

Termikus analízis I



Összeállította
Dr. Madarász János
Frissítve 2020 tavaszán

Termikus analízis módszertana

- 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 (hő=Q=átadott kinetikus energia)**

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

- Általában a kondenzált halmazállapotú minta **összetételének megállapítása**. Itt a kémiai összetétel mellett gyakran a fázisok szerinti összetétel (pl. polimorf módosulatok mennyiségének aránya) is kérdés lehet.
- A minta bizonyos fizikai, illetve fizikai-kémiai paramétereinek meghatározása, kimérése (pl. **olvadáspont, olvadáshő**, amorf polimerek **üvegesedési hőmérséklete**), vagy bizonyos paraméterek (pl. a fajhő, hőtágulási együttható stb.) **hőmérsékletfüggésének** leírása.
- **Fázisátalakulások és kémiai reakciók követése** az idő és/vagy a hőmérséklet függvényében. Az ilyen alkalmazások között megjelenik mind a lejátszódó **folyamatok kvalitatív leírása** (pl. hogy a kiindulási anyagból **milyen hőmérséklet-tartományban milyen termékek** jönnek létre), mind pedig az átalakulások **termodinamikájának** és **kinetikájának** számszerű jellemzése

Hőmérséklet

- Abszolút hőmérséklet, T (K), intenzív alapmennyiség az SI-ben.
- Kinetikus gázelméleti definíciója szerint T (K) arányos a gázcseppkék statisztikailag átlagolt átlagos kinetikus energiájával
 $T(K) \sim 1/N \sum (1/2 m_i v_i^2)$, ahol a sebességeloszlás Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.
- Ideális gázok nyomása (ill. térfogata) **egyenesen arányos** az abszolút hőmérséklettel, T (K) (míg Celsius-skála függvényében csak lineárisan változik)

$p V = n R T(K)$ (egyetemes gáztörvény, $R=8.314$ J/K/mol)

$V = V_0 + V_0/273.15 T(^{\circ}C)$ (Gay-Lussac I, V_0 a $T=0^{\circ}C$ -on mért térfogat)

- $0\text{ K} \equiv -273,15\text{ }^{\circ}C$; $0\text{ }^{\circ}C \equiv 273,15\text{ K}$;

azaz egységük azonos $1\text{ K} \equiv 1^{\circ}C$ (hőfokbeosztások azonosak) és

- $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$; $T(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$
pl. $25\text{ }^{\circ}C \equiv 298,15\text{ K}$ (standard hőmérséklet, ~ rt)

Hőmérsékletmérés

- Termo- (vagy hő-)elempár 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.)

Hőmérsékletkülönbség mérése termofeszültség mérésein keresztül termoelempárral

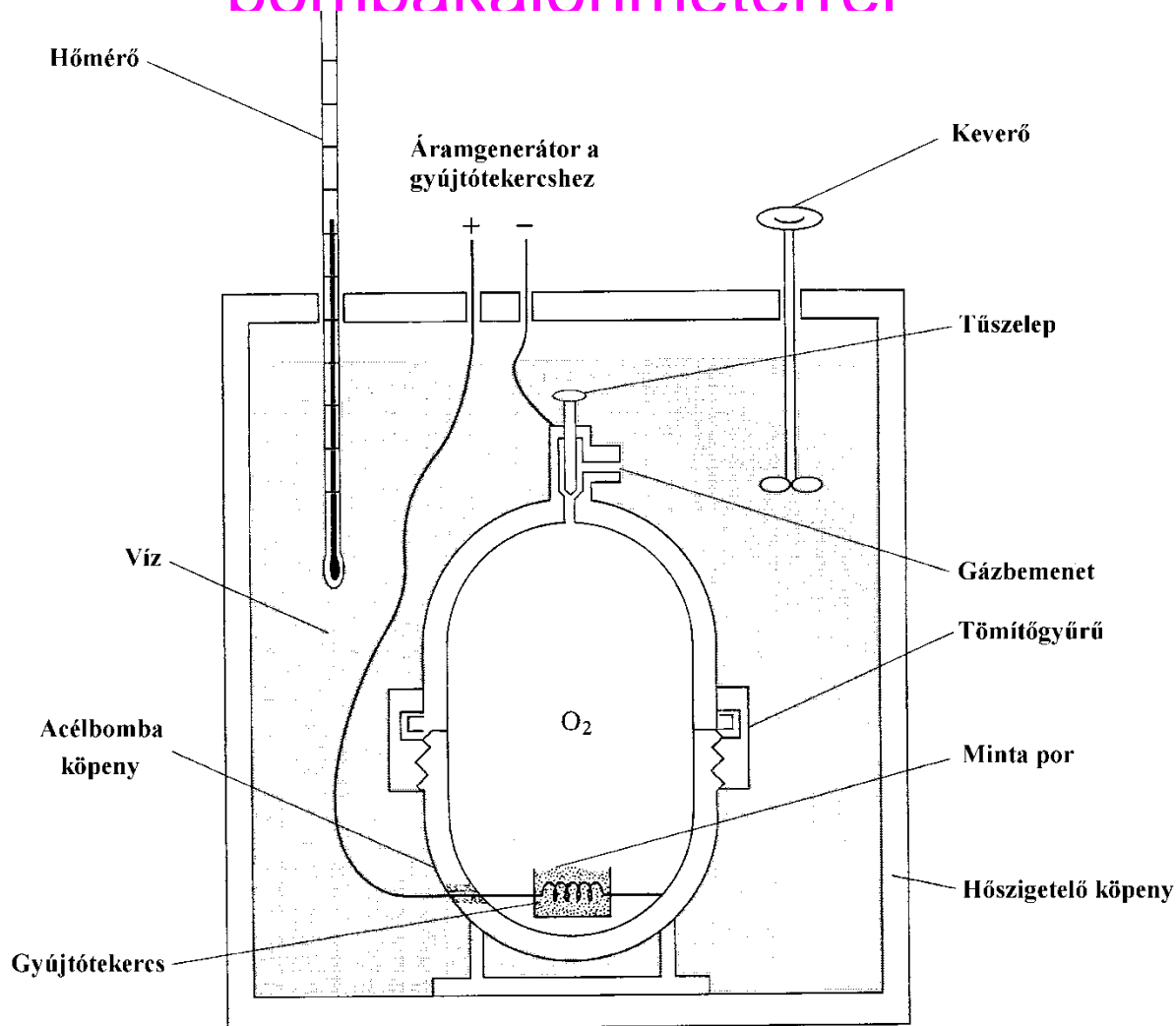
- Két eltérő anyagi minőségű fém(szál) érintkezési felületén (forrasztási pontján) potenciálkülönbség lép fel (ún. **kontakt potenciál különbség**)
- A kontakt feszültség hőmérsékletfüggő érték (ún. **termofeszültség**): termoelem huzalpárokra táblázatosan ismert/adott
- Néhány termoelem típus főbb adatai

A két fémszál anyaga (m/m)	Termofeszültség 1000 °C-on, mV	Max. hőfok
Fe-Konstantán (Cu:Ni=55:45)	57,94	900
NiCr-Ni	41,27	1200
Chromel (Ni:Cr=90:10) -Alumel (Ni:Mn:Al:Si=95:2:2:1)	41,27	1200
PtRh-Pt, különböző összetételben		1800
WRe-W, különböző összetételben		2000<

Hő és a hőmérsékletkülönbség

- Hő, a rendszer és környezete között, **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, reakcióhő, ill. égéshő mérése bombakaloriméterrel

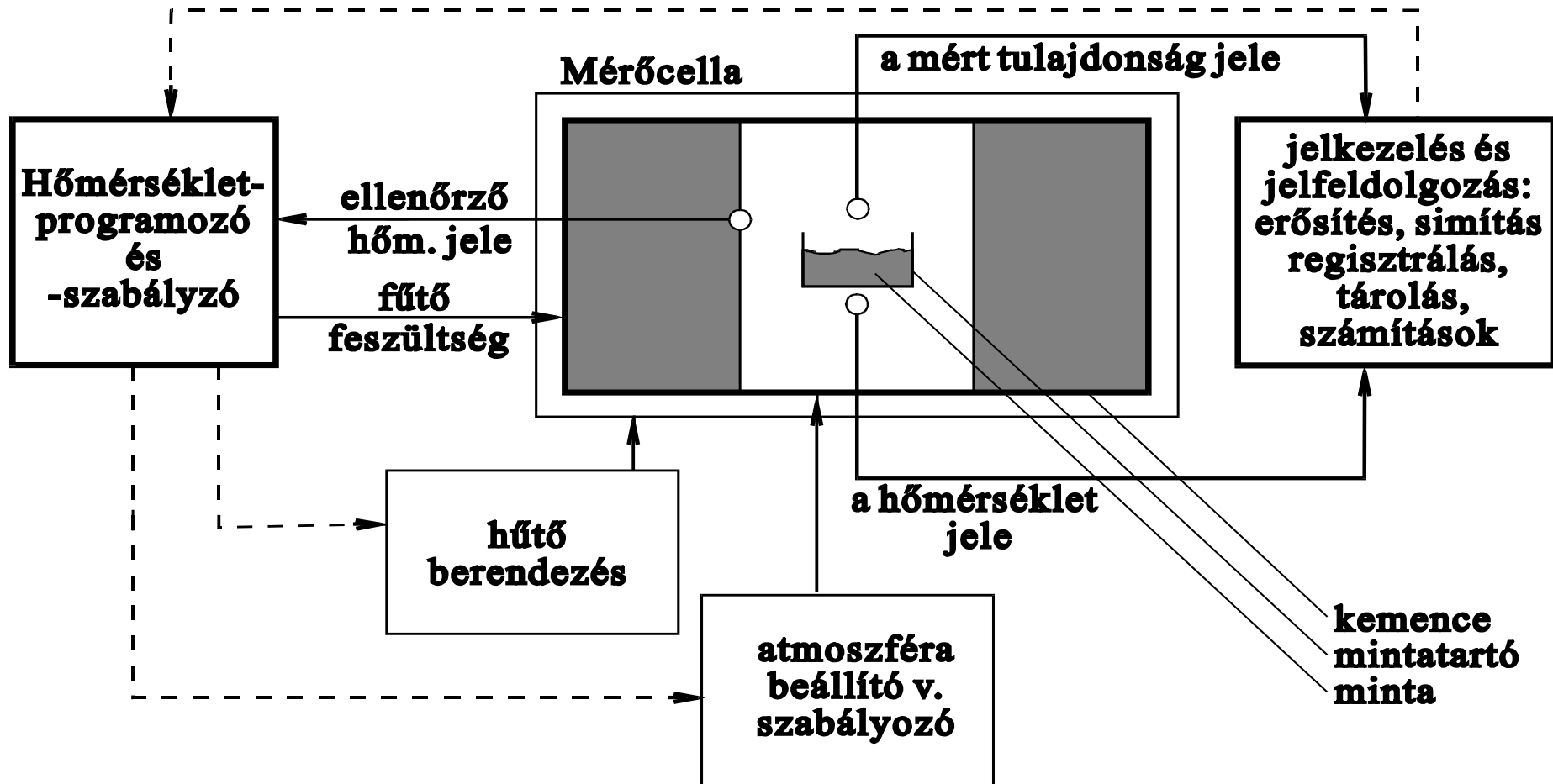


$$\Delta H_r = Q_r = c_{p,H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O}$$

