

Anna LANGIER-KUŹNIAROWA^x

ZAGADNIENIA WZORCÓW DO ANALIZY TERMICZNEJ

CZĘŚĆ II

WZORCE ΔT DLA DTA I T DLA TG ORAZ PROBLEMY
PORÓWNYWALNOŚCI WYNIKÓW BADAŃ TERMICZNYCH

UKD 543.226/.227.004.14[2]

S t r e s z c z e n i e. Przedstawiono dotychczasowe wyniki międzynarodowych prac badawczych, mających na celu opracowanie wzorców ΔT dla termicznej analizy różnicowej oraz wzorców temperatury dla analizy termogravimetrycznej, a także zalecenia ICTA dotyczące takiego sposobu przedstawiania wyników analiz termicznych, aby osiągały one możliwie najwyższą porównywalność i wartość informacyjną.

WSTĘP

W toku prac badawczych, prowadzonych nad wzorcami dla analizy termicznej w ramach współpracy międzynarodowej od 1965 r. tj. od I Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej w Aberdeen /Mackenzie 1975/ w pierwszej kolejności opracowane zostały wzorce temperatury dla DTA, jako metody najszerszej stosowanej. Prace te zakończone zostały atestowaniem i wprowadzeniem do obiegu odpowiednich wzorców NBS-ICTA/Langier-Kuźniarowa 1976, 1980/. Jednocześnie jednak, poczynając już od I etapu prac ówczesnej Podkomisji Standaryzacji, wyłonionej na 1 Międzynarodowej Konferencji Analizy Termicznej, a następnie - od 1968 r. - Komisji Standaryzacji ICTA /*International Confederation for Thermal Analysis*/ prowadzone były prace nad dobraniem wzorców ΔT dla DTA oraz wzorców temperatury dla TG.

^xInstytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa.

Już w pierwszym etapie prac ówczesnej Podkomisji Standaryzacji w 1965 r. przyjęto pogląd, że wzorce dla DTA powinny służyć kalibrowaniu obu osi współrzędnych: T i ΔT , chociaż stwierdzono także, że w odniesieniu do pomiaru powierzchni efektu można oczekiwać mniejszej zgodności wyników otrzymanych w różnych laboratoriach, niż w przypadku pomiarów temperatury, a to z dwóch zasadniczych przyczyn:

- 1/ sposobu wyznaczania linii podstawowej pików,
- 2/ różnic instrumentalnych.

W pierwszym etapie badań /McAdie, 1971a/ każdy badacz miał nadesłać przynajmniej podwójne wyniki dla każdej substancji, przy czym analizy miały być przeprowadzane w przypadkowej kolejności. Podstawową zasadą było przeprowadzenie analiz w takich samych warunkach doświadczalnych, jak zazwyczaj stosowane, jedynie z zastrzeżeniem co do prędkości ogrzewania /4-10°C/min/ i wielkości próbki / < 300 mg/. Dla każdej krzywej DTA miały być wyznaczone ekstrapolowane temperatury początku i maksimum efektu łącznie z powierzchnią efektu, określoną w jednostkach $^{\circ}\text{C}^2\text{mg}^{-1}$, aby były niezależne od prędkości przesuwu taśmy, wzmocnienia i współczynników kalibracji termopar /fig. 1/. W celu zredukowania innych czynników, które niepotrzebnie komplikowałyby interpretację wyników, Komisja postanowiła, że wyniki pomiarów powinny być uzyskiwane przy zastosowaniu jednakowej konstrukcji graficznej /fig. 1/.

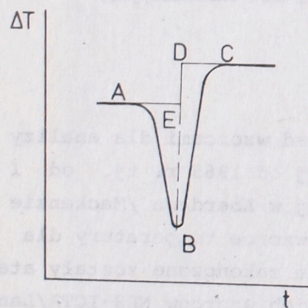


Fig. 1. Konstrukcja do pomiaru powierzchni efektu w programie badawczym ICTA w latach 1971-1974 /McAdie 1974b/

Wyniki pomiarów oraz około 20 instrumentalnych i konstrukcyjnych parametrów podanych przez każdego badacza poddano analizie z użyciem maszyny cyfrowej.

