Metode termičke analize u kemiji čvrstog stanja

Jandrlić, Martina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:479399

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Martina Jandrlić

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Metode termičke analize u kemiji čvrstog stanja

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin

Zagreb, 2017. godina

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 29. srpnja 2016.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 22. rujna 2017.

Mentor rada: izv. prof. dr. sc. Željka Soldin Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK vii
§ 1. UVOD 1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME 2
2.1. Termička analiza 2
2.1.1. Definicija 2
2.1.2. Metode termičke analize 4
2.1.3. Faktori koji utječu na rezultat termičkog eksperimenta 5
2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA) 10
2.2.1. Termovaga 10
2.2.2. Termogravimetrijska krivulja 10
2.2.3. Primjeri termogravimetrijske analize 14
2.3. Diferencijalna termička analiza (DTA) i Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) 17
2.3.1. Diferencijalna termička analiza 17
2.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija 18
2.3.3. DTA i DSC krivulje 18
2.3.4. Primjena DTA i DSC tehnika 21
§ 3. LITERATURNI IZVORI 24

§ Sažetak

Tehnike termičke analize izrazito su važne kod proučavanja fizikalnih i kemijskih svojstava tvari. Moguće je analizirati tvari i u tekućoj i plinovitoj fazi, ali se zbog stabilnosti pri višim temperaturama najčešće analiziraju uzorci u čvrstom stanju. Rezultati termičkog eksperimenta ovise o cijelom nizu parametara poput primjerice prirode uzorka te načinu njegove pripreme za mjerenje. Osim navedenoga na eksperimentalne rezultate utječe materijal posudice za uzorak te atmosfera u kojoj se izvodi mjerenje. Posudica u pravilu ne smije reagirati s uzorkom, osim u slučaju kada je reakcija poželjna radi izučavanja katalitičkog djelovanja materijala od kojeg je napravljena posudica. Eksperimenti se vrlo često izvode u inertnoj atmosferi, dok se reaktivna atmosfera koristi u slučaju provođenja željene reakcije. Glavni dijelovi uređaja za termičku analizu su peć, u kojoj se uzorak kontrolirano zagrijava te sustavi za pohranu, obradu i ispis podataka. Promjene u uzorku detektiraju se uz pomoć niza senzora. Detektirani signal se zatim uz pomoć pretvarača i pojačivača prevodi u električni signal i usmjerava prema središnjem računalu. Kao rezultat termičke analize dobiva se krivulja čijom se interpretacijom dobivaju željene informacije. Postoje brojne metode termičke analize. U ovom radu detaljno su opisane termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijska skenirajuća (pretražna) kalorimetrija (DSC). Ovisno o metodi koja se koristi moguće je pratiti određeno svojstvo uzorka. TGA prati promjenu mase uzorka, DTA prati razliku u temperaturi uzorka i standarda, dok DSC prati razliku toplinskog toka prema uzorku i referentnom materijala (DSC toplinskog toka) ili snagu primijenjenu na grijaču potrebnu za kompenzaciju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala (snagom kompenzirana DSC).

§ 1. UVOD

Izučavanje svojstava kemijskih elemenata i njihovih spojeva temelj su istraživanja u području kemije. Ispituju se tvari u sva tri osnovna agregacijska stanja (plinovito, tekuće i čvrsto). U današnje je vrijeme je zbog karakterizacije materijala svakako najzanimljivije čvrsto agregacijsko stanje.[1]

