

Termikus analízis

Dr. Szilágyi Imre Miklós

imre.szilagyi@mail.bme.hu

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Analitikai és Szerkezetvizsgáló labor

Termikus analízis

- Termoanalitikai módszerek definíciója az ICTAC szerint (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry):

.. olyan mérés technikák csoportja, ahol a minták (fizikai, ill. fizikai-kémiai) tulajdonságait a hőmérséklet vagy az idő függvényében követik nyomon, miközben a minta hőmérséklete, egy meghatározott gázatmoszférában, programozott. A program lehet pl. állandó hőmérsékletváltozási sebességű fűtés vagy hűtés, avagy állandó hőmérsékleten tartás, ill. ezek tetszőleges kombinációja

- Hő mint analitikai reagens (Reagens=hő=Q)

M(inta) + R(eagens) → (kölsönhatás, reakció) →
→ M(inta)' + R(eagens)' → változás(ok) mérése →
→ Analitikai Jel: $J = f(c_i)$

(a minta összetételének megállapítása; fizikai, ill. fizikai-kémiai jellemzőinek kimérése; hőstabilitásának, termikus viselkedésének vizsgálata, jellemzése céljából)

A termoanalitikai vizsgálatok céljai

Szilárd (ritkábban folyadék) mintákon:

- Minőségi és mennyiségi elemzés
- Fizikai és kémiai paraméterek meghatározása
- Fizikai és kémiai átalakulások leírása

Hőmérséklet-programok

- A hőmérséklet-programok általában állandó fűtési illetve hűtési sebességű és izoterm szakaszokból állnak.
- A hőmérséklet-programot általában a kísérlet megkezdése előtt rögzítjük (pl. szobahőmérsékletre indulva, a rendszert 600 °C-ra fűtjük 10 K/min sebességgel, ezután 1 órán át ezen a hőmérsékleten tartjuk, majd 5 K/min sebességgel szobahőmérsékletre hűtjük).
- Speciális kísérletekben a hőmérséklet-programot változtatjuk menet közben, a minta viselkedésének megfelelően (SCTA – Sample Controlled Thermal Analysis)

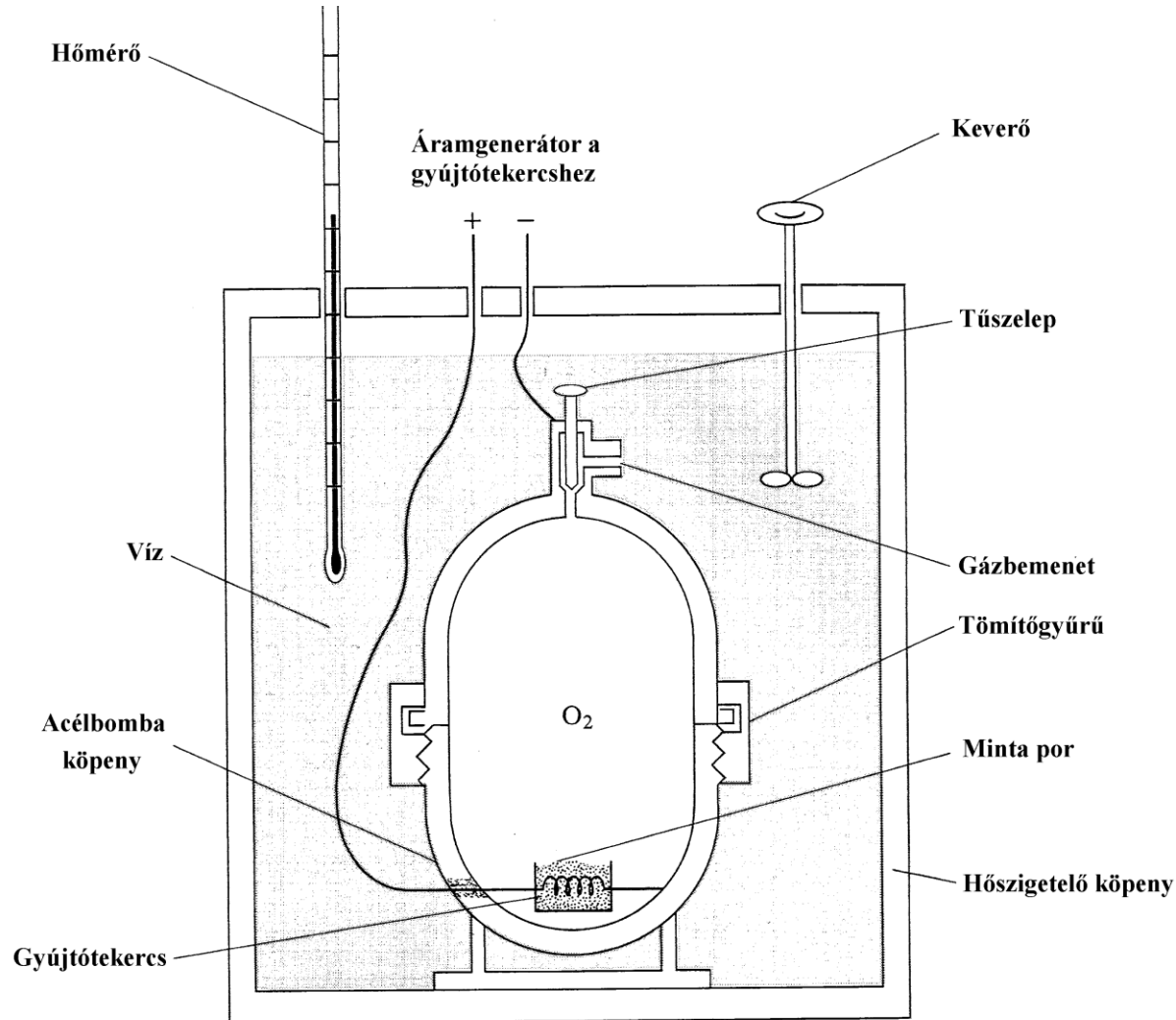
Hőmérsékletmérés

- Termoelempár segítségével (pontoszerű/lokális hőmérsékletmérés)
- Ellenálláshőmérővel (nagyobb hőtehetetlenség, átlaghőfok)
 $\rho = \rho_0 (1 + \lambda \Delta T)$, az ellenállása a hőmérséklettel együtt nő
- Félvezető termisztorral szűk ΔT -tartományban kis hőfokkülönbségek kimutatására (az ellenállása exponenciálisan csökken a hőmérséklettel)
- Optikai pirométerrel (1500°C felett) színeképmaximum alapján (Wien-tv.)

Hő és a hőmérsékletkülönbség

- Hő, a rendszer és környezete közötti hőmérsékletkülönbség (gradiens, dT/dx) hatására átadott, ill. átvett energiamennyiség: Q ($J, kJ, cal, kcal$)
- Fourier hőtranszport egyenlete szerint a hőáramsűrűség:
 $dQ/dt/A = \alpha dT/dx$
(dT/dx , hőmérsékleti gradiens)
- Termodinamikai definíció szerint, állandó nyomáson definiált entalpiaváltozás (térfogati munkavégzés [$W = -p\Delta V$] nélküli belső energia változás ΔU) éppen a hőeffektus:
 $Q = \Delta U + p\Delta V \equiv \Delta H$
- Kalorimetriás mérése: $Q = c_{p,víz} m_{víz} \Delta T_{víz}$,
 $c_{p,víz} = 1 \text{ cal/g/}^\circ\text{C} = 4,184 \text{ J/g/}^\circ\text{C}$

A hőmennyiség, ill. reakcióhő mérése kaloriméterrel

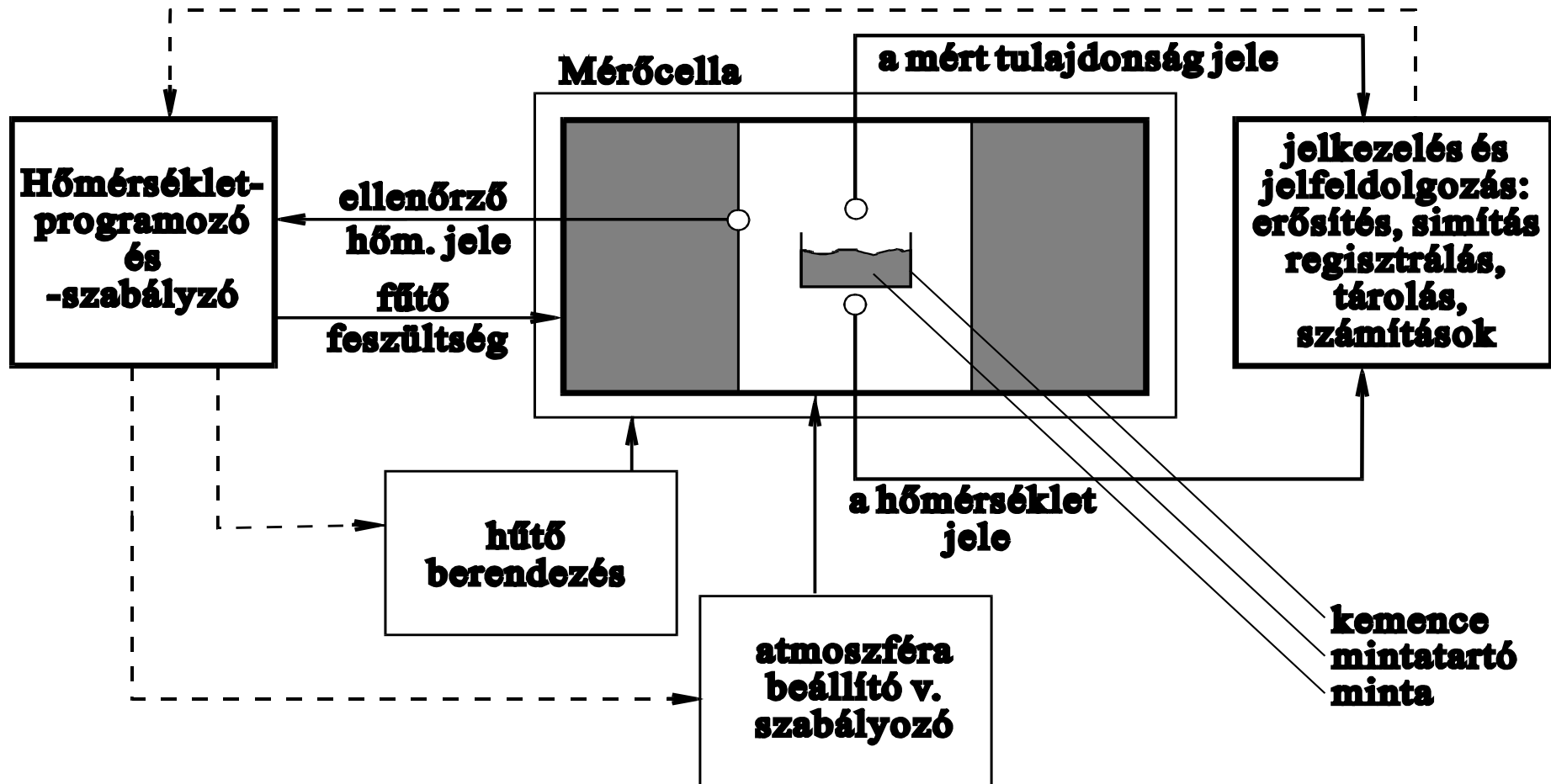


$$\Delta H_r = Q_r = c_{p,H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O}$$

Hőátzármaztatási folyamatok

- Hővezetés (szilárd anyagok, fémek hővezető képessége, λ)
- Fluidumok (lamináris, turbulens) áramlásos hőátadása, hőátbocsátás (α)
- Sugárzásos hőátadás
 $Q = \sigma (T_2^4 - T_1^4)$ (Stephan-Boltzmann tv.)
- Abszolút feketetest sugárzási maximumának helye:
 $\lambda_{\max} \sim 1/T(1/K)$ (Wien-törvénye, optikai pirométerek értékelési alapelve)

A termoanalitikai berendezések általánosított vázlata

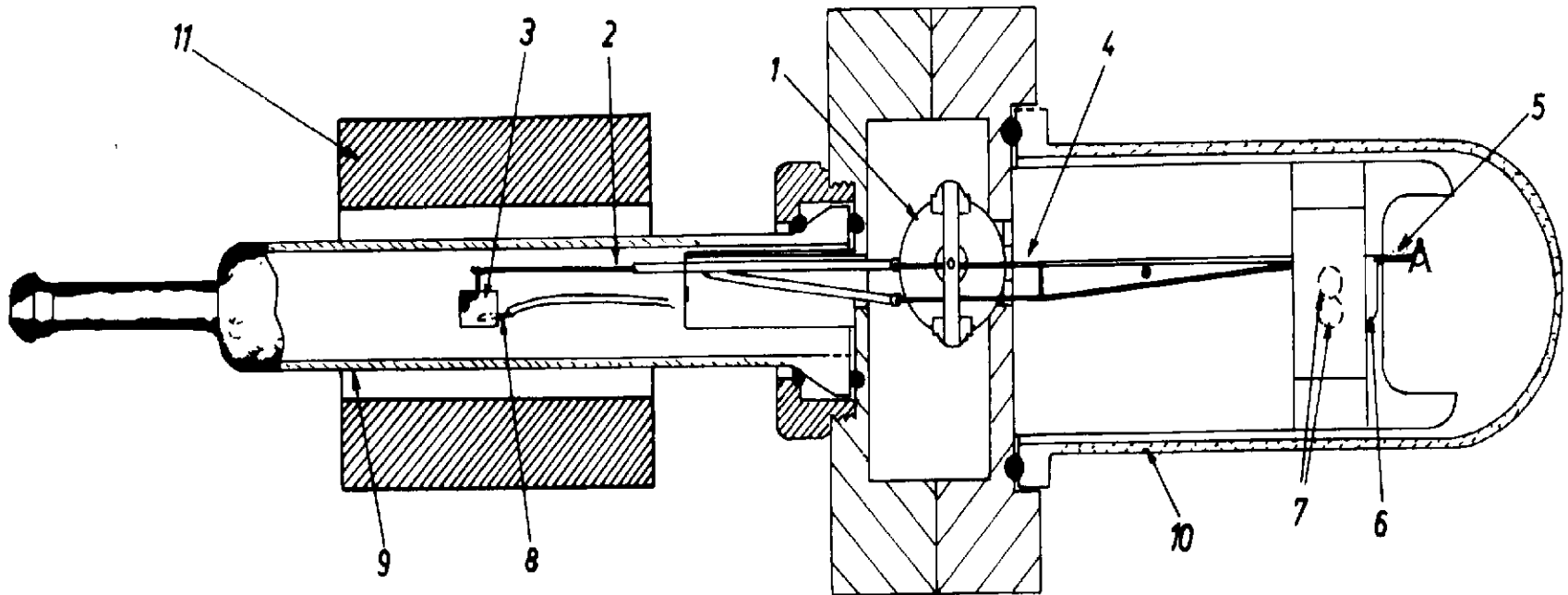


A szaggatott vonallal jelölt kapcsolatok nem minden berendezésben vannak meg.