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

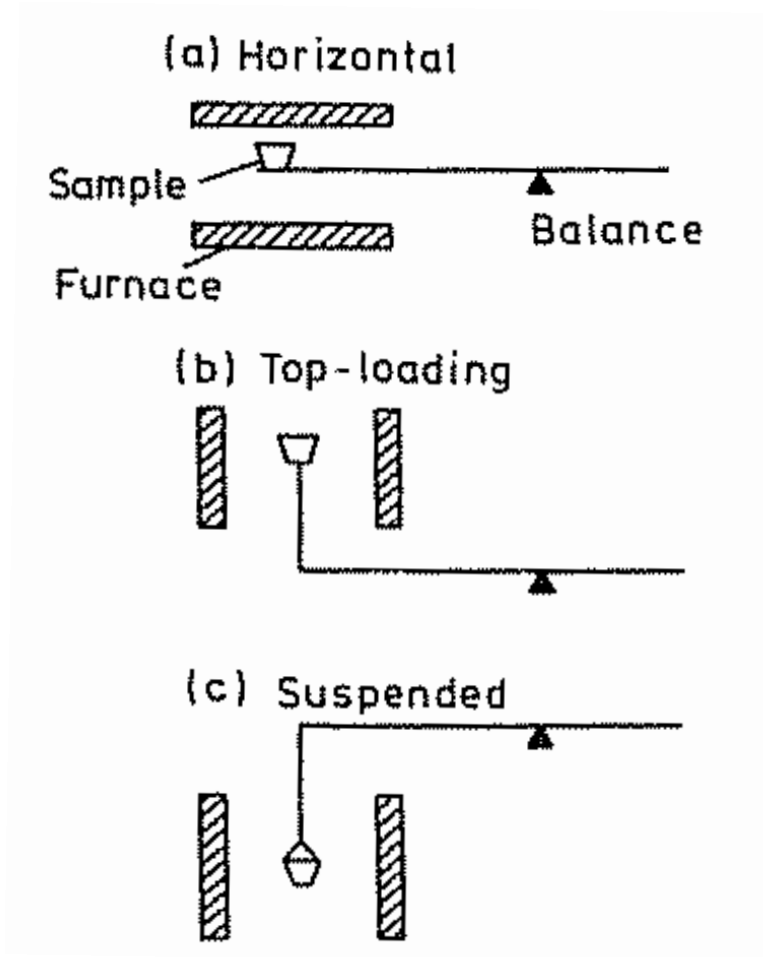


A szaggatott vonallal jelölt kapcsolatok ma már minden modern berendezésben megvannak

A termikus analízis főbb módszerei

Vizsgált jellemző	Módszer
Tömeg (m), tömegváltozás (Δm), tömegváltozási sebesség (dm/dt)	Termogravimetria, TG Derivatív termogravimetria, DTG
Hőszínezet (ΔT), entalpiaváltozás (ΔH), hőáram (Q)	Differenciális termoanalízis, DTA Differenciális pásztázó kalorimetria, DSC
Felszabaduló gázok elemzése	Termogáz-titrimetria, TGT Fejlődőgáz-detektálás, EGD-FID Fejlődőgáz-analízis, EGA Emanációs termoanalízis, ETA
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.

Fontosabb mintabehelyezési konstrukciók lehetőségei, a kemencéhez és a mérleghez képest

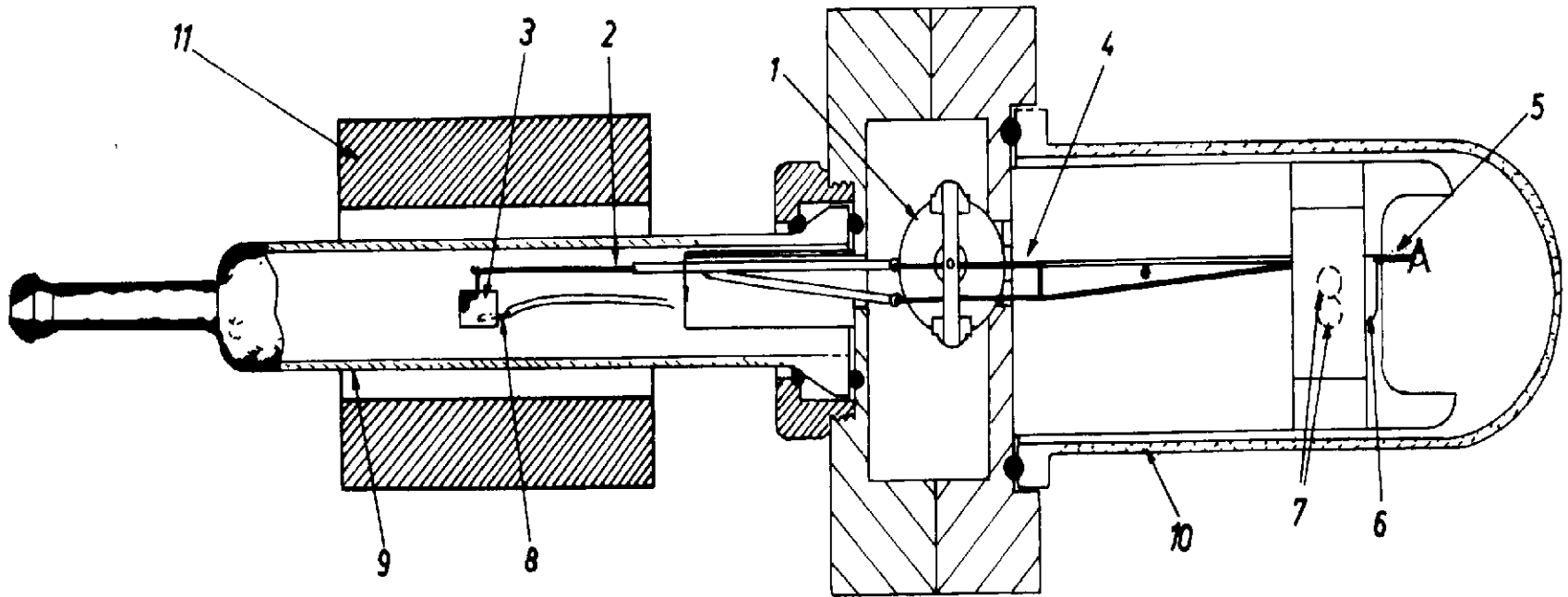


Vízszintes

Felültöltős

Felfüggesztett

Termogravimetria (TG) – tömegváltozás mérése termomérleggel (elektromos nullpont-kompenzáció révén)



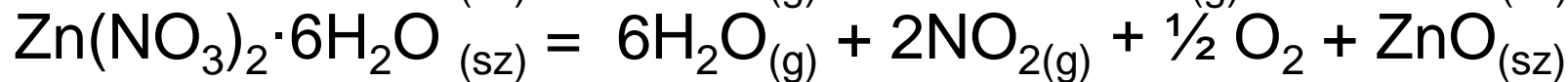
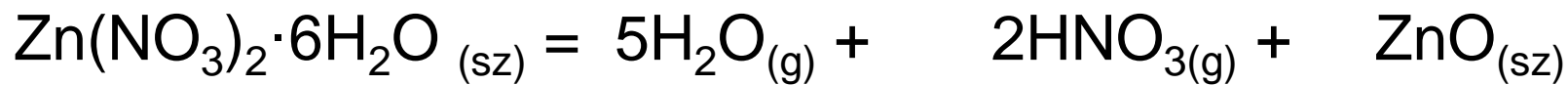
- 1 - tekerecs, 2 - kvarc rúd, 3 - mintatartó, 4 - hideg mérlegkar,
- 5 - ellensúly, 6 - a mérlegkarra szerelt zászló, réssel, 7 - fotóérzékelők,
- 8 - minta termoelem, 9 - kvarc cső, 10 - üvegbura, 11 - kemence

TG mint programozott fűtésű reaktor –

minta sajátosságok (összetétel, szerkezet, morfológia) +

műveleti paraméterek (felfűtési sebesség, a minta nagysága, a mintával

érintkező gáz minősége, parciális nyomása, áramlási sebessége) együtthetése:

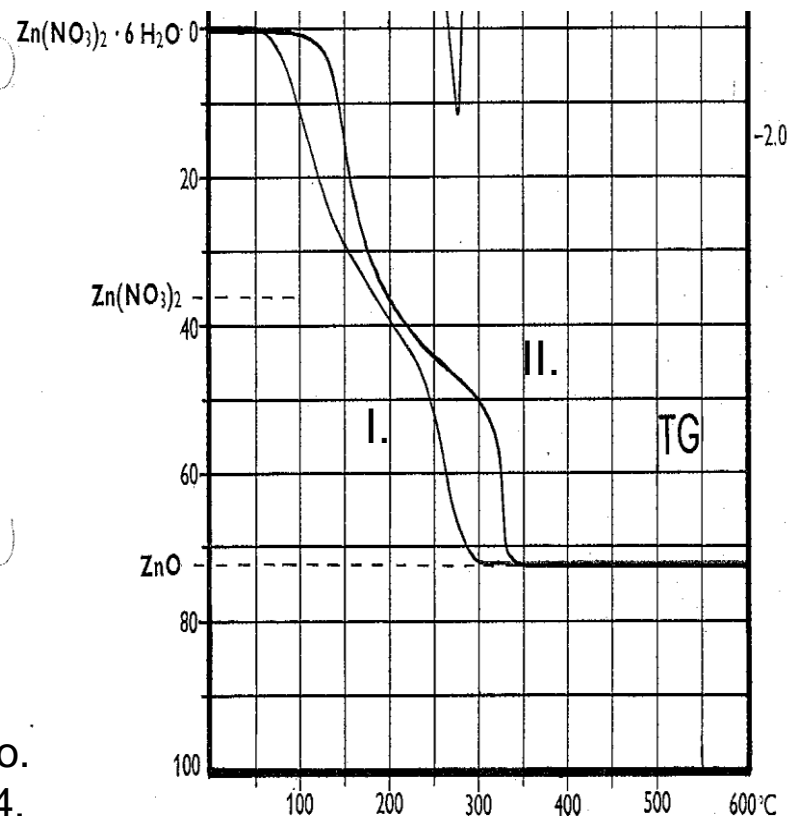


144. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zinc nitrate hexahydrate A. R., Reanal

Mol. weight: 297.47

	I.	II.
Weight of sample:	60.3 mg	656.4 mg
Heating rate:	3 °C/min	10 °C/min
Atmosphere:	air, static	air, static
Reference material:	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Crucible:	platinum	platinum



G. Liptay (Ed.), Atlas of Thermoanalytical Curves, vol. 3, no. 144, Heyden & Sons/Akademiai Kiado, Budapest, 1974.

TG mint programozott fűtésű reaktor –

minta sajátosságok (összetétel, szerkezet, morfológia) +

műveleti paraméterek (felfűtési sebesség, a minta nagysága, a mintával érintkező gáz minősége, **parciális nyomása**, áramlási sebessége) együtthatása:

1. Kalcium-karbonát bomlása különböző parciális nyomású széndioxidban
(= generálódó, nem öblített, álló, ill. betáplált **saját atmoszférában**)



TG ----- $p(\text{CO}_2)$ =közel állandó

1 - 5,3 kPa,

2 - 11,7 kPa,

3 - 16,0 kPa,

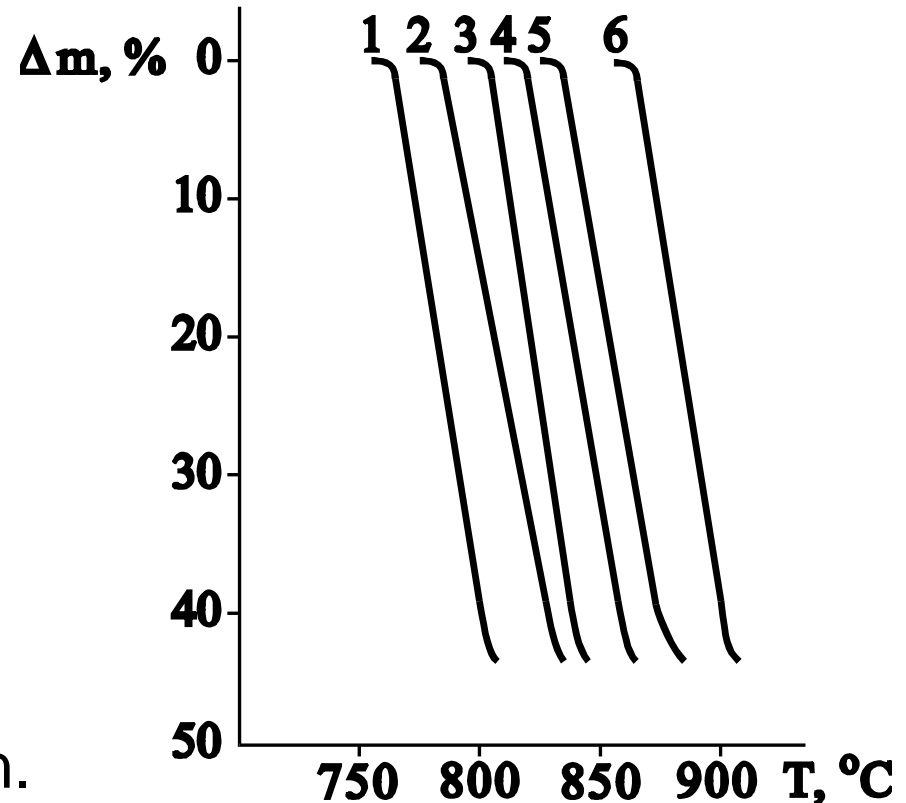
4 - 24,5 kPa,

5 - 33,1 kPa,

6 - 64,0 kPa.

