



Tzero: tecnica innovativa per l'analisi termica

di Laura Forni

La nuova tecnologia Tzero permette di equilibrare le differenze tra campione e riferimento e di migliorare fortemente la linea di base, la sensibilità e la risoluzione dell'analisi termica. La cella Tzero è il principale componente di una nuova serie di strumenti presentati da TA Instruments in un Convegno internazionale a Wilmington.

Dal 1697, quando lo scienziato tedesco Georg Ernst Stahl tentò per la prima volta di quantificare il flusso di calore nelle transizioni di fase dei materiali, i progressi tecnologici si sono susseguiti con ritmo sempre più incalzante fino ad arrivare, ai giorni nostri, alla nuova generazione di strumenti presentati a fine gennaio da TA Instruments, una delle principali aziende produttrici di strumenti per analisi termica e reologia a livello mondiale, che ha presentato una nuova generazione di sistemi per analisi termica con una tecnologia rinnovata e fortemente migliorata. TA Instruments, vanta quarant'anni di esperienza nella progettazione e innovazione di tecniche per analisi termica. Nata negli anni Sessanta dalla necessità di caratterizzare i propri prodotti, per volontà della DuPont, massima industria chimica americana, nel 1962 immette sul mercato il primo strumento DSC (Differential Scanning Calorimeter) seguito nel 1976 dal primo strumento commerciale DMA (Dynamic Mechanical Analyzer). Nel 1978 introduce l'utilizzo del computer nel sistema di controllo e gestione dei dati e nel corso degli anni Ottanta vengono introdotte numerose innovazioni dalla fotocolorimetria all'analizzatore dielettrico; contemporaneamente fa il suo ingresso sul mercato mondiale anche nel campo della reologia. Negli anni Novanta ulteriori modifiche agli strumenti permettono di potenziare e affinare l'analisi termica in tutte le direzioni: TGA (Thermogravimetric Analyzer) ad alta risoluzione, marchio di TA Instruments, analisi TGA e DTA (Differential Thermal Analyzer), il brevettato Modulated DSC fino al quintetto "Q series" di strumenti DSC e TGA, corredati dell'innovativa tecnologia Tzero ultimo brevetto dell'azienda.

Dal 1987 TA Instruments diviene azienda autonoma; nel 1993 acquisisce Carri-Med azienda leader nel settore della reologia e nel 1996 viene acquisita da Waters Corporation, azienda leader nel campo della cromatografia liquida, della spettrometria di massa e ora anche dell'analisi termica.

Il 29 gennaio scorso a Wilmington, Delaware, TA Instruments ha riunito specialisti sia dell'ambiente accademico

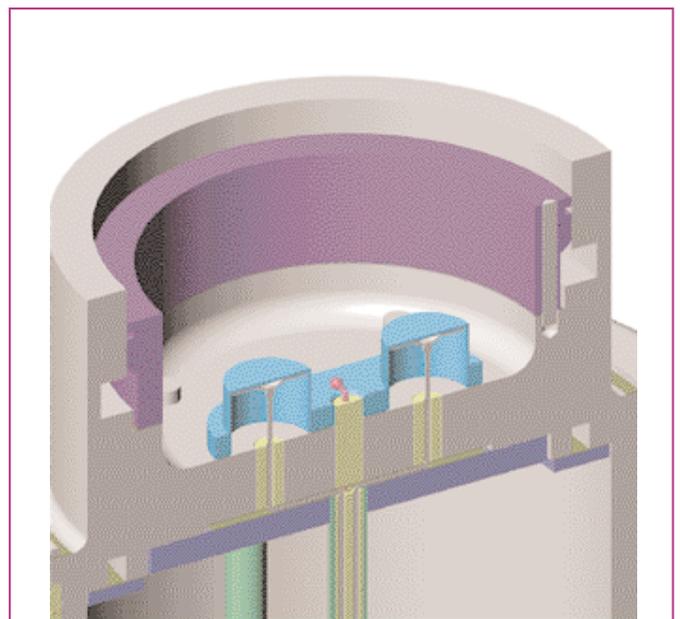


Figura 1 – Cella per uno strumento DSC a flusso di calore

sia industriale come Bernard Wunderlich, Jean Roquerol presidente del Congresso internazionale di analisi termica, Mike Reading e Lee Hansen per presentare e dibattere la nuova tecnologia Tzero sulla quale pendono numerosi brevetti canadesi, europei e statunitensi.

Dal Differential Scanning Calorimeter alla tecnologia Tzero

In breve nella Differential Scanning Calorimetry (DSC) tradizionale, le asimmetrie tra il rivelatore della temperatura del campione e del riferimento limitano la sensibilità dell'analisi e la stabilità della linea di base. La tecnologia Tzero permette di equilibrare le differenze tra campione e riferimento e di migliorare fortemente la linea di base, la sensibilità e la risoluzione dell'analisi.