A termikus analízis főbb módszerei

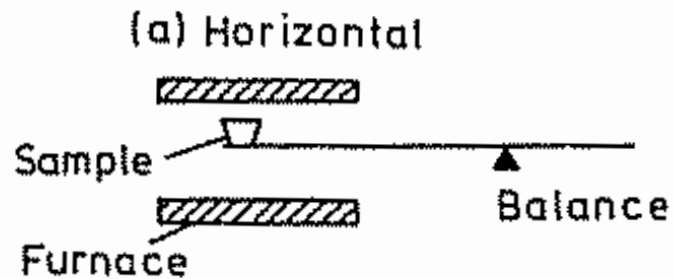
Vizsgált jellemző	Módszer
Tömeg (m), tömegváltozás (Δm), tömegváltozási sebesség (dm/dt)	Termogravimetria, TG Derivatív termogravimetria, DTG
Hőszínezet (ΔT), entalpia-változás (ΔH), hőáram (Q)	Differenciális termoanalízis, DTA Differenciális pásztázó kalorimetria, DSC
Felszabaduló gázok elemzése	Termogáz-titrimetria, TGT Fejlődőgáz-detektálás, EGD-FID Fejlődőgáz-analízis, EGA
Visszamaradó kristályos szilárd fázisok elemzése	Magas-hőmérsékletű por-röntgendiffrakció, HT-XRD
Méret, méretváltozás, megnyúlás, hőtágulás	Termodilatometria, TD
Mechanikai tulajdonságok (alakváltozások külső erők alatt is)	Termomechanikai analízis, TMA Dinamikus termomechanikai analízis, DMA
Külső megjelenés, morfológia, Elektromos, mágneses, optikai, ill. spektrális tulajdonságok, stb.	Termomikroszkópia, Termoelektrometria, Termomagnetometria, Termooptometria, stb.

Termogravimetria (TG) – tömegváltozás mérése termomérleggel (elektromos null-kompenzáció)



- 1 - tekerecs, 2 - kvarc rúd, 3 - mintatartó, 4 - hideg mérlegkar,
- 5 - ellensúly, 6 - a mérlegkarra szerelt zászló, réssel, 7 - fotóérzékelők,
- 8 - minta termoelem, 9 - kvarc cső, 10 - üvegbura, 11 - kemence

Fontosabb mintabehelyezési konstrukciók lehetőségei, a kemencéhez és a mérleghez képest



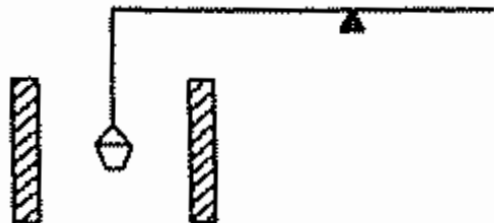
Vízszintes

(b) Top-loading



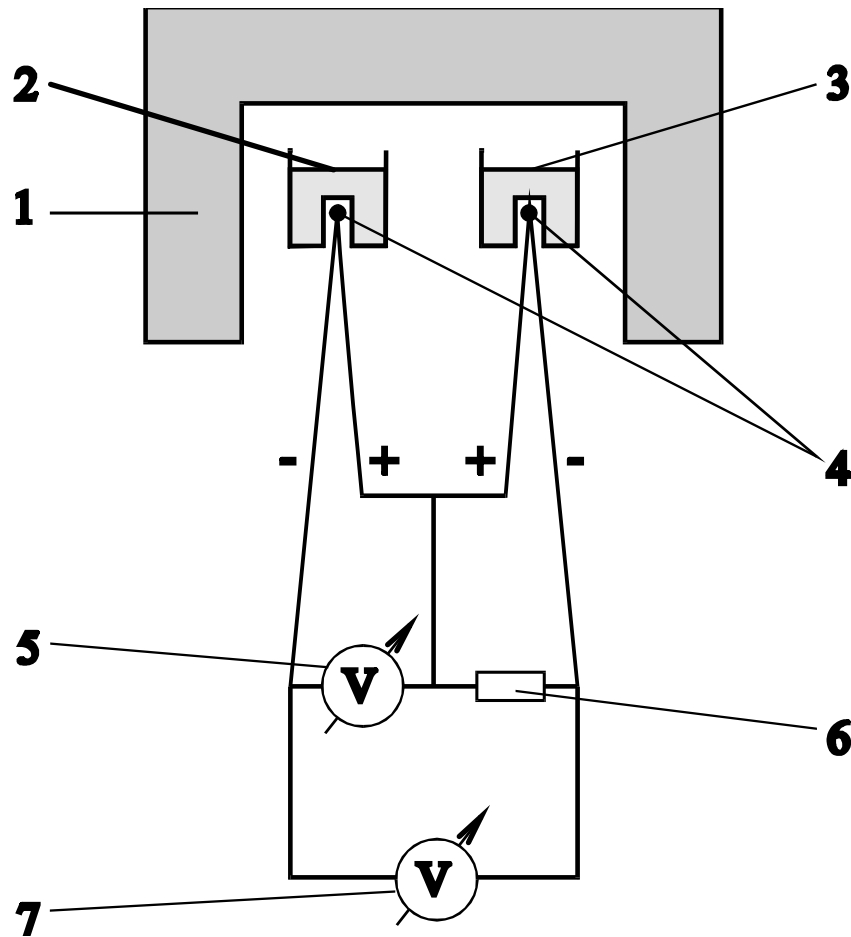
Felültöltős

(c) Suspended



Felfüggesztett

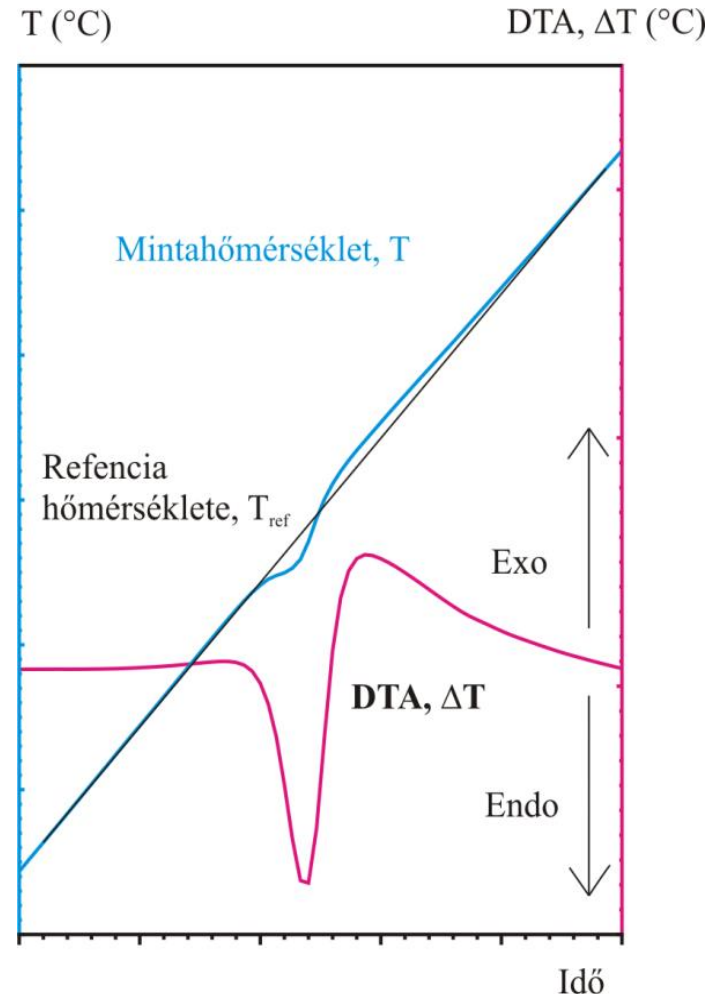
Differenciális termoanalízis (DTA) – hőszínezet, entalpiamérés



- 1 - kemence,
- 2 - mintatartó a mintával,
- 3 - mintatartó a referencia anyaggal,
- 4 - termoelemek érintkezési pontjai,
- 5 - minta hőmérséklet mérése,
- 6 - kiegyenlítő ellenállás,
- 7 - a DTA jel mérése.

A DTA jel származtatása a minta és a referencia anyag hőmérsékletéből, állandó fűtési sebesség esetén.

- Megállapodás szerint a DTAjel $\Delta T = T_{\text{minta}} - T_{\text{referencia}}$,
- vagyis endoterm esetben az alapvonaltól lefelé tér ki a jel.
- Összehasonlító (más szóval referencia vagy inert) anyagnak általában olyan anyagot választanak, amely a kérdéses hőmérséklet intervallumban semmiféle változást nem szenved, pl. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot.
- A példában a minta először megolvad, majd nyomban exoterm folyamatban bomlik.

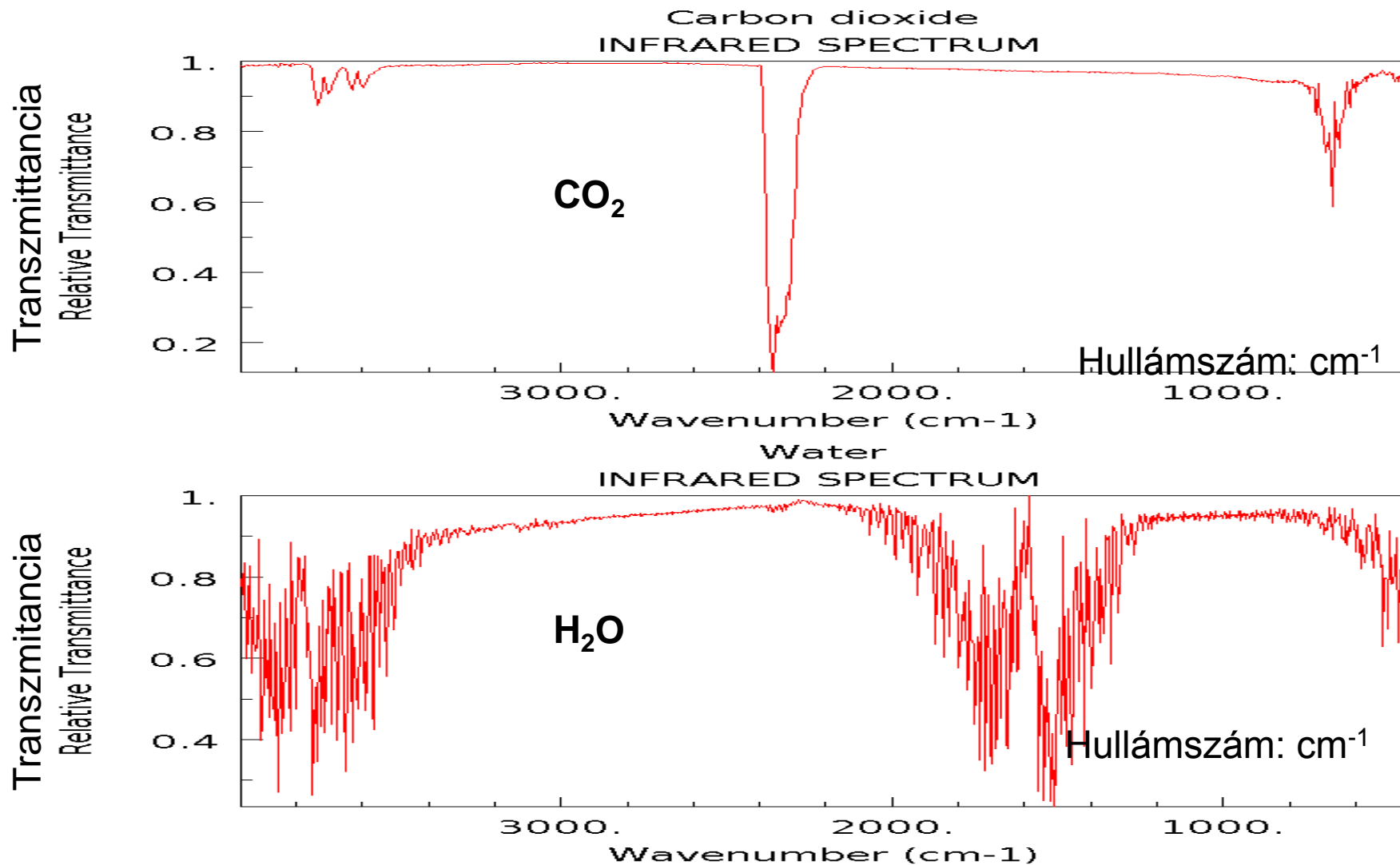


Olvasás (endoterm hőszínezet) bomlással (dekarboxileződéssel, levegőben, exoterm)

