

Termična analiza

Tehnike termične analize

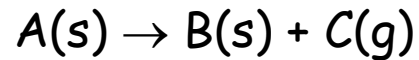
TEHNIKA	FIZIKALNA VELIČINA
termogravimetrična analiza (TG)	masa
derivativna termogravimetrična anal. (DTG)	masa
diferenčna termična analiza (DTA)	temperatura
diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	toplota
termomehanična analiza (TMA)	prostornina ali dolžina
analiza sproščениh plinov (EGA)	

TG

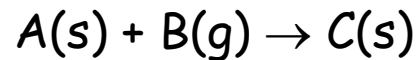
spreminjanje (zmanjšanje ali povečanje) mase snovi s spreminjanjem temperature.

Masa se spremeni, če poteče kemijska reakcija.

Zmanjšanje mase:



Povečanje mase:



Zakaj pride do termičnega razpada?

Uporabno merilo za oceno smeri nekega procesa

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G < 0$$

proces poteka spontano

$$\Delta G > 0$$

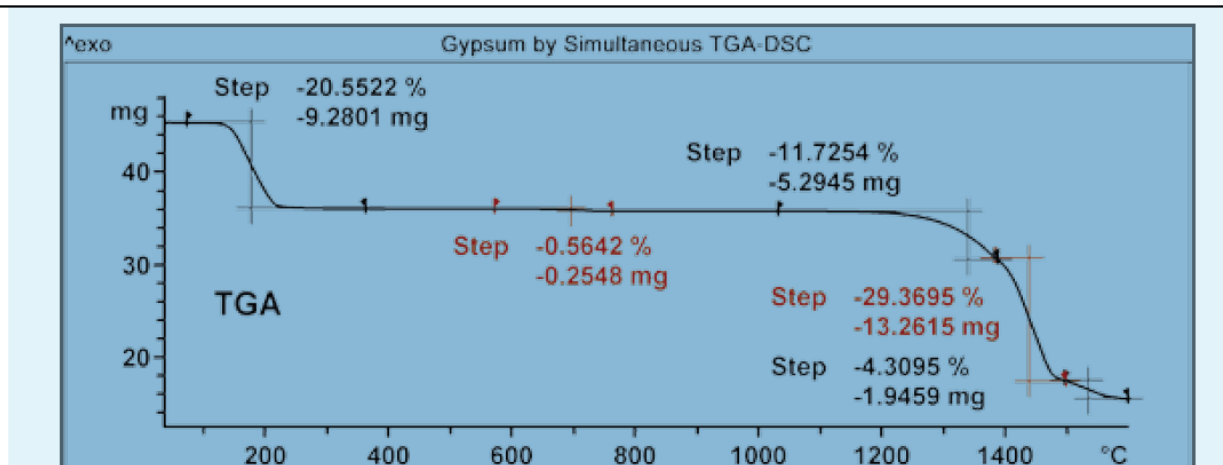
spontano poteka obratni proces

$$\Delta G = 0$$

ravnotežno stanje

	$\Delta H > 0$	$\Delta H < 0$
$\Delta S > 0$	odvisno od T	+
$\Delta S < 0$	—	odvisno od T

TG krivulja za $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$m(\text{vzorca}) = 45,15 \text{ mg}$

1. stopnja - do 200°C - zmanjšanje mase za 20,55%

nad 1200°C - zmanjšanje mase za:
 $11,73\% + 29,37\% + 4,31\% = 45,41\%$

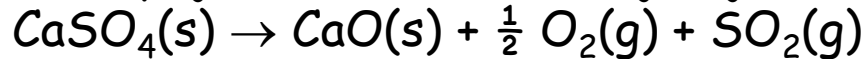
TG krivulja za $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Predpostavimo dva procesa:

