

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор-директор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов
« __ » _____ 2014 г.

А.Н. Страшко

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов
современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 535-15:543.421/424
ББК 22.346

Страшко А.Н.

Термический анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / А.Н. Страшко Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 16 с.

УДК 535-15:543.421/424
ББК 22.346

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ
«__»_____ 2014 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
кандидат технических наук

_____ *А.Н. Дьяченко*

Председатель учебно-методической
комиссии

_____ *А.В. Вильнина*

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГБОУ НИ ТПУ
.Н.Б. Егоров

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2014
© Страшко А.Н., 2014

Оглавление

1. Основы термогравиметрического анализа	4
2. Факторы, влияющие на характер ТГ кривых	6
3. Основы дифференциального термического анализа.....	7
4. Факторы, влияющие на характер ДТА-кривых	9
5. Описание прибора SDT Q600	10
6. Пробоподготовка.....	13
Лабораторный практикум	14
Содержание отчета	14
Техника безопасности.....	14
Список литературы	16

1 Основы термогравиметрического анализа

Термогравиметрия (ТГ) - метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем. В конструкцию приборов термогравиметрии входят термовесы, с помощью которых непрерывно измеряется масса образца, при этом образец нагревается или охлаждается в зависимости от поставленной задачи.

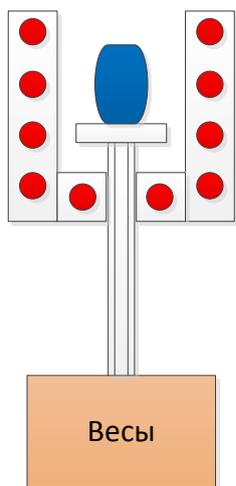


Рисунок 1 Схема вертикальной установки для проведения ТГ анализа.

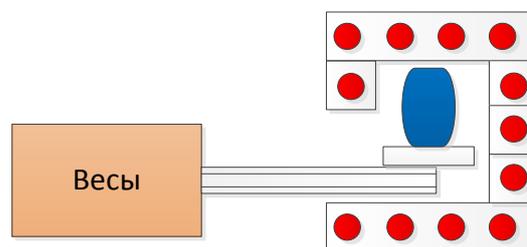


Рисунок 2 Схема горизонтальной установки для проведения ТГ-анализа.

Принцип работы термовесов следующий. Пробу помещают в тигель (рис. 3), опирающийся на коромысло весов. Затем тигель нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен милливольтметр, и время от времени (например, каждые 5...10 К) масса образца фиксируется.

Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую (рис. 3). Если изменение массы регистрируется автоматически, кривая ТГ строится в зависимости не от температуры, а от времени, однако такая замена оси абсцисс обратима, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее просто замена оси абсцисс осуществляется в том случае, когда повышение температуры в печи происходит равномерно во времени