Fejlődő gázok detektálása, azonosítása, nyomonkövetése

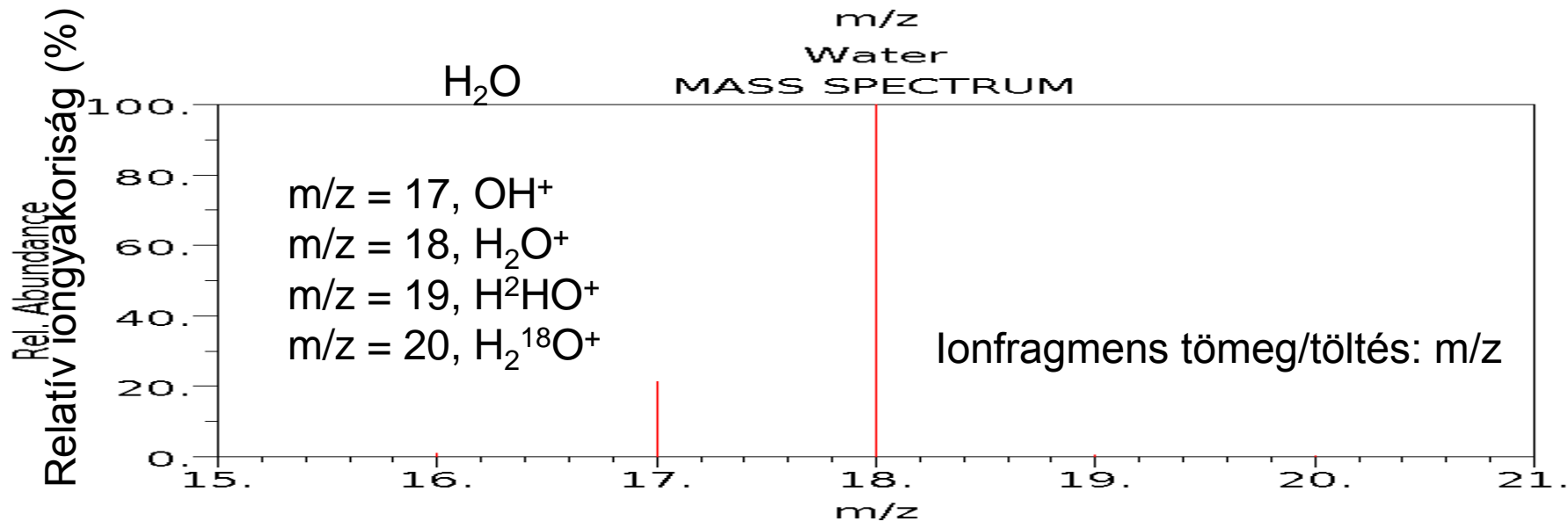
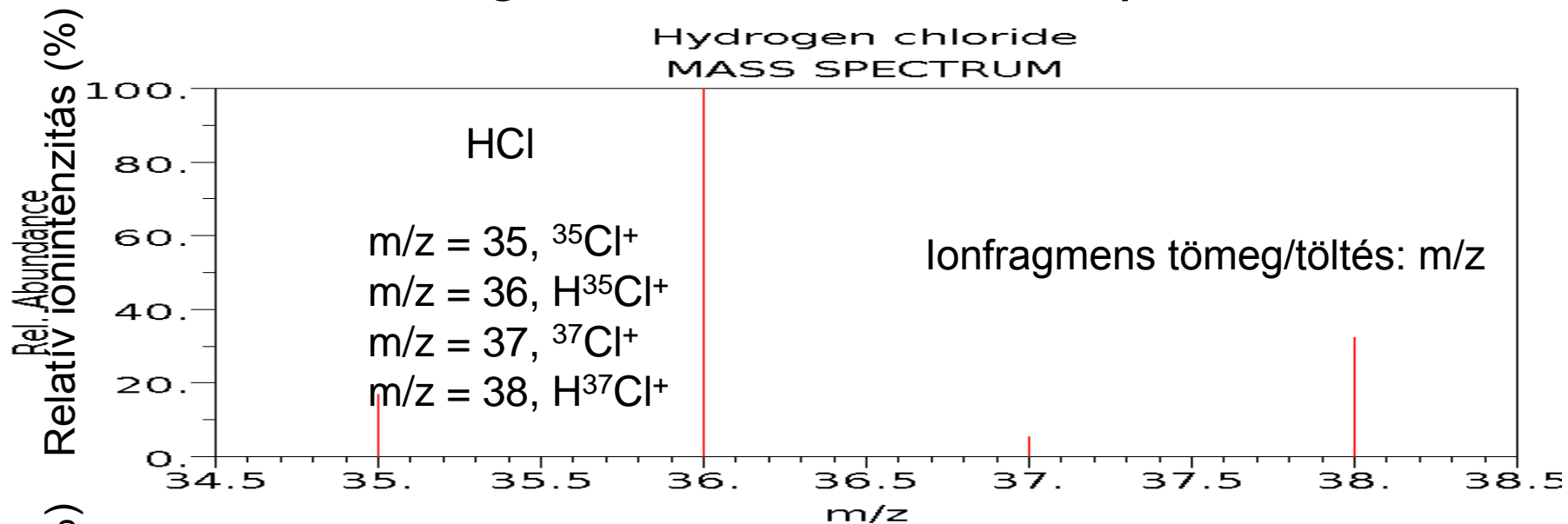
- Szerves gőzök detektálása lángionizációs detektorral: EGD (evolved gas detection) – FID
- Savas, bázikus gőzök elnyeletése és titrálása: termo-gáztitrimetria, TGT
- Fejlődőgáz-elemzés: EGA (evolved gas analysis)
 - FTIR-spektrometriás gázcellával (EGA-FTIR)
 - Tömegspektrométerrel (EGA-MS)
 - Pirolízis-gázkromatográfia (Py-GC-MS)

Többatomos gázok kifelbontású FTIR-referenciaspektrumai

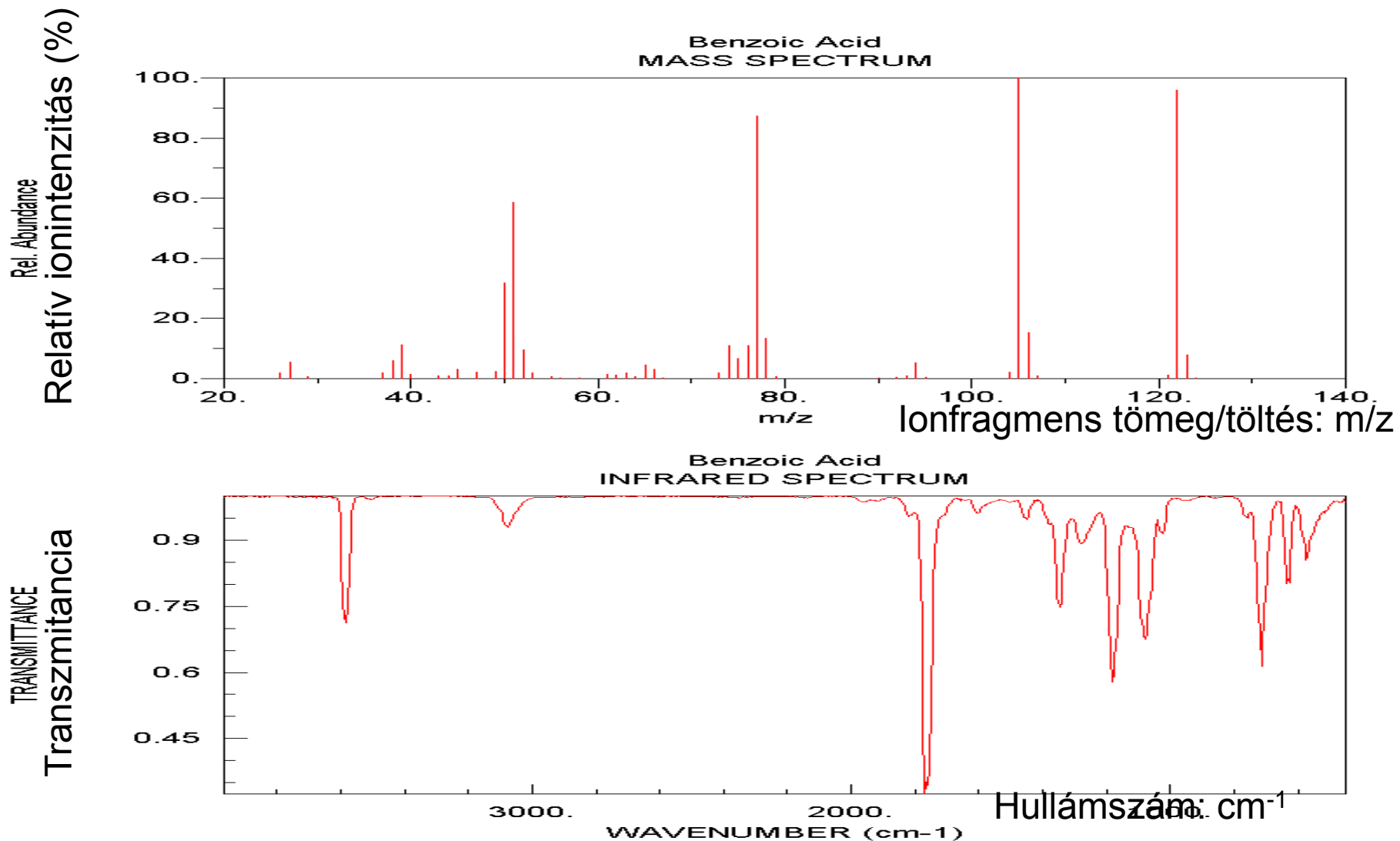


(NIST/EPA) <http://webbook.nist.gov/chemistry>

Szervetlen gázok MS-referenciaspektrumai



Szerves gőzök MS- és FTIR-referenciaspektrumai



<http://webbook.nist.gov/chemistry>

Termoanalitikai mérési adatokat befolyásoló paraméterek

Table 13.2.2. Major factors affecting the recorded mass (m) and temperature (T) in thermogravimetry

Buoyancy (m)
 Condensation and reaction (m)
 Electrostatic effects (m)
 heating rate (T)
 Gas flow (T)
 Sample holder (T)
 Reaction enthalpy (T)
 Sample size and packing (T)

Table 13.2.3. The influence of sample and operational parameters on resolution and sensitivity
 DSC, DTA

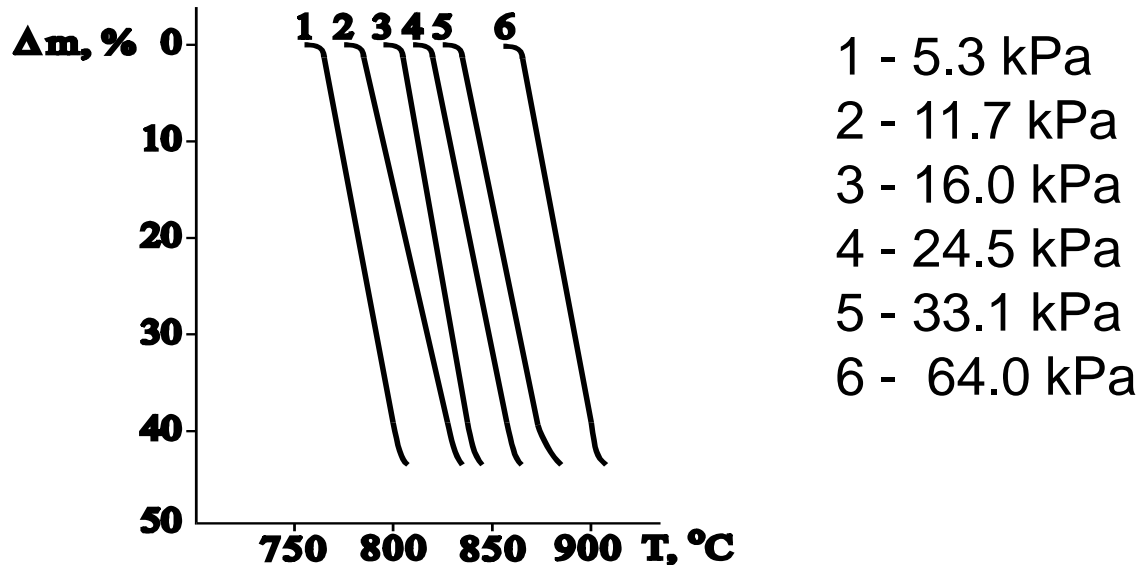
<i>Parameter</i>	<i>Maximum resolution</i>	<i>Maximum sensitivity</i>
Sample size	small	large
Particle size	small	large
Sample packing	dense	loose
Heating rate	slow	fast
Atmosphere	high conductivity	low conductivity

Table 13.2.5. Major points in the data presentation recommendations by ICTAC and IUPAC for TG, DTA, DSC or EGA records

-
- identification of the sample (name, formula, composition)
 - source and history of the sample (pretreatments, etc.)
 - atmosphere (composition, pressure; static, dynamic or self-generated)
 - geometry and material of the sample holder
 - sample weight and its packing
 - instrument type, heating rate, and temperature program used
-

Kísérleti körülmények hatása I.

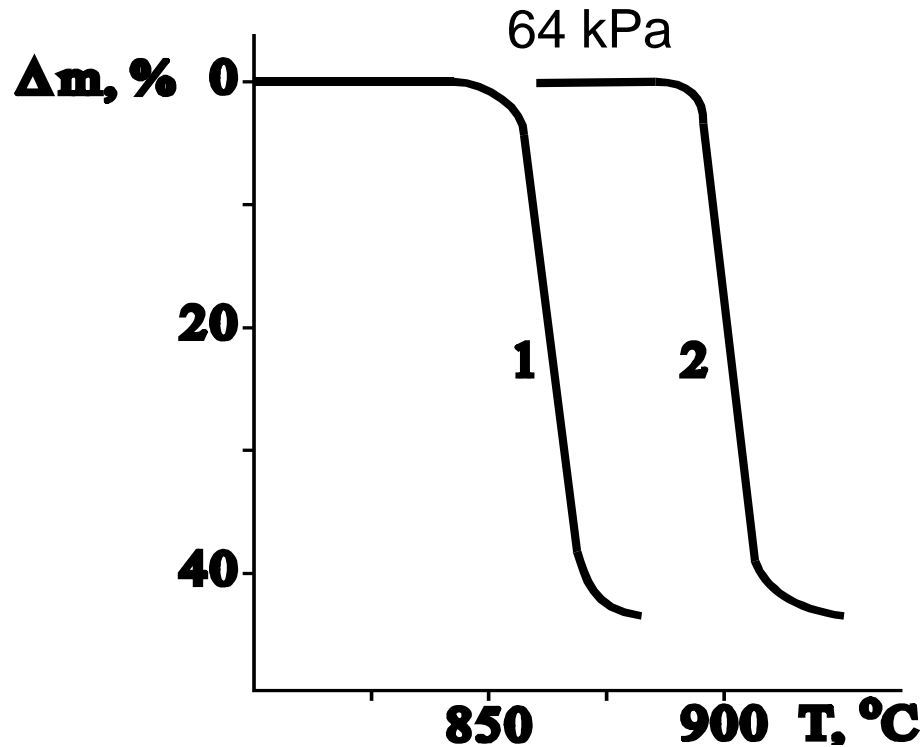
Kalcium-karbonát bomlása szén-dioxid atmoszférában,
különböző nyomásokon



A minta tömege kb. 50 mg
Fűtési sebesség: 2.2 K/min

Kísérleti körülmények hatása II.