A minta tömege kb. 50 mg,

A hevítési sebesség 2,2 °C/min.

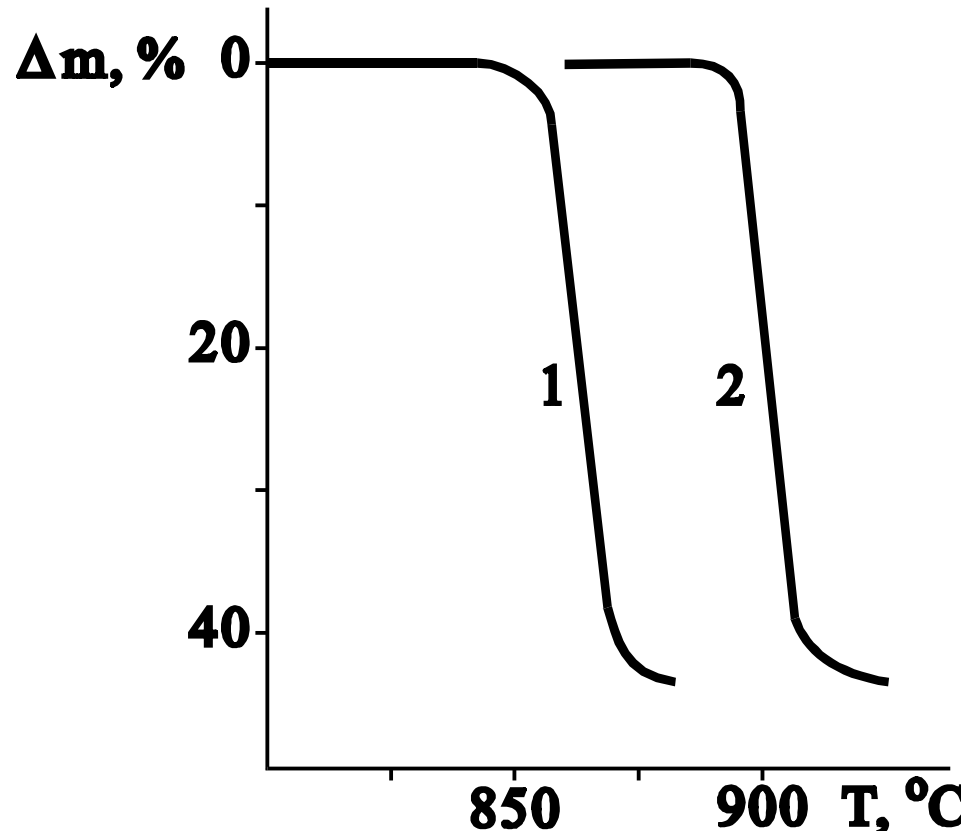


Eltérő szemcseméretű kalcium-karbonát (kalcit) minták bomlása 64 kPa nyomású széndioxidban

(morfológia, szemcseméret, ill. hőátbocsátás hatása)

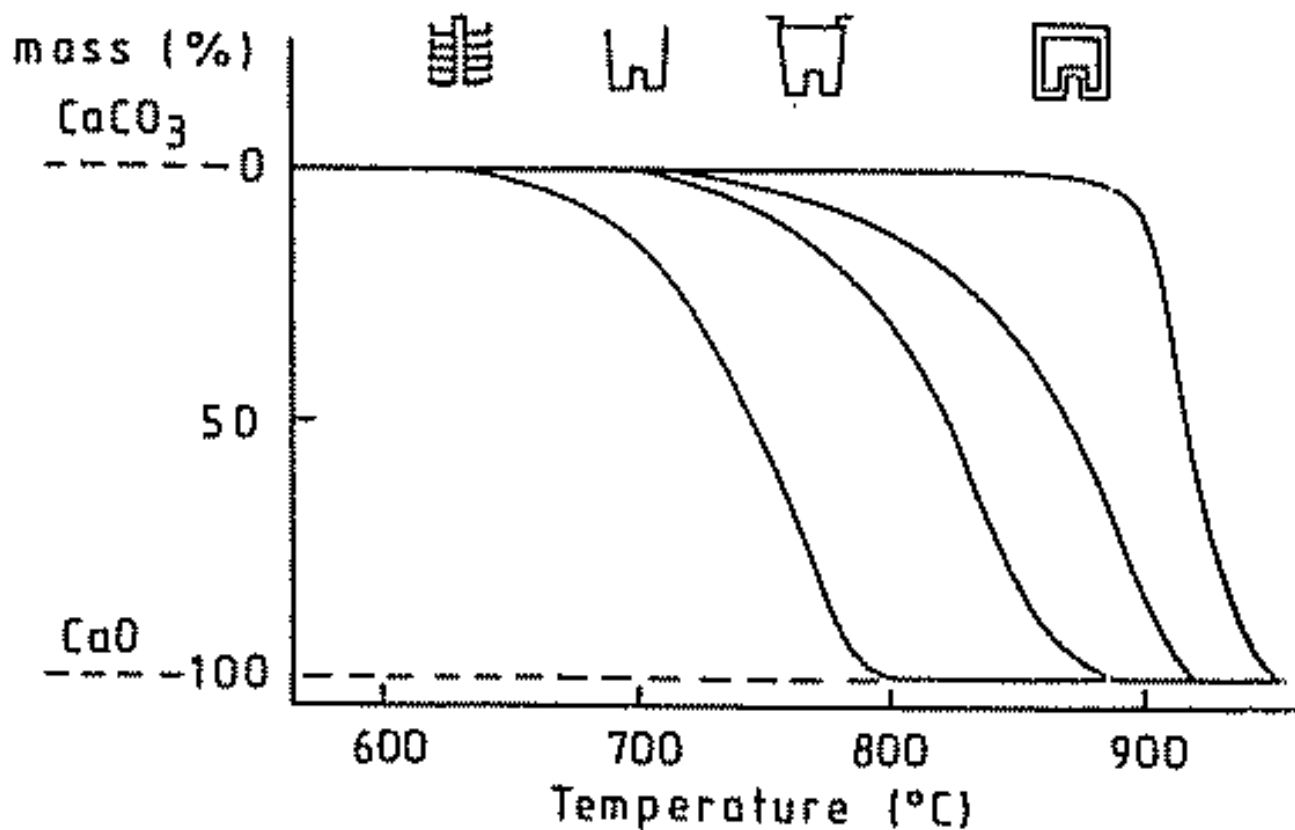


- A minták tömege kb. 50 mg,
- 1 - 0,45 mm alatti szemcseméretű por,
- 2 - kb. 2 mm-es kristályok



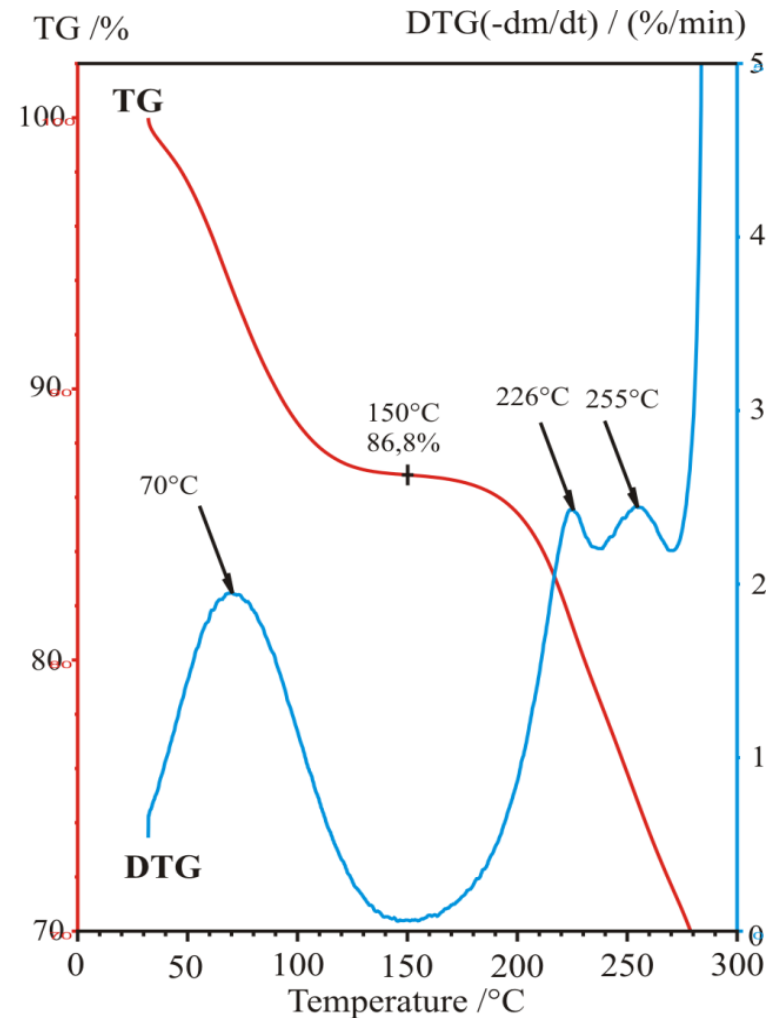
A mintatartó geometriájának (felületi nyitottságának) hatása a kalcium-karbonát bomlására

nagyfelületű nyitott; nyitott; laza fedeles; hermetikusan zárt;