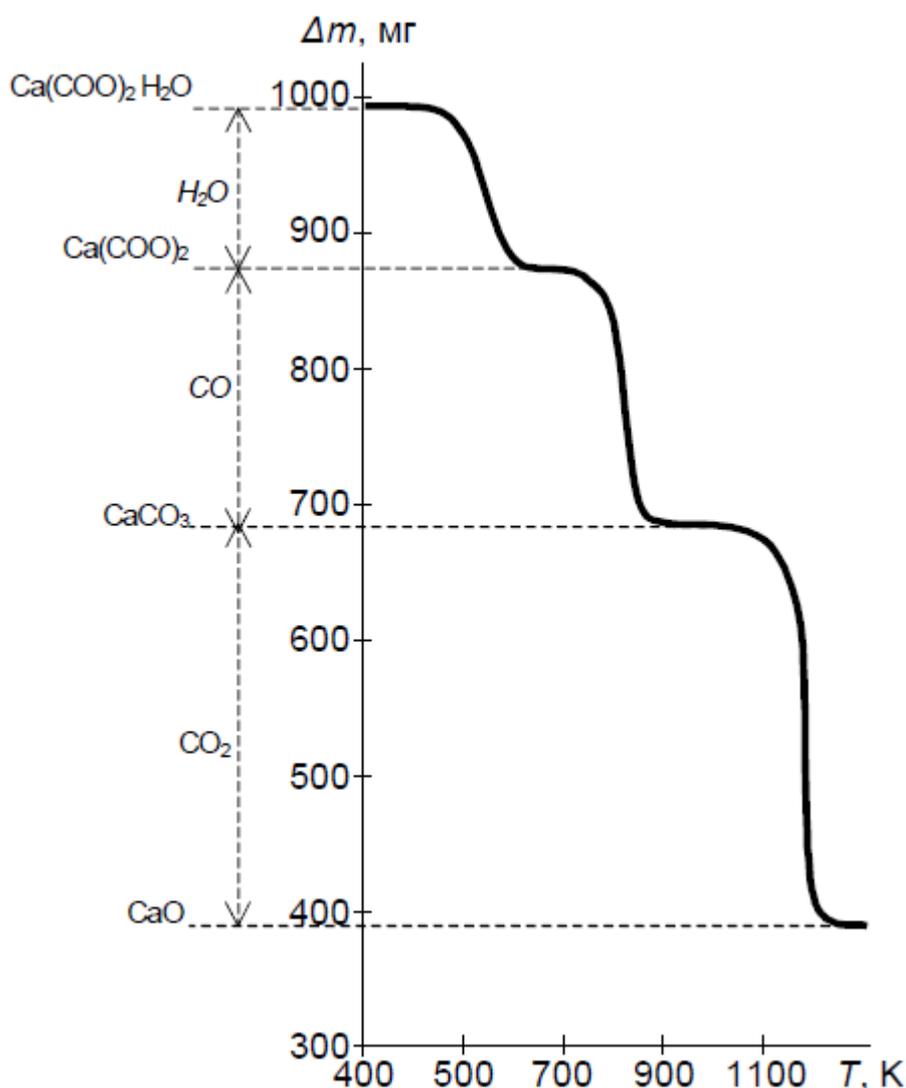


Рисунок 3. Термогравиметрическая кривая на примере оксалата кальция

Простейшим образом кривую изменения веса изучаемого вещества можно получить методом так называемого изотермического ступенчатого нагрева. С этой целью одну и ту же навеску исследуемой пробы последовательно доводят до постоянного веса при различных возрастающих температурах (100°C, 200°C, 300°C и т.д.), при которых проводят взвешивание. На основании полученных табличных данных строят кривую изменения веса (рис.4) в координатах: абсцисса-температура, ордината-вес пробы (или потеря веса в процентах). В практике термического анализа предусмотрена возможность получения подобных кривых в процессе непрерывного нагрева при помощи динамического взвешивания. Непрерывная фиксация изменения массы позволяет с высокой степенью точности устанавливать характер большинства физических, химических или физико-химических процессов, протекающих в веществе.

Такая ТГ кривая называется нормальной или интегральной и показывает изменение(потерю) массы изучаемого вещества от начала и до

конца нагрева, нередко ее называют также кривой потери веса (массы). Примечательно, что термовесовая кривая регистрируется параллельно с дифференциальной кривой нагревания в одном опыте в аналогичных условиях режима разогрева печи и на одном и том же листе фотобумаги (рис. 4). Внешняя форма интегральной ТГ кривой дает возможность судить о термической стабильности или неустойчивости изучаемого вещества; об образовании промежуточных продуктов разложения, а также о химизме и кинетике термических реакций по стадиям процесса или в целом.

1.1 Факторы, влияющие на характер ТГ кривых

Воспроизводимость и точность результатов эксперимента определяется набором факторов. Этот набор можно разделить на две основные группы.