Kalcium-karbonát bomlása szén-dioxidban

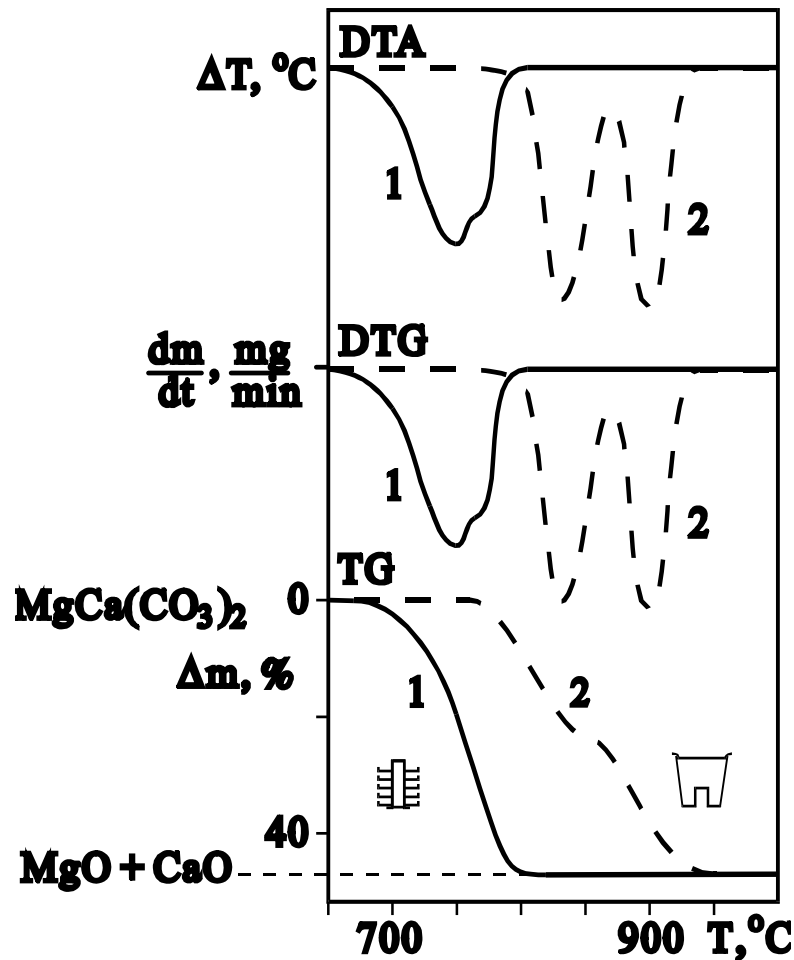


1 – por, 45 μm alatt

2 – kristályok, kb. 2 mm

A minta tömege: kb. 50 mg

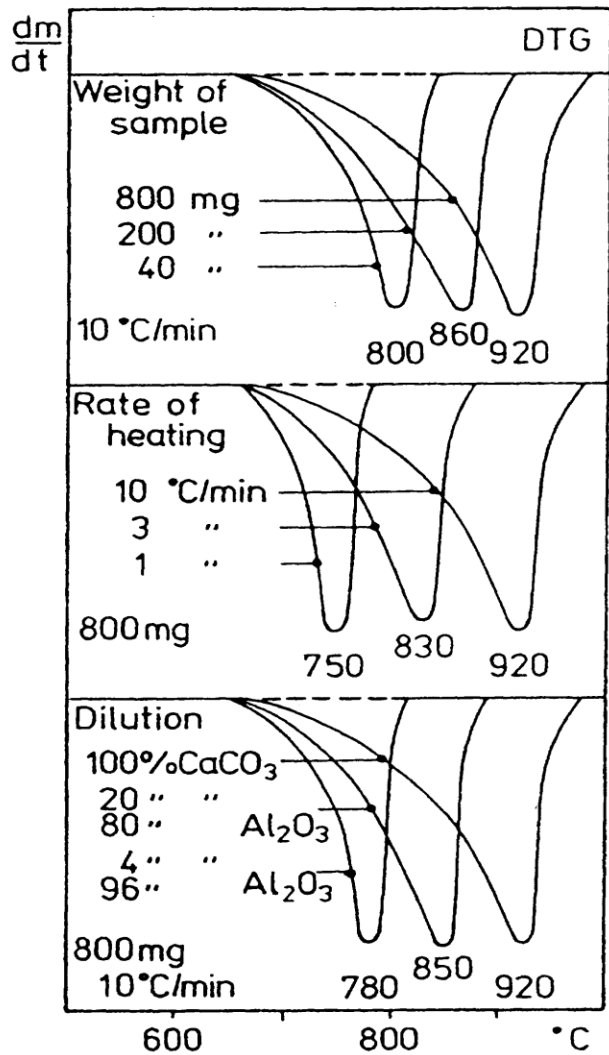
Kísérleti körülmények hatása III.



Dolomit bomlása
levegőben

1 – tányérkás mintatartó
2 – lazán lefedett tégely

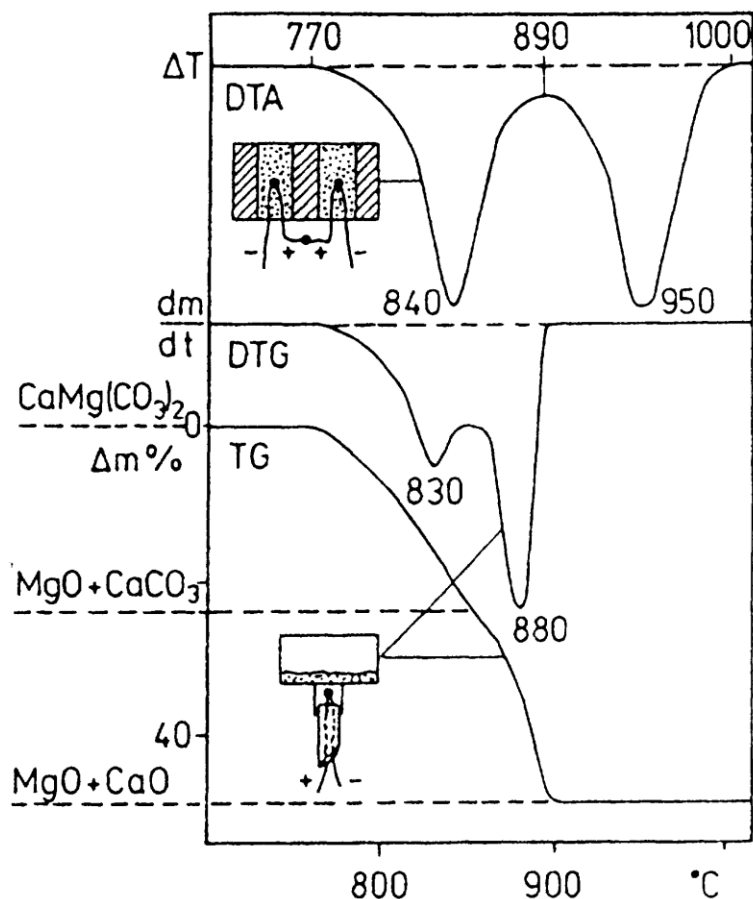
Kísérleti körülmények hatása IV.



Kalcium-karbonát bomlása

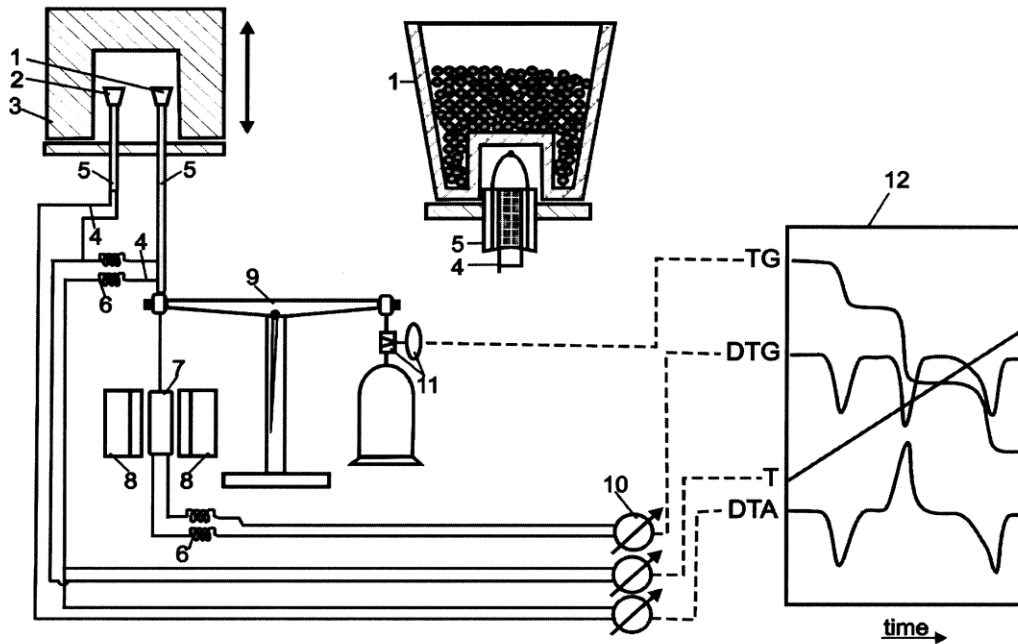
- mintatömeg
- fűtési sebesség
- higítás inert anyaggal

Az értelmezés nehézségei



- Dolomit mérése külön-külön termomérleggel és DTA-val
- Ismeretlen anyag esetén nem mindig rendelhető egymáshoz a mért görbék

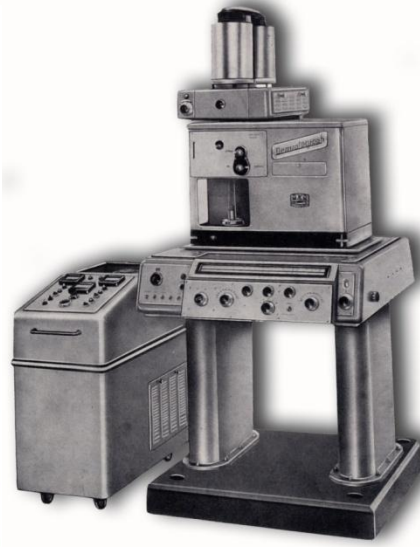
Derivatograph: az első sorozatban gyártott szimultán TA berendezés



- 1 – minta tégely; 2 – referencia tégely; 3 – kemence; 4 - termoelem;
- 5 – kerámia rúd; 6 – hajlékony huzal;
- 7 – tekercs; 8 – mágnes;
- 9 – mérleg; 10 – galvanométer;
- 11 – optikai rendszer; 12 – fotópapír

A TG és DTG egyidejű mérésén kívül újdonság volt a tömegváltozás deriválásának megoldása is

Derivatograph: az első sorozatban gyártott szimultán TA berendezés



- Laboratóriumi modell: 1954
- Gyengeáramú Műszergyártó Szövetkezet (GYEM): 1959-62; Magyar Optikai Művek (MOM): 1962-92
- A különböző modellekből kb. 4000 (!) példányt adtak el, zömében külföldön
- A magyar termoanalitikai nemzetközi kiválósága
- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry – a szakterület vezető nemzetközi lapja, magyar központtal, szerkesztőkkel (IF ~ 2, Springer)



Erdey László

(1910-1970)

Kémikus, akadémikus, az analitikai kémia nemzetközileg is elismert kutatója. Munkásságával egyaránt gazdagította a termikus, a térfogatos és a súly szerinti analízis, a spektrálanalízis és az analitikai kémia elméletét. Nagy szerepet játszott a korszerű magyarországi kémiai kutatás megszervezésében.

Paulik Jenő

(1927-1988)

Vegyészmérnök, a kémiai tudomány doktora, testvérével, Paulik Ferencel és tanárukkal, Erdey Lászlóval egy merőben új mérés-technikát dolgoztak ki: a derivatív termogravimetriát.



Paulik Ferenc

(1922-)

Vegyészmérnök, a kémiai tudomány doktora, a BME Általános Kémiai Tanszékén tudományos kutatóként dolgozott. A Paulik- fivérek hagyományokkal szakító, új termoanalitikai módszerének leírása és méltatása több mint ötven külföldi szakkönyvben olvasható.



Derivatográf

Mérőeszköz, mellyel az anyagok hő hatására bekövetkező változásai vizsgálhatók, és a különböző anyagok összetétele és termikus viselkedésük meghatározható. E magyar találmány alapján a MOM-ban készült eszközből 30 év alatt 15 országba mintegy 4000 készüléket szállítottak.

Az alkotók

Az „Álmok álmodói -
Világraszóló magyarok”
kiállítás (2001-2002)
Kötetéből

Előkelő társaságban ...

Álmok Álmodói

Világraszóló Magyarok

Ganz / Millenáris Park 2001-2002

Álmok Álmodói | Világraszóló Magyarok

Oláh György

(1927-)

Nobel-díjas vegyész

A Budapesti Műszaki Egyetemen szerzett diplomát, majd az egyetemen kezdte meg kutatómunkáját. 1956 óta az Egyesült Államokban él. A karbokation-kémia terén végzett vizsgálataiért 1994-ben kémiai Nobel-díjat kapott. Kutatásai is hozzájárultak az ólommentes benzin előállításának technológiájának kidolgozásához. Jelenleg olyan tüzelőanyag-elem kifejlesztésén dolgozik, melyben kémiai reakció során közvetlenül elektromos áram keletkezik.



Karbokationok vizsgálata

A metánból karbokationok segítségével motorhajtó anyagok, valamint olyan ipari alapanyagok állíthatók elő, mint a PVC és a karbamid.