Strumentazione

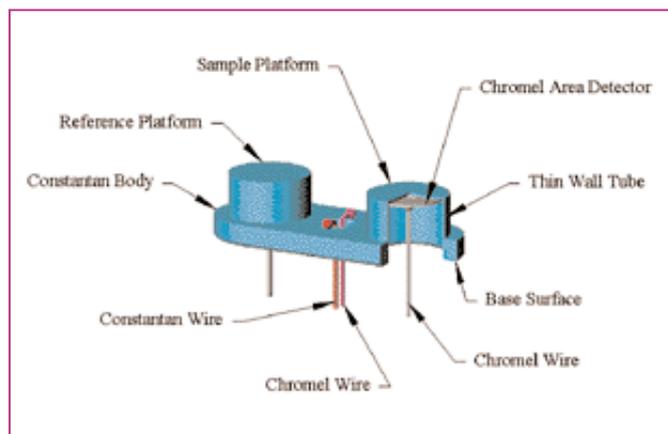


Figura 2 - Schema di cella DSC con tecnologia Tzero

In un tipico esperimento di analisi termica DSC tradizionale pochi milligrammi del campione vengono posti sul piatto della bilancia. Il supporto contenente il campione e il piatto di riferimento vuoto vengono collocati all'interno della fornace che viene riscaldata alla temperatura desiderata; il calore viene trasferito sia al campione sia al riferimento attraverso il disco termoelettrico.

Gli strumenti prodotti da TA Instruments si basano sulla misurazione del flusso di calore differenziale del campione e del riferimento per mezzo di termocoppie utilizzando l'equivalente termico della legge di Ohm:

$$q = \Delta T / R$$

dove q è il flusso di calore del campione, ΔT la differenza di temperatura tra campione e riferimento e R la resistenza del disco termoelettrico. La correlazione di queste grandezze, tuttavia non tiene conto del flusso di calore tra sensore e campione; di conseguenza la linea di base come la sensibilità e la risoluzione dello strumento non sono completamente ottimizzate. Questo comporta la necessità di ripetere il medesimo esperimento fino a tre volte per compensare gli errori di valutazione dell'entalpia commes-

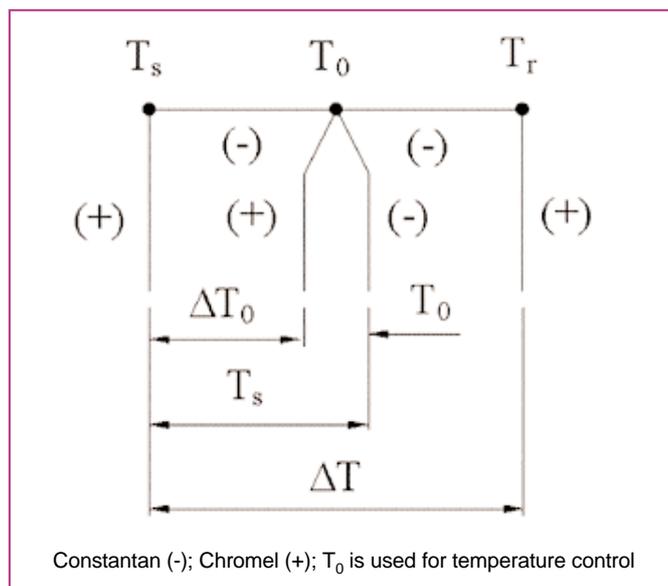


Figura 3 - Circuito delle termocoppie di rivelatore Tzero

si durante la fase di calibrazione e limita al 5% sia la precisione sia l'accuratezza dell'analisi. Conseguentemente, per ottenere migliori valori di precisione e accuratezza dello strumento sono necessarie quantità relativamente elevate del campione, superiori a 10 mg, oltre ad ampie dimensioni della fornace e dei maggiori tempi di raffreddamento e riscaldamento.

Tzero costituisce il metodo innovativo di misurazione del flusso di calore; infatti, all'interno della cella è inserito un'ulteriore termocoppia che quantifica le asimmetrie dovute allo strumento. Di conseguenza vengono eliminate alcune assunzioni riguardo la velocità di riscaldamento del campione e la posizione del riferimento perché con la tecnologia Tzero queste vengono direttamente misurate. Il sensore consiste in una termocoppia in costantana inserita in una piattaforma rialzata che sostiene sia il piatto con il campione che quello con il riferimento.

Il vantaggio di questa soluzione risiede nel buon isolamento del campione e del riferimento oltre ad un'ottima riproducibilità del posizionamento del piatto. La piattaforma è connessa al blocco di riscaldamento tramite dei sottili tubi che costituiscono la resistenza termica tra piattaforma e base riscaldante. Le termocoppie collocate al di sotto dei piatti misurano la temperatura del campione e del riferimento indipendentemente; mentre la terza termocoppia misura la temperatura della base. Il circuito delle tre termocoppie è riportato nella Figura 3.