- а. Факторы, связанные с измерительным прибором:
 1. Скорость нагревания печи;
 2. Скорость записи;
 3. Форма держателя образца и печи;
 4. Атмосфера печи;
 5. Чувствительность записывающего устройства;
 6. Химический состав материала контейнера для образца.
- б. Характеристики образца:
 1. Масса образца;
 2. Растворимость газов в образце;
 3. Размер частиц образца;
 4. Теплота реакции;
 5. Плотность упаковки частиц образца;
 6. Состав образца;
 7. Теплопроводность;

2 Основы дифференциального термического анализа

Термическими методами называется группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется какой-либо физический параметр системы в зависимости от температуры. Калориметрия и термогравиметрия относятся к термическим методам анализа. В термогравиметрии измеряемым параметром является масса вещества, в калориметрии - теплота.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидротации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удается зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

Экспериментальный сигнал от двух ячеек (S и R, см. рис. 4) измеряется одновременно. Поскольку ячейки сконструированы максимально симметрично, все, не относящиеся непосредственно к образцу связанные с переносом тепла процессы, действуют на них одинаково, и могут быть исключены из рассмотрения путем вычитания сигнала от ячейки сравнения из сигнала от ячейки с образцом.

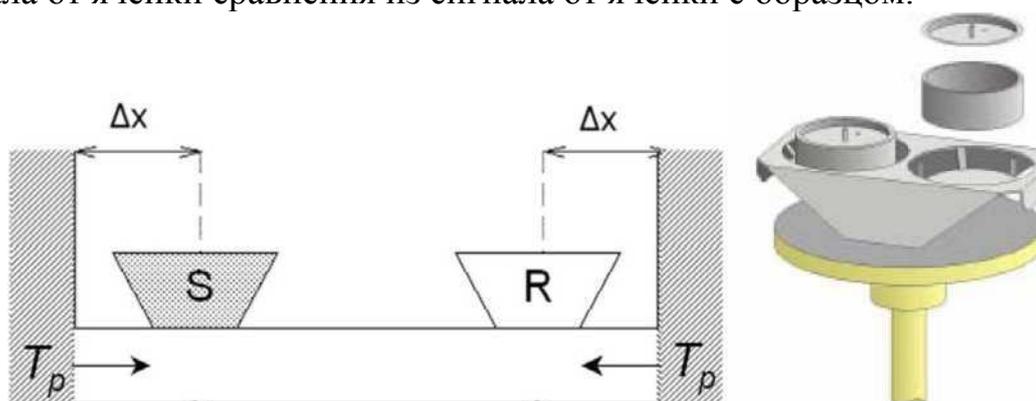


Рисунок 4 Схема и рисунок измерительной ячейки дифференциального термического анализа. T_p — температура нагревателя.

Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе. Таким образом, ДТА может использоваться как полуколичественный или количественный метод определения теплоты реакции или другого процесса в образце.

Метод ДТА является очень востребованным как в фундаментальной, так и в прикладной науке. Ниже перечислены основные достоинства данного метода.

Широкая область применения.

С помощью метода ДТА можно проводить термодинамические и кинетические исследования. Непосредственно данным методом измеряются теплоты химических и фазовых превращений, а также теплоемкости веществ. Данные ДТА могут служить для построения фазовых диаграмм: с их помощью определяют, как правило, вид изобарных сечений в области равновесий кристаллическая фаза - расплав. В некоторых случаях ДТА измерения позволяют проводить кинетический анализ химических реакций: определять число, последовательность и кинетические параметры стадий реакции. По пикам плавления, полученным методом ДТА, можно определять содержание примесей в образце.

Широкий диапазон экспериментальных условий.

Конструкция современных приборов позволяет проводить измерения как при низких (от жидкого азота), так и при достаточно высоких температурах. Имеется возможность варьирования скоростей нагревания (охлаждения) от 1 до 50 и выше град/мин, проводить измерения в изотермическом режиме, при высоких давлениях, использовать различную по природе газовую атмосферу (статическую или поток различной скорости).

ДТА является экспресс-методом. Этот калориметрический метод достаточно быстрый и, в сравнении со многими другими калориметрическими методами, недорогой. Несмотря на очевидные достоинства дифференциального термического анализа, существует ряд проблем, связанных как с конструктивными особенностями приборов, так и с методикой постановки экспериментов. Основной проблемой данного метода (как и большинства калориметрических методов анализа) являются неизбежно возникающие «утечки тепла».