1. stopnja - teoretično zmanjšanje mase za 20,9%



2. stopnja- teoretično zmanjšanje mase za 46,5%

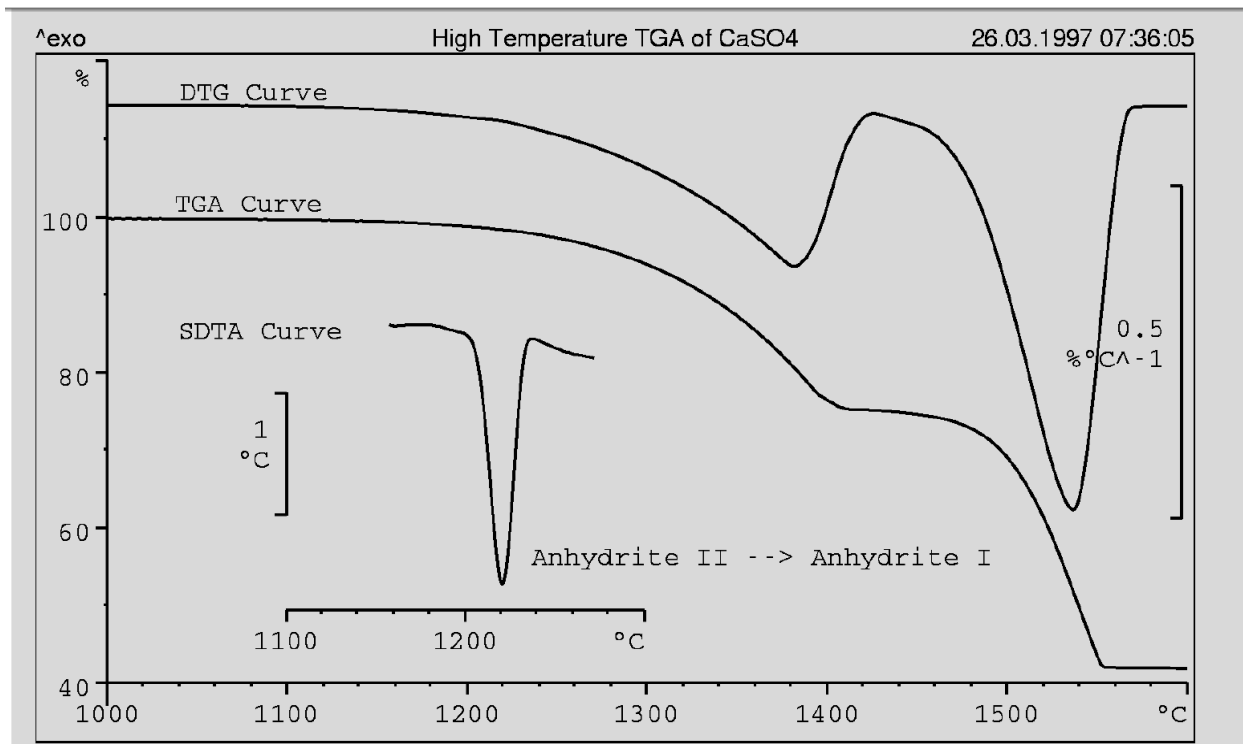


Zmanjšanje mase podamo v mg ali v odstotkih; upoštevamo razmerje:

$$\Delta m(\text{med reakcijo}) / m(\text{vzorca na začetku meritve})$$

Teoretično zmanjšanje mase za reakciji se ujema z eksperimentalno določenim zmanjšanjem mase.

TG in DTG krivulji za $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



DTA in DSC

DTA in DSC krivulji

pokažeta, ali so procesi, ki potekajo v vzorcu med meritvijo, eksotermni ali endotermni.

V peči sta vzorec in standard ali referenčna snov (npr. aluminijev oksid ali prazen lonček), ki se v preiskovanem temperaturnem območju ne sme spreminjati.

Vzorec in referenčno snov segrevamo ali ohlajamo po izbranem programu.

Razlika med DTA in DSC

DTA - s pomočjo termočlenov merimo temperaturo vzorca in referenčne snovi, spremljamo temperaturno razliko med vzorcem in referenco.

DSC - merimo toplotni tok, ki je potreben, da sta temperaturi vzorca in referenčne snovi enaki.

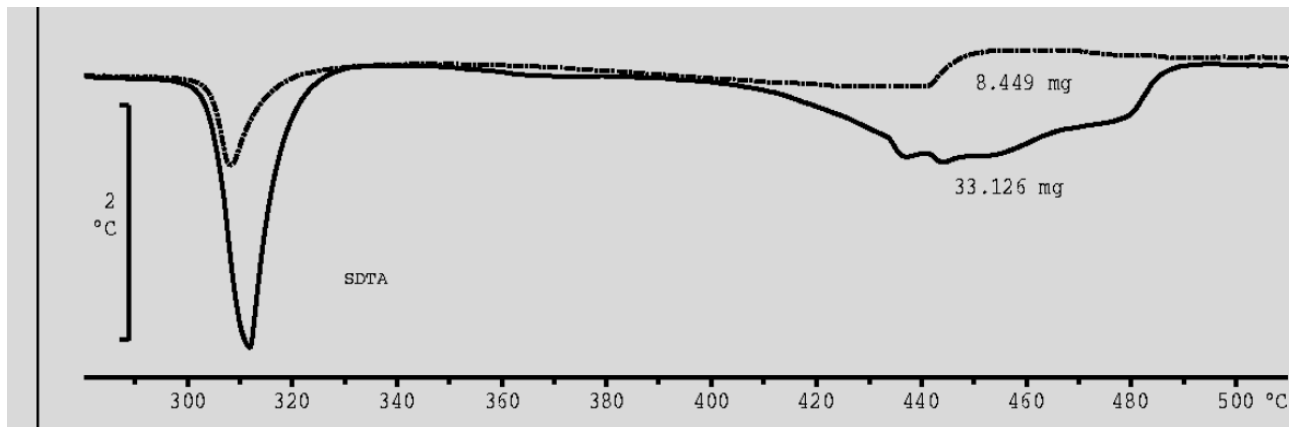
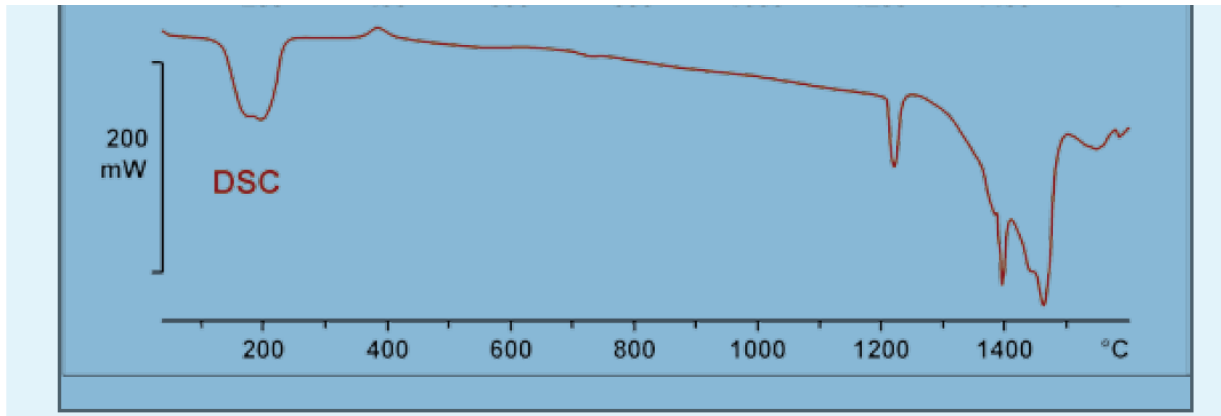
DSC in DTA