Krutine su tvari stalnog oblika i volumena, u kojima su čestice međusobno povezane na način da njihov položaj nije moguće mijenjati. S obzirom na strukturu tvari najjednostavnija podjela krutina je ona koja ih dijeli na kristalne i amorfne tvari. Kristalne tvari karakterizira pravilni raspored komponenata odnosno sređenost dugog dosega. Kod amorfnih tvari se ne pronalazi pravilni raspored gradbenih jedinki već se može opaziti jedino sređenost kratkog dosega. Ovisno o tome jesu li krutine kristalnog ili amorfnog oblika razlikovati će se i njihova svojstva.[1] Tema ovog završnog rada su termička svojstva tvari odnosno ponašanje tvari prilikom promjene temperature. Većina tvari u čvrstom stanju stabilna je pri sobnoj temperaturi, pa se u svrhu izučavanja termičkih svojstava tvari podvrgavaju promjeni temperature. Metode termičke analize predstavljaju vrlo važnu skupinu analitičkih tehnika za istraživanje tvari u čvrstom agregacijskom stanju. Pogodne su za izučavanje i kristalnih i amorfnih tvari, za razliku od primjerice difrakcijskih tehnika za koje je nužno da ima kristalna svojstva.[2] U nastavku ovog rada bit će prikazane osnove metode termičke analize, te dan detaljni pregled termogravimetrijske analize (TGA), diferencijalne termičke analize (DTA) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC).

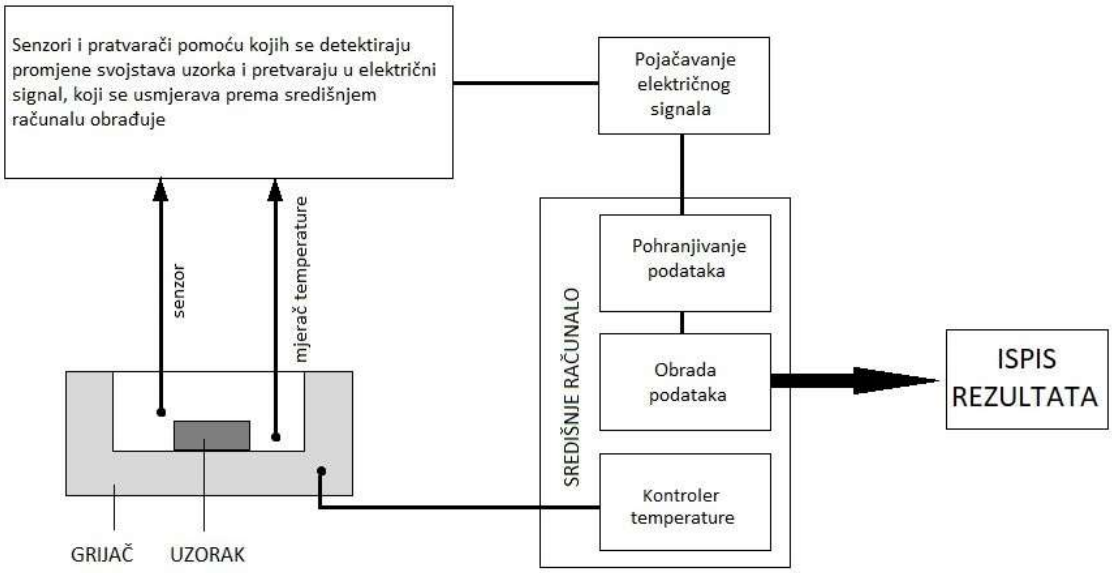
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Termička analiza

2.1.1. Definicija

Termička analiza definira se kao skupina tehnika kojima se prate fizička i kemijska svojstva uzorka (tvar ili smjesa tvari) u funkciji vremena i/ili temperature, pri čemu je uzorak podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi.[2] Prema svojstvu koje se prati razlikujemo veći broj tehnika termičke analize. Kao što je već navedeno ispitivana tvar se kod snimanja podvrgava programiranoj promjeni temperature. Pod programiranom promjenom temperature najčešće se podrazumijeva zagrijavanje ili hlađenje uzorka konstantnom brzinom promjene temperature te izotermički programi gdje se svojstva tvari prate pri konstantnoj temperaturi. Važno je spomenuti i tzv. program izotermičkih koraka gdje se temperatura mijenja više puta, a svaka se drži stalnom u unaprijed određenom vremenskom periodu.[3]