Наличие «тепловых утечек» не только вносит погрешность в экспериментальные данные, но и приводит к необходимости многократной калибровки прибора, что также можно отнести к недостаткам метода, поскольку проведение калибровки связано с дополнительными временными и материальными затратами. Калибровка прибора в конкретных условиях эксперимента необходима для определения теплового потока из экспериментальных данных.

Таким образом, становится ясно, что экспериментально измеряемый сигнал является искаженным отражением вызвавшего его события. Экспериментальный сигнал - это результат наложения истинного сигнала и различных приборных функций. Более того, форма кривой ДТА существенно зависит не только от конструкции прибора, но и от условий эксперимента. Для того чтобы получить представление об истинном сигнале, проводят коррекцию сигнала измеренного.

2.1 Факторы, влияющие на характер ДТА-кривых

Дифференциальный термический анализ (ДТА) представляет собой динамический метод, в связи с этим число факторов, влияющих на ход кривых, довольно большое. Можно выделить группы факторов, оказывающих влияние на результаты ДСК результатов.

- а. Факторы, связанные с измерительным прибором:
 1. Атмосфера печи;
 2. Размер и форма печи;
 3. Материал держателя образца;
 4. Геометрия держателя образца; • Скорость нагрева;
 5. Размещение термопары относительно образца;
- б. Характеристики образца:
 1. Размер частиц образца;
 2. Масса образца;
 3. Теплопроводность;
 4. Теплоемкость;
 5. Плотность упаковки частиц образца;
 6. Усадка образца;

3 Описание прибора SDT Q600

Термоанализатор SDTQ600 позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциальная сканирующая калориметрия/дифференциальный термический анализ)

SDT Q600 - прибор, разработанный для синхронной регистрации аналитической информации трех перечисленных термических методов. Это делает прибор удобным для анализа плохо изученных или неизвестных образцов. Комбинируя информацию ТГА и ДСК можно достаточно точно определить, является ли найденный тепловой эффект реакцией разложения, окисления или фазовым переходом. Высокая точность ДСК, ДТА и ТГА позволяет использовать Q600 для определения теплот и температур фазовых переходов, изучения сложных смесей, анализа эластомеров, металлов, керамик, композитных материалов и многого другого.



Рисунок 5 Термоанализатор SDT Q600

SDT Q600 использует для работы с образцом вакуумплотную высокотемпературную трубчатую печь малого объема. Это делает прибор идеальным для совмещения с ИК-Фурье, масс-спектрометрами и газовыми хроматографами. Такие системы могут быть легко использованы для анализа сложных многокомпонентных материалов как с точки зрения их качественного и количественного состава, так и свойств и термической устойчивости. В прибор встроена цифровая система подачи газа в ячейку, обеспечивающая точный контроль и переключение двух газов. Кроме того имеется дополнительная газовая линия (третий газ), позволяющая впрыскивать газ непосредственно в область где находится образец. Такая система делает возможным изучение процессов взаимодействия материалов с коррозионной или реакционной атмосферой, смешивание газов в печи для моделирования условий работы конечного изделия.