Eksotermni in endotermni procesi:

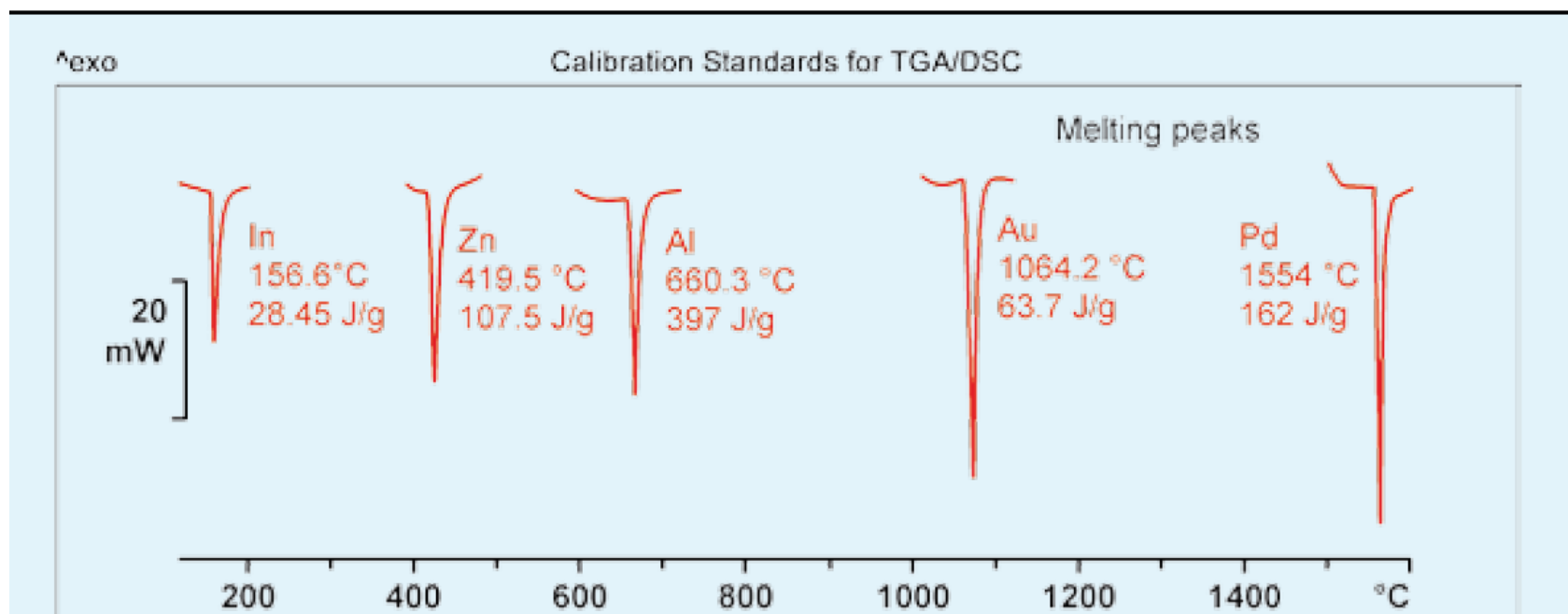
fazne spremembe (fazni prehodi, taljenje) in kemijske reakcije (razpadanje, redukcija, oksidacija...).

Taljenje je proces, ki poteka pri konstantni temperaturi, temperatura v vzorcu se med taljenjem ne spreminja. Vzorec dovedeno toploto porabi za taljenja, referenčna snov pa za segrevanje. Temperaturna razlika med $T_{\text{vzorca}} - T_{\text{reference}}$ postane negativna, v DTA krivulji se pod bazno linijo pojavi endotermni minimum.

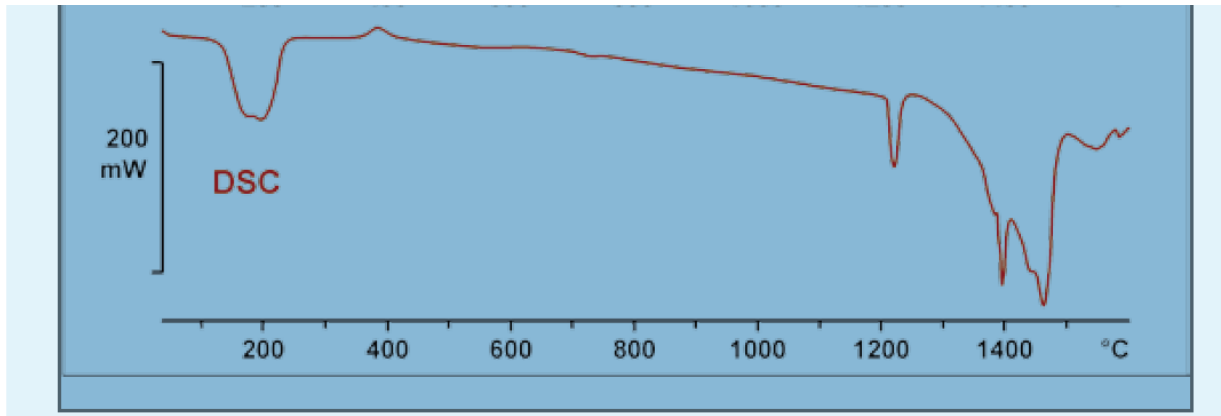
DSC in DTA krivulji



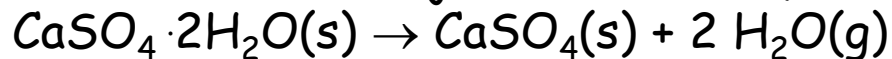
Tališče



DSC krivulja za $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



endotermna reakcija - 1. minimum ($\sim 200^\circ\text{C}$)