A leggyakoribb termogravimetriás mérési feladat, nedvességtartalom mérése

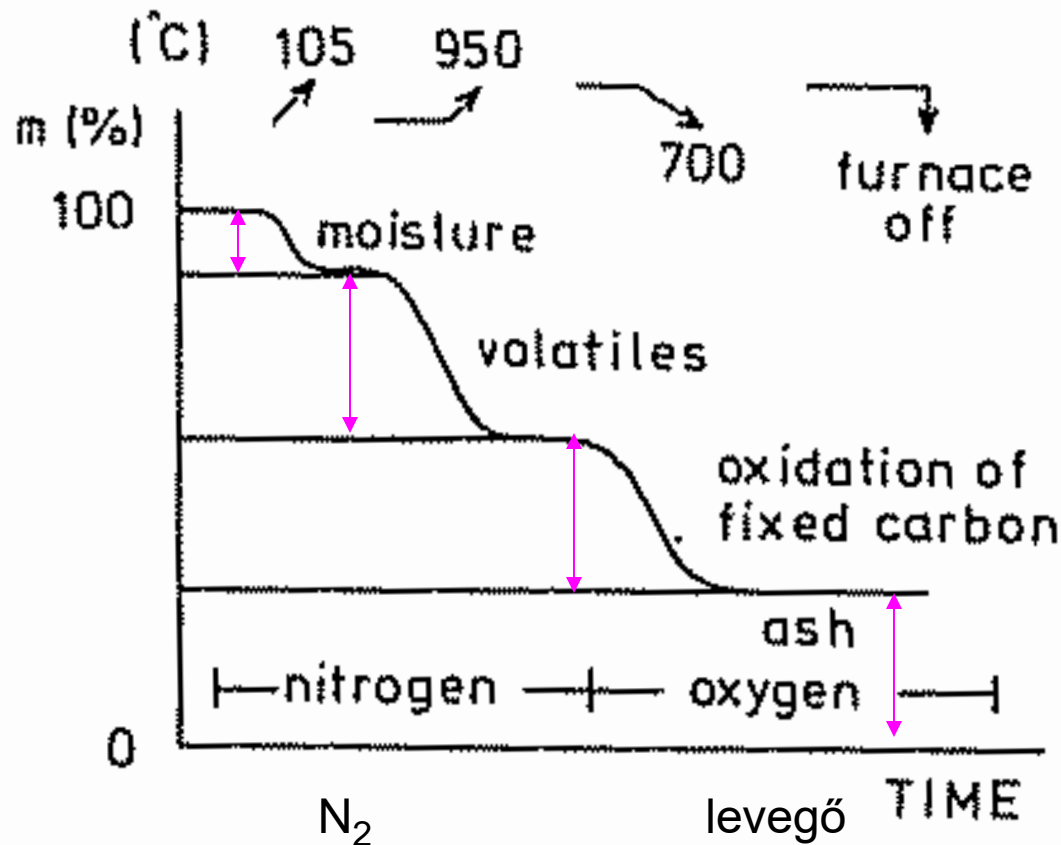
- Feltételei
 - csak nedvesség távozzon, ne más oldószer is vele együtt
 - legyen lépcsős a nedvesség elvesztése, különüljön el a rákövetkező lépésektől (kristályvíz elvesztése, bomlási folyamatok)
- Különböző kötöttségű vizek megkülönböztethetősége
 - nedvesség
 - rácsközi kristályvíz
 - belső koordinációs szférás kr.víz
 - szerkezeti víz (bomlásból)
- Sztöchiometriai számítások



Ásványi szenek közelítő TG-analízise

Megfelelően változtatott hőmérsékleti programmal és atmoszféragáz-átváltással

TEMPERATURE AND HEATING MODE



Nedvességtartalom 105°C

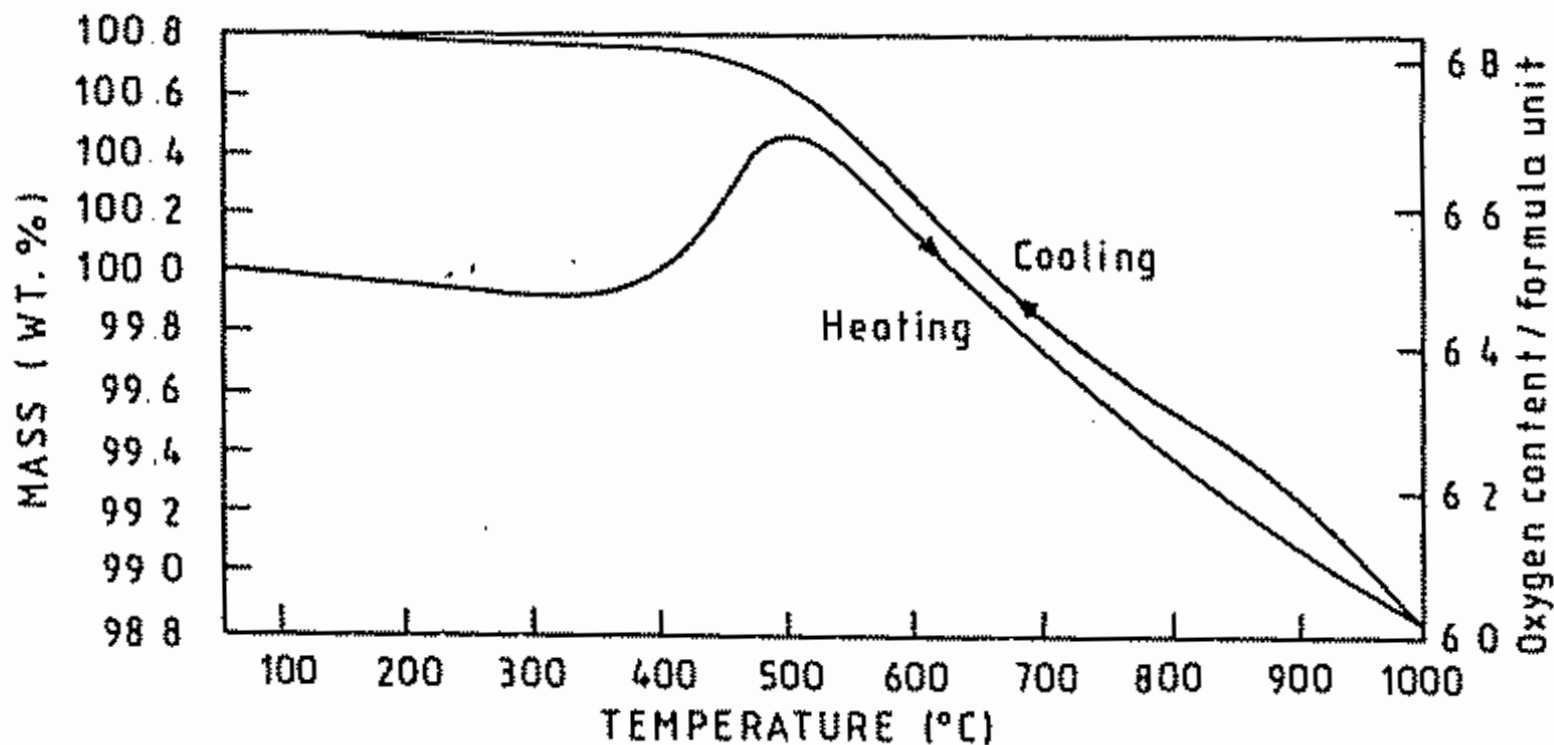
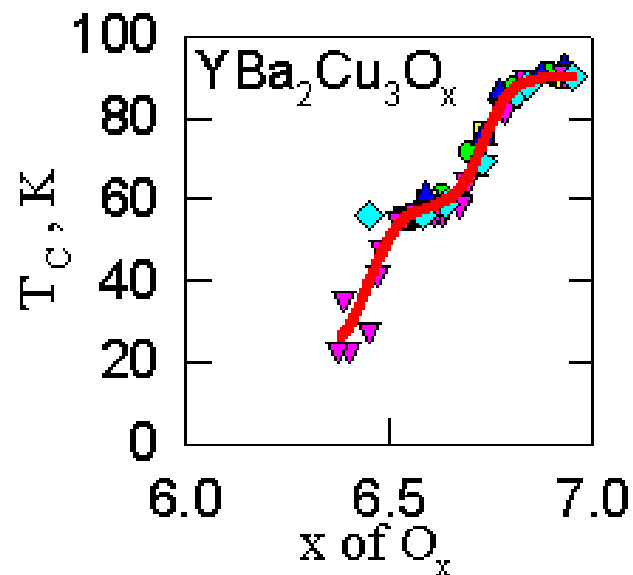
Szerves, illékony anyag-tartalom 950°C

Kokszt kiégetése oxigénben 700°C

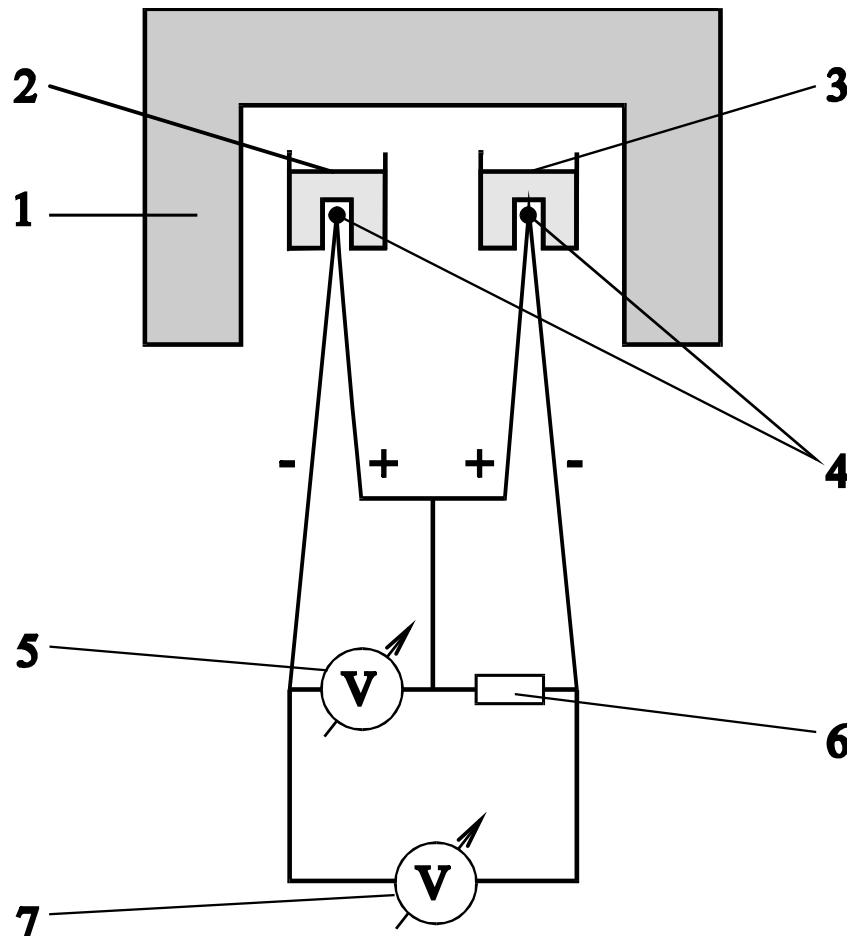
Maradék hamutartalom

TG adatok a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
($x=6,5\pm\delta$) szupravezető
kerámiáról, amint fűtéskor
oxigént köt meg, majd veszít, ill.
lehűléskor oxigént vesz fel.

(NIST)



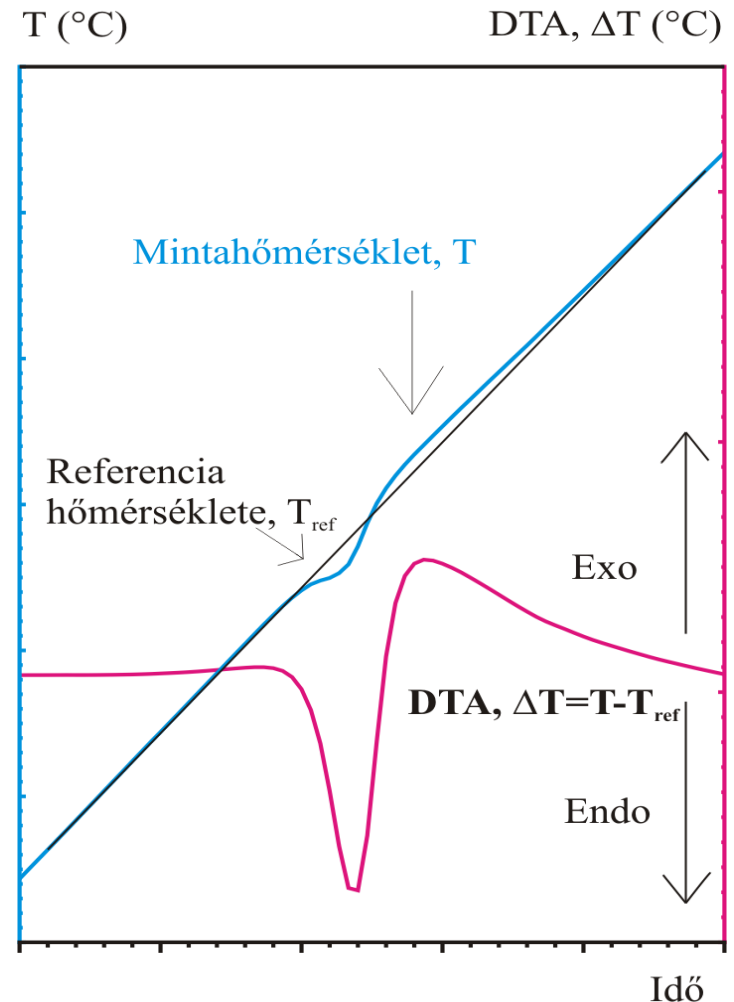
Differenciális termoanalízis (DTA) – hőszínezet, entalpiamérés



- 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 DTA-jel $\Delta T = T_{\text{minta}} - T_{\text{referencia}}$
- 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.