Dane II Międzynarodowego Programu Badawczego ICTA /McAdie 1971b/ wykazały jednak poważny brak powtarzalności pomiędzy laboratoriami w zakresie pomiaru powierzchni pików, chociaż w każdym przypadku mierzono powierzchnie pików, określone trójkątem FBG jak na figurze 1, podając wyniki w $^{\circ}\text{C}^2\text{mg}^{-1}$.

Wstępna ocena wszystkich otrzymanych danych dotyczących powierzchni pików, opartych na żądanych jednostkach $^{\circ}\text{C}^2\text{mg}^{-1}$ /tab. 1/ wykazała tak wielki rozrzut, że przeprowadzanie dalszych pomiarów uznano za niecelowe. Dotychczasowe dane przekształcono w jednostki $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}\cdot\text{mg}^{-1}$ przez podzielenie ich przez prędkość ogrzewania $^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ i -usiłując zredukować zmienny wpływ indywidualnych instrumentów oraz odchyłek otrzymanych w kolejnych analizach - postanowiono badań stosunek:

$$\frac{\text{średnia powierzchnia pików substancji X}}{\text{średnia powierzchnia pików K}_2\text{SO}_4}$$

Siarczan potasowy został wybrany jako substancja odniesienia dla pomiaru powierzchni pików, ponieważ przemiana ciała stałego \rightleftharpoons ciało stałe występuje w nim w przybliżeniu w połowie zakresu temperatur badanych przemian, a odpowiadające jej zmiany entalpii są stosunkowo duże, tak, że błąd tkwiący w metodzie pomiaru powierzchni pików /planimetrycznej, ciężca i ważenia, etc./ był możliwie najmniejszy.

Tabela 1

Wyniki pomiarów powierzchni pików DTA $^{\circ}\text{C}^2\text{mg}^{-1}$ /otrzymanych podczas ogrzewania, obliczonych w ramach II Międzynarodowego Programu Badawczego ICTA /wg McAdie 1974b/. Podano średnie wartości, oraz - w nawiasach - odchylenia standardowe i rozstęp

Materiał	Liczba pomiarów	Średnia powierzchnia pików	Materiał	Liczba pomiarów	Średnia powierzchnia pików
KNO_3	50	53 ± 47 /3 - 196/	SiO_2	53	$4,6 \pm 4,2$ /0,2 - 16,0/
In	53	41 ± 53 /2 - 237/	K_2SO_4	54	20 ± 18 /1 - 78/
Sn	51	78 ± 93 /4 - 407/	K_2CrO_4	50	17 ± 13 /1 - 63/
KClO_4	51	74 ± 60 /7 - 259/	BaCO_3	62	51 ± 73 /2 - 540/
Ag_2SO_4	48	40 ± 34 /3 - 158/	SrCO_3	59	40 ± 30 /2 - 122/

Pomimo usiłowań zredukowania czynników nieinstrumentalnych, wpływających na międzylaboratoryjną odtwarzalność wyników, zakres otrzymanych wartości /tab. 2/ był bardzo szeroki, pomimo że każdy badał te same substancje w tych samych warunkach doświadczalnych w obrębie swego laboratorium i odnosił wszystkie pomiary do wspólnej substancji odniesienia. Tak więc, mimo, że poszczególne laboratoria mogły osiągać wysoki stopień powtarzalności w pomiarach powierzchni pików, odtwarzalność międzylaboratoryjna w większej skali okazała się niewielka. Fakt,

że ta odtwarzalność nie poprawiła się przez posłużenie się wspólną substancją odniesienia $/K_2SO_4/$ nasuwał przypuszczenie, że pomiar powierzchni pików może nie mieć istotnej wartości jako wzorzec.