Szimultán TG/DTA



TA Instruments Q600 TG/DTA



Szimultán TG/DTA-EGA-kapcsolt módszerek

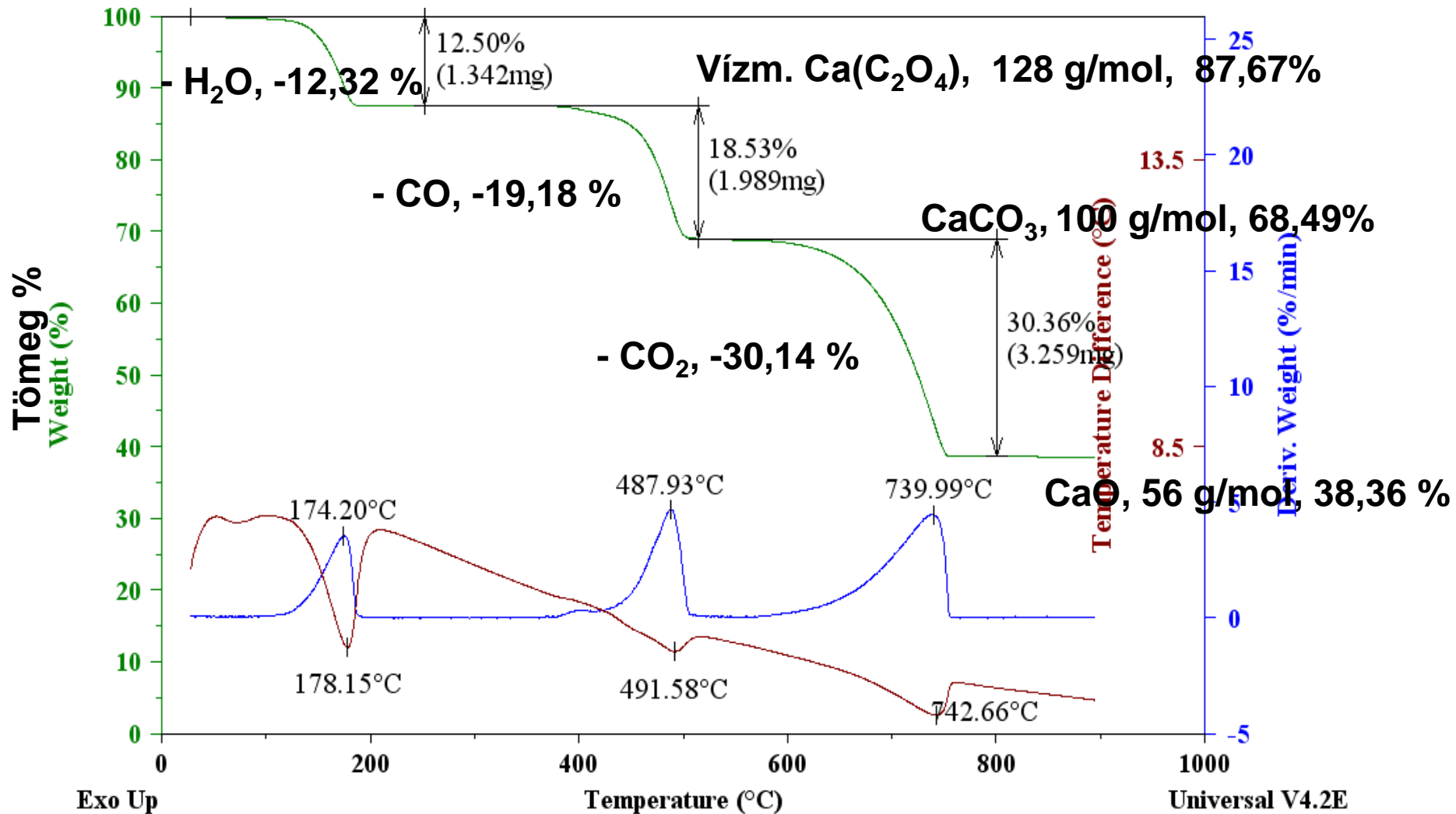
- TG: Δm (%) tömegváltozás – T (°C) lineáris hőprogram szerint követve (Δm (%)) folyamata, tartománya, mértéke
 - deszorpció (-); abszorpció, kemisorpció (+);
 - szublimáció, párolgás (-); kondenzáció (+)
 - nedvességtartalom: száradás (-), nedvesedés (+)
 - kristályvíz, kötöttség szerint (rácsközi < 100°C < koordinált), kristályoldószer elvesztése,
 - illékony, ill. éghető (esetleg kiégő) bomlástermékek eltávozása -- kátrány-, majd kokszképződés
 - hamu-, pernye- vagy salaktartalom (kokszt kiégése után),
 - fémkomplexek fém(oxid) tartalma
 - fénoxidkerámiák szinterelődése (zsugorodása), ΔV , felhajtóerő vált.
- Két vagy több átlapoló folyamat/reakció esetén a hőmérséklet szerinti felbontás növelése érdekében:
 - DTG: $- dm/dt$ (%/min!) – T (°C), tömegváltozás sebességi görbéje átlapoló, de több csúcsú
 - lassabb fűtési sebességű, ill. izoterm (T =áll.) vizsgálatok
 - fűtési sebesség visszafogása alacsony, állandósítandó bomlási sebesség tartására ('quasi isotherm', 'szabályozott sebességű, CRTA', 'nagyfelbontású, HR' módszerek)

Szimultán TG/DTA-EGA-kapcsolt módszer

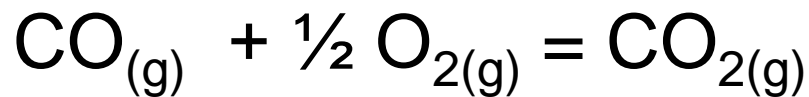
- DTA: $\Delta T = T_m - T_r$ ($^{\circ}\text{C}$) ($\rightarrow \Delta H$ hőszínezet) – T ($^{\circ}\text{C}$)
- Hőelvonó (endoterm) folyamatok $\Delta H > 0$
 - deszorpció, szublimáció, olvadás ($\Delta m=0!$), párolgás,
 - száradás, kristályvíz, ill. kristályoldószer elvesztése,
 - enantiotróp kristályosmódosulat-változás
 - bomlás, degradáció: illékony bomlástermékek – (kátrány-, majd kokszképződés)
 - bomlékony szervesetlen összetett anionok bomlása
- Hőtermelő (exoterm) folyamatok $\Delta H < 0$
 - abszorpció, kemiszorpció, nedvesedés
 - amorfból kristályosodás,
 - hűtéskor kristályosodás olvadékból, módosulat visszaalakulás
 - éghető bomlástermékek égése, kokszt kiégése
 - oxidálható kationok, ill. anionok égése

Kálcium-oxalát monohidrát, $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sztöchiometrikus bomlása nitrogénben

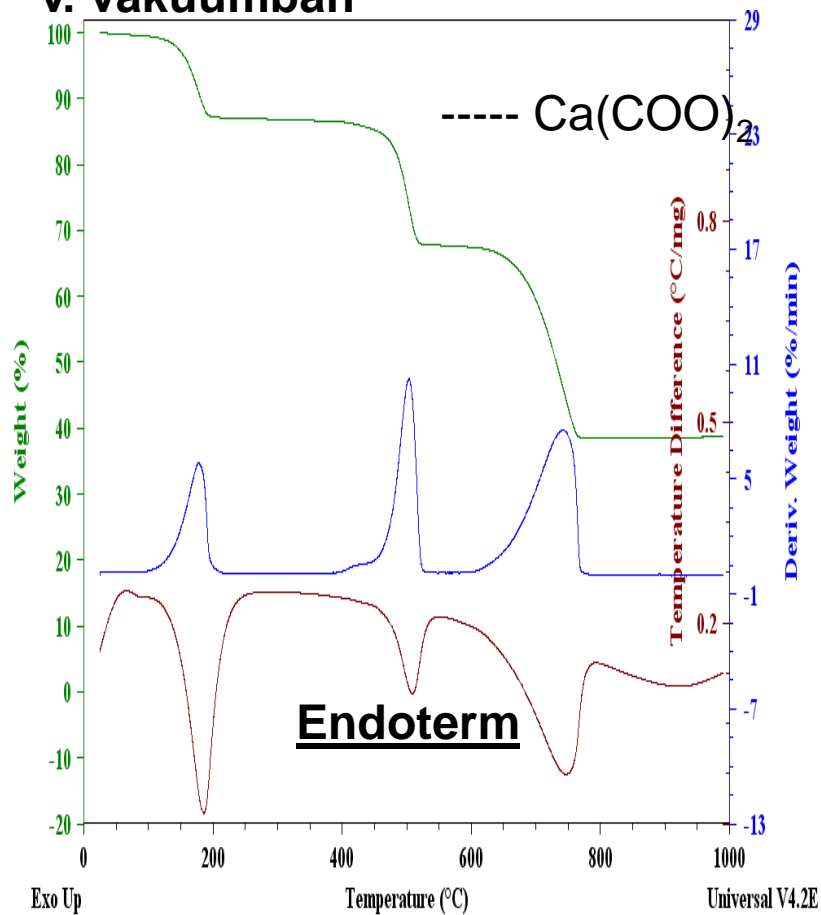
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, 146 g/mol, 100 %



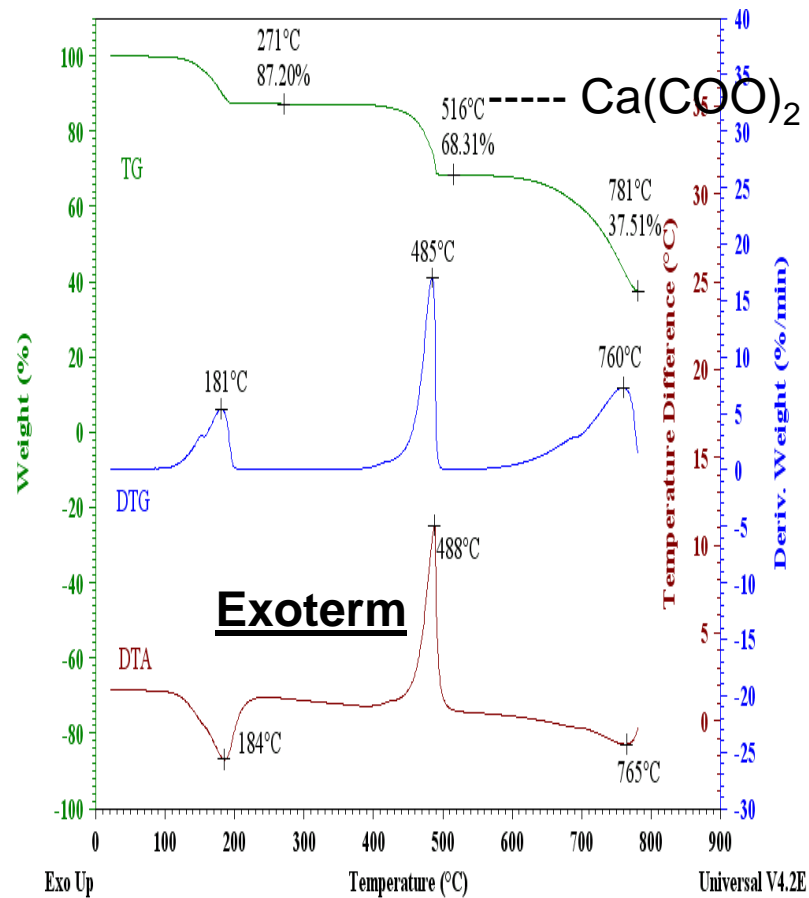
Vízmentes kalcium-oxalát $\text{Ca}(\text{COO})_2$ bomlása