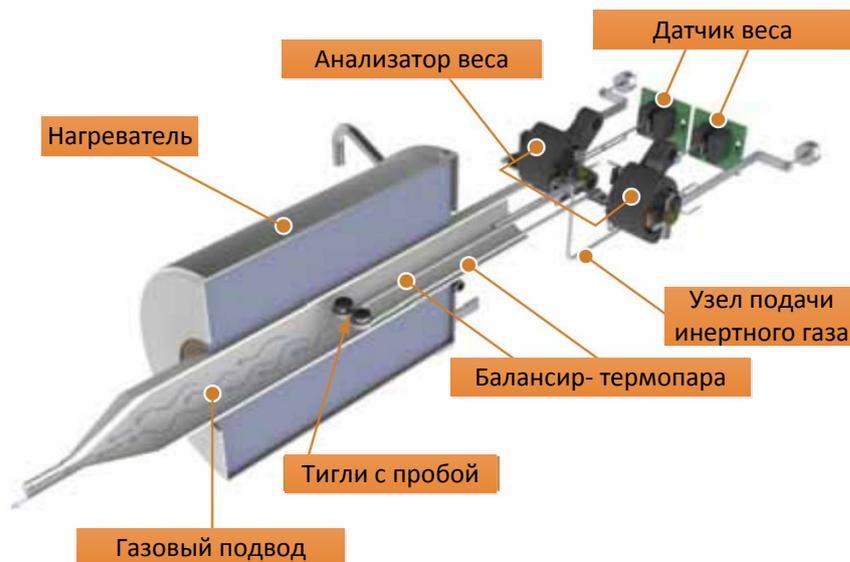


Рисунок 6 Устройство термического анализатора SDT Q600

Термоанализатор SDT Q600 имеет горизонтальную печь и соответственно система взвешивания также является горизонтальной. Более подробно схема работы горизонтальных весов представлена на рис. 1 и 2.

Балансир образца и балансир сравнения независимо прикреплены к приводному стержню. Как только меняется положения щели оптического сенсора, сигнал передается на другой конец балансира через приводной стержень, и весы фиксируют изменение массы. Токи, идущие к приводному стержню от исследуемого образца и образца сравнения, определяются и переводятся в единицы массы.

В обоих концах керамических трубок балансиров встроены термопары, с помощью которых может быть измерена разность температур между держателями образца и образца сравнения. Этот сигнал используется для измерения термических превращений образца (ДТА-анализ).



Рисунок 7 Механизм регистрации веса и температуры тигля

Прибор может быть использован как в исследовательской практике, так и при контроле качества в нефтеперерабатывающей, угольной, химической, лакокрасочной, фармацевтической, пищевой промышленности, а также при синтезе и производстве изделий из полимерных материалов. В приборе для измерений используются двухлучевые весы (исследуемый образец и образец сравнения), которые могут работать при температурах от комнатной до 1500°C. Чувствительность весов составляет 0.1 мкг. Устройство печи позволяет контролировать в процессе измерения состав атмосферы образца, и автоматически менять его в течении эксперимента, используя как инертные так и реакционноспособные газы. В анализатор встроены системы автоматизированного перемещения печи, автоматизированного воздушного охлаждения, и сенсорный дисплей для удобства управления экспериментом.

Таблица 1 Технические характеристики SDT Q600

Характеристика	Значение Параметра
Диапазон температур	от 20 до 1500°C
Калибровка шкалы температур	Металлические стандарты (от 1 до 5 точек)
Контроль атмосферы образца	Контроль расхода газовых потоков по массе (два канала с автоматическим переключением)
Скорость нагрева – до 1000°C	От 0.1 до 100 °C/мин
Скорость нагрева – от 1000 до 1500°C	От 0.1 до 25 °C/мин
Авто-Пошаговый ТГА	Есть

Охлаждение печи	Воздушное от 1500 до 50 °С за < 30 мин
Конструкция весов	Двухлучевые, горизонтальные
Масса образца до	200 мг (350 мг вместе с чашкой)
Чувствительность весов	0.1 мкг
Калориметрическая точность/воспроизводимость	±2%
Чувствительность ДТА	0.001°С
Термопары	Pt/Pt-Rh
Вакуум	до 7 Па (0.05 мм рт.ст.)
Работа с агрессивными газами	Имеется – отдельная газовая трубка
Тигли	Платиновые: 40 мкл, 110 мкл Керамические (Al ₂ O ₃): 40 мкл, 90 мкл 

3.1 Пробоподготовка

До начала проведения термических исследований стоит подробнее остановиться на требованиях, которые предъявляются к исследуемому образцу.

Образец не должен взаимодействовать с материалом тигля, в противном случае полученные данные не могут быть верно интерпретированы. Если произошло взаимодействие тигля с образцом, то вероятнее всего, что такой тигель уже не может быть использован в дальнейших исследованиях. При исследованиях стараться учитывать физико-химические свойства образца и не допускать испарения компонентов исследуемого материала в том случае, когда это приводит к загрязнению печи.

Для получения более точных результатов стоит также учитывать, что образец должен быть как можно более однородным. В случае твердых фаз, необходимо предварительно измельчить образец до порошкообразного состояния. Материала должно быть столько, чтобы можно было покрыть дно тигля. Это необходимо для более точного считывания значений температур образца.

