dopiero w 1968 r. (na II Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej w USA, Mackenzie, 1975), to już na I Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej

w Aberdeen w 1965 r. powołana została Podkomisja Standaryzacji. Wtedy też sformułowano następujące zadania tej podkomisji (McAdie 1969):

1. opracowanie zaleceń dotyczących poprawnego przedstawiania wyników,
2. zapewnienie wspólnej podstawy odniesienia dla danych termooanalitycznych, do ich kalibrowania w kategoriach zjawisk termodynamicznych pod względem odtwarzalności, dokładności, czułości i rozdzielczości.

Celem standaryzacji było (McAdie, 1969):

1. określenie poprawności wykonania, zarówno w części doświadczalnej jak i sprawozdawczej tak, aby informacje otrzymywane i przekazywane miały najwyższą wartość,
2. zapewnienie wspólnej podstawy do przedstawiania niezależnie uzyskanych danych,
3. zapewnienie środków do porównywania i kalibrowania wszystkich dostępnych aparatów,
4. umożliwienie łatwego komunikowania się przez wspólną nomenklaturę i ujednolicony sposób przedstawiania danych.

Uznano, że tak szeroko pojęty program standaryzacji stawia wzorcom bardzo wysokie wymagania. Użycie dynamicznego ogrzewania i studzenia wprowadza odchylenia od wartości równowagi w temperaturach, w których zachodzą procesy. Istnieje zatem potrzeba skorygowania tych odchylenia, tj. skonstruowania krzywej kalibracji odnoszącej mierzoną temperaturę procesu dynamicznego do temperatur jego równowagi. Równie ważna jest potrzeba poznania granic zgodności, osiąganey między indywidualnymi badaczami, a zatem ustalenia rozpiętości rozrzutu wyników, w obrębie którego przyjmuje się te wyniki. Granice te nie mogą być należycie wnioskowane z powtarzalności* w ramach danego laboratorium ani z doświadczeń projektowanych specjalnie do badań efektów zmienności instrumentalnej z powodu różnych błędów systematycznych, które często występują w całej grupie laboratoriów (McAdie, 1969).

Na II Konferencji Analizy Termicznej w 1968 r. przedstawiono rezultaty badań, obejmujące wyniki nadesłane przez 25 badaczy, stosujących 18 seryjnie produkowanych lub unikatowych przyrządów do analizy termicznej. Przebadano ponad 200 przemian ciała stałe $\rightleftharpoons$ ciała stałe substancji, których własności termodynamiczne były znane z literatury (*Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. U.S. National Bureau of Standards Circular 500 i Suplementy*) i wybrano spośród nich 12 (KNO_3 , KClO_4 , Ag_2SO_4 , SiO_2 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , BaCO_3 , SrCO_3 , KHSO_4 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , Na_2CO_3), kierując się wspomnianymi kryteriami, przy czym podstawową zasadą było, że warunki doświadczalne każdego przyrządu powinny być takie, jak normalnie używane. Mierzono wtedy temperaturę w następujących 3 punktach każdego efektu termicznego (fig. 1):

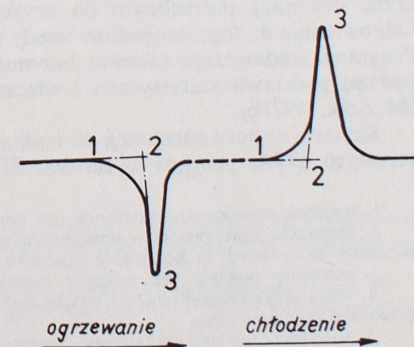


Fig. 1. Punkty pomiaru temperatury w Programie Badawczym w latach 1965–1968

(wg McAdie, 1969)

1 – początek pików, 2 – ekstrapolowana temperatura początku pików, 3 – temperatura pików

1. w punkcie rozpoczęcia odchylenia od linii zerowej;
2. w punkcie przecięcia ekstrapolowanej w przód linii zerowej z ekstrapolowaną wstecz początkową stroną piku,
3. w punkcie ekstremalnym efektu (temperaturze piku).