Inert gáz (N_2 , Ar, He) atmoszférában
v. vákuumban

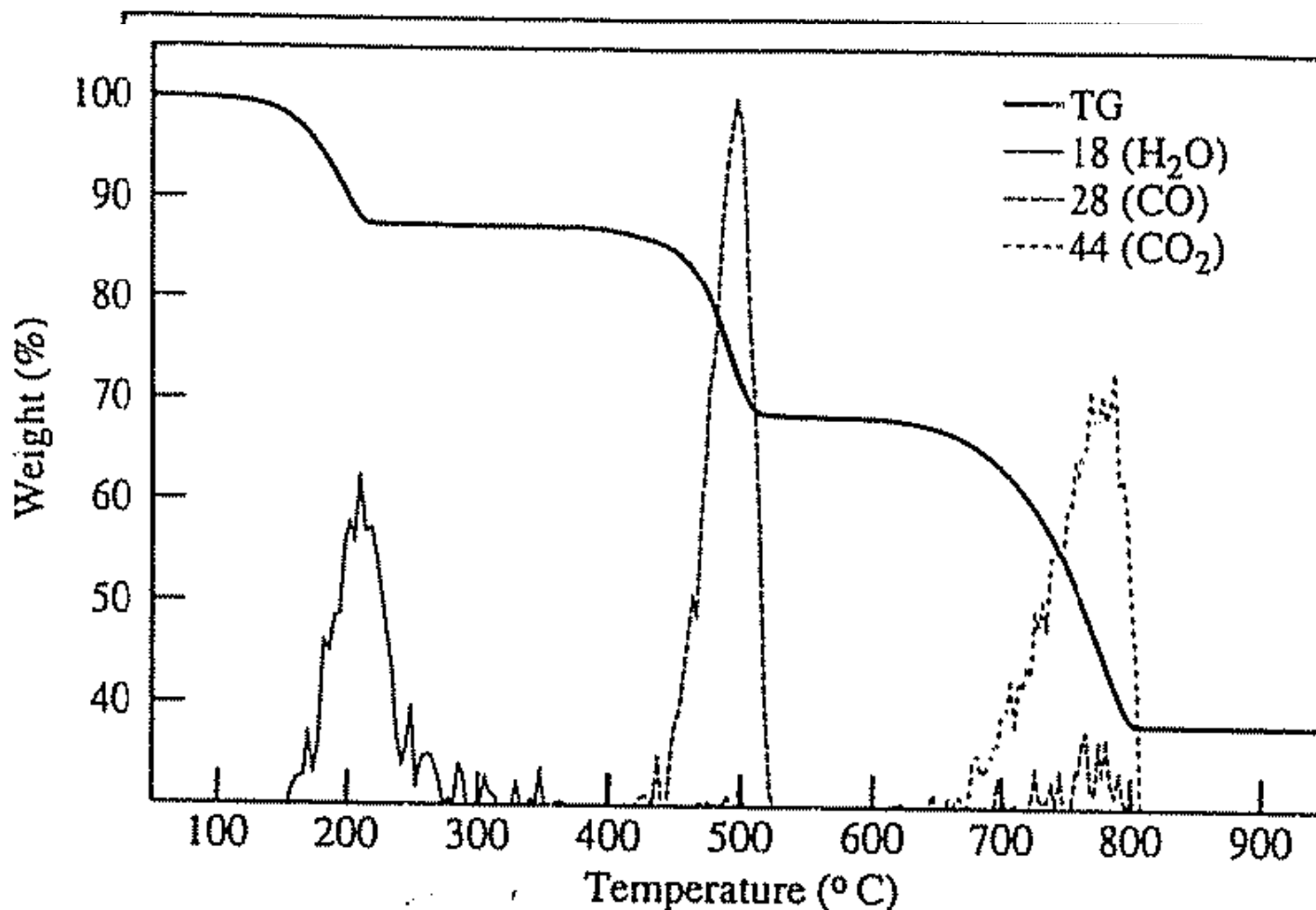


Oxidáló (levegő, O₂) atmoszférában



Szimultán TG/DTA-EGA-kapcsolt módszerek

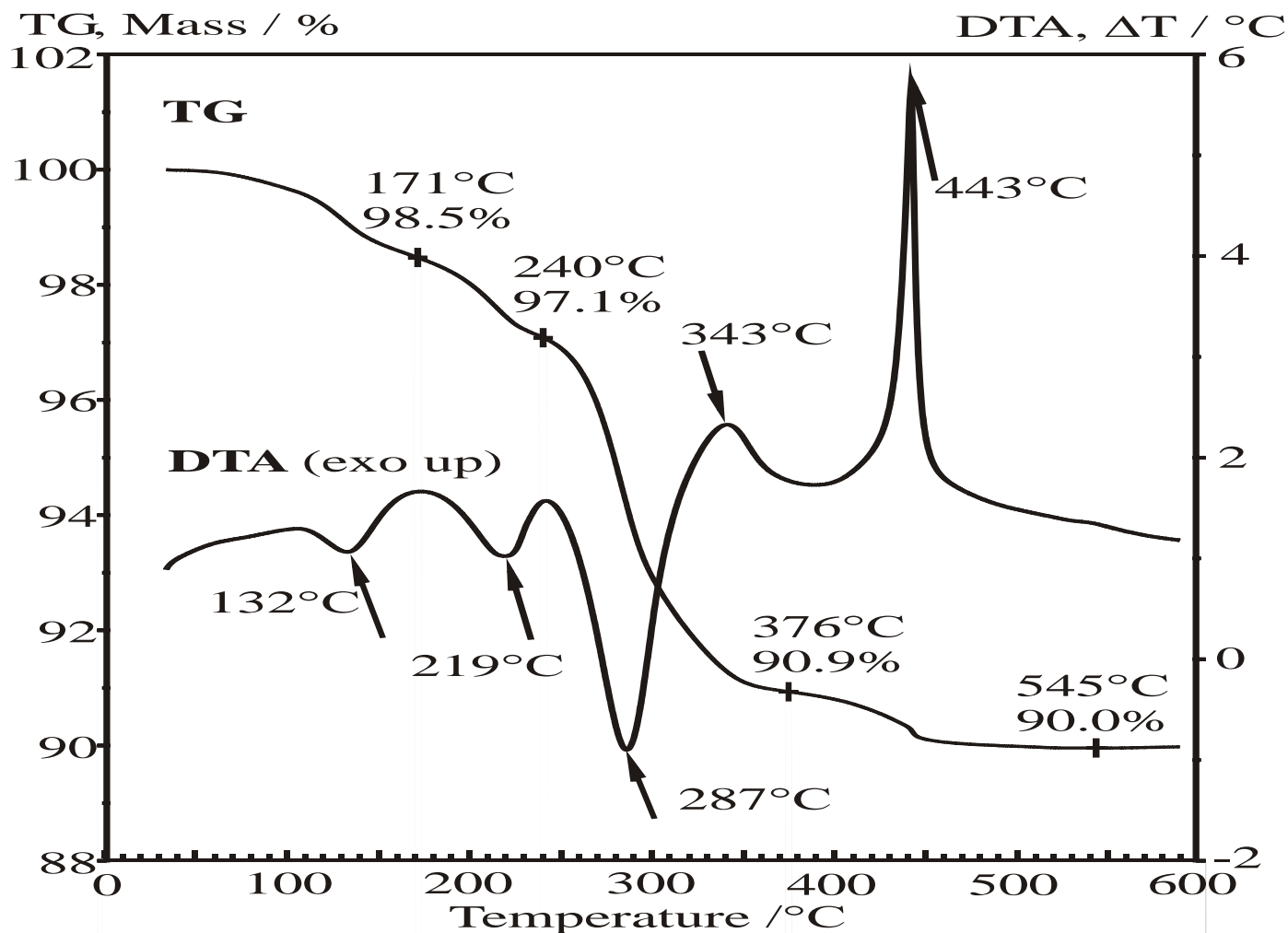
EGA-MS inert atmoszférában CO, (oxidáló atmoszférában CO₂)



Alternatíva: EGA-FTIR inert atmoszférában CO, (oxidáló atmoszférában CO₂ szintén)

Szimultán termogravimetria és differenciális termoanalízis (TG/DTA)

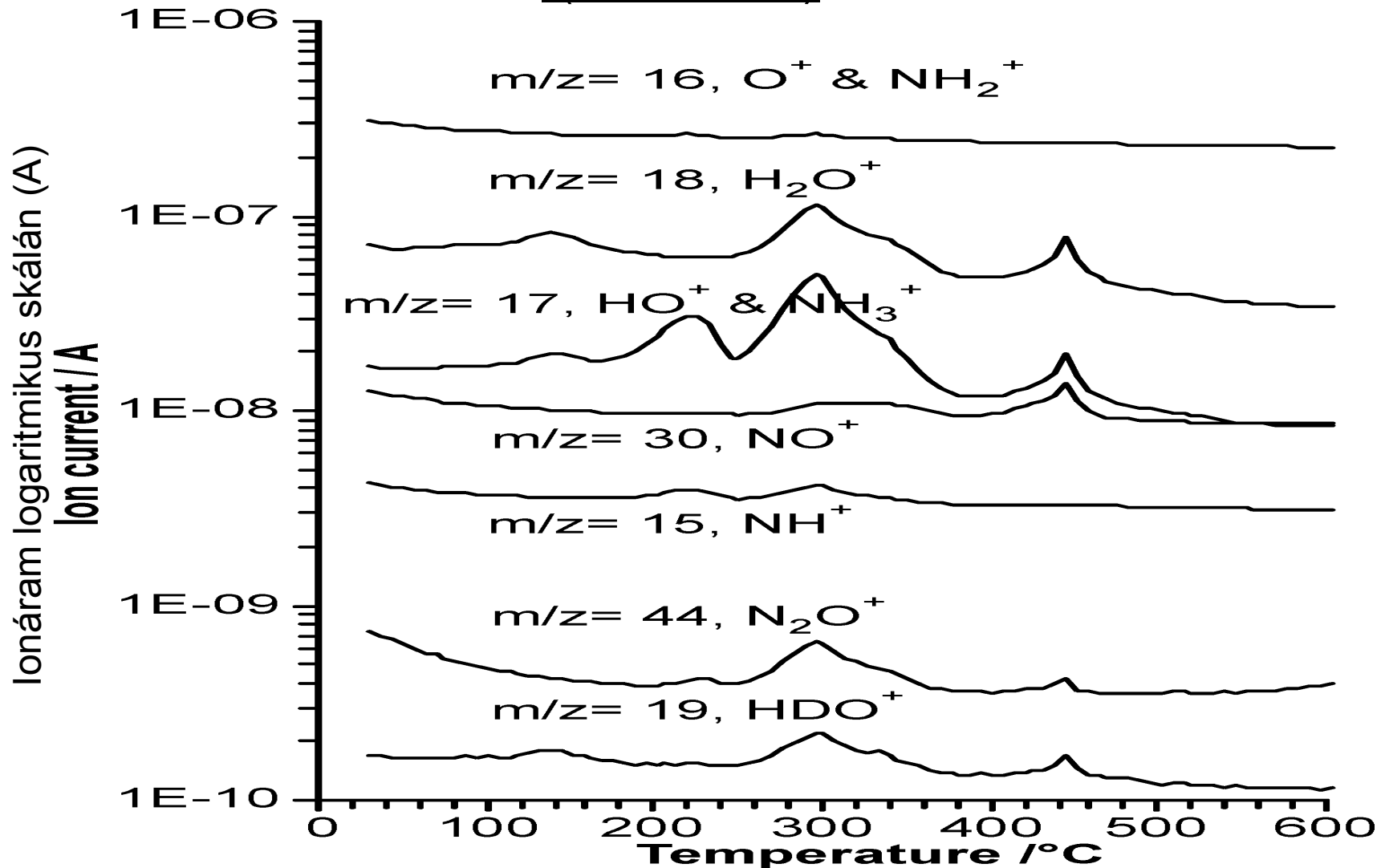
Mintatömeg a bemérés százalékában



Hőmérsékletkülönbség a referenciátégelyétől

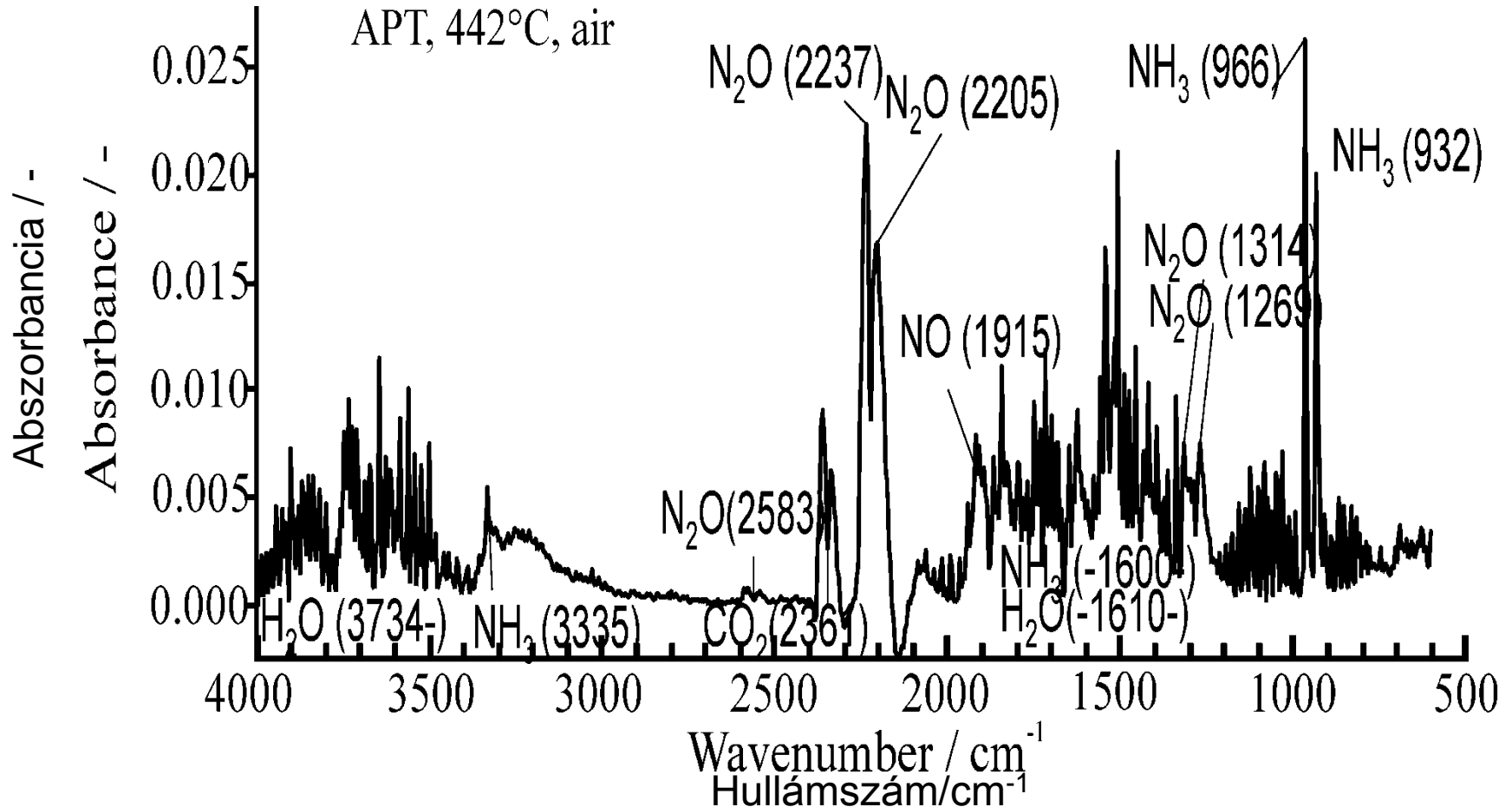
- Ammónium paravolfamát $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ termikus bomlása levegőben

On-line kapcsolt TG/DTA-EGA-MS,
Fejlődő gázkeverék MS-fragmenseinek nyomon követése
(m/z = 1-64)



Ammónium paravolfamát (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂].4H₂O termikus bomlása levegőben

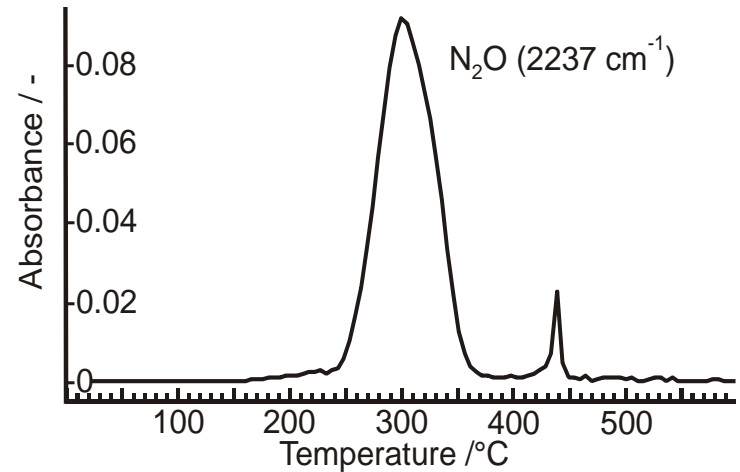
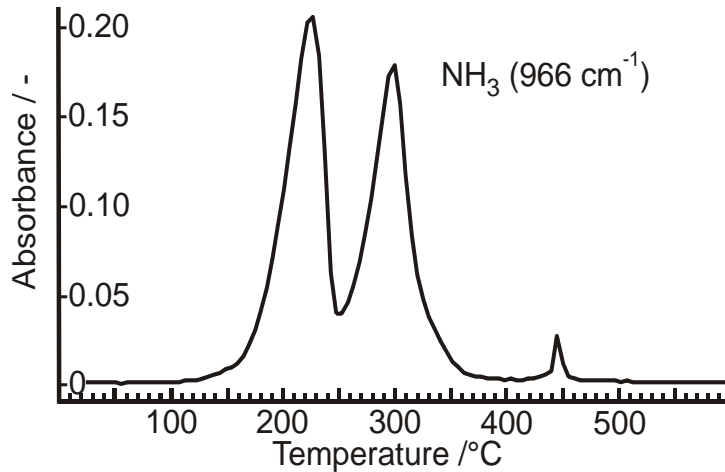
On-line kapcsolt TG-EGA-FTIR, Fejlődő gázkeverék FTIR-spektrumai (500-4000 cm^{-1})



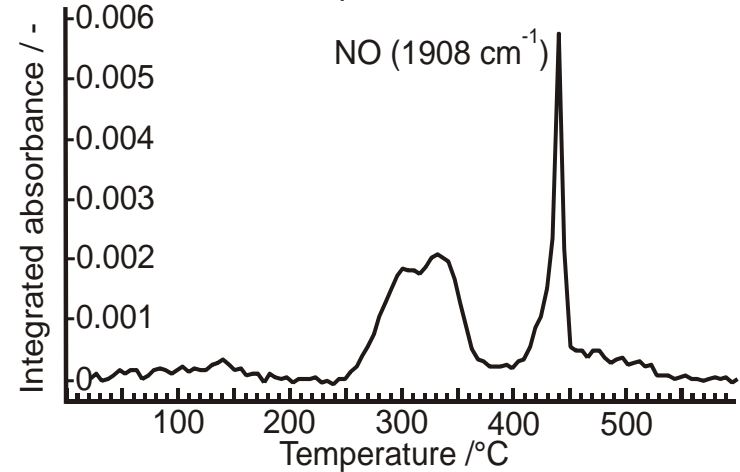
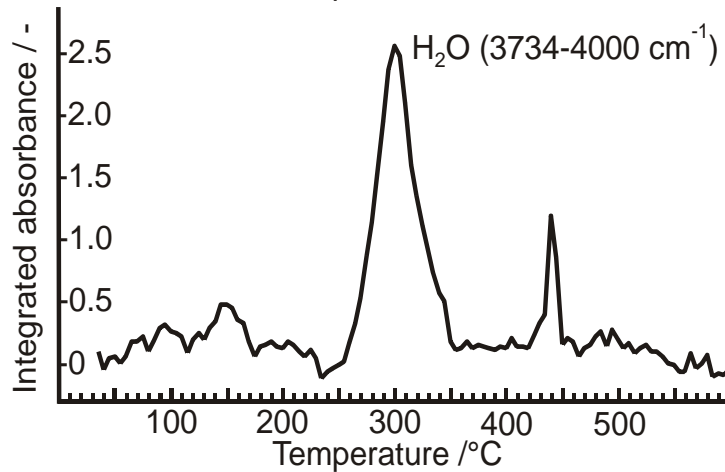
Ammónium paravolframát $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ termikus bomlása levegőben