Promjenom temperature uzorka dolazi u uzorku do promjene fizičkih i/ili kemijskih svojstava koja se prati mjerenjem promjene različitih fizičko-kemijskih veličina. Promjene svojstava detektiraju se pomoću odgovarajućih senzora, prevode u električki signal i prenose u računalo u kojem se ti podaci obrađuju i ispisuju. Kao rezultat termičke analize, dobiva se grafički prikaz ovisnosti promatranog svojstva o temperaturi ili vremenu koji nazivamo termoanalitička krivulja. Na slici 1. shematski je pojednostavljeno prikazan sustav za termičku analizu.[2]



Slika 1. Shematski prikaz sustava za termičku analizu

M. Rajić, *Termička analiza i kinetika termičkih procesa u kemiji čvrstog stanja*, Zagreb, 1998, str. 4.

(prilagođeno prema literaturnom izvoru)

Zagrijavanjem uzorka dolazi do promjene fizikalnih i kemijskih svojstava tog uzorka. Te promjene detektiraju se senzorima i pretvaračima pretvaraju u električni signal koji se usmjerava prema središnjem računalu gdje se podatci pohranjuju i obrađuju, te zatim ispisuju.

2.1.2. Metode termičke analize

Za svako temperaturno ovisno svojstvo postoji odgovarajuća termoanalitička tehnika, a neke od njih su prikazane u tablici 1.[2]

U nastavku teksta detaljno su opisane termogravimetrijska analiza (TGA), diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC). Prije detaljnijeg objašnjenja ovih tehnika važno je navesti i objasniti cijeli niz faktora koji utječu na rezultate termičkog eksperimenta.

Tablica 1. Pregled metoda termičke analize

METODA	KRATICA	MJERENO SVOJSTVO
termogravimetrijska analiza	TGA	promjena mase uzorka
diferencijalna termička analiza	DTA	razlika u temperaturi između referentnog materijala i uzorka
diferencijalna skenirajuća kalorimetrija ili razlikovna pretražna kalorimetrija	DSC	razlika toplinskih tokova prema uzorku i referentnom materijalu ili snaga primijenjena na grijaču potrebna za kompenzaciju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala
termooptometrija	TOP	promjena optičkih svojstava
termosonimetrija	TS	promjena akustičnih svojstava
termomagnetometrija	TM	promjena magnetskih svojstava uzorka
analiza nastalih plinova	EGA	analiza plinova nastalih u reakciji
termomehanička analiza	TMA	mjerenje deformacija uzorka
dinamička mehanička analiza	DMA	promjena mehaničkih svojstava
dielektrična termička analiza	DETA	promjene električne vodljivosti i kapaciteta uzorka

2.1.3. Faktori koji utječu na rezultat termičkog eksperimenta

Uzorak

Najčešće se metodama termičke analize izučavaju tvari u čvrstom stanju. Moguća je i termička analiza uzoraka u tekućem i plinovitom stanju, ali takve analize se rjeđe provode zbog nestabilnosti ovakvih uzoraka pri višim temperaturama. Zagrijavanje čiste tvari u čvrstom stanju u inertnoj atmosferi uzrokovat će povećano gibanje atoma u molekuli što može dovesti do promjena u kristalnoj strukturi, taljenja, isparavanja, sublimacije ili okrupnjavanja sitno zrnatog taloga (sinteriranje). Kada uslijed povišenja temperature i povećanja energije sustava dolazi do kidanja kemijskih veza analizirani uzorak se termički raspada i nastaju nove tvari obično stabilnije od polaznih. Termička razgradnja je puno brža u tekućem nego krutom agregacijskom stanju. U tablici 2 prikazani su procesi do kojih može doći zagrijavanjem čvrstih tvari, te navedene promjene mogu biti praćene promjenom mase i/ili entalpije.[3]

Tablica 2. Termički procesi čvrstih tvari uzrokovani zagrijavanjem u inertnoj atmosferi

Proces	jednadžba procesa	promjena mase	promjena entalpije
fazna transformacija	A (s), struktura 1 → A (s), struktura 2	ne	da
Taljenje	A (s) → A (l)	ne	da
staklasti prijelaz	A (staklo) → A (guma)	ne	ne
Sublimacija	A (s) → A (g)	da	da
termička razgradnja	A (s) → B (s) + C (g)	da	da