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

Szimultán TG/DTA: A Derivatográf

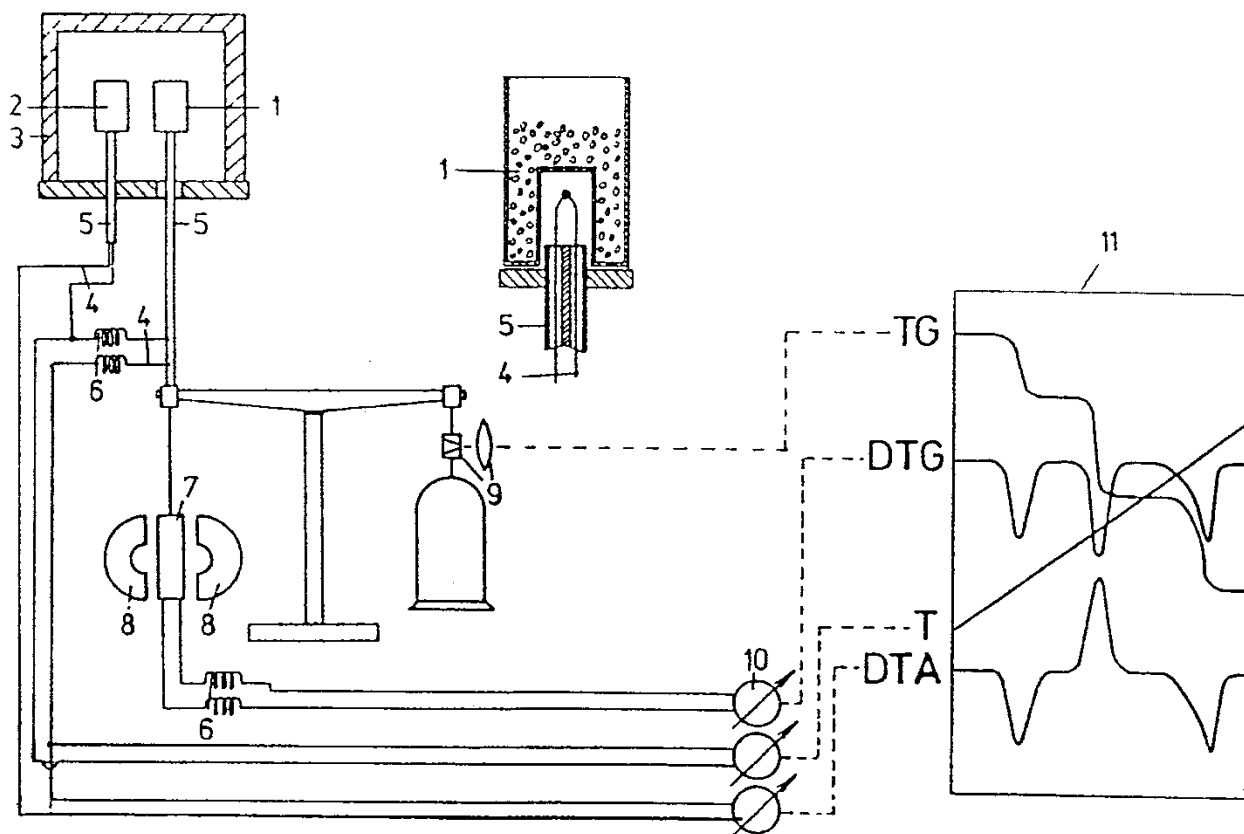


Fig. 3.1.1 Derivatograph for simultaneous TG, DTG and DTA.

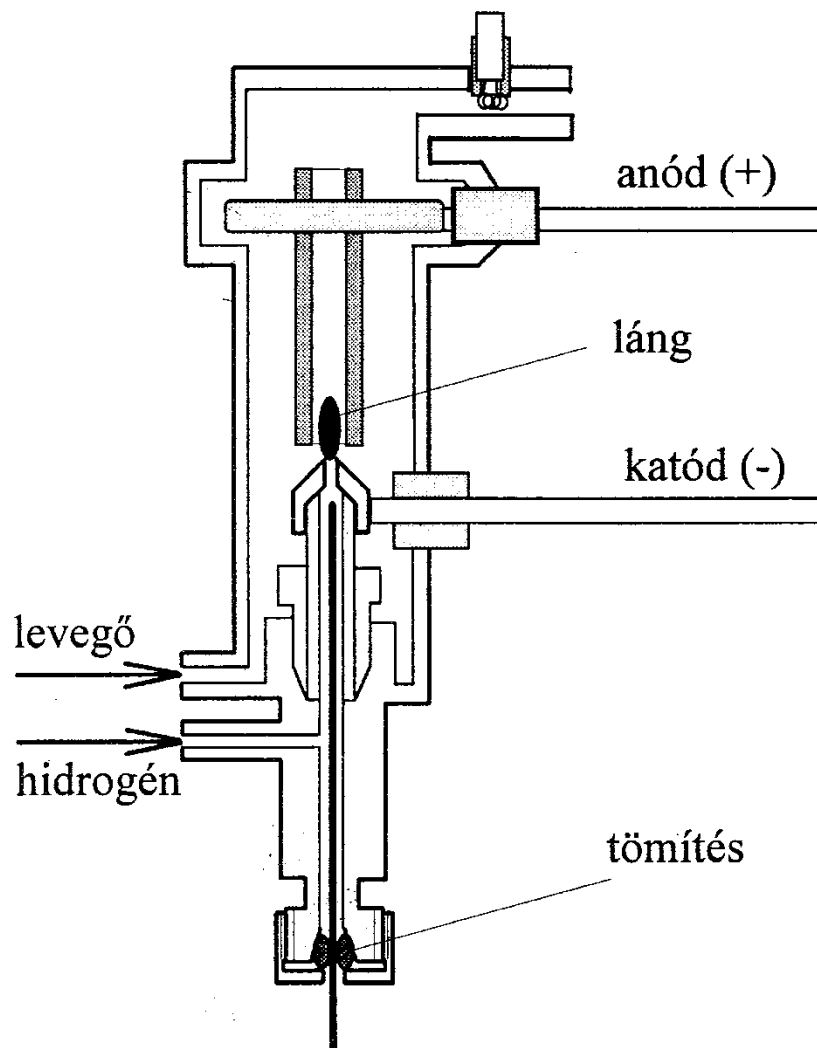
1) Sample; 2) reference material; 3) furnace; 4) thermocouples; 5) corundum tubes; 6) flexible junction; 7) coil; 8) magnet; 9) optical system; 10) galvanometers; 11) photographic paper

Fejlődő gázok detektálása, azonosítása, nyomonkövetése

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

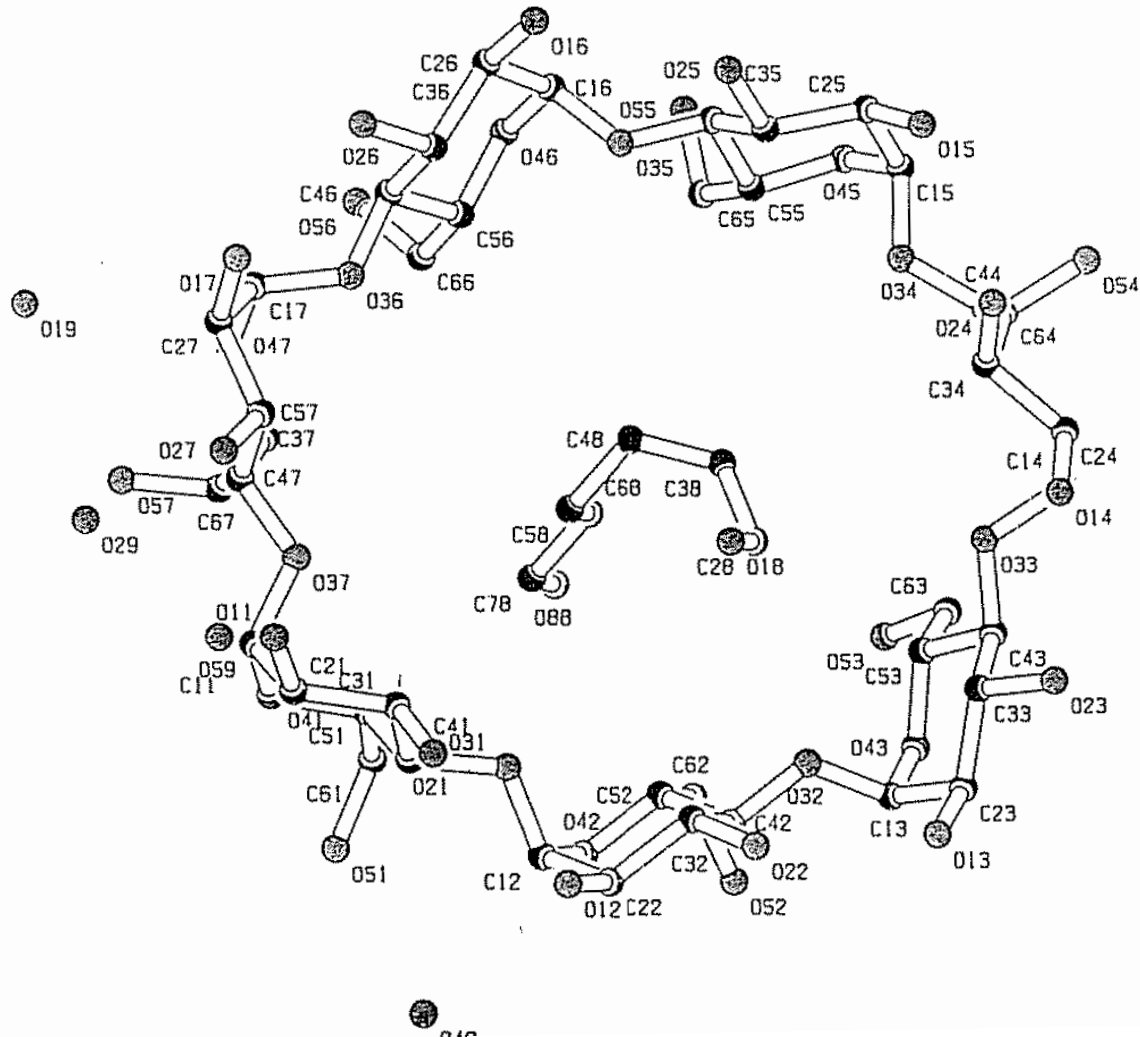
Lángionizációs detektor (FID) - fejlődő illékony szerves gőzök kimutatása (EGD)