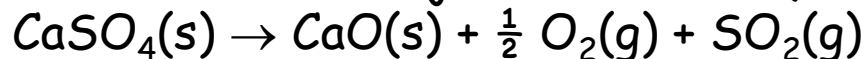


Fazni prehod - 1. vrh ($\sim 390^\circ\text{C}$) $\gamma\text{-CaSO}_4$ v $\beta\text{-CaSO}_4$

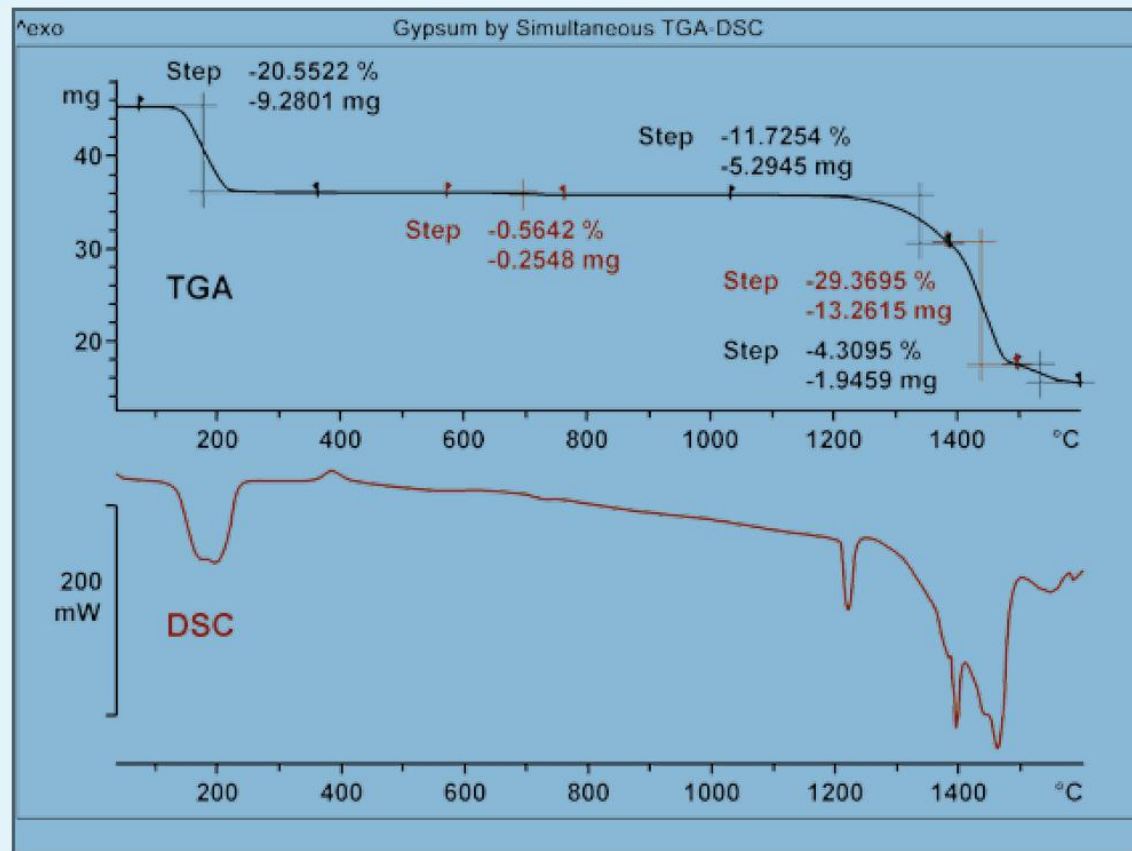
Fazni prehod - 2. minimum ($\sim 1200^\circ\text{C}$) $\beta\text{-CaSO}_4$ v $\alpha\text{-CaSO}_4$

Tališče $\alpha\text{-CaSO}_4$ ($\sim 1400^\circ\text{C}$) 3. minimum

endotermna reakcija - 4. minimum ($\sim 1470^\circ\text{C}$)



TG in DSC krivulji za $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Aparature za termično analizo

TG ali TG in DTA simultane meritve
v temperaturnem območju od -170 do 1600°C)

DSC - meritve do 600°C

Aparaturo za TG/DTA meritve lahko povežemo z FTIR spektrometrom, plinskim kromatografom in/ali masnim spektrometrom za analizo plinov, ki nastanejo med razpadom.