T a b e l a 2

Stosunki średnich powierzchni pików wzorców NBS-ICTA $/H_{t,x} /$ do uzyskanych przy użyciu K_2SO_4 jako wzorca $/wg McAdie 1974b/$

Materiał	$\frac{H_{t,x}}{H_{t,K_2SO_4}}$	Liczba badaczy	Stosunek
KNO_3	1,155	12	$2,9 \pm 2,5$ $/0,3 - 9,3/$
$KClO_4$	2,134	12	$5,2 \pm 4,4$ $/0,5 - 18,5$
Ag_2SO_4	0,547	12	$3,0 \pm 3,3$ $/1,7 - 13,2$
SiO_2	0,225	12	$0,3 \pm 0,3$ $/0,1 - 1,1/$
K_2SO_4	-	-	-
K_2CrO_4	1,134	13	$0,9 \pm 0,2$ $/0,1 - 1,3/$
$BaCO_3$	1,616	13	$2,2 \pm 1,3$ $/0,2 - 3,6/$
$SrCO_3$	2,860	12	$2,3 \pm 1,5$ $/0,2 - 4,3/$

$x/$ obliczone na podstawie wartości wg: "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", U.S. National Bureau of Standards, Circular 500 /1952/ i Hedvall, Lindner, Hartler, *Acta Chem. Scand.* 4 1099 /1950/.

W latach 1971-1974 opracowanie wzorców dla osi ΔT dla termicznej analizy różnicowej było głównym przedmiotem prac Komisji Standaryzacji ICTA /McAdie, 1974a, b/. W dalszym ciągu zgodność wyników otrzymanych przez poszczególnych badaczy okazywała się niezadowolająca, mimo że wszystkie uczestniczące w tym temacie laboratoria przeprowadzały pomiar przy użyciu takiej samej konstrukcji pików na krzywych DTA identycznych próbek 10 materiałów ogrzanych w podobnych warunkach. Zaproponowano wtedy kilka konstrukcji pomiarowych powierzchni pików opartych na różnych podstawach teoretycznych. W związku z wypowiedzianymi opiniami niektórych badaczy, że wybór konstrukcji linii podstawowej do określenia powierzchni pików w II Międzynarodowym Programie Badawczym ICTA nie był słuszny i że w przypadku zastosowania innej konstrukcji otrzymanoby większą zgodność wyników, przeprowadzono dwa doświadczenia /McAdie, 1974b/: jedno - dotyczące porównania wyników otrzymywanych za

pomocą konstrukcji przyjętej w dotychczasowych badaniach oraz konstrukcji Sesták i in., i drugie - instrumentalne, z zastosowaniem K_2SO_4 analizowanego na aparatach: Ka-W Stone'a i Termoanalizatorze I firmy Mettler z użyciem konstrukcji proponowanej przez Mackenziego i Ritchie /1972, 1975/. Interpretując wyniki tych badań ostatecznie stwierdzono, że nawet pomimo tak znacznego zróżnicowania parametrów doświadczalnych, jak w przeprowadzonym eksperymencie /typu aparatu, wielkości próbki, szybkości ogrzewania/ sposób konstrukcji linii podstawowej wywiera niewielki wpływ na wyniki pomiaru powierzchni pików.

Stwierdzono również, że podejście do wzorców ΔT dla DTA użytecznych w skali międzynarodowej okazywałoby się więc skuteczne pod warunkiem stosowania substancji mających dokładnie znaną entalpię przemian, które pozwoliłyby indywidualnym laboratoriom w dalszym ciągu badań przygotować krzywe kalibracyjne powierzchni pików w stosunku do zmian entalpii dla żądanych warunków doświadczalnych i z których mogłyby być oceniane nieznanne zmiany entalpii. Dla pewnej liczby istniejących NBS-ICTA wzorców temperaturowych DTA, znane są w literaturze wiarygodne dane dotyczące entalpii przemiany. Dla innych uzasadnione byłoby powtórne oznaczenie entalpii przemian. Przyjęto też wtedy, że przyszłe programy badawcze dotyczące oceny wzorców powinny uwzględniać przewidywanie zakresu dostępnych zmian entalpii w różnych zakresach temperatur do powszechnego stosowania.