W podsumowaniu wyników opisanego programu badawczego, dotyczącego wzorców temperaturowych DTA stwierdzono (McAdie 1969) że:

1. najlepsza zgodność wyników, jaka została otrzymana niezależnie od temperatury w zakresie 100–950°C, szybkości ogrzewania i uprzedniego kalibrowania termopary T innymi metodami, wynosi ± 5 do 6°C, przy czym ta maksymalna zgodność odnosi się tylko do względnie prostych procesów przemian typu ciało stałe $\rightleftharpoons$ ciało stałe i nie należy jej się spodziewać w stosunku do bardziej złożonych procesów i od mniej doświadczonych badaczy,
2. najlepszą zgodność ($\pm 2,5^\circ\text{C}$) otrzymano wśród badaczy używających podobnego kształtu pojemników na próbkę i mierzących temperaturę w podobnych punktach, przy czym dokładność indywidualnych badaczy bywała nawet większa,
3. trudności związane z przechładzaniem się badanych substancji oraz z programowaniem szybkości chłodzenia są przyczyną, dla której opracowane wzorce zalecane są jedynie dla ogrzewania,
4. pierwszy punkt odchylenia od linii podstawowej wykazuje znaczną zależność od subiektywnej oceny badacza i związany z tym brak powtarzalności odczytu,
5. podczas ogrzewania, temperatura w punkcie intersekcji (punkt 2 pomiaru temperatury) jest na ogół najbliższa temperaturze przemiany równowagi, znanej z literatury,
6. średnia temperatura w każdym z trzech punktów pomiaru na ogół wzrasta z szybkością ogrzewania, chociaż notowano także wyjątki od tej prawidłowości,
7. nie stwierdzono zgodnych ani statystycznie znaczących błędów systematycznych zależnych od takich parametrów, jak geometria pojemnika na próbkę, wielkość próbki, położenie termopary T,
8. 8 substancji: KNO_3 , KClO_4 , Ag_2SO_4 , SiO_2 , K_2SO_4 , K_2CrO_4 , BaCO_3 , SrCO_3 , wybrano jako prowizoryczne wzorce, przewidując dalsze ich badania.

DRUGI MIĘDZYNARODOWY PROGRAM BADAWCZY

Dla rozwoju pracy nad standaryzacją metod termicznych zasadnicze znaczenie miały decyzje powzięte na II Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej w USA w 1968 r. Przekształcono na niej dotychczasową Podkomisję Standaryzacji w Komisję Standaryzacji ICTA i za najpilniejsze uznano opracowanie wzorców dla DTA z uwagi na największe rozpowszechnienie tej metody, przede wszystkim dla zakresu 0–1000°C jako najszerzej stosowanego. Zajęto się jednak także wzorami temperatury w zakresach: poniżej temperatury otoczenia i powyżej 1000°C, oraz wzorami temperatury dla TG i EGA. Bezpośrednio przed przedstawieniem na tej konferencji sprawozdania z prac prowadzonych w latach 1966–1968 Komisja zdecydowała, że dane stanowiące podstawę tymczasowego uznania 8 substancji jako wzorców temperaturowych DTA powinny zostać rozszerzone na większą liczbę substancji potrzebnych do uzyskania wyraźniejszych efektów termicznych. Odpowiednio do tego uchwalono wtedy ustanowienie Drugiego Międzynarodowego Programu Badawczego (*Second International Test Program* – SITP), opartego na szerszej podstawie statystycznej i włączeniu do współpracy dalszych laboratoriów (McAdie, 1971b).

Kryteria doboru substancji do badania ich przydatności jako wzorców temperaturowych DTA, przyjęte w ramach SITP, były następujące (McAdie 1971b):

1. trwałość chemiczna – substancja nie powinna zmieniać się podczas przechowywania,
2. chemiczna nieaktywność – substancja ta nie powinna być agresywna w stosunku do materiałów normalnie stosowanych w konstrukcji aparatów,
3. przemiany powinny być należycie charakteryzowane pod względem termodynamicznym,
4. inne efekty termiczne powinny występować w temperaturach odległych od przemiany, stanowiącej przedmiot zainteresowania,
5. substancja nie powinna wymagać wstępnego preparowania,

6. może być ogrzewana w normalnej atmosferze (powietrzu), nie dając wtórnych efektów (wg wcześniejszych zaleceń – w atmosferze obojętnej – McAdie, 1969),
7. dostępna w handlu – powinna być wysokiej czystości,
8. materiały naturalne nie są zalecane ze względu na ich niejednorodność,
9. kosztowne i stosunkowo rzadkie substancje są niedogodne do ewentualnej dystrybucji na wielką skalę.