On-line kapcsolt TG-EGA-FTIR – gázfejlődés menetek

Abszorbancia

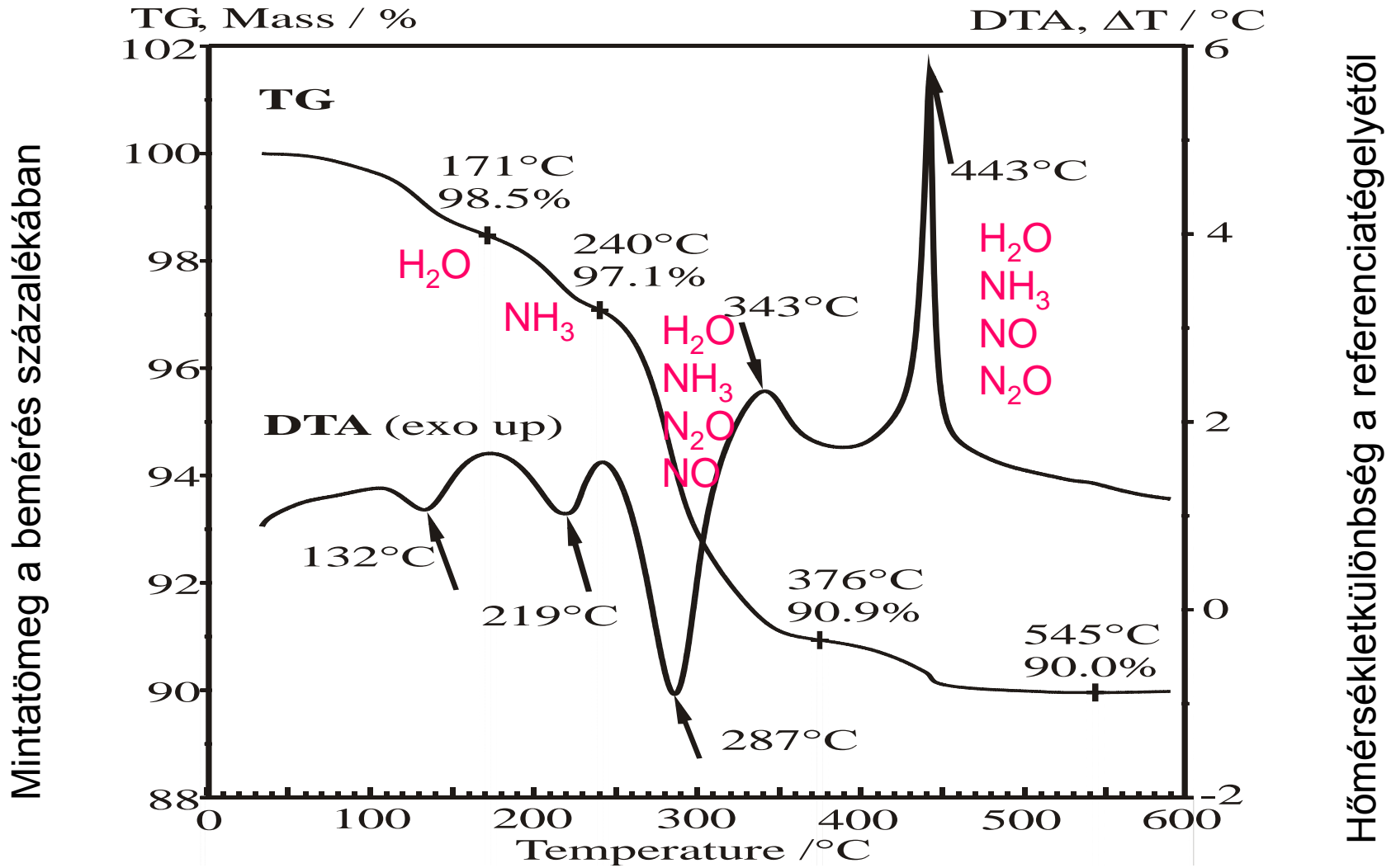


Integrált abszorbancia



Ammónium paravolframát $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ termikus bomlása levegőben

EGA: TG/DTA-MS és TG-FTIR

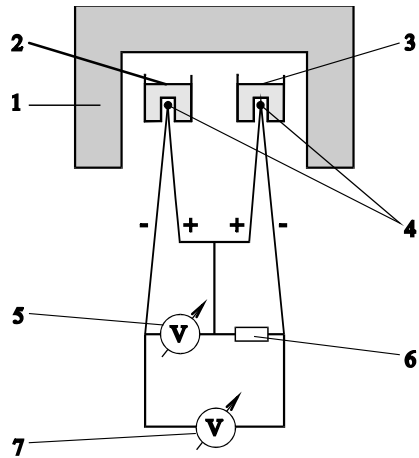


Mintatömeg a bemérés százalékában

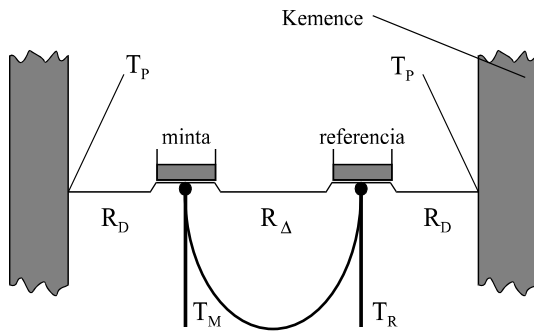
Hőmérsékletkülönbség a referenciategylettől

- Ammónium paravolframát $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$ termikus bomlása levegőben

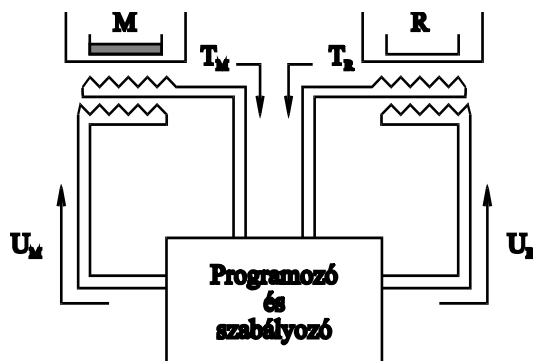
Differenciális Pásztázó Kalorimetria (DSC)



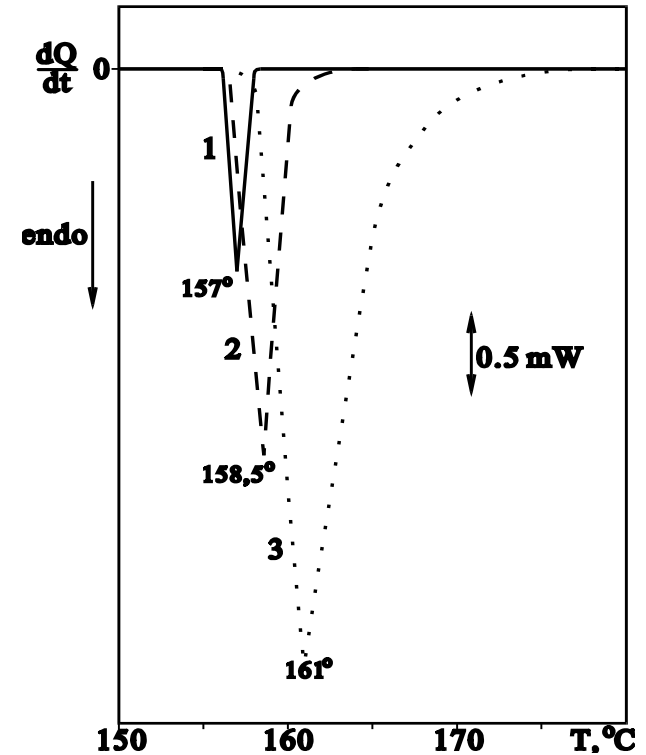
- DTA



- Hőáram-DSC



- Teljesítmény-kompenzációs DSC



Fűtési sebesség

1 - 1 °C/min,

2 - 5 °C/min,

3 - 20 °C/min

Tiszta indium (4,38 mg)
olvadási DSC görbéi

Műanyagok DSC mérései

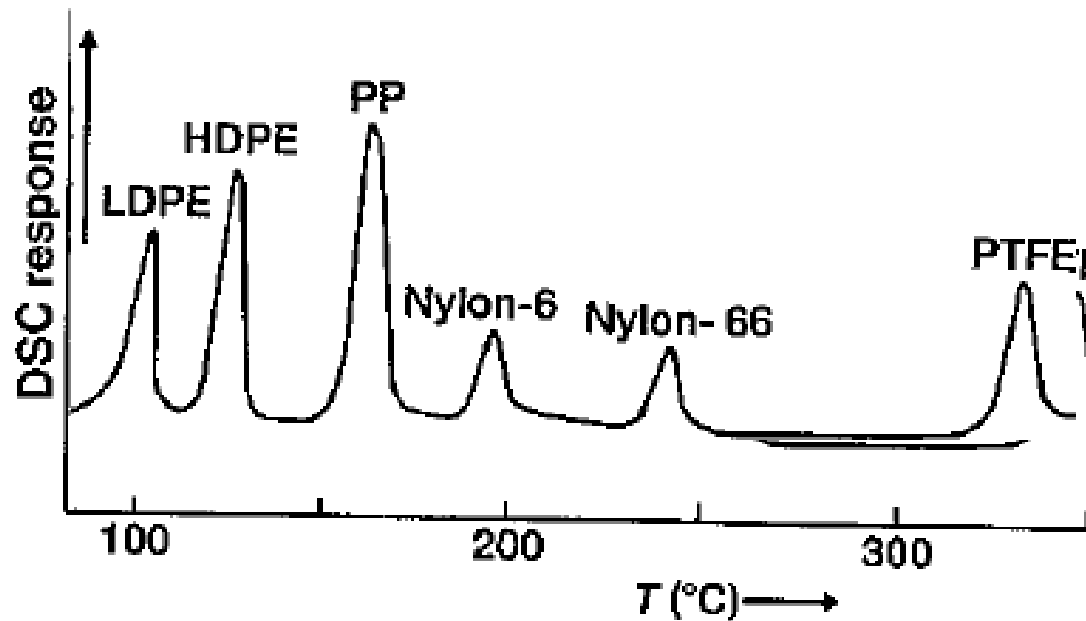
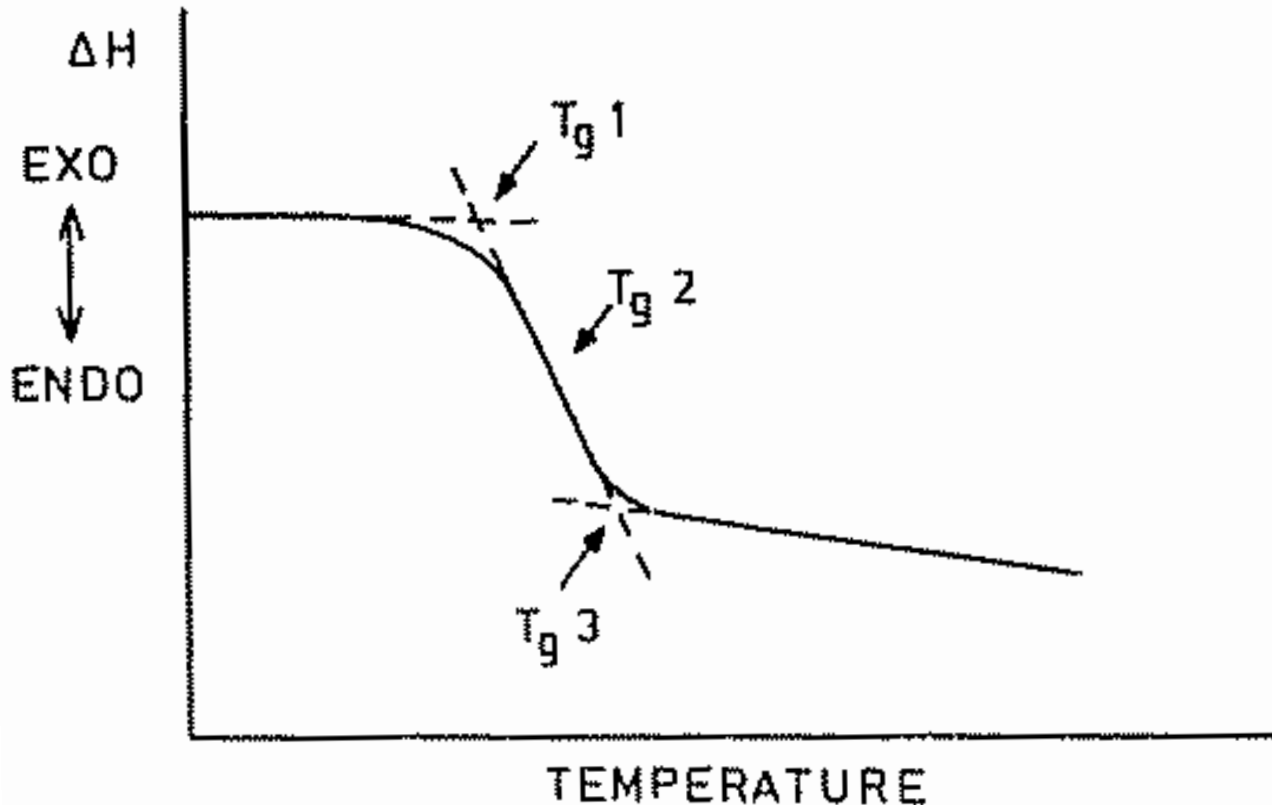


Figure 4.20 DSC of a sample of plastic waste (LDPE=low density polyethylene; HDPE=high density polyethylene; PP=polypropylene; PTFE=poly(tetrafluoroethylene), 'Teflon').