Sestavni deli aparature

peč

nosilec vzorca in reference s termočleni

tehtnica v termostatirani komori

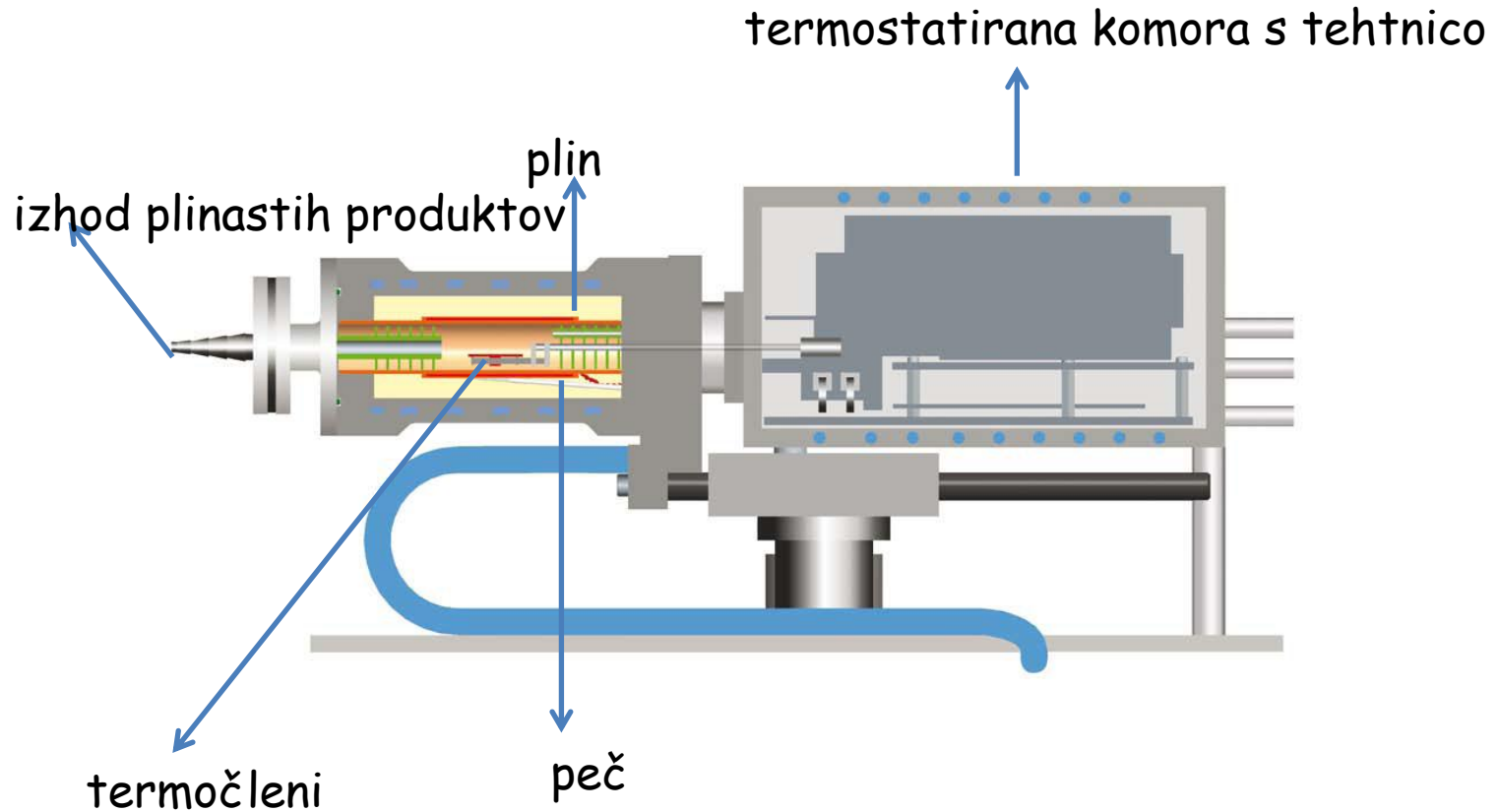
regulacijski sistem za uravnavanje
segrevanja/ohlajanja
pretok plinov

PC za vodenje in obdelavo meritev

Vzorec v termoanalizatorju



Shema aparature za TG in DTA analizo



DSC aparatura za meritve pri visokem tlaku s kontrolo tlaka in pretoka



Atmosfera v peči

Analizo lahko izvajamo v različnih atmosferah

- oksidativni (zrak ali O_2)
- inertni (Ar , N_2)
- reduktivni (zmes Ar , H_2)
- posebni (npr. CO_2)

Kaj vpliva na termogram?

Oblika termograma je odvisna od vzorca in eksperimentalnih pogojev, zato jih vedno navedemo:

masa vzorca

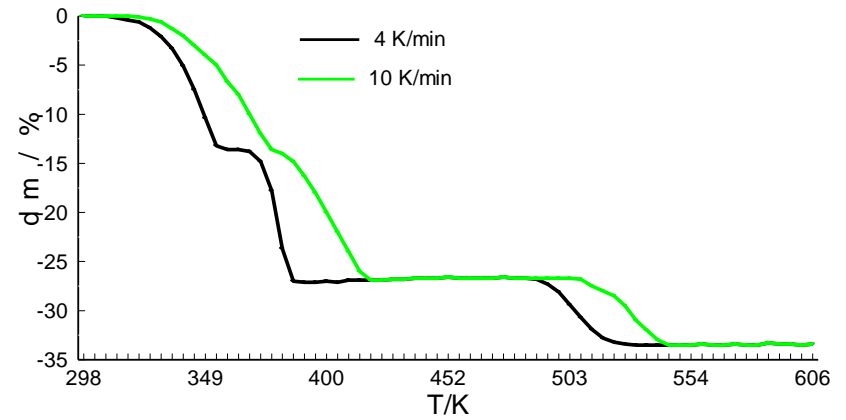
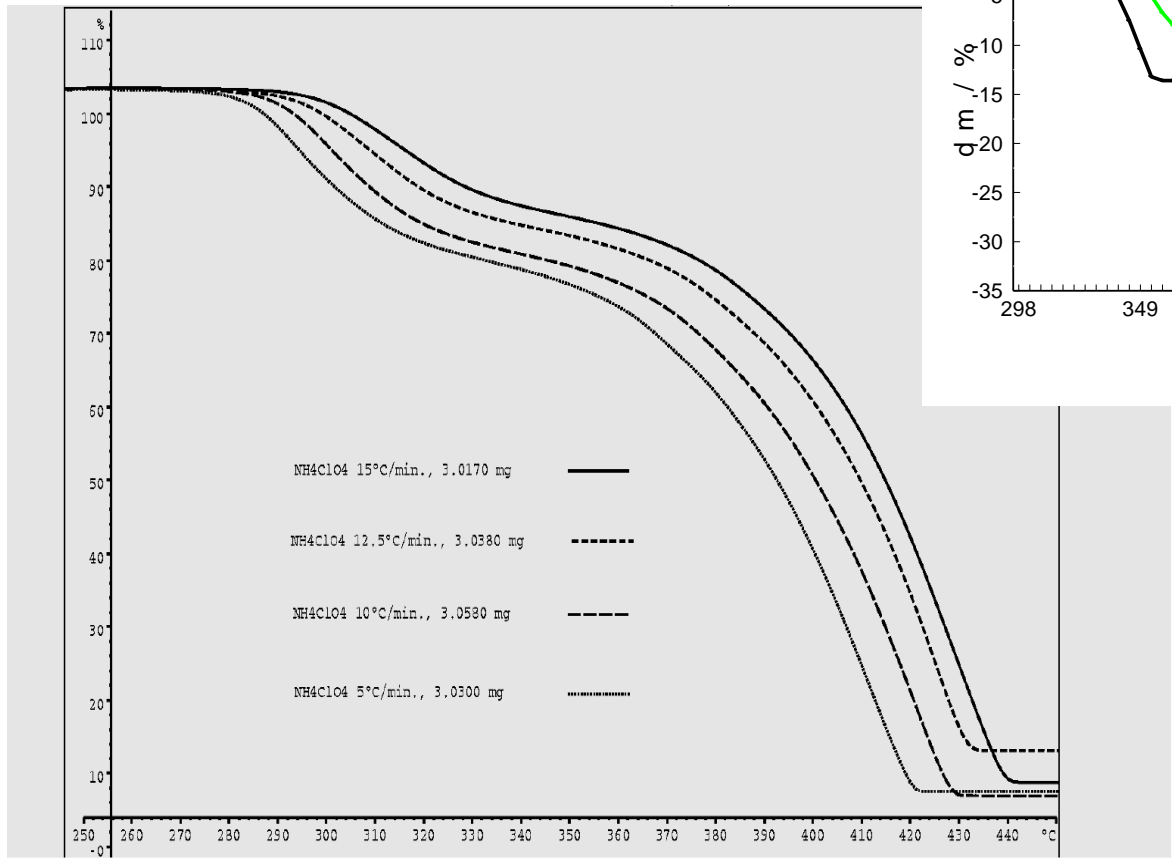
hitrost segrevanja