- Diffúziós levegő - H₂-láng:
- H₂ + O₂ gyökös láncreakció
- Szerves anyagok égése → CHO[•]
- CHO[•] = CHO⁺ + e⁻
- Csak szerves anyagok adnak jelet



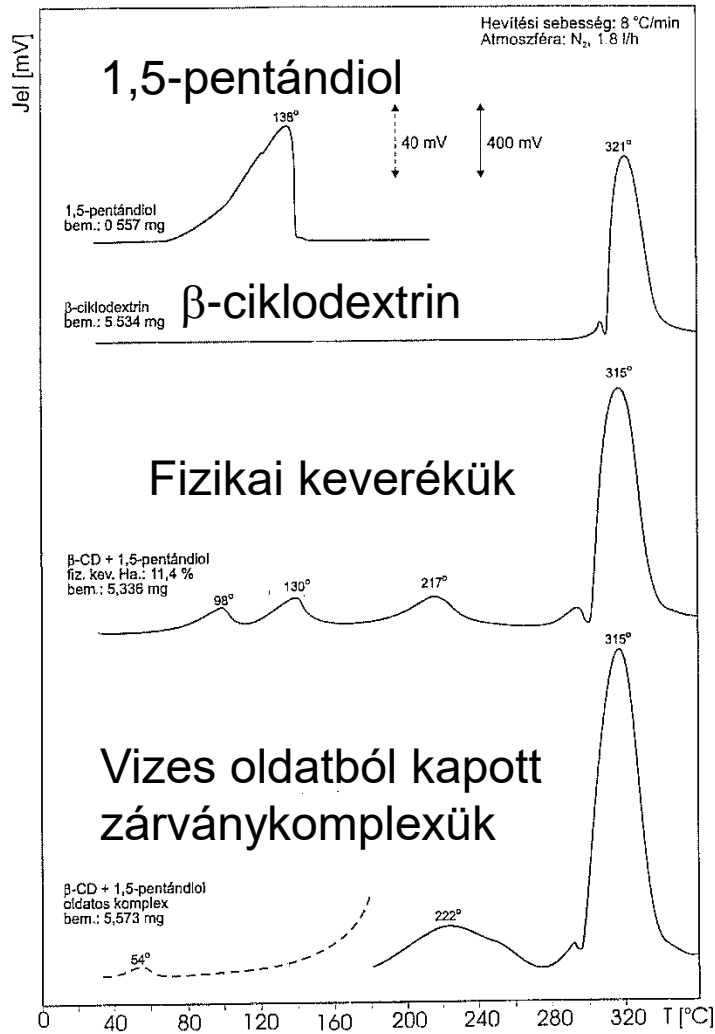
Gőzök a termikus kemencéből
(N₂-atmoszféra)

Ciklodextrin zárványkomplexek vizsgálata szervesgőz-detektálással (EGA-FID)



β -Ciklodextrin – 1,6-hexándiol – 4 H₂O zárványkomplex

Ciklodextrin zárványkomplexek vizsgálata szervesgőz-detektálással (EGA-FID)



(Szagattott görbe 10x nagyítva)

Megjegyzés:

Tömegváltozási sebesség követési módjai:

- 1.) DTG-görbe ($dm/dt - T$)
- 2.) MS Teljes ionáram (TIC)
- 3.) FTIR Gram-Smidt-görbe (integrált interferometrikus intenzitás)
- 4.) FID (lángionizációs detektor jele)
Csak szerves gőzöket mutat,
(H₂O-t, CO₂-t, CO-t, SO₂-t, NH₃-t, sít. nem detektál)

Kapcsolt technikák: Termogáz-titrimetria (TGT)

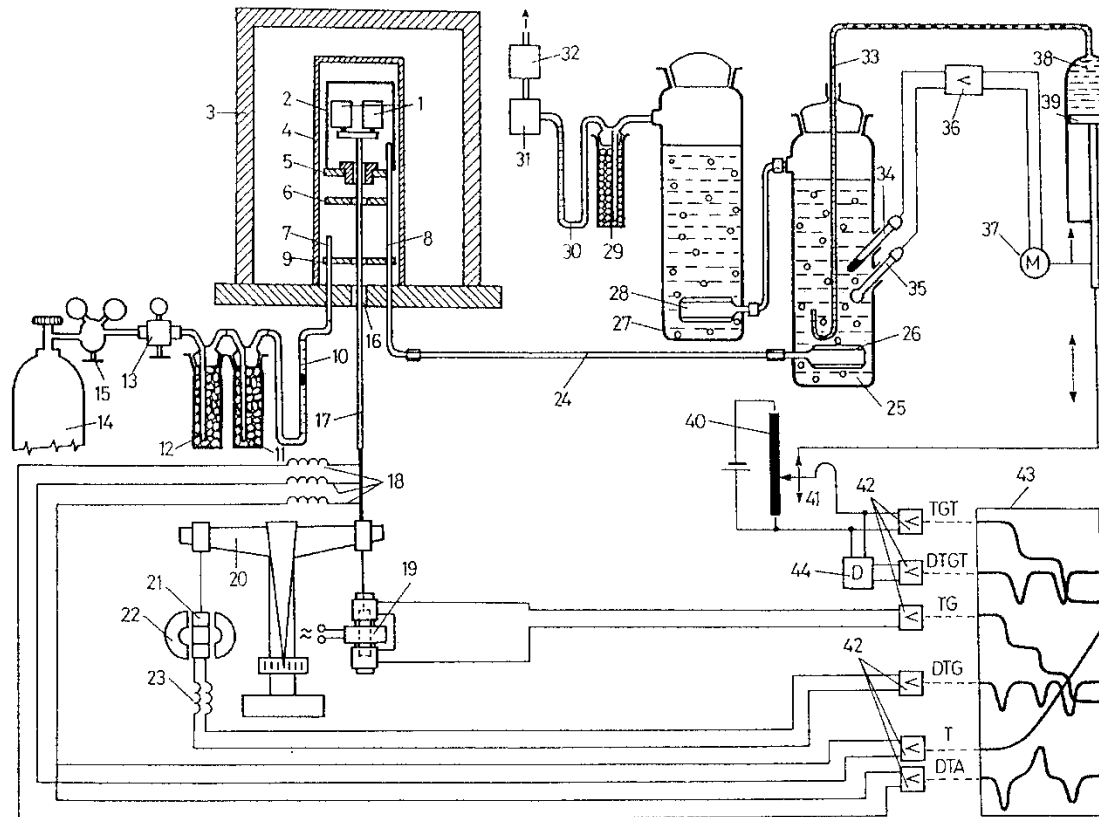
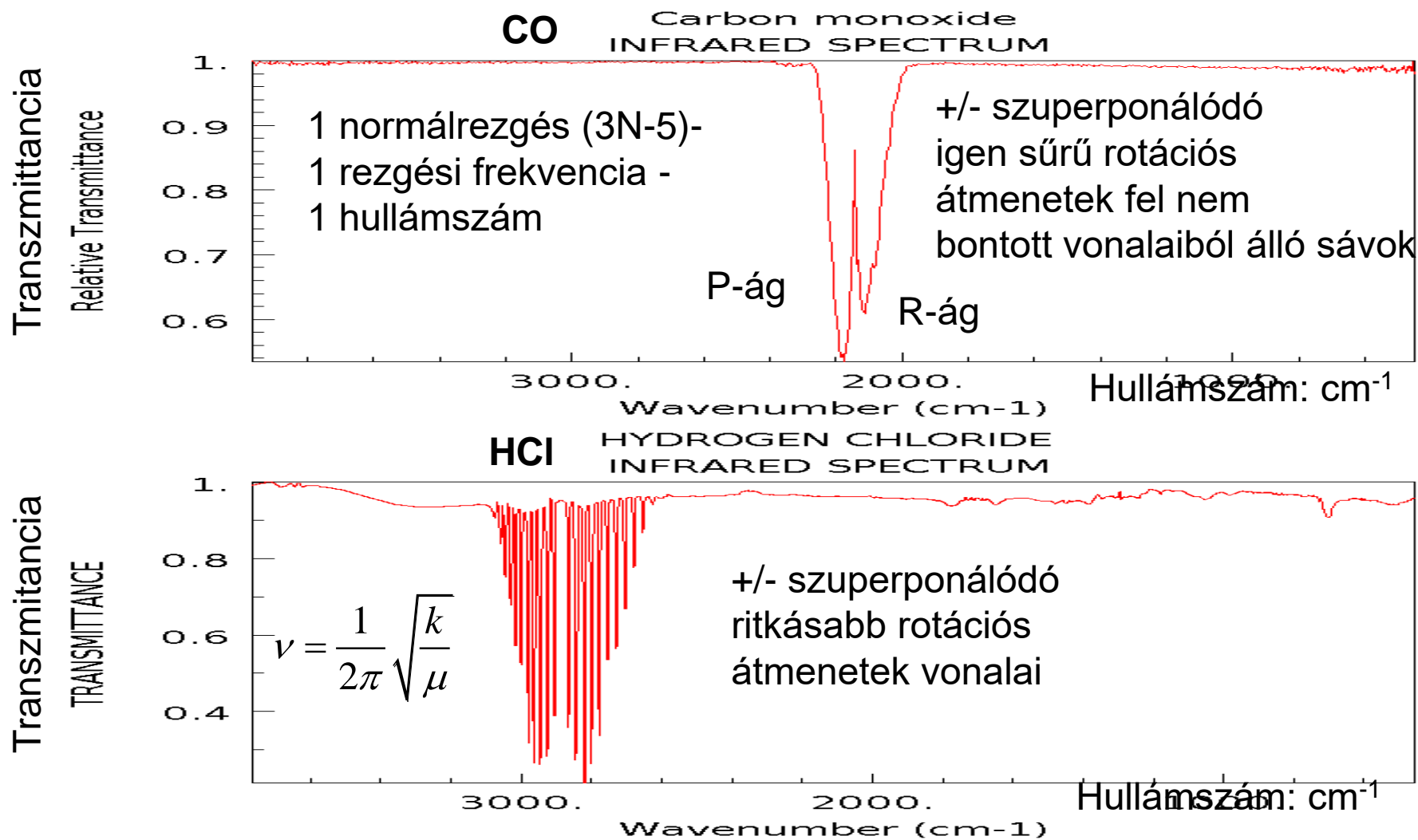