DSC alkalmazások

- Polimerek üvegesedési hőmérsékleti tartománya (másodrendű átalakulás, csak hőkapacitás [=alapvonal] változik)



DSC alkalmazások

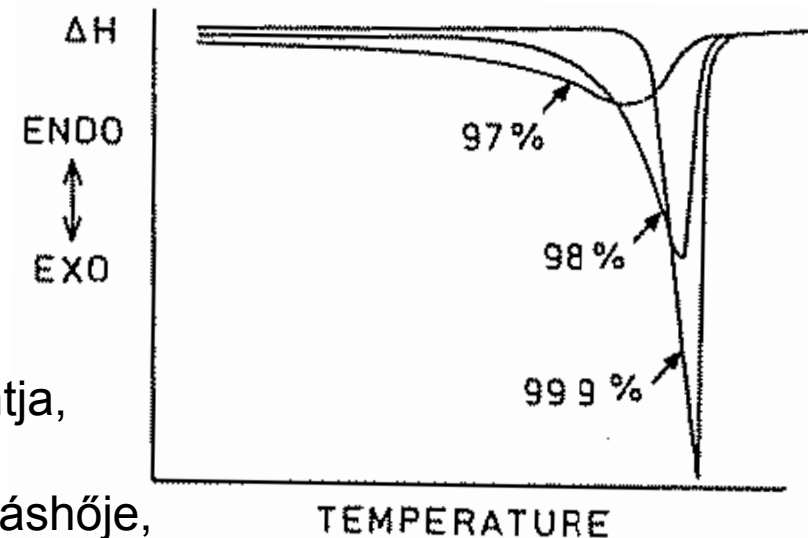
Tisztaság vizsgálat: Olvadáspont-csökkenés a szennyezések hatására

Termodinamikai egyensúly és ideális viselkedés feltételezésével (és néhány további egyszerűsítő feltétellel) a vant' Hoff egyenlethez jutunk:

$$T_i = T_0 - \frac{RT_0^2}{\Delta H} \cdot x_2 \cdot \frac{1}{F_i}$$

ahol:

- T_0 a többségi komponens olvadáspontja,
- x_2 a szennyező anyag móltörtje,
- ΔH a többségi tiszta komponens olvadáshője,
- F_i a T_i hőmérsékletig megolvadt hányad.



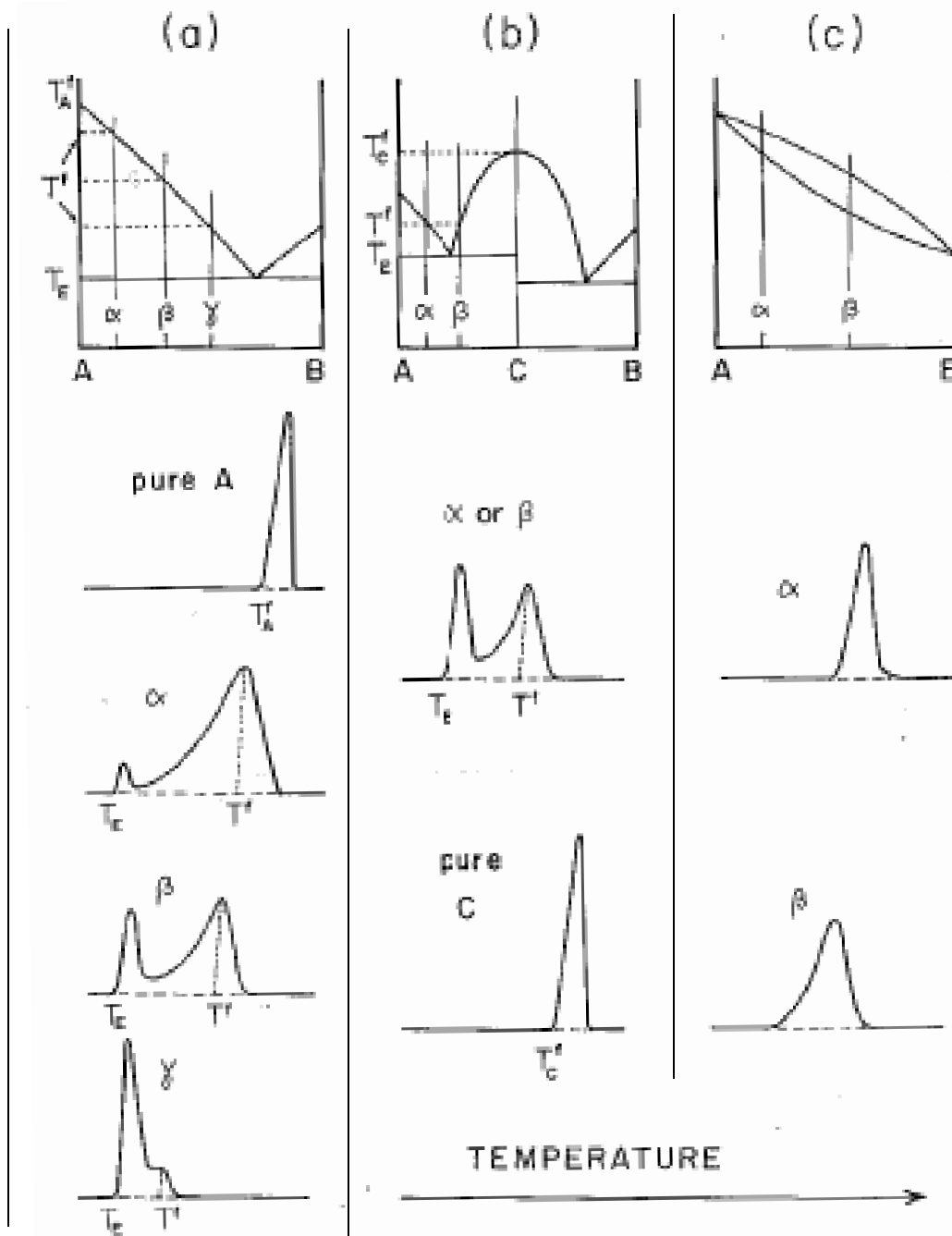
Az összefüggés szerint, ha T_i -t $1/F_i$ függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk, melynek paramétereiből kiszámíthatjuk a szennyező móltörtjét x_2 -t és a tiszta anyag olvadás-pontját T_0 -t.

Kétkomponensű
rendszerek szilárd-
folyadék
fázisdiagramjainak
leggyakoribb típusai

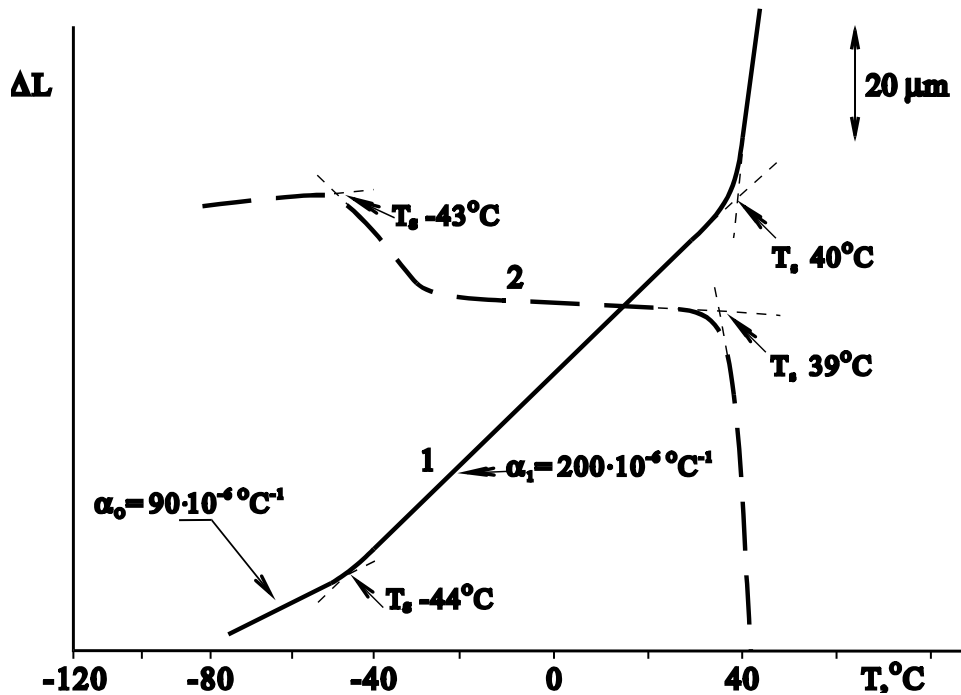
a) eutektikus kristály-
keverék
(konglomerátum)

b) szilárd
sztöchiometrikus
vegyület

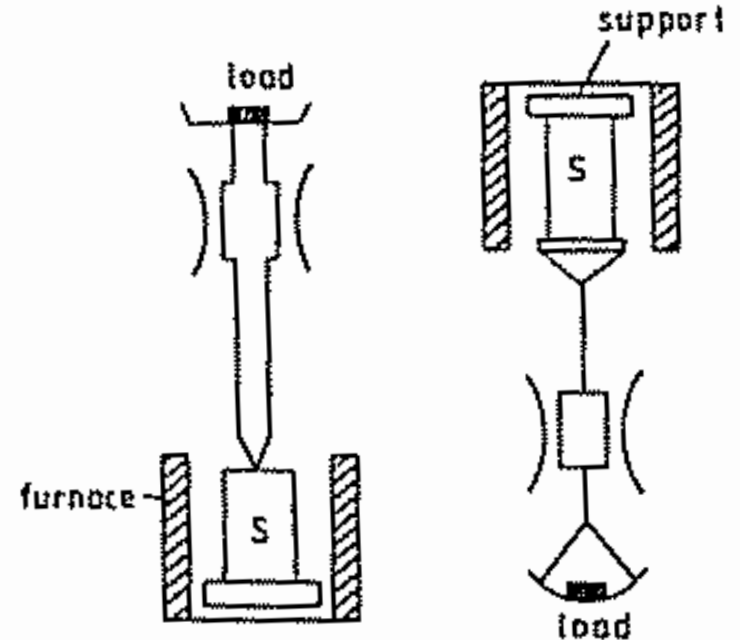
c) szilárd oldat v. más
néven elegykristály



Dilatometria (TD), Termomechanikai analízis (TMA),



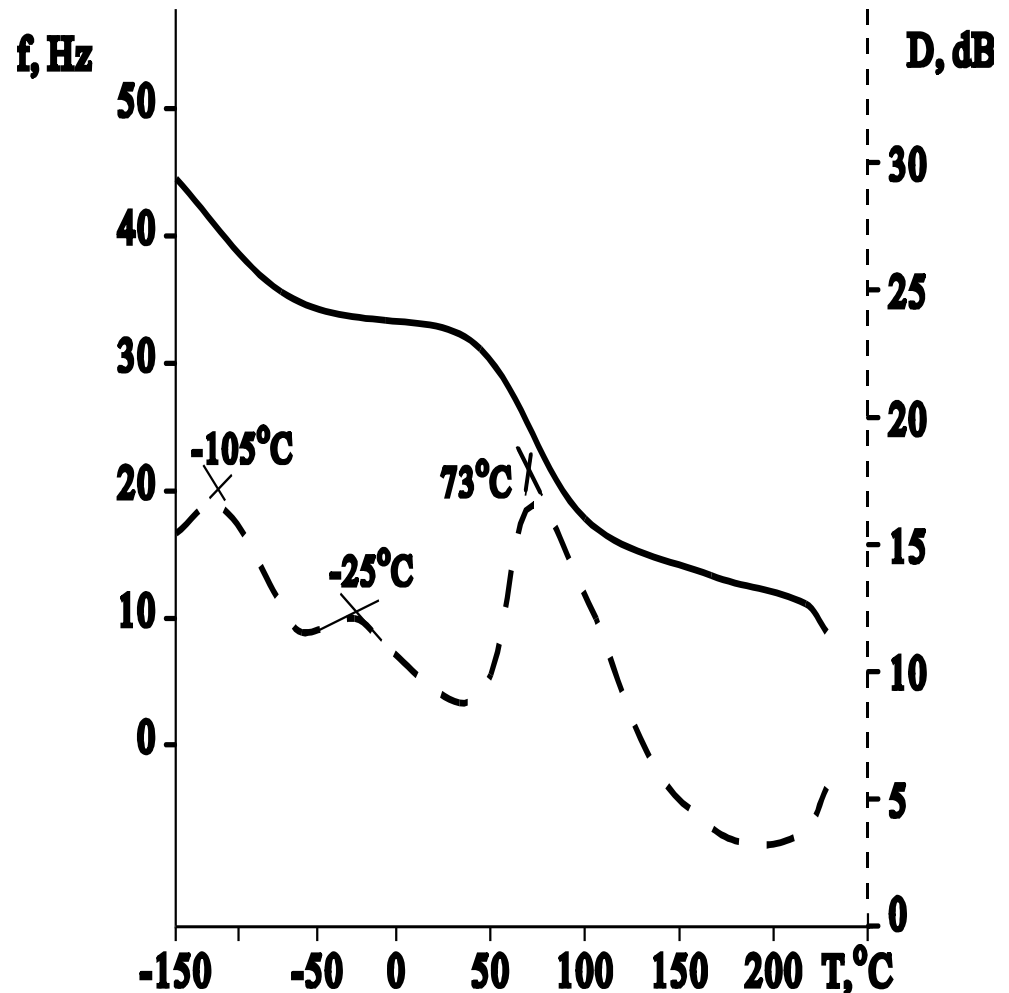
Neoprén hőtágulási görbéje (1)
 és penetrációs görbéje (2).
 A terhelés: 1 - 0 N, 2 - 0,05 N



S - minta
 Penetráció Nyújtás

Dinamikus Termomechanikai Analízis (DMA)

- Nylon-66 dinamikus termomechanikai görbéi DuPont DMA készüléssel felvéve. A folytonos görbe a rendszer rezonanciafrekvenciáját, a szaggatott a csillapított a csillapítást írja le.
- A minta mérete: 0,13x1,55x0,663 cm, rezgési amplitúdó: 0,10 mm, hevítési sebesség: 5 °C/min.



Összefoglalás

- A tudomány egyre inkább interdiszciplináris lesz, több tudományterület együttműködése a jellemző. Ehhez hasonlóan az analitikában is egyre inkább egy probléma megoldásához több, különböző analitikai módszer együttes alkalmazása szükséges.
- Ez különösen igaz az anyagtudományra.
- Szűkebb értelemben vett, hagyományos termoanalitika (TG, DTG, DTA, DSC, TD, TMA, DMA, kapcsolt módszerek: EGD, EGA) mellett
- Tágabban értelemben vett termoanalitikai módszerek is:
 - in situ módszerek (fűthető/hűthető mintatartó): XRD/DSC, in situ XRD, in situ SEM, in situ XPS, in situ Raman, in situ FTIR, fűthető optikai mikroszkóp, stb.
 - ex situ módszerek (előzetesen fűtött/hűtött minta mérése szobahőmérsékleten): diffrakció (XRD, ED, stb.), spektroszkópia (NMR, FTIR, Raman, XRF, AES, XPS, stb.), mikroszkópia (SEM, TEM, optikai, stb.)