Moguća je i reakcija uzorka s okolnom atmosferom (1) ili reakcija dviju ili više komponenti u uzorku koji je smjesa tvari (2). Vrlo brze egzotermne reakcije mogu dovesti do zapaljenja ili eksplozije.

$$4\ Ag\ (s) + O_2\ (g) \rightarrow 2\ Ag_2O\ (s) \qquad (1)$$

$$Fe_2O_3\ (s) + MgO\ (s) \rightarrow MgFe_2O_3\ (s) \qquad (2)$$

Temperaturno područje u kojem je moguće provesti snimanja uvelike ovisi o samoj metodi, ali možemo općenito govoriti o temperaturnom intervalu od –150 do 1600 ºC.

Kada govorimo o uzorcima u čvrstom stanju važno je naglasiti da tvari istog kemijskog sastava, mogu pokazivati znatno različito ponašanje tijekom promjene temperature (zagrijavanje ili hlađenje). Ovakve razlike proizlaze iz strukturnih razlika uzoraka u čvrstom stanju kao što su na primjer različiti strukturni defekti te razlike u veličini čestica ispitivane tvari. Ova i slična svojstva uvelike ovise o načinu na koji je uzorak pripremljen i obrađen nakon pripreme. Primjerice, tako će se kod promjene temperature termički različito ponašati kristali ili fino mljeveni prah tvari istog kemijskog sastava. Tako je poznato da će se praškasti uzorak dehidratizirati brže i pri nižoj temperaturi od kristalnog uzorka iste tvari. [3]

Na rezultat termičkih mjerenja bitno utječe i masa uzorka uzeta za eksperiment. Kod prevelike količine uzorka prilikom zagrijavanja, odnosno hlađenja dolazi do nejednolike promjene temperature cijelog uzorka što utječe na rezultat dobiven eksperimentom. Otežana je i izmjena plinova, odnosno plin ne prodire na isti način do svih dijelova uzorka. Svi ovi faktori mogu dovesti do pogrešaka u mjerenjima i na taj način do krivih zaključaka. Masa uzorka, potrebna za analizu ovisiti će i o karakteristikama tvari koja se ispituje. Male mase se uvijek uzimaju kod potencijalno eksplozivnih tvari poput anorganskih nitrata, azida, perklorata i sl. Masu uzorka je važno prilagoditi i metodi koja se koristi za analizu, a ona ovisi o osjetljivosti pojedine tehnike i samog instrumenta. Masa uzorka u pravilu iznosi od 1 do 15 mg.[3] Moguće je koristiti i uzorke vrlo male mase, čak manje od 1 μg, no tada će dobiveni signal biti slab.[2]

Priprava uzorka i odabir posudice

Uzorak koji se uzima za analizu mora biti reprezentativan, odnosno mora sadržavati sve komponente tvari koju je potrebno analizirati. Kada je potrebno istražiti nehomogeni uzorak poput rude, potrebno je tvar usitniti u homogeni prah jer se samo na taj način dobiva reprezentativni uzorak.[3]

Važno je da uzorak bude stabilan, odnosno da se tijekom postupka priprave ne mijenja. Potrebno je voditi računa da u postupku priprave uzorka ne dođe do njegovog onečišćenja.[2] Uzorak se u instrument unosi u posudici koja može biti izrađena od različitih materijala. Odabir posudice za pojedini termički eksperiment ovisi o zahtjevu samog eksperimenta. Materijal od kojeg je izrađena posudica treba biti inertan odnosno ne smije reagirati s uzorkom. Reakcija uzorka s posudicom može uzrokovati ozbiljnu štetu na uređaju jer može nastaviti i reakciju s