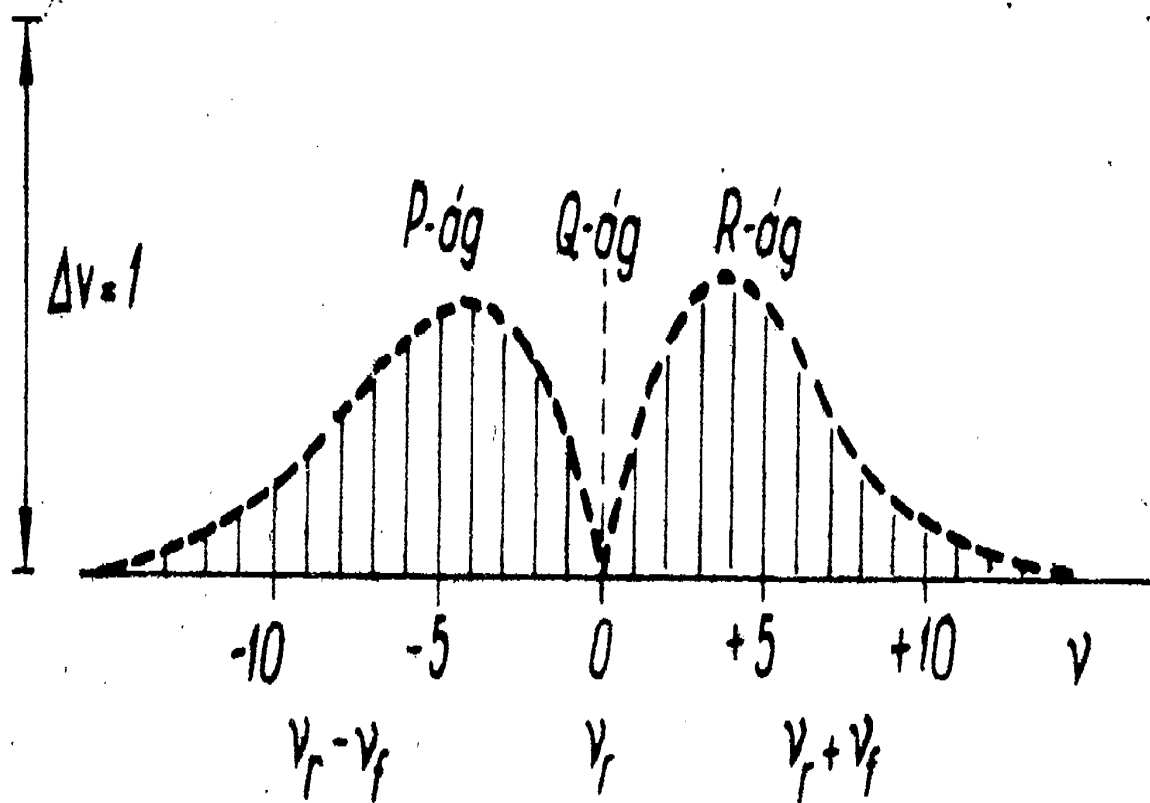
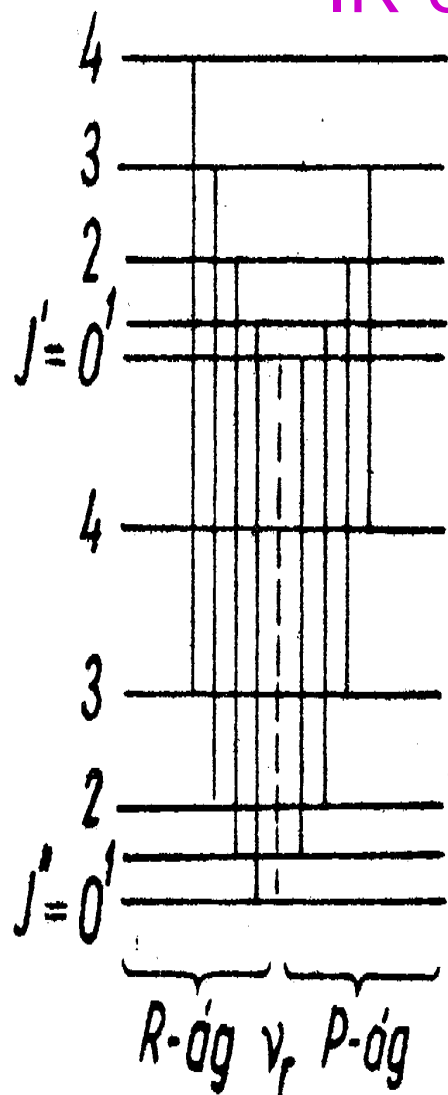
Fig. 6.2.1 Derivatograph for recording TG, DTG, DTA, TGT and DTGT curves simultaneously.

1) Crucibles for sample and reference material; 2) corundum cup; 3) electric furnace; 4) corundum bell; 5, 6 and 9) diaphragm disks; 7) gas inlet tube; 8) gas outlet tube; 10 and 30) gas flowmeters; 11 and 29) bottles filled with silica gel; 12) bottle filled with natron asbestos; 13) valve for controlling carrier gas; 14) gas cylinder; 15) reducer valve of gas cylinder; 16) boring of furnace stand; 17) corundum tube to hold thermocouples; 18) thermocouples; 19) differential transformer; 20) balance arm; 21) coil; 22) magnet; 23) flexible conductor; 24) capillary tube; 25 and 27) absorption vessels; 26 and 28) glass filters; 31) control unit for gas flow; 32) vacuum pump; 33) inlet tube for titrant; 34) calomel reference electrode; 35) glass electrode; 36) pH-meter switch; 37) servomotor; 38) cylinder and 39) piston of automatic burette; 40) potentiometer; 41) slide of potentiometer; 42) recorder; 43) chart; 44) deriving device

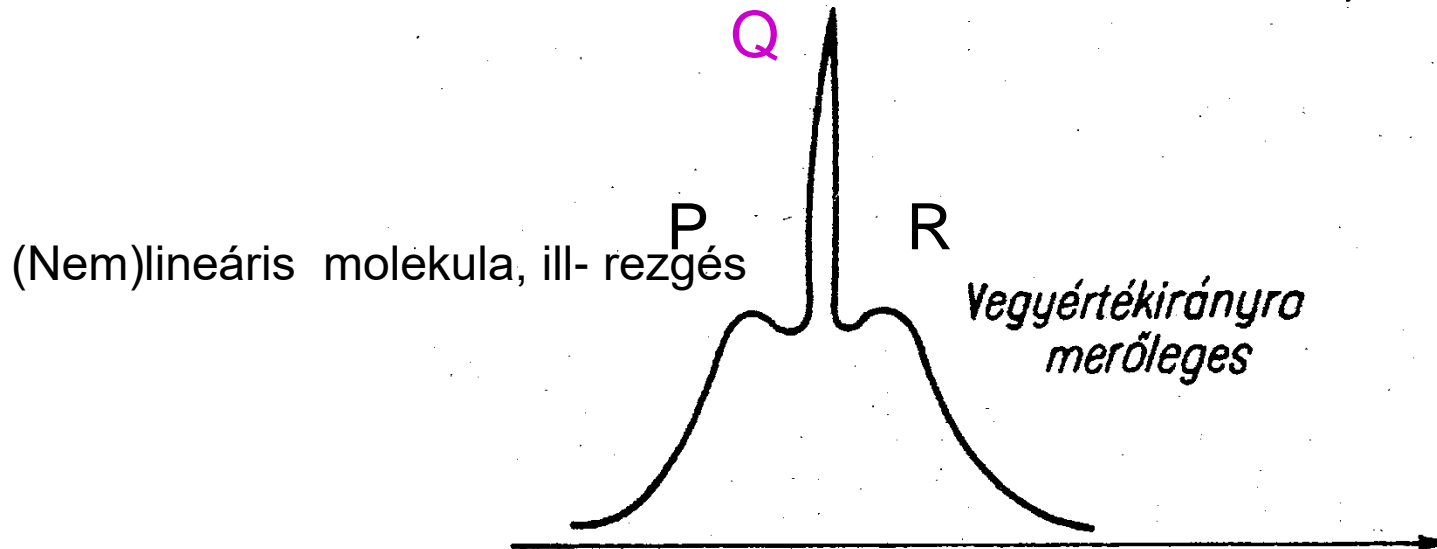
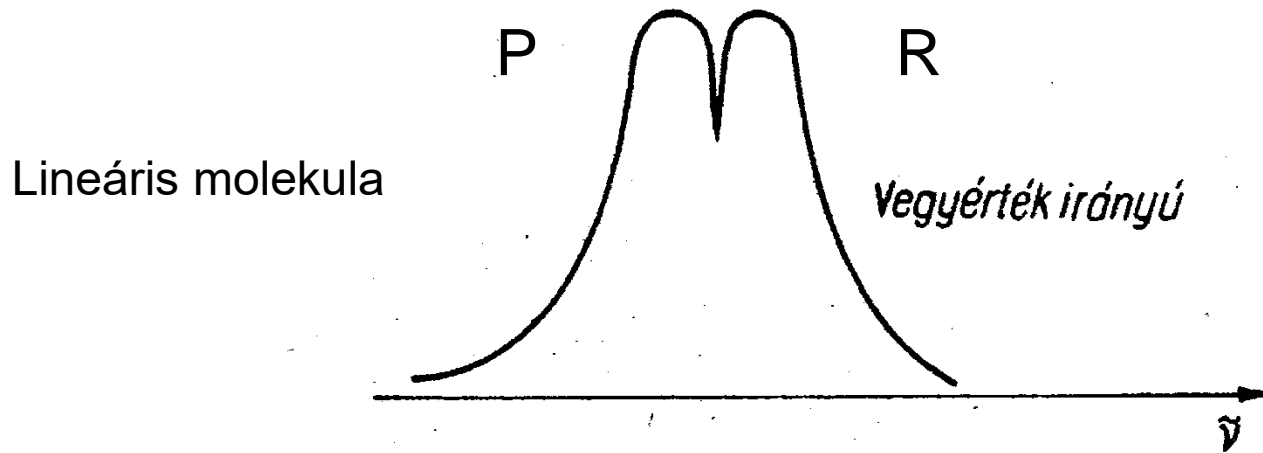
Kétatomos (lineáris) gázok rezgési (+forgási) Fourier-transzformációs (FT-) IR-referenciaspektrumai



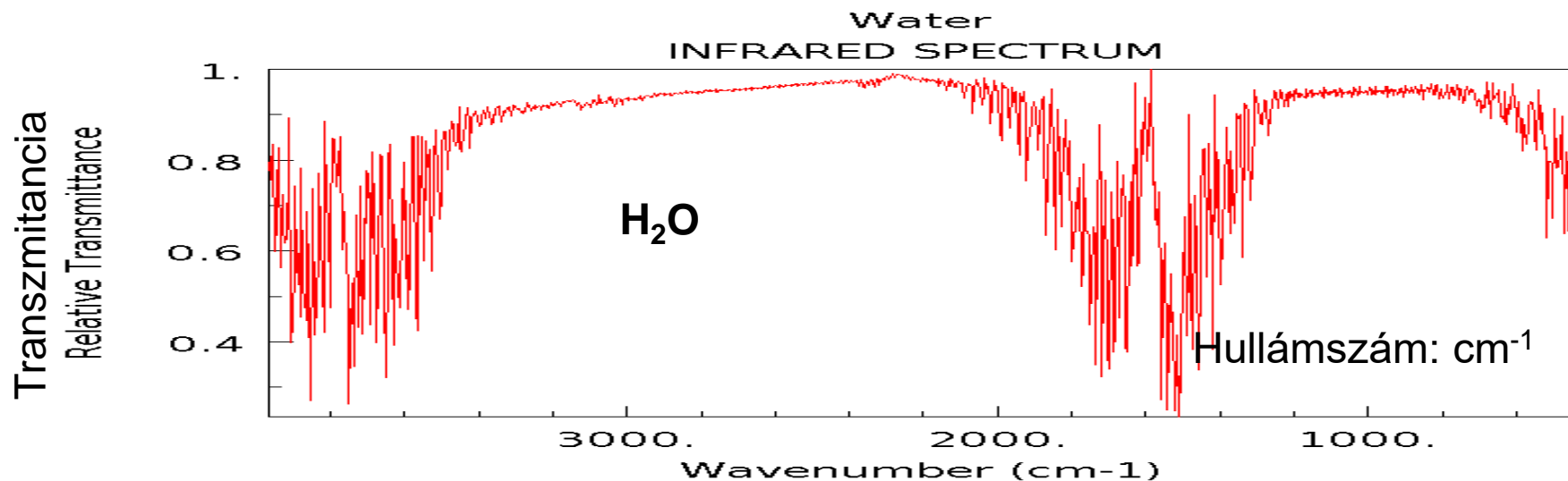
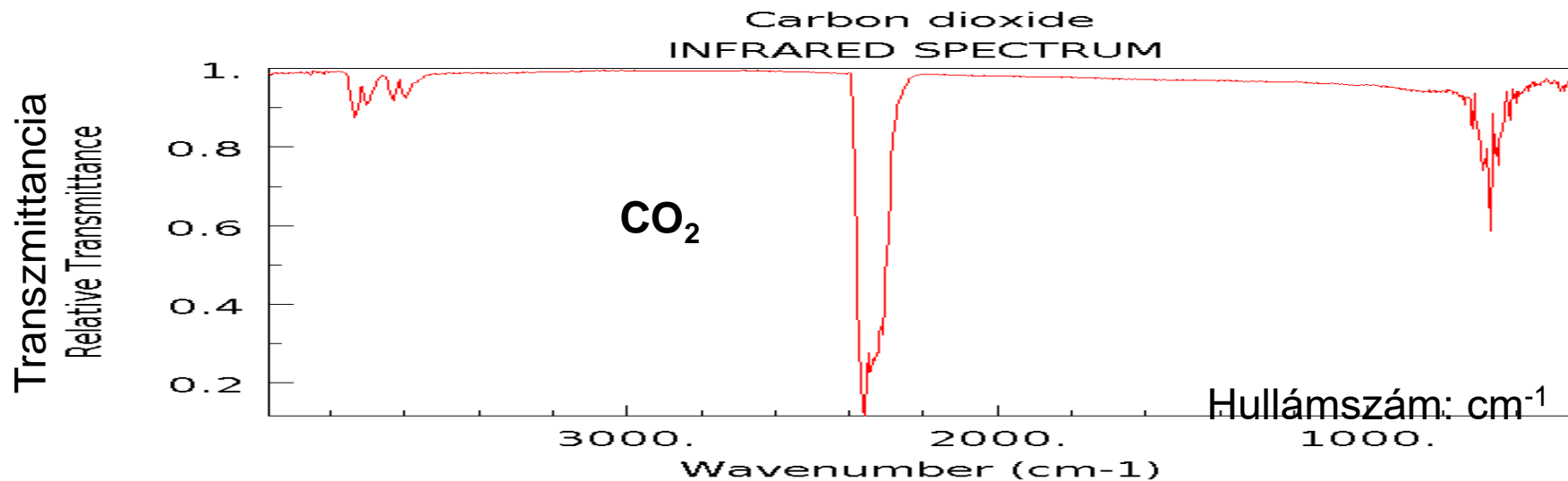
Rezgési és forgási átmenetek - (lineáris molekulák kötésnyújtási rezgése esetén) IR-elnyelési sávok származtatása