atmosfera v peči

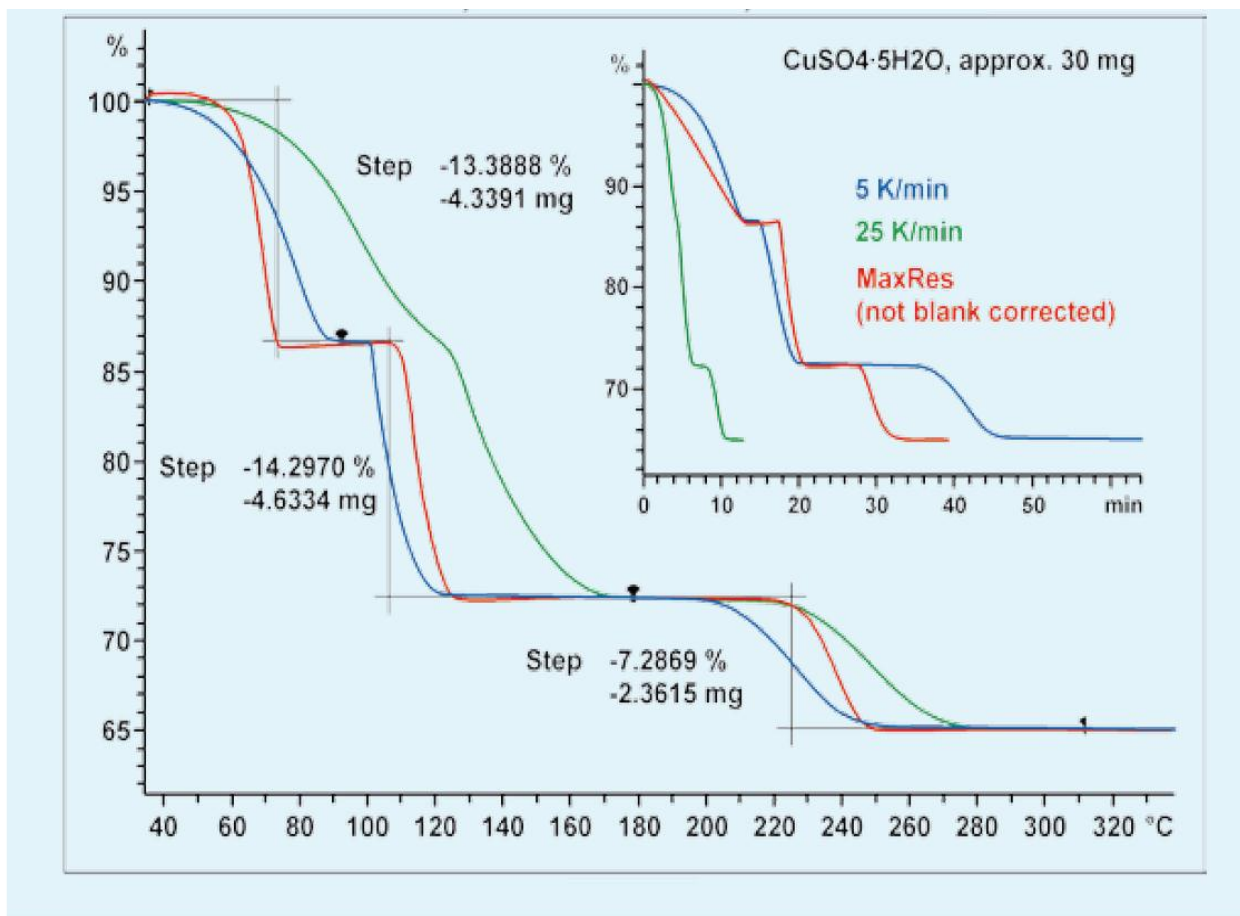
material in oblika lončkov

velikost delcev in nasipna gostota vzorca.