Mimo tradycyjnego stosowania zazwyczaj temperatur topnienia lub krystalizacji jako temperaturowych punktów odniesienia, Komisja Standaryzacji postanowiła zalecić przemiany fazowe I rodzaju: ciało stałe $\rightleftharpoons$ ciało stałe do stosowania w dynamicznej DTA z przyczyn następujących:

1. Nie wszystkie instrumenty mogą być używane do topiących się próbek, dwie spośród najbardziej rozpowszechnionych konstrukcji aparatów nie są szczelne w stosunku do cieczy.
2. Niektóre ze znanych wzorców opartych na punkcie topnienia mogą uszkadzać termopary i pojemniki na próbki przez tworzenie stopów (np. Pb, Zn, Sb z platyną).
3. Użycie punktu topnienia metali wymaga zapewnienia całkowicie obojętnej atmosfery, szczególnie jeśli punkt topnienia występuje w temperaturze kilkuset stopni C. Nie wszystkie systemy DTA mają taką możliwość. Poza tym stosowanie punktów topnienia metali wymaga nieraz używania stosunkowo dużej masy metalu.
4. Użycie związków organicznych jako wzorców wymaga również dobrego regulowania atmosfery. Rozkład tych substancji uzależniony jest od ciśnienia par produktów rozkładu, co eliminuje możliwość użycia ich jako wzorców.
5. Podczas topnienia zmiany innych właściwości fizycznych, jak pojemność cieplna, przewodność cieplna, objętość właściwa, są często znacznie większe niż odpowiednie zmiany towarzyszące przemianom ciało stałe I $\rightleftharpoons$ ciało stałe II. W przypadku topnienia metali wysokie napięcie powierzchniowe może przeszkodzić jednolitej warstwie cieczy w dostosowaniu się do kształtu pojemnika. Przy obecności warstwy tlenkowej mogłoby to powodować znaczne zmiany w kontakcie termicznym, zniekształcając zapis.
6. Wpływ zanieczyszczeń na punkt topnienia jest większy niż na przemiany ciało stałe I $\rightleftharpoons$ ciało stałe II.

Zgodnie z postanowieniami II Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej Komisja zbadała szereg innych przemian sugerowanych przez delegatów jako wzorcowe, jednak wyniki były niezadowolające wobec przyjętych kryteriów lub z powodu zbyt małych zmian entalpii – za małych, aby były wykrywalne przez wszystkie typy aparatów DTA. Komisja przebadła także wielką liczbę odmian próbek ośmiu tymczasowych wzorców. Ostateczny wybór próbek został oparty na podstawie osiągalnej czystości chemicznej oraz „czystości” zapisu termicznego, tj. braku pozornych efektów, braku przesunięć temperatury lub zmian kształtu efektu przy ponawianiu analizy oraz na dobrze określonym kształcie efektu i in.

Na podstawie wcześniejszych doświadczeń (McAdie 1969) i szczegółowej oceny przez Komisję postanowiono określać dwie temperatury na każdej krzywej DTA (fig. 2): ekstrapolowaną temperaturę początku i temperaturę efektu (piku) (*onset* & *peak temperature*).