Rezgési-forgási átmenetek - (kettőnél többatomos molekulák rezgési esetén) IR-elnyelési sávok származtatása

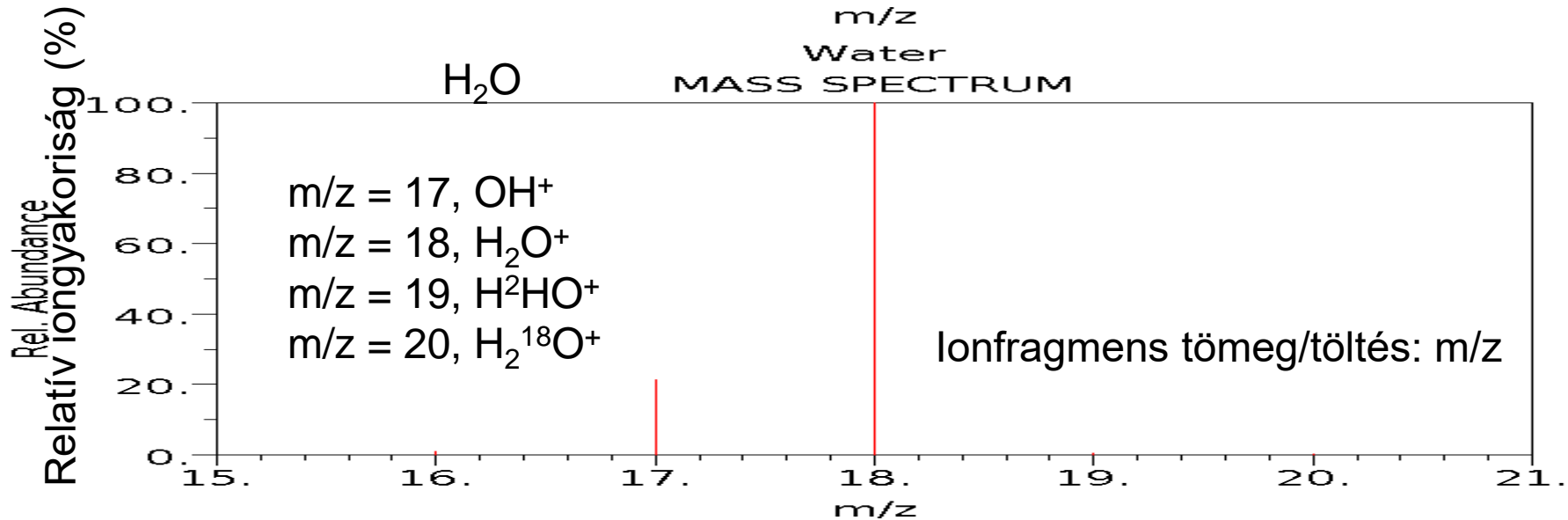
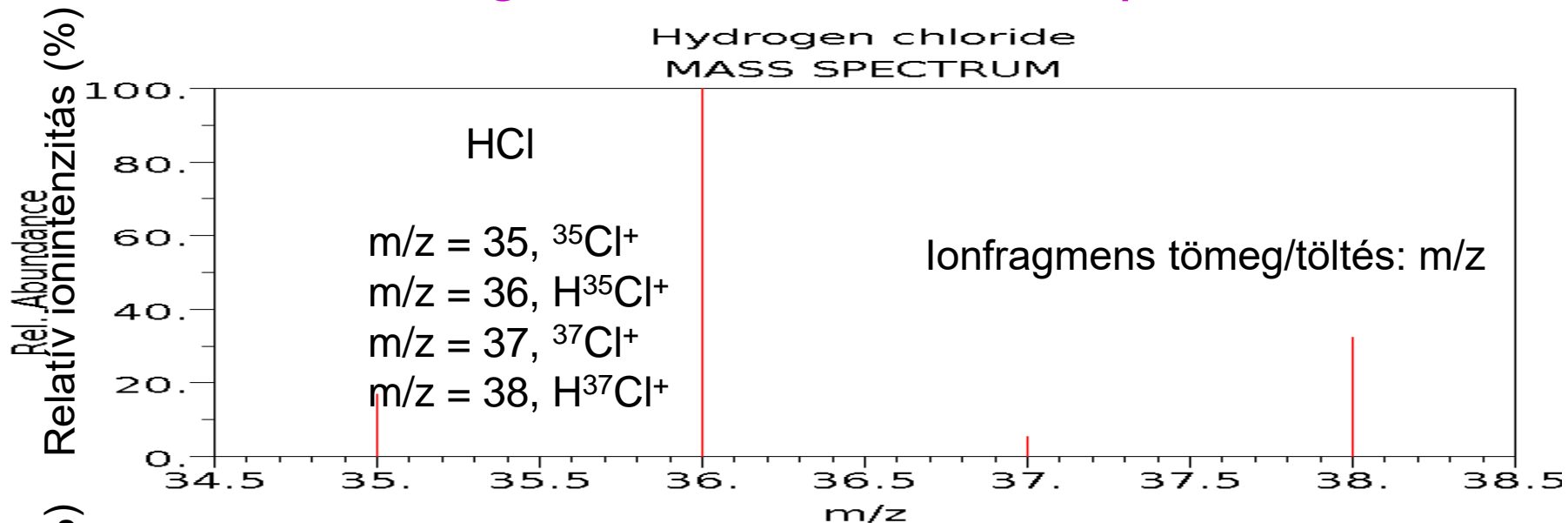


Többatomos gázok kifelbontású FTIR-referenciaspektrumai

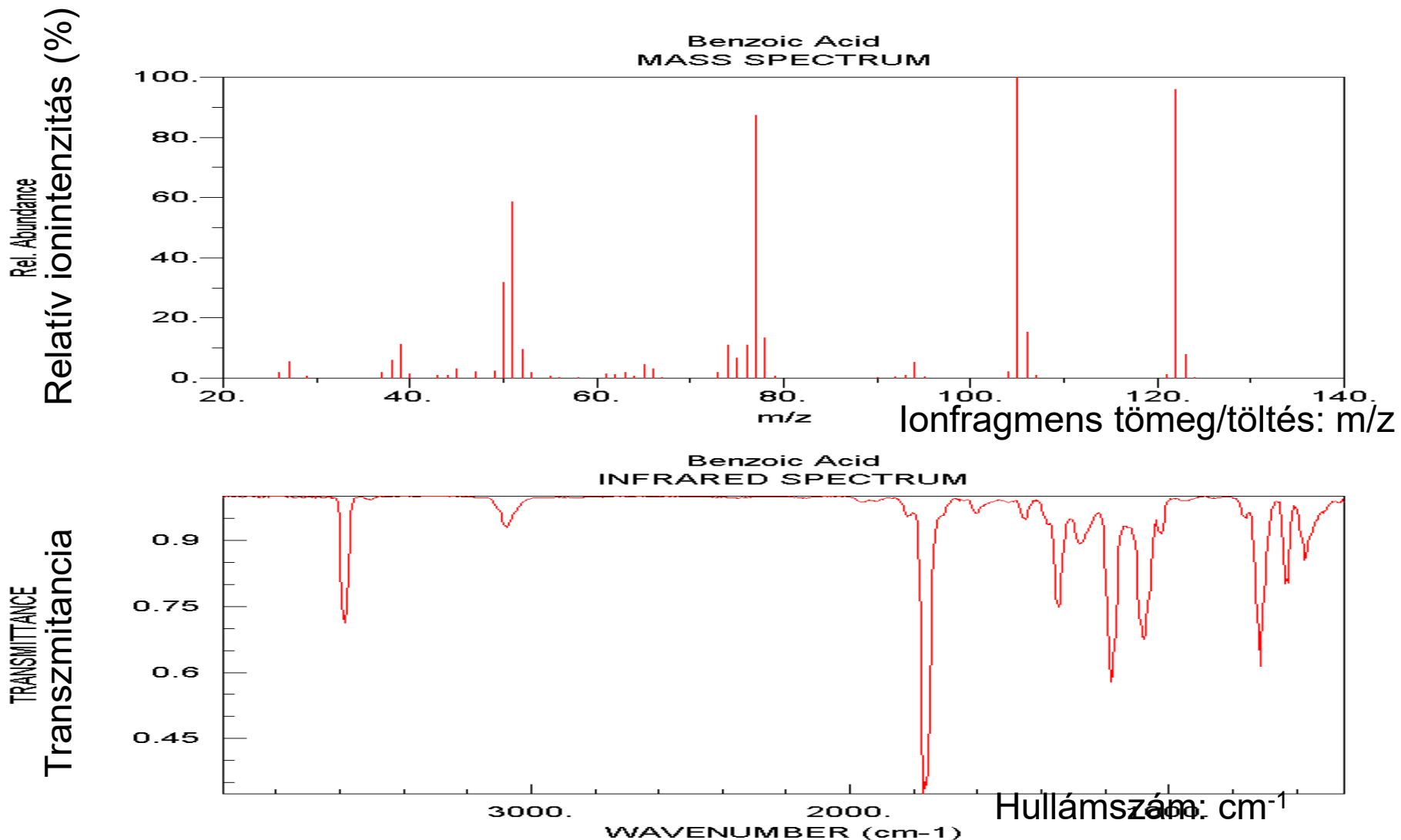


(NIST/EPA) <http://webbook.nist.gov/chemistry>

Szervetlen gázok MS-referenciaspektrumai



Szerves gőzök MS- és FTIR-referenciaspektrumai



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

Egy „levegős kemencelégtér” tömegspektruma kvadrupól MS-sel (N_2 , O_2 , Ar, H_2O , CO_2)

Ionáram (A) logaritmikus léptékben