L'equazione del flusso di calore della cella Tzero è descritta in base a quattro termini:

$$q = -\frac{\Delta T}{R_r} + \Delta T_0 \left(\frac{1}{R_s} - \frac{1}{R_r} \right) + (C_r - C_s) \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{d\Delta T}{dt}$$

Il primo termine è relativo al flusso di calore principale per uno strumento DSC tradizionale; il secondo e terzo termine, invece, prendono in considerazione le differenze di resistenza termica e delle capacità di campione e riferimento. L'ultimo termine, il cui impatto è predominante durante eventi entalpici quali ad esempio la fusione di un certo materiale, valuta, invece, la differenza della velocità di riscaldamento tra campione e riferimento. In questo modo, con un solo esperimento è possibile raggiungere risultati con accuratezza e precisione del 5% senza svolgere alcuna calibrazione del calore specifico su quantità ridotte di

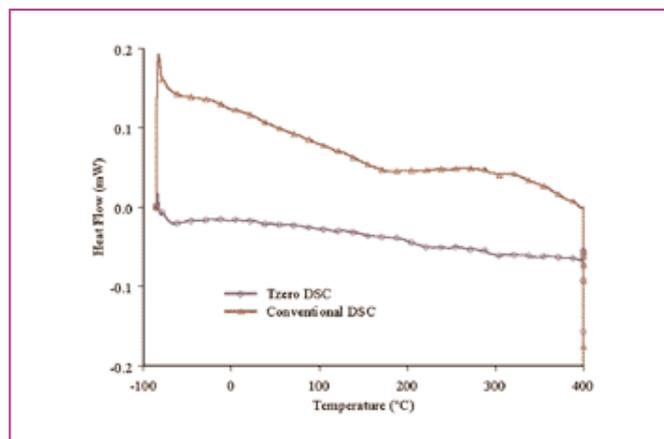


Figura 4 - Linea di base per DSC Tzero in assenza di campione





Strumentazione

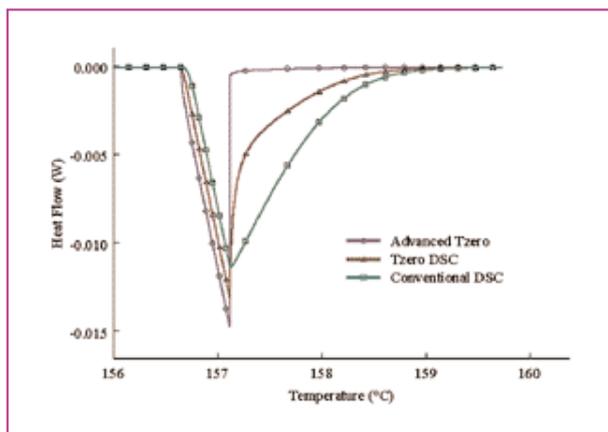


Figura 5 - Grafico DSC per 5 mg di Indio

campione (ca 10 mg) e senza necessariamente far corrispondere il peso del piatto del campione con quello di riferimento.

In teoria uno strumento DSC perfettamente bilanciato con la cella di riscaldamento vuota sottoposta a riscaldamento costante, dovrebbe risultare in una linea di base piatta senza discrepanze tra inizio e fine dell'analisi. In realtà le celle DSC tradizionali sono generalmente caratterizzate da una discrepanza di circa 100 μW tra inizio e fine dell'esperimento come mostrato in figura; la tecnologia Tzero permette di ridurre tale differenza a 5 μW . In questo modo aumenta la probabilità di individuare eventi termici minimi quali transizioni vetrose in materiali parzialmente cristallini o materiali liofilizzati. L'importanza di una linea di base piatta risiede nella capacità di raggiungere un buon livello di sensibilità dell'analisi. Nella Figura 5 è riportato il confronto tra i risultati DSC condotti su uno strumento tradizionale e uno con tecnologia Tzero.

Quest'ultima permette di ottenere picchi più stretti e profondi, una minor fluttuazione della linea di base e un suo più veloce ritorno ai valori iniziali.

Inoltre il nuovo tipo di cella è caratterizzata da una maggiore produttività poiché esegue una diretta e continua misurazione del calore specifico in un unico esperimento e rende anche possibile condurre esperimenti DSC modulati in tempi paragonabili a quelli della DSC tradizionale.

Nuova serie Q

La cella Tzero è il più importante componente della nuova serie Q degli strumenti TA; tuttavia vi sono altre innovazioni tecnologiche di importanza non trascurabile quali: il nuovo sistema di raffreddamento basato essenzialmente su un sistema di flange di nichel collegata alla cella a mezzo di aste di raffreddamento a risposta veloce a base di nichel.

Un portacampioni a cinquanta posizioni controllato da un sensore ottico brevettato e regolatori di flusso integrati e programmabili rendono questi strumenti versatili e adattabili a molteplici usi: dalla ricerca all'analisi di routine a per diversi campi di interesse quali i polimeri e i prodotti di chimica fine.