4 Лабораторный практикум

1. Лабораторная работа «Комплексный термический анализ»

Цель лабораторной работы: Ознакомление с методами термического анализа материалов. Обработка и расшифровка экспериментальных данных.

Основные теоретические положения

Фазовые переходы или фазовые превращения – это процессы перехода вещества из одного состояния в другое. Процессы плавления (кристаллизации) относятся к фазовым переходам первого рода. При этих переходах происходит скачкообразное изменение таких свойств, как плотность и энтропия, а также выделяется или поглощается тепло.

Задание по обработке экспериментальных данных

1. Преобразовать выданный преподавателем массив данных термического анализа (формат Microsoft Excel) к виду, удобному для работы с термоаналитическими кривыми.

2. Определить сколько тепловых эффектов наблюдается в образце в процессе нагрева.

3. Найти :

температуру начала процесса превращения;

температуру, при которой скорость теплового потока от образца максимальна;

температуру, при которой максимальна скорость фазового перехода; температуру завершения фазового изменения в образце.

4. Проанализировать кривые термогравиметрического анализа и рассчитать в процентах потерю или увеличение массы образца.

5. Сопоставить кривые, отвечающие тепловым эффектам, с кривыми термогравиметрического анализа.

6. Рассчитать величину тепловых эффектов (в мДж/мг).

4.1 Содержание отчета

Отчет должен содержать:

- цель работы;
- краткое содержание работы;
- распечатки обработанных кривых комплексного термического анализа с

сопроводительным описанием наблюдаемых эффектов;

- результаты расчетов тепловых эффектов;
- заключение (описание происходящих с анализируемым веществом превращений с учетом исходной информации об анализируемом объекте).

4.2 Техника безопасности

К лабораторной работе допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности, знакомые со схемой работы

термического анализатора и получившие допуск к выполнению лабораторной работы. Перед выполнением работы обязательно одеть халат. По окончании работы необходимо привести в порядок рабочее место.

Вопросы для самоподготовки

1. На каком явлении основан метод дифференциального термического анализа?
2. Приведите примеры процессов, протекающих с выделением тепла, с поглощением тепла.
3. Как выглядит дифференциальная термограмма для вещества, претерпевшего эндотермическое превращение?
4. Как выглядит дифференциальная термограмма для вещества, претерпевшего экзотермическое превращение?
5. Как выглядит дифференциальная термограмма в отсутствие фазовых превращений?
6. Для чего нужен эталон при дифференциальной записи термограмм? Какие требования предъявляют к эталону?
7. Как называется прибор для съемки термограмм? Назовите его основные узлы.
8. Какое устройство используют для контроля температуры при съемке термограмм?
9. В каких координатах записывается кривая ДТА?
10. Как влияет скорость нагрева на вид термограмм?
11. Как влияет величина навески и степень дисперсности материала на вид термограмм?
12. На каком явлении основан метод термогравиметрического анализа?
13. Что можно определить по кривой ТГ?
14. С какой целью записывают кривую ДТГ?
15. Что такое дериватография?
16. Как, сопоставляя кривые ДТА и ДТГ на дериватограмме, отличить эффект химического превращения от физического?
17. Для термогравиметрического анализа был взят образец известняка массой 98 мг. Потеря в массе при температуре 950°C составила 40 мг. Рассчитать содержание в нем примесей.
18. Для дифференциального термического анализа был взят образец доломита. На кривой ДТА имеются два эндотермических эффекта: первый – при 650°C, второй – при 850°C. Чем они, на Ваш взгляд, обусловлены? Следует ли ожидать при этих температурах пики на кривой ДТГ?

Список литературы

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. –М.: Мир, 1989. – 608 с.
2. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications 2nd ed. – Kluwer, 2001. – 310 p.
3. А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Физическая химия – М.: Высшая школа, 1999. – С. 162–166.
4. У. Уэндландт, Термические методы анализа./ Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна - Издательство «Мир» , 1978. – 527 с.

Учебное издание

СТРАШКО Александр Николаевич

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV
курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

Система менеджмента качества

Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO
9001:2008

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru