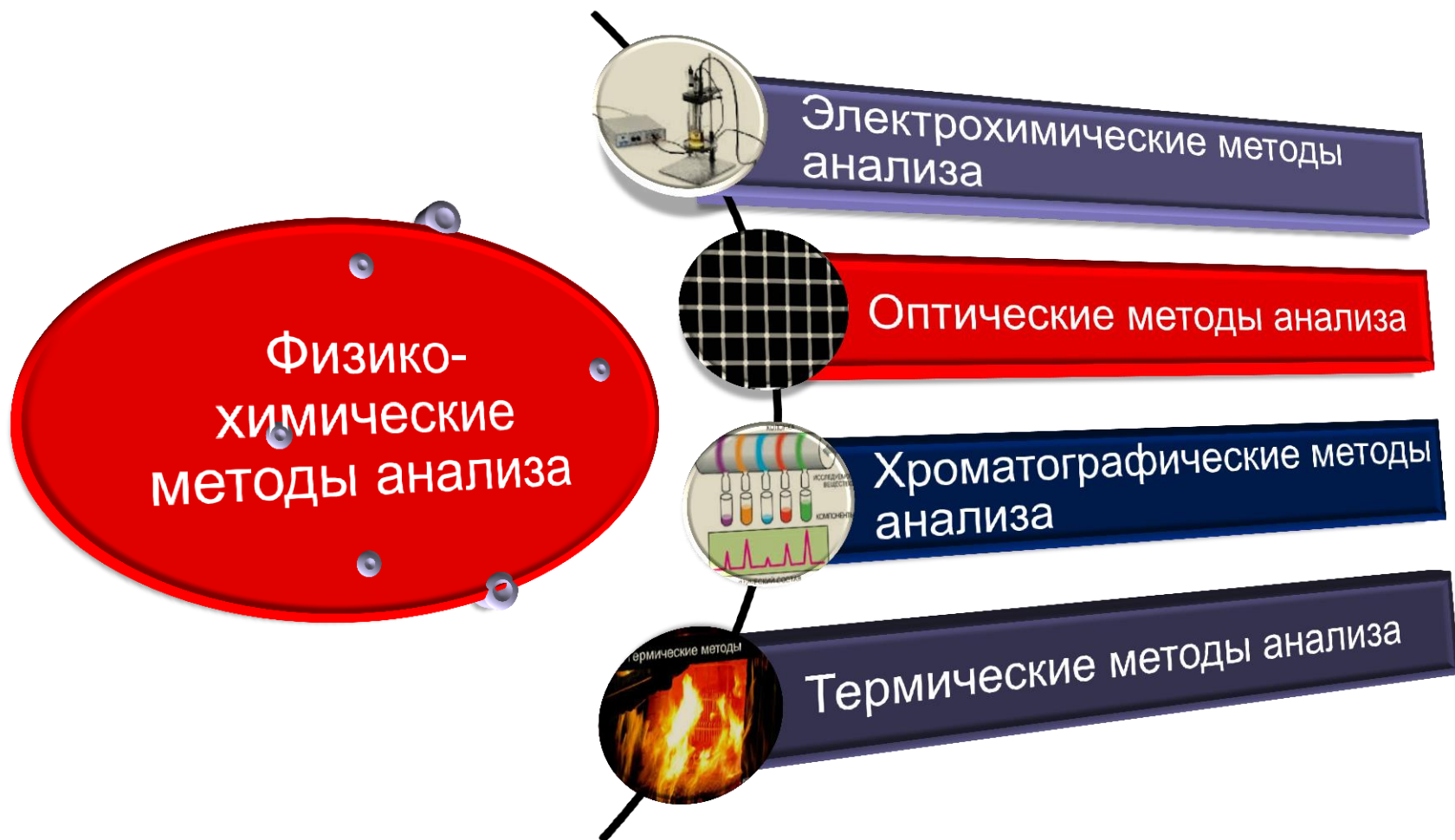


Термические методы анализа

Физико-химические методы анализа



Классификация термических методов анализа

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода	Обозначение
Теплота	Температура и масса	Дифференциально-термический анализ	ДТА
		Термогравиметрия	ТГ
		Деривативная термогравиметрия	ДТГ
	Количество теплоты	Калориметрия	ДСК
	Энтальпия	Термометрический анализ	ТМА
	Механические свойства	Дилатометрия	ТМА, ДТД, ТД

- **Термический анализ** - метод исследования физико-химических и химических превращений, происходящих в веществе при программированном изменении температуры как при нагревании так и при охлаждении.
- **Термический анализ** производится с помощью специальной аппаратуры, и в основном его техническим результатом являются термические кривые – **термограммы** (кривые нагревания), которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого вещества.

С помощью этого метода обнаруживают тепловую природу, эндо- или экзотермический характер и температурный интервал превращения. Одновременно с проведением термического анализа часто измеряют и регистрируют ряд других параметров образца в зависимости от температуры – размеры, магнитные, оптические, электрические и другие характеристики.

Скорость реакции

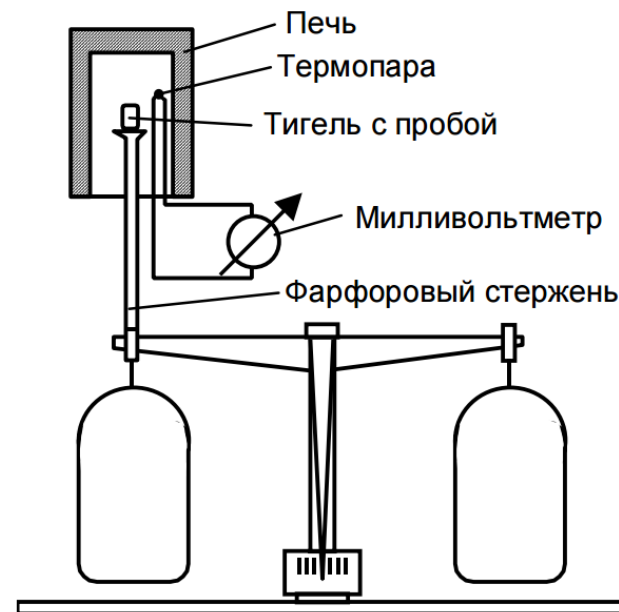
- В общем виде скорость химического процесса можно записать как:

$$\frac{dx}{d\tau} = \varphi(T), F(C_i)$$

- где x — измеряемая в опыте величина (масса образца, объем выделившихся газов, количество поглощенного или выделившегося тепла и т. д.);
- τ — время;
- T — температура;
- C_i — концентрации веществ, участвующих в реакции.

Термогравиметрия

- Если результаты взвешивания, относящиеся к отдельным температурным значениям, представить в координатах температура – масса образца и соединить полученные точки, то получится кривая, именуемая термогравиметрической (ТГ).



Термовесы

На форму кривых влияют самые различные факторы, которые условно можно разделить на три основные группы:

1. Факторы, связанные с конструкцией измерительной установки и методикой работы:

- а) скорость нагрева печи;
- б) атмосфера и давление в реакционной ячейке;
- в) форма тигля;
- г) положение термопары;
- д) скорость движения записывающего устройств и т. д.

На форму кривых влияют самые различные факторы, которые условно можно разделить на три основные группы:

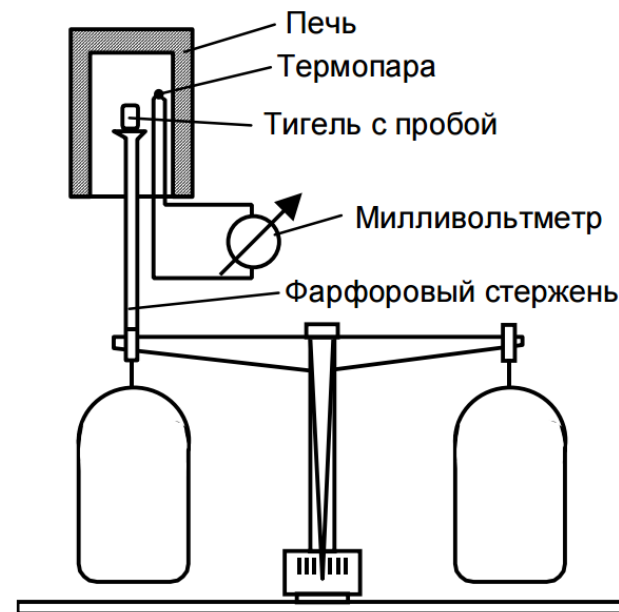
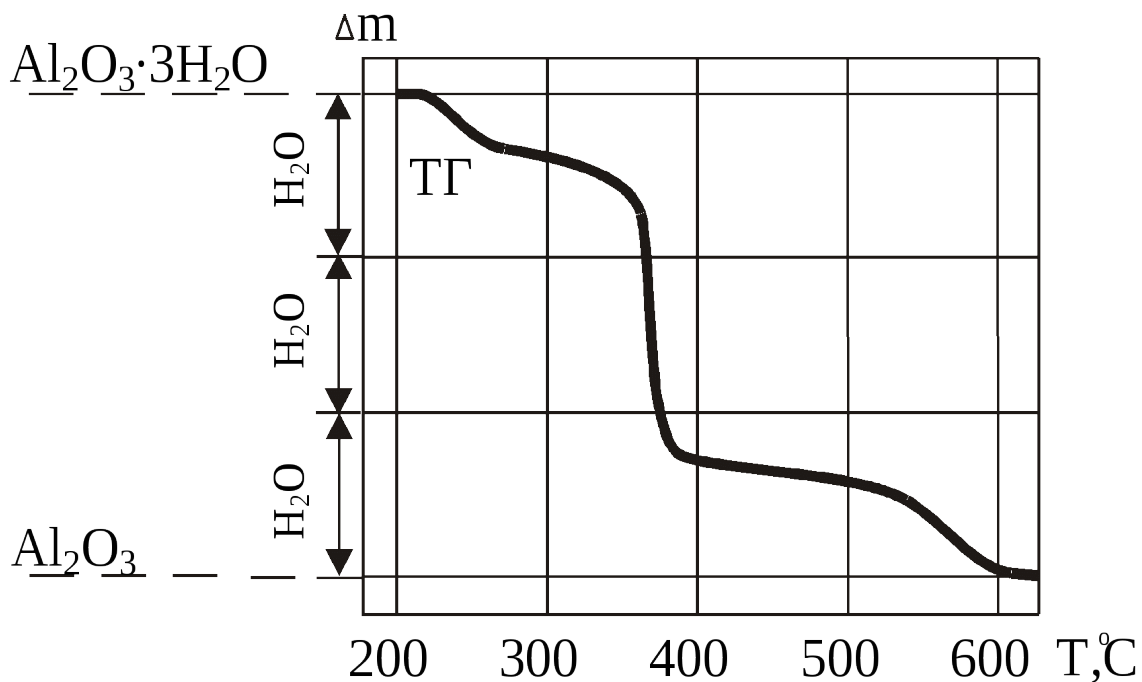
2. Факторы, обусловленные физическими свойствам образца:

- а) масса образца;
- б) его дисперсность;
- в) теплота реакции;
- г) теплопроводность и теплоемкость исходного вещества и конечных продуктов и т. д.

3. Факторы, влияющие на температурную и концентрационную зависимость скорости реакции, т. е. кинетические параметры процесса:

- а) энергия активации E ;
- б) предэкспоненциальный множитель k_0
- в) геометрический фактор, часто называемый кажущимся порядком реакции.

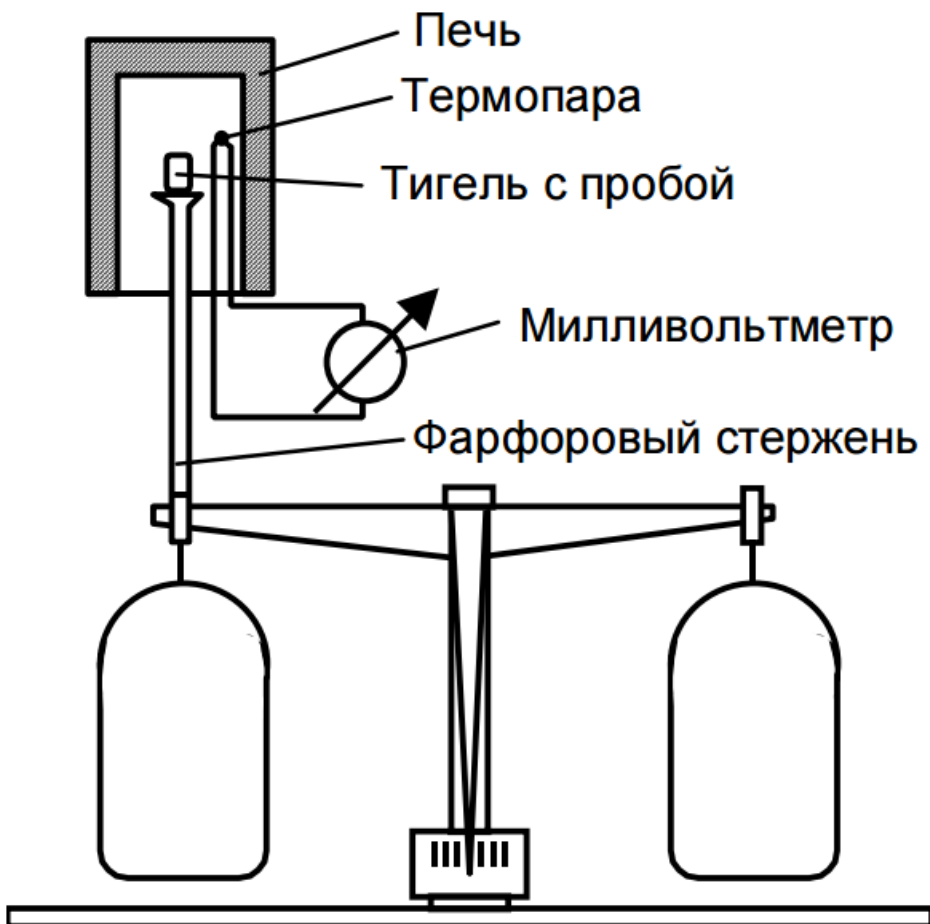
Термогравиметрия



Термовесы

Метод регистрации : 1) дискретный , 2) непрерывный

Термогравиметрия

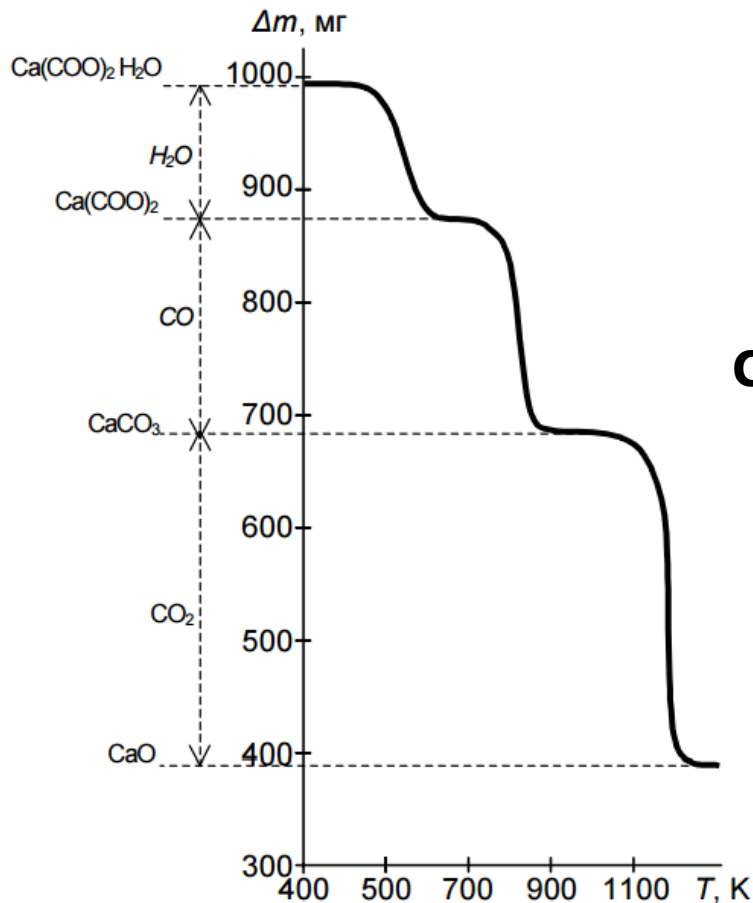


Принцип работы термовесов.

- Пробу помещают в тигель, опирающийся на коромысло весов.
- 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.

Термогравиметрия

Принцип работы термовесов



На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы



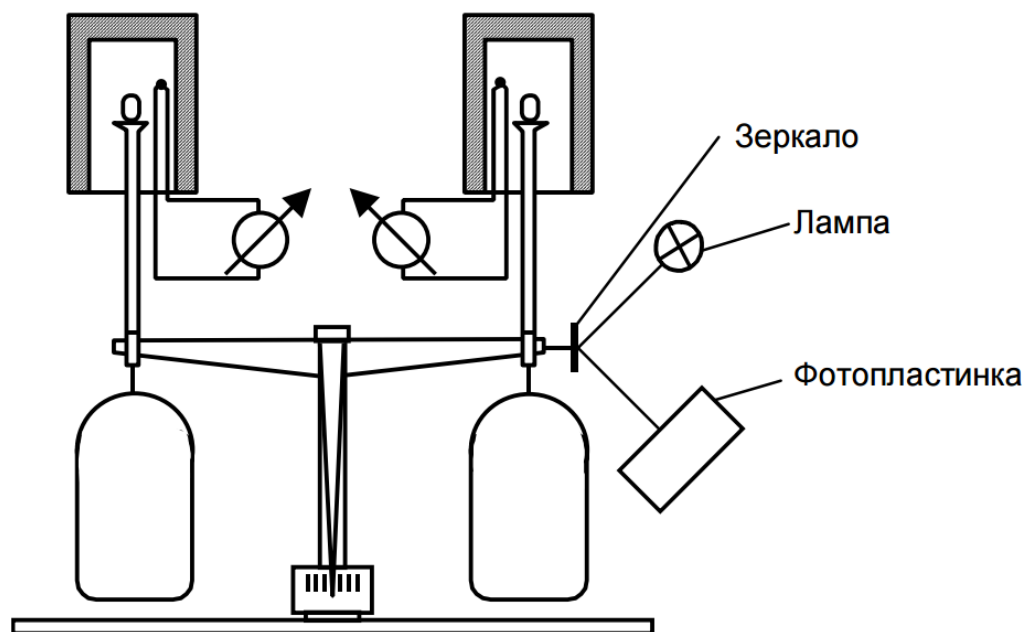
Степень изменения массы определяется в зависимости от типа термовесов.

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

- пути для устранения трудностей оценки кривой ТГ:
 - 1. **Дифференциальный метод.**
 - (аналитический , графический , инструментальный)
 - 2. **Деривативный метод.**

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

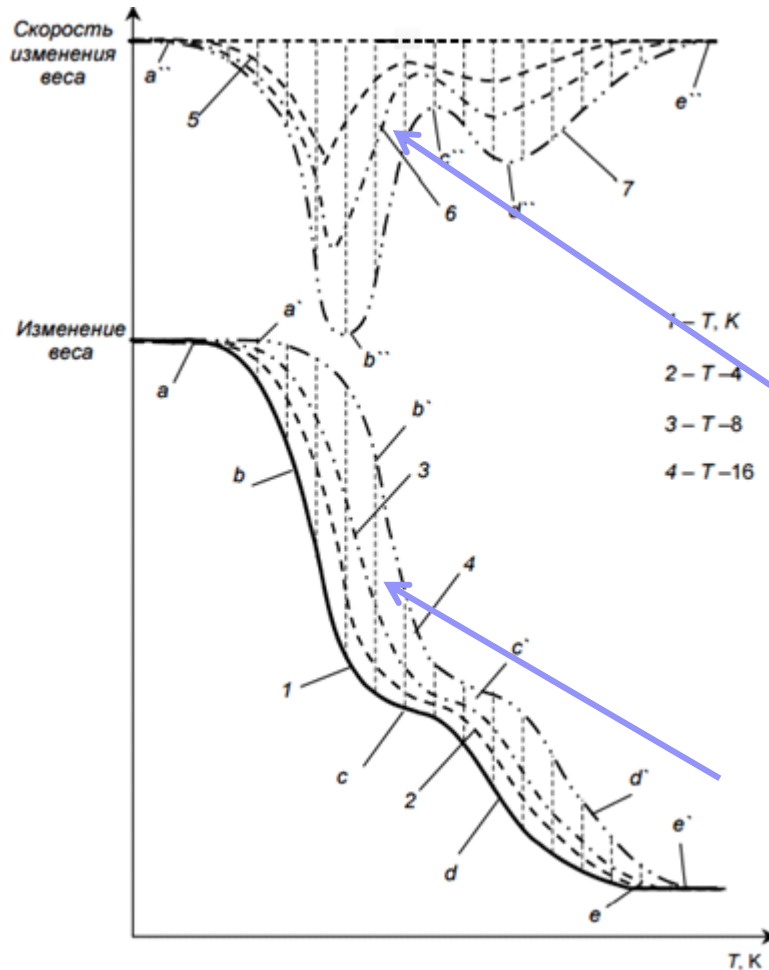
- путь для устранения трудностей оценки кривой ТГ - **дифференциальный метод.**



Дифференциальный
метод де Кейзера

Дифференциально-термический анализ (ДТА)

Дифференциальный метод де Кейзера

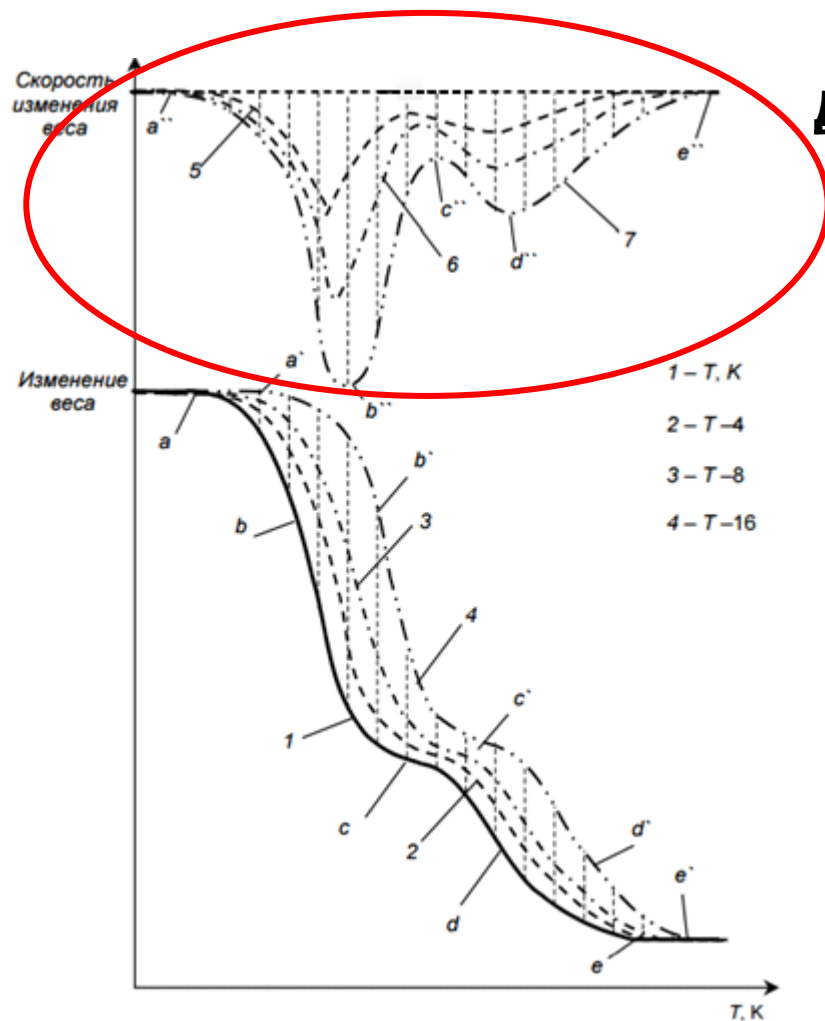


В оба тигля помещались одинаковые по массе пробы, которые нагревались при помощи двух точно регулируемых электрических печей так, чтобы температура нагрева одной отставала на 4 K (8 и 16 K) от температуры другой.

Равновесное положение весов

Фазовый сдвиг

Дифференциально-термический анализ (ДТА)



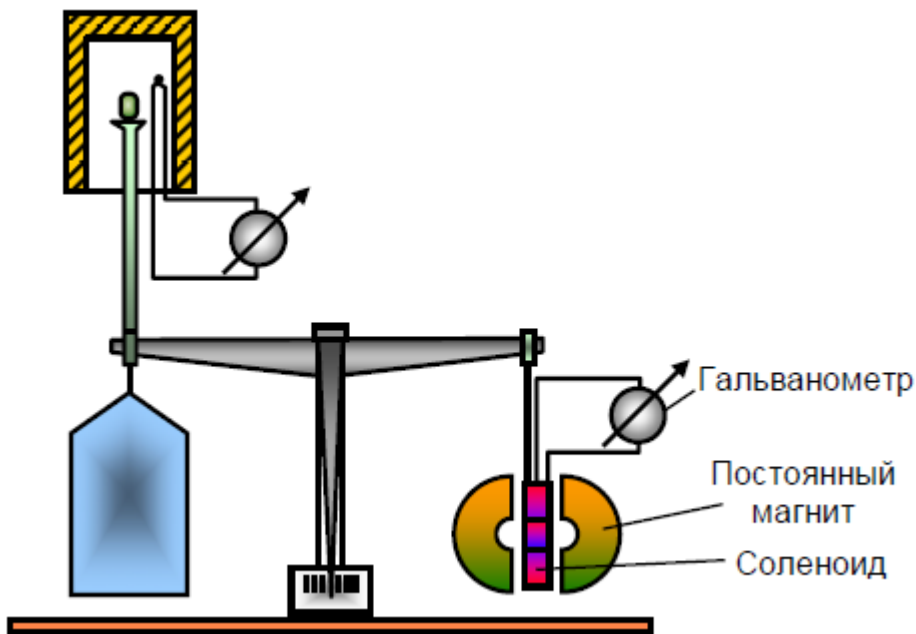
Дифференциальный метод де Кейзера

Полученная кривая, несомненно, аналогична зависимости производной, но не тождественна ей

Недостатком метода является то, что аппаратом записывается только "разностная" кривая, а соответствующая ей кривая ТГ должна определяться отдельным испытанием.

Деривативная термогравиметрия (ДТГ)

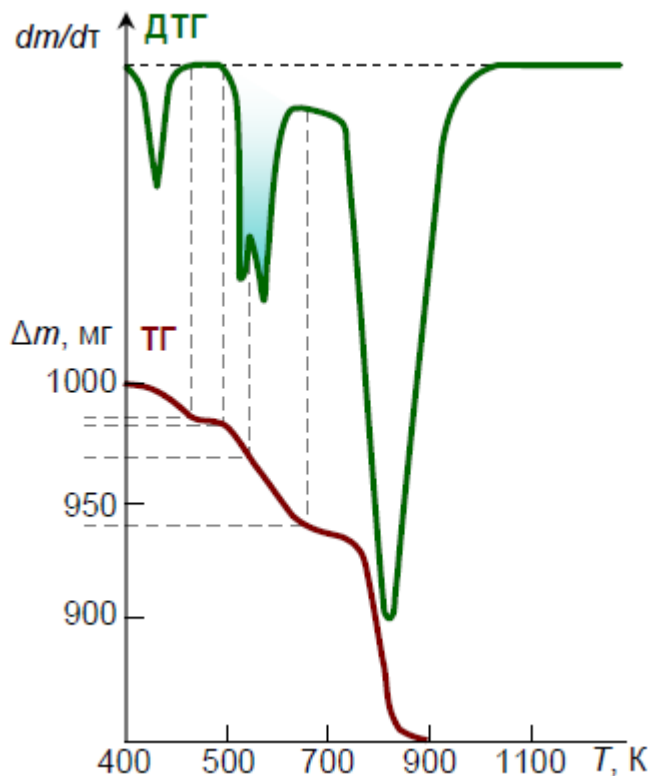
Деривативная установка Паулика и Эрдеи



С коромысла термовесов одна чашка была удалена и вместо нее подвешена катушка с большим числом витков, которая помещалась в гомогенное поле двух подковообразных постоянных магнитов и подключалась к клеммам гальванометра высокой чувствительности.

Очевидно, что посредством указанного простого устройства можно точно определить наряду с кривой ТГ и ее производную (ДТГ)

Деривативная термогравиметрия (ДТГ)

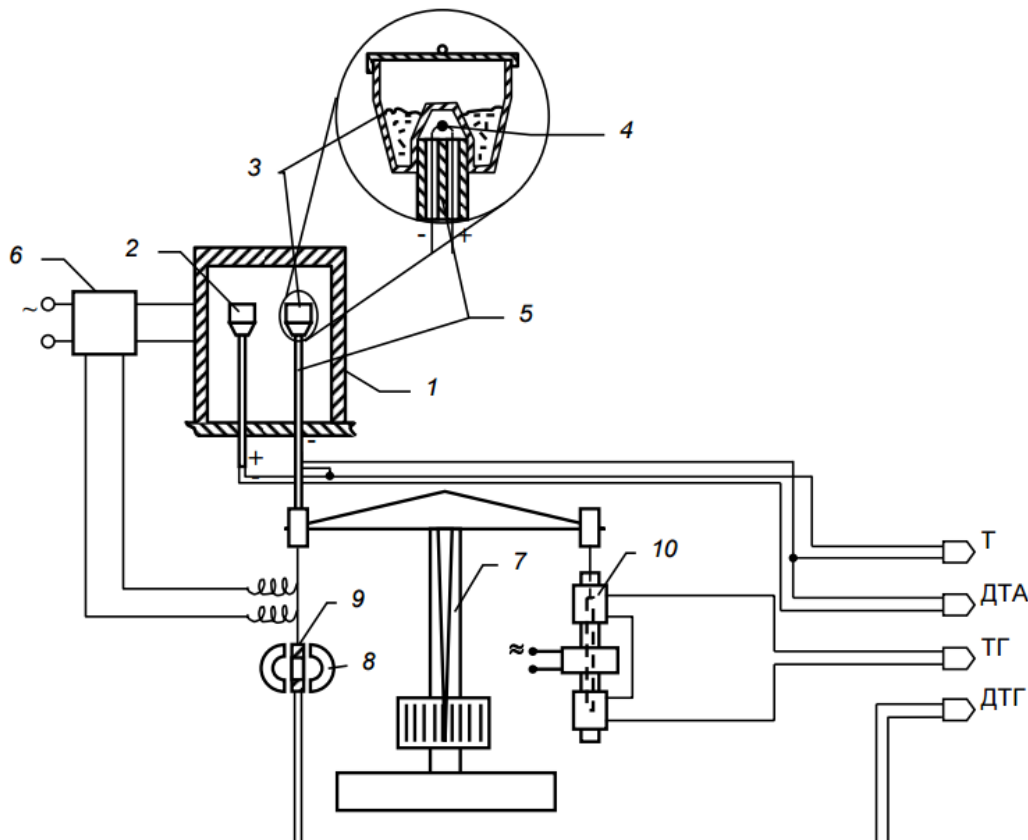


При повышении температуры, наблюдаемой посредством милливольтметра, подключенного к полюсам расположенной в зоне печи термопары, через каждые 5...10 К по шкале весов отсчитывались изменение массы пробы и одновременно отклонение гальванометра.

Проведенные испытания показали, что истолкование основной кривой значительно облегчается одновременной записью деривативной термогравиметрической кривой (ДТГ)

Деривативная термогравиметрия (ДТГ)

Дериватограф - аппарат, в котором были совмещены различные варианты термического метода анализа – ДТА, ТГ, ДТГ.

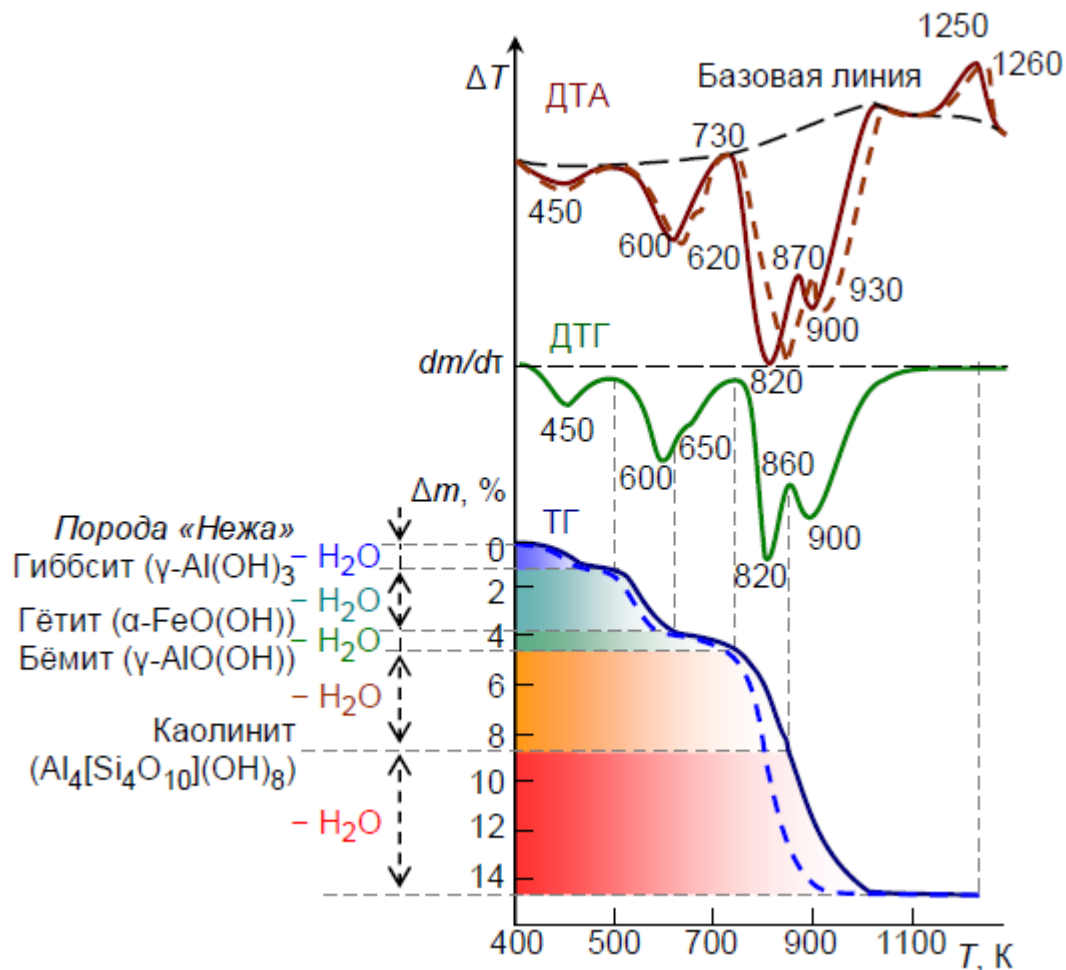


- 1 – печь;
- 2 – держатель для инертного вещества;
- 3 – держатель пробы;
- 4 – термопара;
- 5 – керамическая трубка;
- 6 – регулятор нагрева;
- 7 – весы;
- 8 – магнит;
- 9 – катушка;
- 10 – дифференциальный трансформатор преобразования ТГ

Принципиальная схема дериватографа

Деривативная термогравиметрия (ДТГ)

Дериватограф - аппарат, в котором были совмещены различные варианты термического метода анализа – ДТА, ТГ, ДТГ.