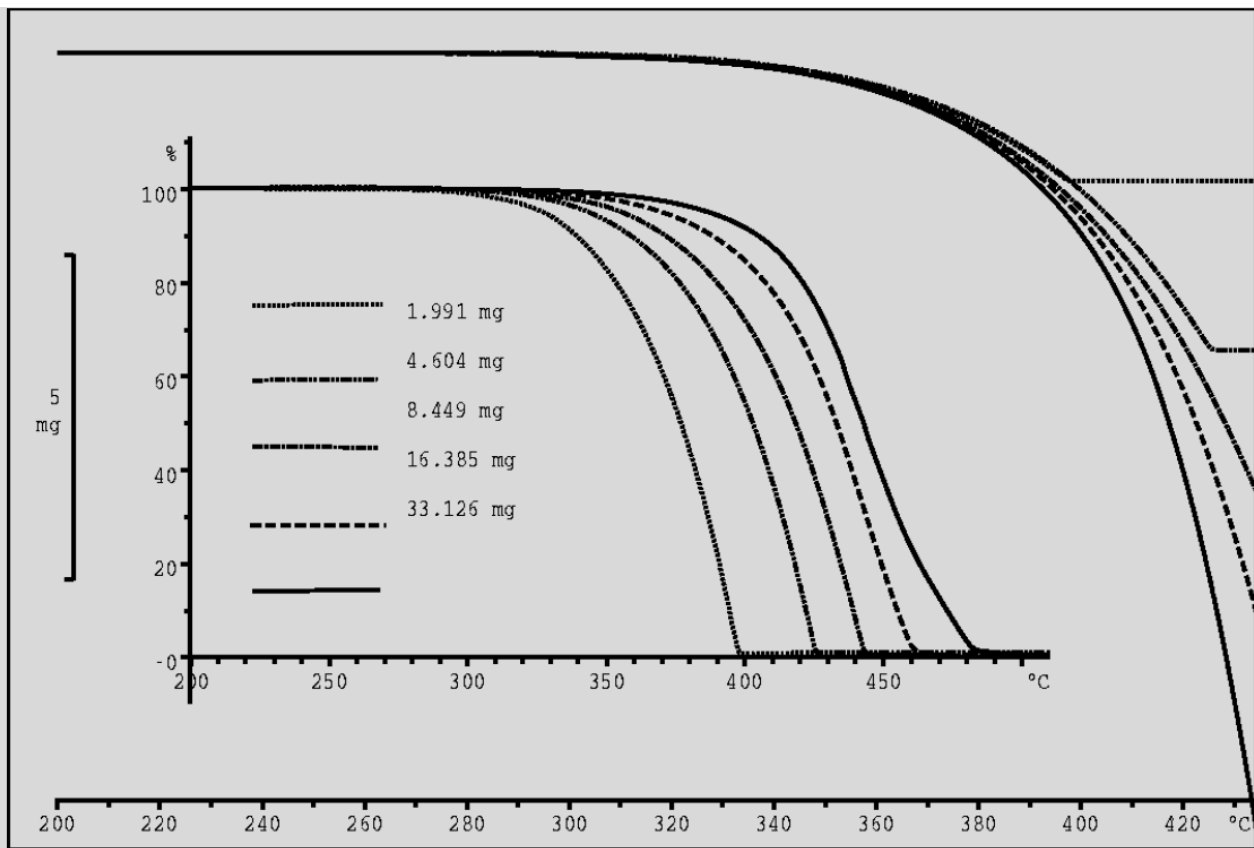
Vpliv hitrosti segrevanja na termični razpad