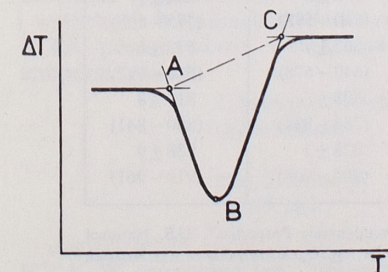


Fig. 2. Punkty pomiaru temperatury i powierzchni piku (ABC) w II Programie Badawczym (McAdie, 1971 b)

A – ekstrapolowana temperatura początku piku, B – temperatura piku, C – ekstrapolowana temperatura końca piku

Wyniki II Międzynarodowego Programu Badawczego przedstawione na III Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej w Davos (McAdie, 1971b) zostały przedstawione w tab. 1. Podaje ona średnie wartości temperatur początku efektu i temperatur piku, razem z odpowiednimi odchyleniami standardowymi i zakresami prezentowanych wartości. Przedstawiają one osiągalną zgodność, uzyskiwaną w różnych laboratoriach przez różnych badaczy, analizujących te same próbki przy zastosowaniu różnej aparatury.

Jak wynika z tabeli 1, wyniki nadesłane z 34 laboratoriów „związanych z wybitnymi specjalistami w zakresie analizy termicznej” w 13 krajach, po opracowaniu statystycznym przez Komisję Standaryzacji pozwoliły na wyciągnięcie szeregu wniosków. Sformułowano je w 11 punktach (McAdie, 1971b) stwierdzając, że nie wykryto w przedstawionych wynikach znaczących błędów systematycznych, że żaden materiał z badanego zestawu nie wyróżniał się szczególnie dokładnymi lub niedokładnymi wynikami i za tym żaden z nich nie powinien zostać odrzucony oraz że średnia temperatura początku efektu jest bliższa znanej temperaturze równowagi termodynamicznej przemiany (na ogół -1°C tej wartości). Uznano też, że wzorce temperaturowe DTA powinny być wykorzystywane tylko dla ogrzewa-

Tabela 1

Wyniki oznaczeń temperatury wzorców DTA w SITP (wg McAdie, 1971b):

Związek lub pierwiastek	T^* równ. $^{\circ}\text{C}$	Ogrzewanie		
		liczba danych	temperatura początkowa efektu $^{\circ}\text{C}$	temperatura piku $^{\circ}\text{C}$
KNO_3	127,7	63	128 ± 5 (112 – 149)	135 ± 6 (126 – 160)
In	157	59/60	154 ± 6 (140 – 162)	159 ± 6 (140 – 171)
Sn	231,9	57/59	230 ± 5 (217 – 240)	237 ± 6 (226 – 256)
KClO_4	299,5	67/66	299 ± 6 (280 – 310)	309 ± 8 (296 – 330)
Ag_2SO_4	430	64	424 ± 7 (400 – 439)	433 ± 7 (405 – 452)
SiO_2	573	66	571 ± 5 (552 – 581)	574 ± 5 (560 – 588)
K_2SO_4	583	67	582 ± 7 (560 – 598)	588 ± 6 (575 – 608)
K_2CrO_4	665	63	665 ± 7 (640 – 678)	673 ± 6 (656 – 692)
BaCO_3	810	71	808 ± 8 (783 – 834)	819 ± 8 (800 – 841)
SrCO_3	925	67/66	928 ± 7 (905 – 948)	938 ± 9 (910 – 961)

* Wartości wg: "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", U.S. National Bureau of Standards, Circular 500" (1952), z wyj. wartości dla Ag_2SO_4 , którą podano wg: Hedvall, Lindner, Hartler, *Acta Chem. Scand.* 4, 1099 (1950).

nej substancji, ponieważ wcześniej już stwierdzono, a potwierdzono w ramach PITP, że niektóre substancje przechładzają się w stopniu nie zapewniającym powtarzalności wyników. Nie pozwala to użyć ich jako wzorców temperaturowych podczas oziębiania. Szczegółowo omówiono też (McAdie, 1971b) zagadnienie wpływu typu aparatury, rodzaju i sposobu rozmieszczenia termopar T oraz rodzajów tygli na średnie temperatury początku efektu i piku, co dokładniej przedstawiono w innym opracowaniu (Langier-Kuźniarowa, 1976). Wyrażono też pogląd, że mieszanina 4:1 (wagowo) kwarcu i siarczany potasowego jest właściwym układem do oceny rozdzielczości dwu efektów termicznych występujących w wąskim zakresie temperatur (10°C jeden od drugiego), w zastosowanych warunkach pomiarowych.

W dalszym programie dotyczącym wzorców DTA przewidziano poszukiwanie substancji odpowiednich jako wzorce ICTA w zakresach temperatur pośrednich między już otrzymanymi, a także poniżej 125°C oraz powyżej 940°C .

W ten sposób na III Międzynarodowej Konferencji ICTA w Davos (1971 r.) wprowadzono wzorce temperaturowe DTA łącznie z informacyjnymi danymi pochodzącymi z II Międzynarodowego Programu Badawczego. Dane te stanowiły podstawę atestowania wzorców zarówno przez Zarząd ICTA jak i USA NBS i zostały później szczegółowo opisane (*NBS Special Publ.*). Następnie także Komisja I.4 IUPAC uznała te wzorce za użyteczne w pracach DTA i włączyła je do Katalogu Standardowych Substancji Fizyczno-Chemicznych (wyd. *Butterworths*, 1972), a American Society for Testing and Materials (ASTM) oparło się na wzorcach ICTA-NBS w kalibrowaniu skali temperatur DTA.

DALSZE PROGRAMY BADAWCZE ICTA

Po zakończeniu II Międzynarodowego Programu Badawczego, zamkniętego sprawozdaniem Komisji Standaryzacji na III Konferencji ICTA w Davos w 1971 r., opublikowanym w materiałach z tej konferencji (McAdie, 1971b) oraz wprowadzeniem 10 atestowanych wzorców, przystąpiono do realizowania III Międzynarodowego Programu Badawczego ICTA. Stwierdzono, że mimo napływu znacznej liczby zgłoszeń dotyczących substancji proponowanych przez termooanalitików na dalsze wzorce dla zakresu $100 - 1000^{\circ}\text{C}$, żadna z tych substancji nie utrzymała się wobec kryteriów selekcji. Kryteria doboru tych substancji i typy przemian przewidzianych do pomiarów były zasadniczo takie same, jak podano dla II Programu Badawczego, chociaż dopuszczono pewne wyjątki dla podkreślenia specjalnych potrzeb praktyki analizy termicznej (McAdie, 1974b). Zajęto się natomiast szczegółowo opracowaniem wzorców dla zakresów temperatur poniżej 100°C i powyżej 1000°C .

Potrzebę opracowania wzorców DTA w zakresie 100°C poniżej temperatury otoczenia sygnalizowało wielu termooanalitików. Po rozważeniu szeregu propozycji i wstępnych badaniach wykonanych przez Grupę Roboczą Komisji Standaryzacji ICTA postanowiono wybrać następujące substancje jako potencjalne wzorce temperaturowe:

1,2-dwuchloroetan	punkt topnienia $-35,7^{\circ}\text{C}$
cykloheksan	temp. przemiany $-86,9^{\circ}\text{C}$
	punkt topnienia $+6,7^{\circ}\text{C}$
eter fenylowy	punkt topnienia $+26,9^{\circ}\text{C}$
α -terfenyl	punkt topnienia $+56,2^{\circ}\text{C}$

Nadesłać je do oceny w ramach III Międzynarodowego Programu Badawczego ICTA. W programie tym, przeprowadzonym w 1973 r., uczestniczyło 12 labora-

toriów z 6 krajów. Wyniki III Programu Badawczego przedstawione zostały na IV Konferencji ICTA w Budapeszcie w 1974 r. (McAdie, 1974a), a zestaw tych wzorców został następnie atestowany jako wzorzec SRM-757.

Zbadano także znaczną liczbę polimerów i zalecono zastosowanie zjawiska transformacji w stanie szklistym w polistyrenie jako potencjalny wzorzec temperatury. Odpowiednio do tego Czwarty Międzynarodowy Program Badawczy w 1973 r. obejmował badania na specjalnym polistyrenie otrzymanym z *Polymer Supply and Characterization Centre of the Rubber and Plastics Research Association* w Wielkiej Brytanii, gdyż materiał ten został starannie zbadany z pomocą różnych metod fizyczno-chemicznych i był osiągalny w ilościach dostatecznych do zapewnienia odpowiedniego zapasu dla Międzynarodowego Programu Badawczego. Ostatecznie więc postanowiono kontynuować prace nad wzorcami temperaturowymi DTA oraz atestowano zestaw wzorców temperaturowych DTA poniżej 100°C i polistyren PS-2 jako wzorzec „mający znaną i odtwarzalną transformację w stanie szklistym”.