Характер и ход обеих кривых существенно отличаются друг от друга

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Методы ДСК и ДТА дают в целом одинаковые результаты и отличаются друг от друга лишь способом регистрации сигнала:

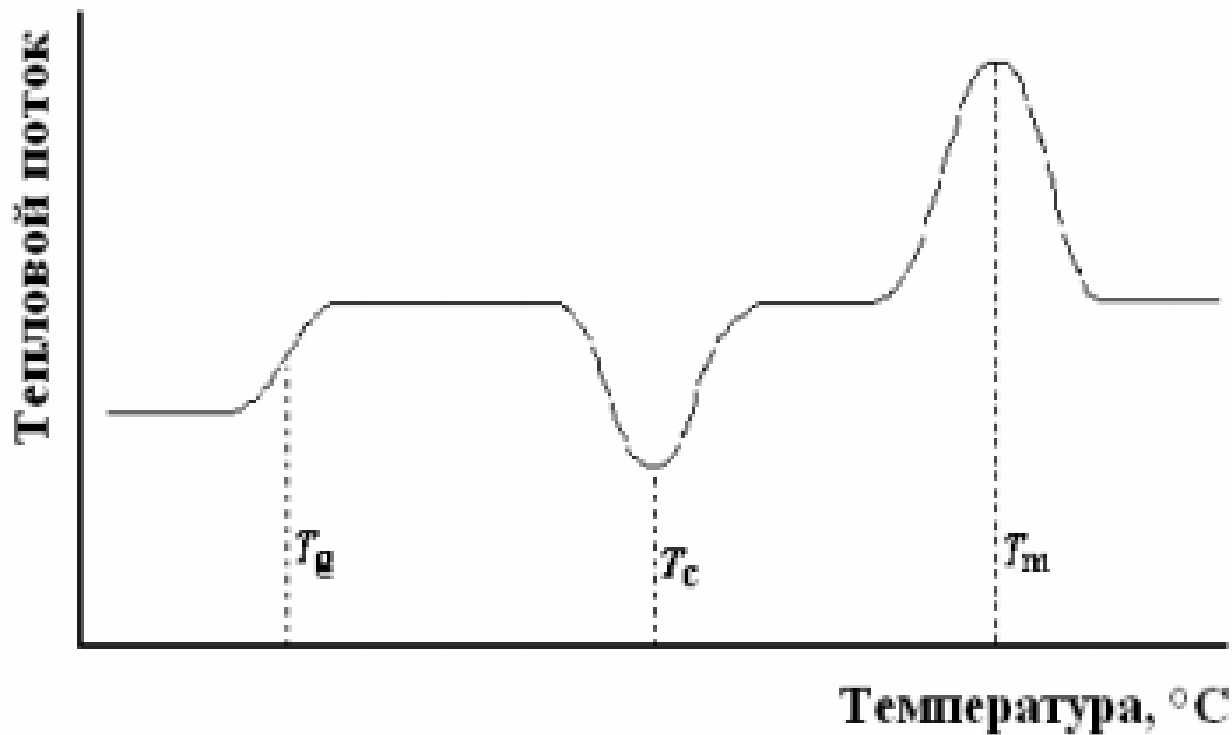
1. ДТА – измерение температуры во времени

$$\frac{dT}{dt} = f(\tau)$$

2. ДСК – измерение количества теплоты во времени (калорий)

$$\frac{dH}{dt} = f(\tau)$$

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

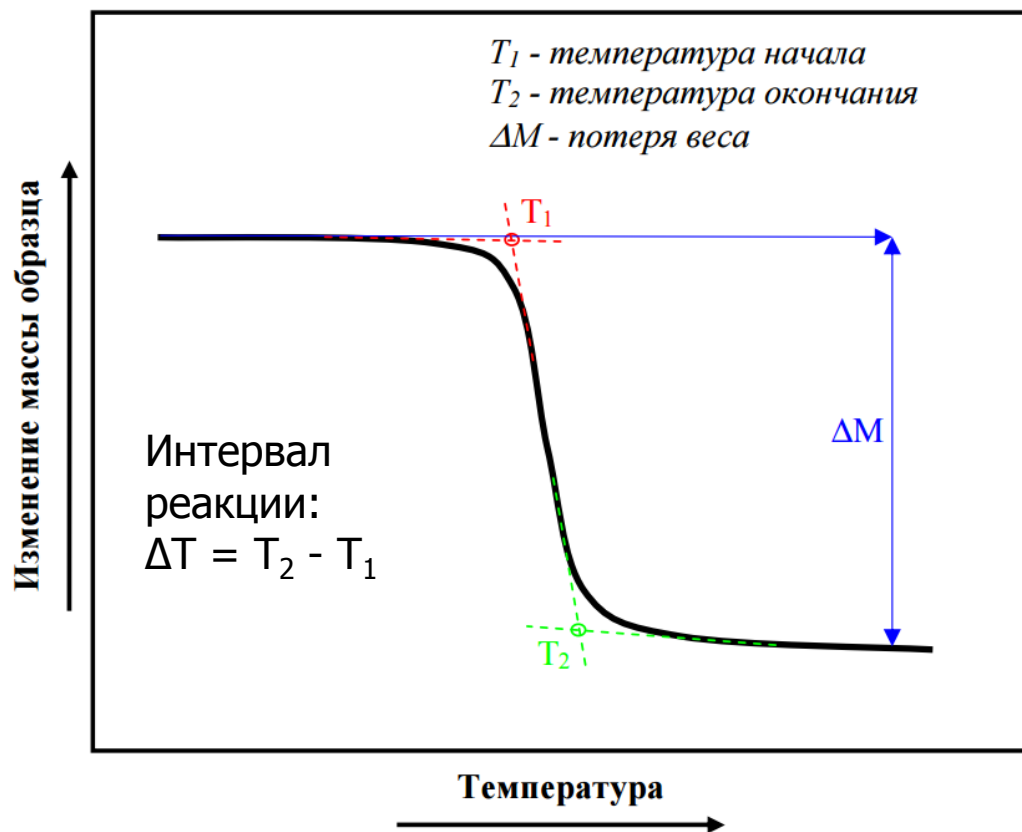


ДСК кривая: T_g - температура стеклования;
 T_c -температура кристаллизации; T_m -температура плавления

- Самым распространенным и основным методом термического анализа является **дифференциально-термический анализ (ДТА)**, который позволяет выявлять и исследовать фазовые превращения и химические реакции, протекающие в веществе при нагревании или охлаждении, по термическим эффектам, сопровождающим эти изменения. ,
- Метод основан на важнейших свойствах вещества, связанных с его химическим составом и структурой, отображающихся на тепловых изменениях вещества при его нагревании или охлаждении.

Обработка кривых ТГ

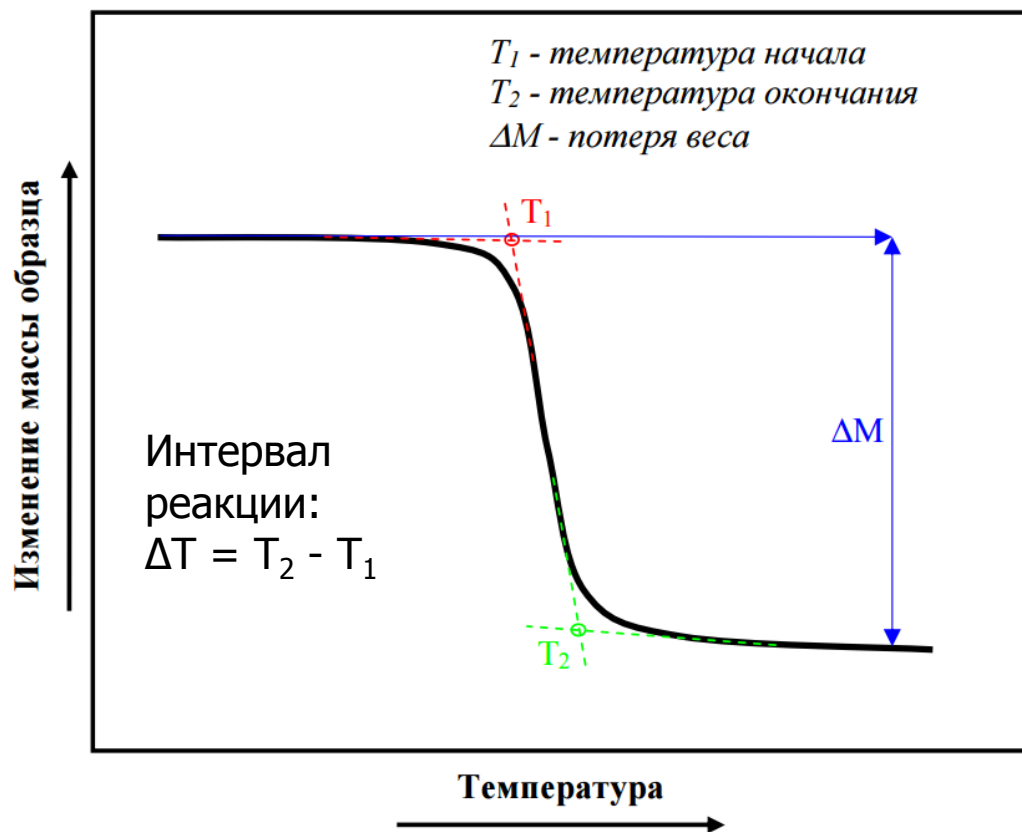
- При наличии в образце процессов, связанных с изменением веса на кривых ТГ появляются аномалии в виде "ступеней", которые могут быть описаны следующими параметрами:



- 1. Температурами начала и окончания (T_1 и T_2)**, которые определяются как точки пересечения касательных основной линии ТГ и плеча ступени.
- 2. Потерей (набором) веса для каждой ступени (ΔM)**

Обработка кривых ТГ

- При наличии в образце процессов, связанных с изменением веса на кривых ТГ появляются аномалии в виде "ступеней", которые могут быть описаны следующими параметрами:



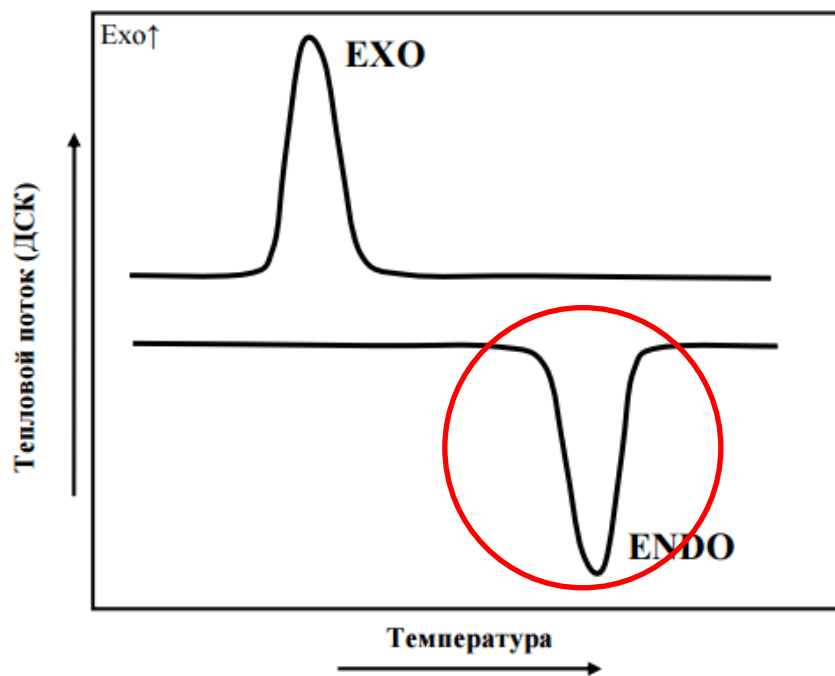
процентное содержание в образце каждой из сгоревших фаз (δ_n):

$$\delta_n = \frac{\Delta M_n}{M} \cdot 100\%$$

- отношение потери веса отдельной фазы (ΔM_n) к общему весу образца (M), измеренному в начале эксперимента.

Обработка кривых ДТА(ДТГ) и ДСК

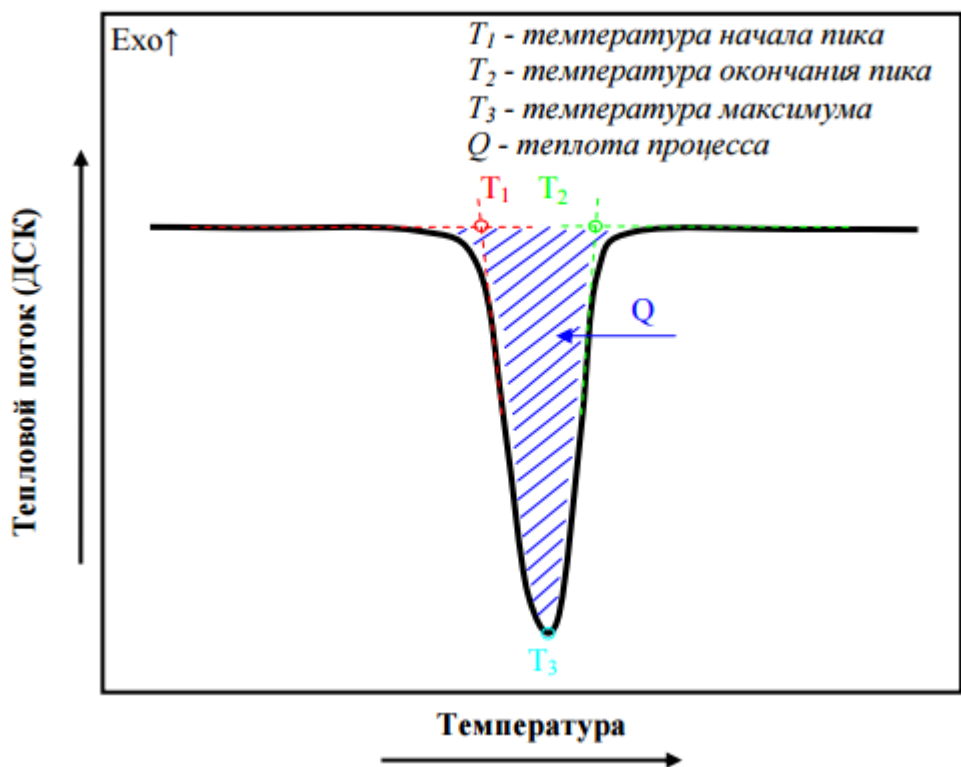
- Кривые ДСК и ДТА проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах протекающих в образце. Различают **экзотермические** (выделение тепла) и **эндотермические** (поглощение тепла) аномалии ДСК



Любая аномалия (пик) ДСК полностью может быть описана следующими параметрами

Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК

Обработка кривых ДТА(ДТГ) и ДСК

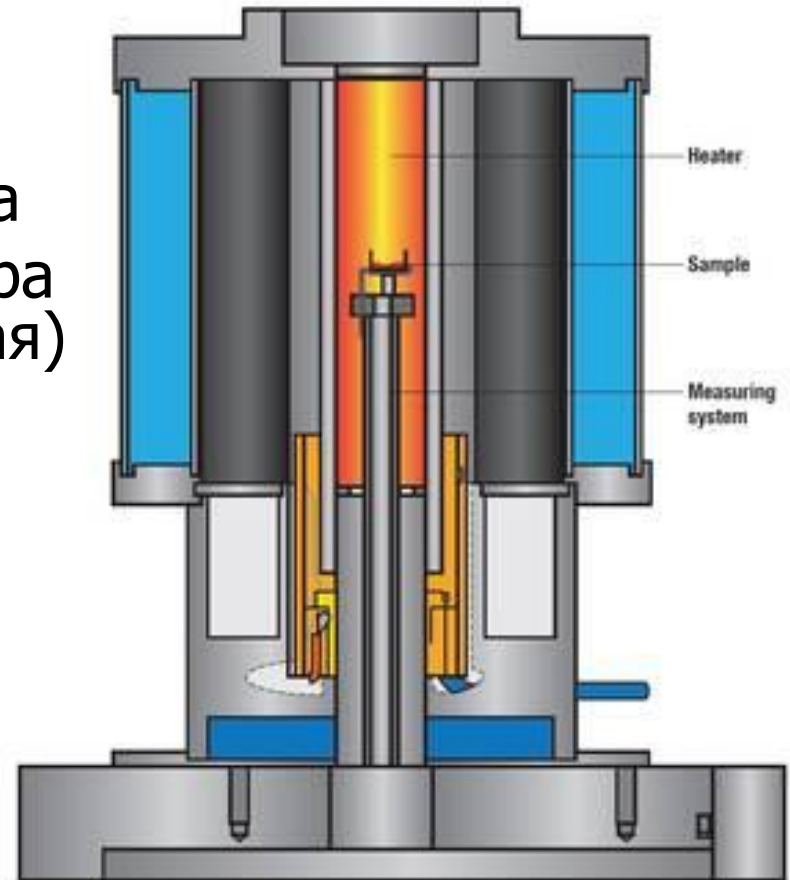


1. Температурами **начала** и **окончания** пика,
2. Температурой **максимума (минимума)** пика
3. **Площадью** пика, которая определяет энтальпию
4. **Воспроизводимостью** пика при охлаждении и последующем нагреве.

Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового перехода.

Современный прибор ДТА состоит:

- электрическая печь с программным регулятором температуры
- держатель образца и эталона
- дифференциальная термопара (платиново-платиноиридиевая)
- устройство для регистрации температуры (основанное на разности потенциала)
- усилитель сигнала этой термопары
- регистрирующее устройство (обычно 2-х канальный самопишущий потенциометр)

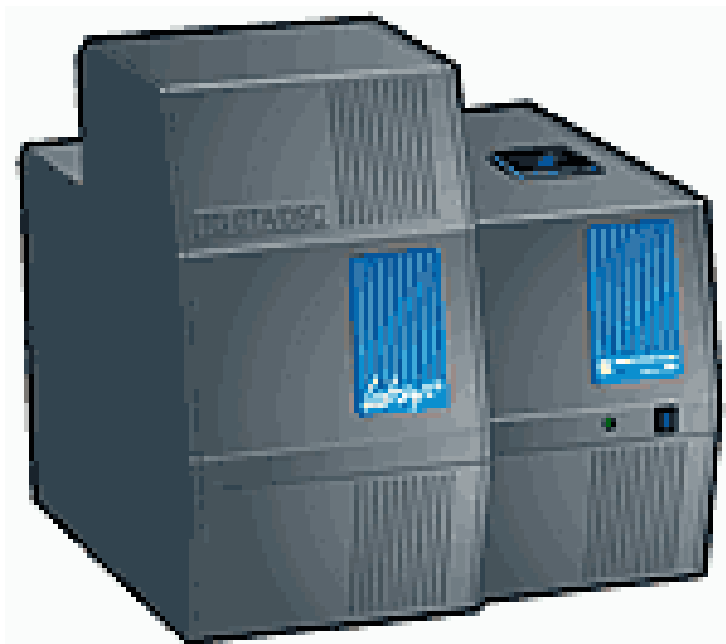


Прибор ДТА



Современный приборы ДТА

Labsys DTA/DSC и Setsys Evolution DTA/DSC



Диапазон температур

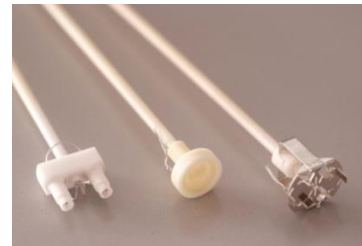
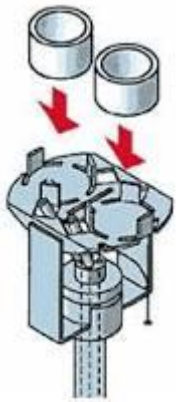
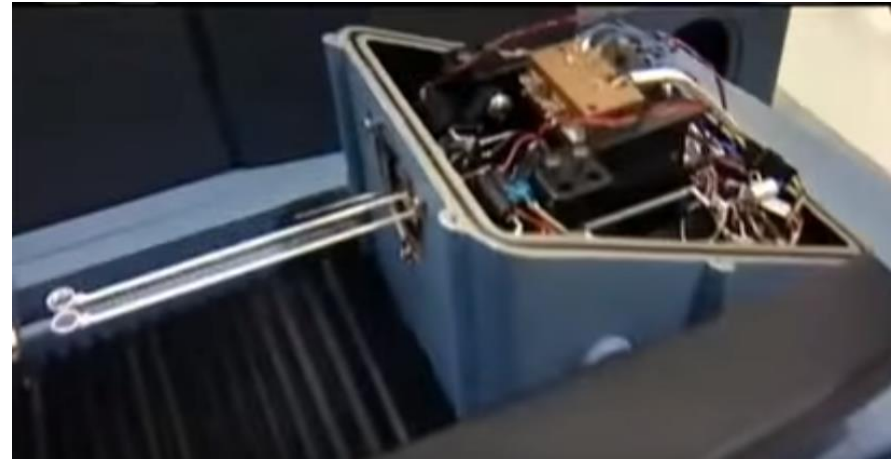
от темп. окруж. среды до 1600 °C
ДСК: от темп. окруж. среды до 1600 °C

от -150 до 2400 °C
ДСК: от -150 до 1600 °C



Диапазон температур	от комнатной до 1500°C
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
Охлаждение печи	Принудительное воздушное; от 1500 до 50°C 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% (по металлическим стандартам)
Чувствительность ДТА	0.001°C
Термопары	Pt/Pt-Rh (тип R)
Вакуум	до 7 Па (0.05 тор)
Работа с агрессивными газами	Имеется – отдельная газовая трубка
Тигли	Платиновые: 40 мкл, 110 мкл Керамические (Al ₂ O ₃): 40 мкл, 90 мкл

Тигли и кюветы



Развитие термических методов

Термические методы анализа веществ развиваются в нескольких направлениях:

- 1. расширение температурного диапазона исследования
- 2. Точность измерений
- 3. Выбор устойчивого материалов тиглей

Применение термических методов анализа :

■ Аналитическая химия

- Исследование состава веществ солей
- Определение температур плавления, кипения, разложения.
- Изучение термодинамических и кинетических характеристик объекта исследования
 - C_p , ΔH , E_a

■ Анализ металлов и сплавов

■ Геология

- при изучении вещественного состава горных пород и многих видов полезных ископаемых в том числе и радиоактивных руд и минералов.