Vpliv hitrosti segrevanja na termični razpad



Masa vzorca



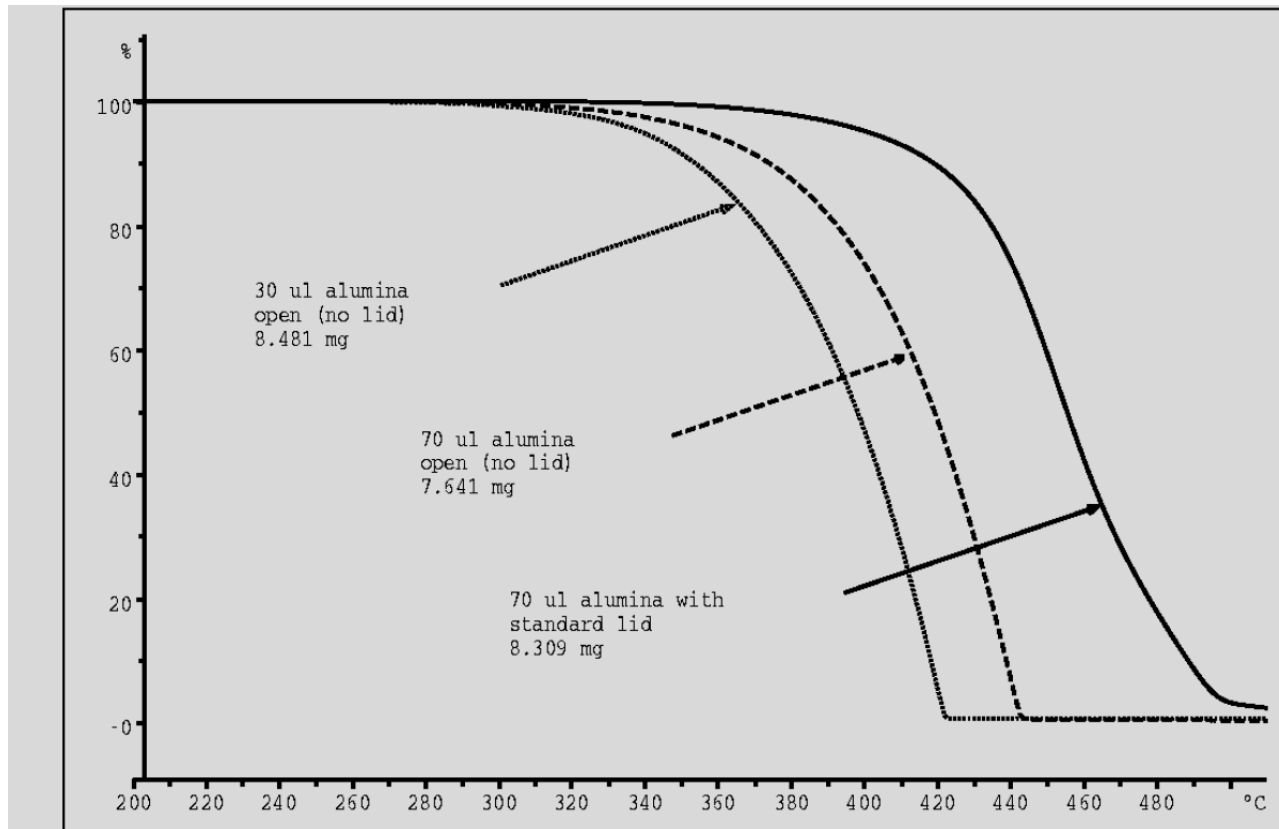
Lončki za termično analizo

Pri izbiri lončka upoštevamo:

- prostornina lončka (20 - 500 oz. 900 μL ~ 1 mL),
- material lončka, njegovo toplotno kapaciteto in prevodnost,
- temperaturno območje meritve (tališče lončka),
- lonček z vzorcem ne sme reagirati.



Vpliv lončka



Uporaba TG in DSC analize

TG

kvantitativna analiza (vlage, polnil, vsebnosti polimerov)
adsorpcija in desorpcija plina
kinetika termičnega razpada
sublimacija
termična obstojnost snovi
oksidacijska stabilnost

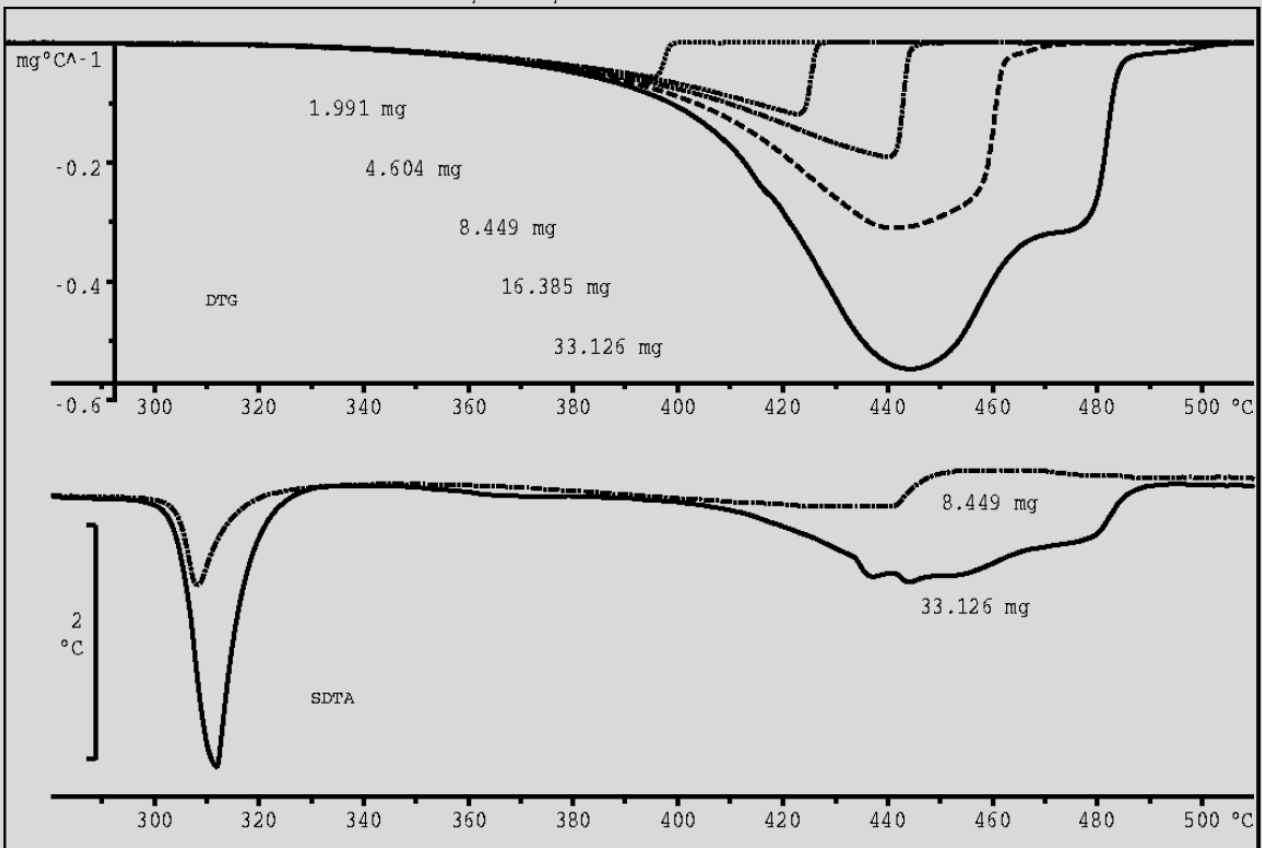
DSC

taljenje
kristalizacija
polimorfizem
steklast prehod
kinetika
reakcijska entalpija

^exo

TGA, DTG, SDTA: Effect of Mass

10.10.2000 08:23:35



TG in DTA krivulji za $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