Zestawienie dotychczas atestowanych wzorców temperaturowych dla DTA, opracowanych przez ICTA i rozprowadzanych przez US NBS podano w tab. 2 (symbole zestawów i ich ceny zaktualizowano wg Garna, 1977, oraz ICTA Newsletter 11, nr 2 z października 1978).

Ostatnio również zostały opublikowane broszury atestacyjne, o stosunkowo znacznych objętościach – od 38 i 36 stron dla wzorców GM-754 i GM-757 do 63 stron dla każdego z pozostałych zestawów wzorców.

Prace nad wzorcami temperaturowymi DTA sporadycznie prowadzone są również poza ICTA. Są to głównie publikacje podające dane dotyczące znanych substancji, a uzyskane w poszczególnych laboratoriach, bez możliwości atestowania ani zastosowania analizy statystycznej wobec braku dostatecznego materiału.

Niekiedy jednak bywają prace inicjowane na szerszą skalę. Tak np. w lipcu 1974 r. odbyła się w Krajowym Laboratorium Fizycznym (*National Physical Laboratory*) w Teddington (Middlesex, W. Brytania) konferencja na temat atestowanych wzorców we Wspólnocie Europejskiej.

Wśród indywidualnych publikacji na temat doboru wzorców na podstawie ich własności fizyczno-chemicznych wymienić należy przede wszystkim podręczniki, cytujące za wcześniejszymi autorami zestawy substancji mogących służyć jako wzorce, np. Garna (1965), red. Mackenziego i Mitchella (1970), Błażka (1973), Schultzego (1974), Keattcha i Dollimore (1975) i inne, a ponadto specjalistyczne katalogi (np. Butterworths, wydawnictwa ASTM).

Sporadycznie także ukazują się oryginalne artykuły, dotyczące problematyki standaryzacji, jak np. Wunderlicha i Boppa (1974). Autorzy ci, odczuwając brak wzorców do kalibrowania temperatury w prowadzonych przez siebie badaniach polimerów, zaproponowali we wcześniejszej pracy zestaw 15 nieorganicznych i organicznych substancji o ostro zaznaczonych temperaturach topnienia w zakresie 0–325°C, jako wzorców temperaturowych, a następnie (1974) zajęli się porównaniem zestawu wzorców NBS ICTA 758 (azotan potasowy, ind, cyna, nadchloran potasu, siarczan srebrowy) z ośmioma substancjami organicznymi spośród 15 proponowanych. Były to: p-nitrotoluen, naftalen, kwas benzoowy, kwas adypinowy, kwas anyżowy, 2-chloroantrachinon, karbazol i antrachinon.

W wyniku przeprowadzonych badań autorzy stwierdzili, że zarówno wzorce NBS ICTA, jak i użyty do doświadczeń zestaw organicznych wzorców Fisher Scientific Co. mogą być stosowane do kalibrowania skali temperatury w aparatach DTA z dokładnością około $\pm 0,5^\circ\text{C}$ przy prędkości ogrzewania $10^\circ/\text{min}$ na podstawie temperatury początku przemiany, ekstrapolowanej do tyłu. Jest to zresztą dokładność wyższa niż podawana przez Komisję Standaryzacji ICTA.

Tabela 2

Zestawienie dotychczas atestowanych wzorców temperaturowych dla DTA

Nr NBS	Skład zestawu	Tempera- tura wyzna- czana °C	Rodzaj efektu	Informacje dodatkowe	
GM 754	polistyren PS-2	brak danych	transfor- macja w st. szklis- tym	cena 60 dolarów US.	
GM 757 (180 – 330°C)	cykloheksan 1,2-dwuchloroetan eter fenylowy C-terfenyl	– 86,9 + 6,7 – 35,7 + 26,9 + 56,2	p.p. p.t. p.t. p.t. p.t.		Cena zestawu 69 dolarów USA
GM 758 (125 – 435°C)	azotan potasu ind cyna nadchloran potasu siarczan srebra	+ 127,7 + 157 + 231,9 + 299,5 + 430	p.p. p.t. p.t. p.p. p.p.	10 g 3 g 3 g 10 g 3 g	
GM 759 (295 – 675°C)	nadchloran potasu siarczan srebra kwarc siarczan potasu chromian potasu	+ 299,5 + 430 + 573 + 583 + 665	przemiany polimorficzne	10 g 3 g 3 g 10 g 10 g	
GM 760 (570 – 940°C)	kwarc siarczan potasu chromian potasu węglan baru węglan strontu	+ 573 + 583 + 665 + 810 + 925		3 g 10 g 10 g 10 g 10 g	

p.t. – punkt topnienia,
p.p. – przemiana polimorficzna.

Przedstawione powyżej zagadnienie wzorców temperatury dla DTA nie wyczerpuje oczywiście problematyki wzorców dla analizy termicznej. Wzorce T dla DTA zostały opracowane w pierwszej kolejności w związku z największym rozpowszechnieniem termicznej analizy różnicowej i największym zapotrzebowaniem na te właśnie wzorce, jednak już w czasie ich opracowywania podjęte zostały w ramach ICTA prace nad wzorcami ΔT dla DTA, oraz nad wzorcami temperatury dla TG, a także dla DSC, EGA i in., których omówienie wykracza już poza zakres przedstawionego problemu, podobnie jak przedstawienie ustaleń nomenklatury oraz zaleceń ICTA dotyczących sposobu przedstawiania wyników analiz termicznych, które również stanowią przedmiot prac z zakresu standaryzacji prowadzonych w ramach ICTA.

- BLAŽEK A. 1973: Thermal analysis. Van Nostrand Reinhold Co.
- GARN P.D., 1965: Thermoanalytical methods of investigation. Acad. Press.
- GARN P.D., 1977: Report of the Committee of Standardization. Thermal Analysis, Fifth Intern. Conference, H. Chihara ed., 566–567.
- KEATTCH C.J., DOLLIMORE D., 1975: An introduction to thermogravimetry, Heyden and Son, London.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A., 1976: Problematyka standaryzacji w analizie termicznej. II Krajowa Konf. Kalorymetrii i Analizy Termicznej. Inst. Chemii Fiz. PAN, Zakopane, 11–19.IX.1976.
- MACKENZIE R.C., MITCHELL B.D., 1970: Technique. W: Thermal analysis. R.C. Mackenzie ed., vol. 1. Acad. Press.
- MACKENZIE R.C., 1975: A brief history of ICTA. *ICTA Newsletter* 8, nr 1, str. 3–4.
- McADIE H.C., 1969: A report from the Committee on Standardization International Confederation for Thermal Analysis. Thermal Analysis, ed. R.F. Schwenker i P.D. Garn. 1, str. 693–706; 2 str. 1499–1512.
- McADIE H.G., 1971a: Thermal analysis standards. Need and realization. *J. Thermal Analysis* 3, nr 1, str. 79–102 (przedruk z *Thermochemica Acta* 1970, 1 str. 325).
- McADIE H.G., 1971b: Requirements and realization of thermal analysis standards. Temperature standards for DTA. Third Int. Conf. on Thermal Analysis Davos. Abstracts of papers, str. 1–20. Powtórzenie: Proc. Third ICTA Davos 1971, str. 591–608, 1972.
- McADIE H.G., 1974a: Progress in thermal standards 1971–1974, Abstracts of papers, Fourth Int. Conf. on Thermal Analysis, Budapest, Report ICTA 74–02, str. 1–6.
- McADIE H.G., 1974b: International standards for ΔT . Thermal Analysis Proc. Fourth ICTA Budapest, 1, str. 251–259.
- SCHULTZE D., 1974: Termiczna analiza różnicowa. PWN.
- WUNDERLICH B., BOPP R.C., 1974: A study of transition temperature standards by DTA. *J. Thermal Analysis* 6, nr 3, str. 335–343.