Mackenzie i Ritchie /1972, 1975/ poddali krytyce przyjętą w kolejnych programach ICTA konstrukcję do pomiaru powierzchni efektu, uważając także, że niektóre z warunków doświadczalnych dobranych przez Komisję Standaryzacji dla II Międzynarodowego Programu Badawczego, jako odpowiednie do badań temperatury przemian fazowych, nie były odpowiednie do badań zależności między powierzchnią pików a pochłanianiem lub wydzieleniem energii.

Przeprowadzone badania z użyciem 8 wzorców ICTA /z wyłączeniem indu i cyny z uwagi na niedostosowanie użytej aparatury do substancji ulegających topnieniu/ wykazały, że mimo bardzo dobrej zgodności między powierzchnią efektu, a ilością termicznie aktywnej substancji /w przypadku badania na stosowanym aparacie jednego związku/ zgodność między powierzchniami wyrażonymi w $^{\circ}C \cdot s \cdot mg^{-1}$, a ciepłem przemiany w $cal \cdot mg^{-1}$ dla badanych kilku związków nie jest dobra z następujących przyczyn:

- 1/ kompromisowości metody napełniania próbką pojemnika; kompromisowość ta polegała na dążeniu do zachowania zbliżonych objętości próbek przez zróżnicowanie sposobu napełnienia pojemnika próbką i masy próbki /200 - 350 mg/,
- 2/ programowego /II Międzynarodowy Program Badawczy ICTA/ nierozcieńczania próbek, które kompensowałyby różnice własności cieplnych próbek,

3/ wątpliwej dokładności przyjętych z literatury wartości ciepła przemiany niektórych badanych wzorców, szczególnie w przypadku siarczany srebrowego.

Autorzy ci opowiadają się za stosowaniem do pomiarów powierzchni efektów konstrukcji podanej na figurze 2.

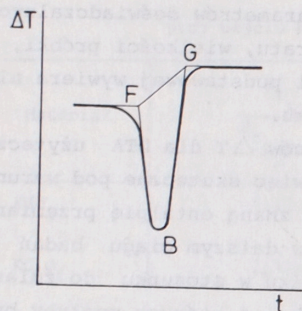


Fig. 2. Konstrukcja do pomiaru powierzchni efektu zalecana przez Mackenziego i Ritchie /1972, 1975/ za Cunninghamem i Wilburnem /w: Differential thermal analysis, Mackenzie ed., 1970/

W roku 1976 Komisja Standaryzacji ICTA współpracowała z ASTM w dwóch programach badawczych dotyczących oznaczania zmiany entalpii /ind/ i czystości /fenacetyna z dodatkiem kwasu p-aminobenzoowego/. Przewidywano także udział Komisji Standaryzacji ICTA w opracowaniu wzorców dla przemysłu cementowego /ICTA Newsletter 9, nr 1, str. 3, 1976/.

WZORCE T DLA TERMOGRAWIMETRII

Jak już wspomniano, w pierwszym etapie prac ówczesnej Podkomisji Standaryzacji w latach 1965-1968 obok głównego nurtu działalności, jakim było opracowywanie wzorców dla DTA, podjęto, w mniejszym już zakresie, próby opracowania wzorców także dla TG /McAdie, 1969a/. Ustalono wówczas następujące kryteria doboru wzorców TG:

- 1/ procesy związane ze zmianami wagowymi powinny być mierzone w jaknajwiększym przedziale temperatur,
- 2/ kolejne procesy /zmiany wagowe/ powinny być wyraźnie oddzielone.

Komisja dokonała wyboru 9 substancji, które zostały rozesłane do wstępnych badań do ograniczonej liczby badaczy. Zalecono stosowanie prędkości ogrzewania $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ oraz stosowanie dynamicznej atmosfery powietrza. Badano następujące substancje:

- 1/ kwaśny fosforan amonowy,
- 2/ molibdenian amonowy,
- 3/ octan barowy,
- 4/ kwas borowy,
- 5/ tlenek miedziowy,
- 6/ octan magnezowy,
- 7/ kwaśny winian potasowy,
- 8/ węglan srebrowy,
- 9/ sacharozę.

Temperatury były mierzone w następujących punktach: w punkcie pierwszego wykrywalnego odchylenia od linii zerowej, 10% rozkładu, 50% rozkładu i w punkcie zakończenia zmian wagowych.

Na podstawie uzyskanych wyników badań przeprowadzonych do 1968 r. wyciągnięto następujące wnioski:

1. Temperatura pierwszego wykrywalnego odchylenia od linii zerowej, często referowana jako T_i lub temperatura dynamicznego procesu rozkładu, zależy od bezwładności systemu wykrywającego, stąd też jej wartość w kalibrowaniu i porównywaniu prac doświadczalnych z zastosowaniem różnicowanej aparatury jest ograniczona.

2. Pewna liczba badanych substancji nie wykazywała prostych jedno-stopniowych rozkładów. Z powodu kompleksowości mechanizmu rozkładu, o-trzymywany zapis wykazywał często dużą zmienność, sugerując różnice w procesie rozkładu, wynikające z różnic parametrów instrumentalnych i utrudniając oszacowanie temperatur odpowiadających poszczególnym stopniom procesu rozkładu.

3. W związku z punktami 1 i 2 Komisja nie zaleciła żadnych procesów rozkładu jako odpowiednich do kalibrowania osi T w TG, rozważając natomiast możliwość zastosowania innych metod fizycznych i użycie wzorców temperaturowych DTA w pewnych przyrządach /w warunkach zaaretowanej wagi i dodatkowej termopary w próbce - McAdie, 1971a/.

W sprawozdaniu z II Międzynarodowego Programu Badawczego /McAdie, 1971b/, na podstawie wstępnej oceny pewnej liczby procesów rozkładu w stanie stałym, rozpatrywanych jako potencjalne wzorce temperaturowe dla TG, stwierdzono również, że nie jest to właściwa droga do rozwiązania tego problemu, jednak sugestie dotyczące substancji ulegających prostemu szybkiemu rozkładowi będą zawsze brane pod uwagę. Zwrócono natomiast uwagę na możliwość zastosowania punktu Curie jako metody kalibrowania temperatury TG i już wtedy przewidywano dalsze szczegółowe badania w tym kierunku. Uznano także, że dla tych termowag, w których możliwy jest pomiar temperatury w próbce, wzorce temperaturowe DTA mogą stanowić wspólny środek standaryzacji temperatury w obu urządzeniach, tj. dla TG i DTA.

Badania nad zastosowaniem punktu Curie w standaryzacji temperatury TG prowadzono już od 1971 r. /McAdie, 1974a/. Po szczegółowych badaniach Komisja postanowiła zastosować tę metodę do standaryzacji TG.

Punkt pomiaru na krzywych TG, który może być wybrany do ewentualnego stosowania tej metody do kalibrowania TG, nie może być rzeczywistym punktem Curie i został określony jako "magnetyczny punkt odniesienia" /magnetic reference point - termin zalecany przez Komisję Nomenklatury ICTA, a przyjęty przez Komisję Standaryzacji/.

Grupa robocza komisji wykazała, że punkt ten jest wykrywalny przez wiele seryjnie produkowanych termowag, włączając nawet te, które pierwotnie nie były konstruowane do obserwowania tego zjawiska. Oddzielny trudny problem stanowi dobór odpowiednich materiałów ferromagnetycznych. Badania te stanowiły przedmiot Piątego Programu Badawczego ICTA

/ICTA Newsletter 7, 2, 1974/. Na posiedzeniu Komisji Standaryzacji w lipcu 1974 r. w Balatonfüred na Węgrzech postanowiono zająć się badaniem homogeniczności i odtwarzalności wyników 9 substancji wykazujących odpowiedni wzorcowy punkt magnetyczny /ICTA Newsletter 8, 2, 1975/, jednak wyniki tego programu nie zostały dotychczas ogłoszone.

Chociaż priorytet w pracach Komisji Standaryzacji przyznano wzorcom dla DTA i TG, wstępne badania nad doborem wzorców są jednak prowadzone także dla innych metod termicznych, a przede wszystkim dla EGA /*Evolved Gas Analysis*/, brak jednak na razie bliższych danych, przedstawiających wyniki tych prac.

PROBLEMY PORÓWNYWALNOŚCI WYNIKÓW ANALIZ TERMICZNYCH

Jednym z zadań Komisji Standaryzacji ICTA jest "określenie prawidłowego działania, zarówno w części badawczej jak i sprawozdawczej, tak aby otrzymane i przekazywane informacje miały jak największą wartość". Tymczasem liczne publikacje dotyczące analizy termicznej często wykazują brak szczegółów doświadczalnych, co powoduje, że publikowane krzywe są niepełnowartościowe. Bywa to przyczyną nieporozumień i rozbieżności, a także powoduje konieczność wykonywania niepotrzebnych powtórzeń analiz. Stąd też niezbędne jest ujednoczenie sposobu przedstawiania wyników.

Komisja Standaryzacji, w porozumieniu z Komisją Nomenklatury ICTA, czynnie uczestniczy w opracowaniu wymogów w stosunku do sprawozdań z badań z zakresu analizy termicznej. Dotychczas opublikowane zostały zalecenia dotyczące przedstawiania danych zawierających wyniki DTA i TG /McAdie 1967, 1969b/, analizy produktów gazowych EGA /McAdie 1972/ i metody termomechanicznej TMA /McAdie 1974c/, oraz zbiorcze, podsumowujące wcześniejsze ustalenia /Lombardi 1977/.

Zalecenia te są przeznaczone dla autorów, redaktorów i recenzentów, w tym celu, aby wszystkie potrzebne szczegóły zostały przedstawione czytelnikowi dla umożliwienia jak najpełniejszego zrozumienia publikowanych informacji. Zostały one oficjalnie przyjęte do stosowania w skali międzynarodowej przez IUPAC, ASTM i AFNOR. Według tych zaleceń następujące informacje powinny być każdorazowo dołączane do wyników DTA, TG, EGA, EGD i analizy termomechanicznej:

1. Określenie wszystkich substancji /próbka, substancja odniesienia, substancja rozcieńczająca próbkę/ przy użyciu nazwy, wzoru empirycznego lub danych równoważnych.
2. Pochodzenie wszystkich substancji, ich wstępna obróbka oraz stopień czystości.
3. Średnia prędkość liniowych zmian temperatury w zakresie obejmującym badane zjawiska. Nieliniowy program temperatur powinien być szczegółowo opisany.

4. Opis atmosfery /ciśnienie, skład i czystość/ z podaniem, czy atmosfera była statyczna, samowytwarzająca się czy dynamiczna poprzez - lub ponad próbką, ewentualnie ciśnienie atmosferyczne otoczenia i wilgotności. Jeśli ciśnienie jest różne od atmosferycznego, powinny być także zamieszczone wyczerpujące dane dotyczące metody jego regulowania.
5. Rozmiary, geometria i materiał pojemnika na próbkę.
6. Metoda obciążania /quasi-statyczne, dynamiczne/ - jeśli dotyczy opisywanych badań.

7. Oznaczenie osi odciętych w kategoriach czasu lub temperatury, przy czym wzrost czasu lub temperatury powinien być wykreślany z lewej do prawej.

8. Metody zastosowane do identyfikacji produktów przejściowych i końcowych.

9. Wierna reprodukcja wszystkich oryginalnych zapisów.

10. Określenie aparatury /typ lub nazwa handlowa/ z określeniem położenia termopary mierzącej temperaturę.

Ponadto, w odniesieniu już tylko do wyników DTA, jako dodatkowe konieczne dane cytowane zalecenia wymieniają:

11. Jeśli możliwe, każdy efekt termiczny powinien być zidentyfikowany /z podaniem dodatkowych dowodów/.

12. Masa próbki i rozcieńczenie próbki.

13. Geometria i materiały, z których sporządzone są termopary oraz położenie termopar - różnicowej i mierzącej temperaturę.

14. Skala rzędnych powinna wskazywać wychylenia w °C w określonej temperaturze. Zaleca się wykreślanie w górę dodatnich różnic i w dół - różnic ujemnych w stosunku do substancji odniesienia. Odchylenia od tej zasady powinny być jasno zaznaczone.

Następujące dodatkowe szczegóły są konieczne przy przedstawianiu danych TG:

11. Masa próbki i skala wagowa na osi rzędnych. Strata wagowa powinna być wykreślana w dół i odchylenie od tej zasady powinno być jasno zaznaczone. Dodatkowe skale /np. rozkład frakcjonowany, skład molekularny/ mogą być w razie potrzeby podawane na osi rzędnych.

12. Jeśli stosuje się termograwimetrię różniczkową, metoda otrzymywania pochodnej powinna być podana, a oś rzędnych wyskalowana w odpowiednich jednostkach.

Następujące dodatkowe dane są konieczne przy przedstawianiu wyników EGA oraz EGD:

11. Ustalenie temperatury otoczenia próbki podczas reakcji.

12. Wyskalowanie osi rzędnych, jeśli to możliwe. Ogólnie biorąc, wzrastająca koncentracja wydzielonego gazu powinna być rejestrowana w górę. Dla detektorów gęstości gazu, wzrost gęstości gazu powinien również być rejestrowany w górę, a odchylenie od tej zasady powinno być jasno zaznaczone.

13. Szybkość przepływu, objętość całkowita, konstrukcja i temperatura układu pomiędzy próbką a detektorem powinna być podana łącznie z oceną czasu opóźnienia w obrębie urządzenia.

14. Położenie łącznika pomiędzy systemami ogrzewania próbki i wykrywania lub mierzenia wydzielanego gazu.

15. W przypadku EGA, kiedy dokładne jednostki nie są stosowane, powinna być podana zależność pomiędzy wielkością sygnału a koncentracją mierzonego rodzaju gazu, np. zależność sygnału jonizacji płomieniowej od liczby atomów węgla i ich wiązań, jak również od stężenia.

Następujące dodatkowe dane są konieczne dla wszystkich wyników TMA:

11. Dokładne ustalenie temperatury otoczenia próbki.

12. Typ deformacji /rozciągające, skręcające, zginające itp./ oraz rozmiary, geometria i materiały elementów obciążających.

13. Wyskalowanie osi rzędnych, jeśli to możliwe. Dla procesów statycznych, wzrost rozszerzania, wydłużania lub przemieszczeń skręcających powinien być rejestrowany w górę, a wzrost przenikania lub deformacji w zgięciu powinien być rejestrowany w dół.

Podano również wytyczne do przedstawiania wyników otrzymanych w dynamicznym procesie mechanicznym. Odchylenia od podanych zasad powinny być jasno zaznaczone.

x x x

Obecnie w dalszym ciągu trwa działalność Komisji Standaryzacji w kierunku jeszcze szerszego rozpropagowania zaleceń ICTA do stosowania w czasopismach naukowych, corocznie też zalecenia te są w ramach Komisji recenzowane, uzupełniane i aktualizowane.

Z zagadnieniem standaryzacji metod analizy termicznej, tj. opracowywania wzorców własności oraz wymagań w stosunku do sprawozdań z prac doświadczalnych, ściśle wiążą się problemy nomenklatury. Powołana w celu opracowania właściwej terminologii i definicji z zakresu analizy termicznej Komisja Nomenklatury ICTA wydała na ten temat już szereg publikacji/niektóre wspólnie z IUPAC/. Pewna ich liczba została już przyswojona polskim termoanalitikom we wcześniejszych publikacjach/Langier-Kuźniarowa, Stoch, 1973, 1974, 1975; Stoch, 1975, Langier-Kuźniarowa, 1981/, dlatego też omawianie tych zagadnień w niniejszym opracowaniu zostało pominięte.

P I Ś M I E N N I C T W O

- LANGIER-KUŹNIAROWA A., 1976 - Problematyka standaryzacji w analizie termicznej. II Krajowa Konf. Kalorymetrii i Analizy Termicznej. Inst. Chem. Fiz. PAN, Zakopane 11 - 19. IX. 1976.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A., 1980 - Zagadnienia wzorców do analizy termicznej. I. Wzorce temperatury do termicznej analizy różnicowej. *Miner. Pol.* 10, 1 /1979/.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A., 1981 - Nowe ustalenia w zakresie nomenklatury analizy termicznej. *Miner. Pol.* 11, 2 /1980/.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A., STOCH L., 1973 - Nomenklatura w zakresie analizy termicznej. *Prz. Geol.* 1, 42-44.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A., STOCH L., 1974 - Nazewnictwo w zakresie analizy termicznej. *Miner. Pol.* 4 /1973/, 97-108.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A., STOCH L., 1975 - Zalecenia w zakresie słownictwa z analizy termicznej. *Chem. Anal.* 20, 3, 669-678.
- LOMBARDI G., 1980 - For better thermal analysis. Broszura ICTA, wyd. Inst. Min. Petr. Univ. Roma.
- MACKENZIE R. C., RITCHIE P. F. S., 1972 - Peak areas and heats of transition of DTA temperature standards. *Thermal Analysis - Proc. Third ICTA Davos*, 1, 441-452.

MACKENZIE R. C., RITCHIE P. F. S., 1975 - Further information on peak areas and heats of transition of DTA temperature standards. *Rev. Gén. de Thermique Fr.* 159, 218-222.

MACKENZIE R. C., 1975 - A brief history of ICTA. *ICTA Newsletter* 8, 1, 3-4.

McADIE G. H., 1967 - Recommendations for reporting thermal analysis data. *Anal. Chem.* 39, 4, 543.

McADIE H. G., 1969a - A report from the Committee on Standardization International Confederation for Thermal Analysis. *Thermal Analysis*, ed. R. F. Schwenker i P. D. Garn. 1, 693-706; 2, 1499-1512.

McADIE H. G., 1969b - Recommendations for reporting thermal analysis data. *Thermal Analysis*, ed. R. F. Schwenker i P. D. Garn., 1, 683-684; 2, 1489-1490.

McADIE H. G., 1971a - Thermal analysis standards. Need and realization. *J. Thermal Analysis* 3, 1, 79-102 /przedruk z *Thermochimica Acta* 1970, 1, 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, 1-20. Powtórzenie: *Proc. Third ICTA Davos 1971*, 591-608, 1972.

McADIE H. G., 1972 - Recommendations for reporting thermal analysis data. Evolved gas techniques. *Analyt. Chem.* 44, 3, 640.

McADIE H. G., 1974a - Progress in thermal standards 1971-1974, Abstracts of papers, Fourth Int. Conf. on Thermal Analysis, Budapest, Report ICTA 74-02, 1-6.

McADIE H. G., 1974b - International standards for ΔT . *Thermal Analysis Proc. Fourth ICTA Budapest*, 1, 251-259.

McADIE H. G., 1974c - Recommendations for reporting thermal analysis data - thermo-mechanical techniques. *Anal. Chem.* 46, 8, 1146-1147.

STOCH L., 1976 - Nazewnictwo w zakresie analizy termicznej. Raport nr III Komisji Nomenklaturowej ICTA /Skrót/. *Miner. Pol.* 6, 1 /1975/, 101-103.