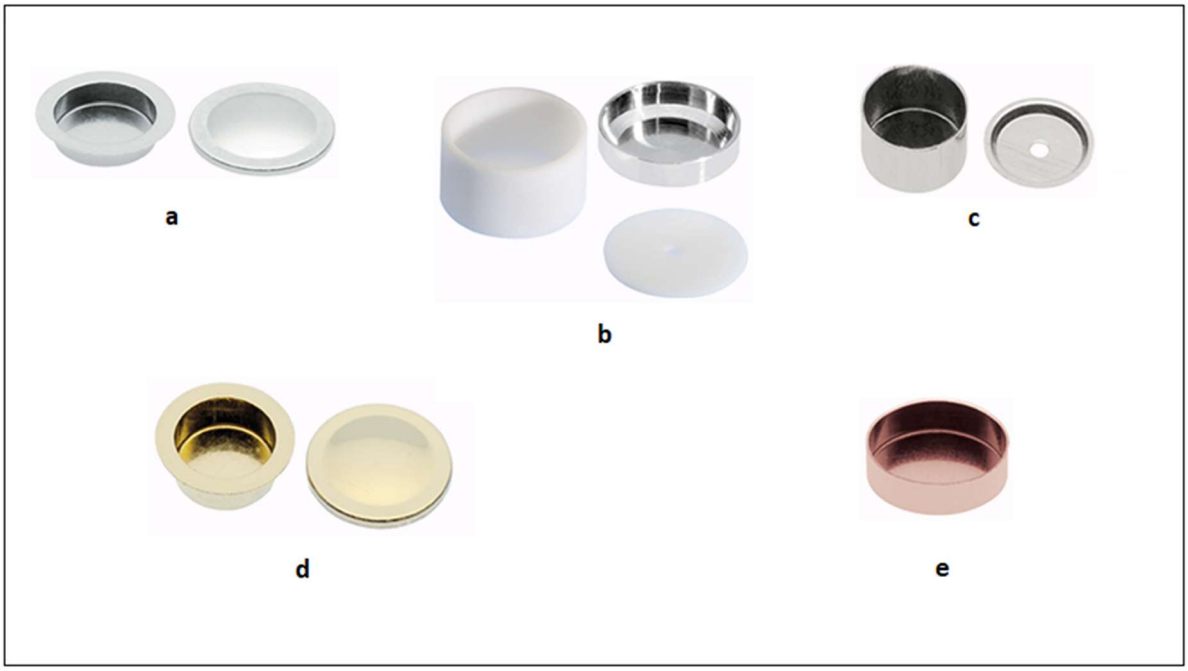
nosačem posudice. Ponekad je radi proučavanja učinka katalize reakcija uzorka i posudice poželjna. U svrhe određivanja katalitičkog djelovanja mogu se koristiti bakrene posudice.[7] Posudice od platine i bakra se često koriste u svrhu katalitičkog djelovanja. Materijal od kojeg se izrađuju posudice za termičku analizu mora imati dobru termičku vodljivosti. Važan parametar prema kojemu se vrši odabir posudice je temperatura do koje želimo zagrijati uzorak. U tablici 3 su prikazani materijali od kojih se najčešće izrađuju posudice za termičke eksperimente. Najviše su korištene aluminijske posudica i to zbog njihove relativno niske cijene i visoke čistoće elementarnog aluminija. Maksimalna temperatura do koje se može zagrijati aluminijska posudica iznosi otprilike 600 ℃ što je u pravilu dovoljno visoko za analizu većine tvari.[9]

Tablica 3. Vrste najčešće korištenih posudica za termičku analizu i maksimalne temperature (T_{max}) njihova korištenja

MATERIJAL POSUDICE	T_{max} /ºC
staklo	500
aluminij, Al	640
zlato, Au	750
platina, Pt	1600
aluminijev(III) oksid, Al_2O_3	2000
bakar, Cu	750

Potrebno je voditi računa o čistoći posudice. Uzrok onečišćenja može biti primjerice tvornička greška, kao što je recimo onečišćenje strojnim uljem. Takva onečišćenja moguće je ukloniti zagrijavanjem praznih posudica do 300 °C. Odabir posudice ovisi i svojstvima uzorka. Ukoliko su tekući uzorci jako hlapivi potrebno ih je analizirati u hermetički zatvorenim posudicama, koje mogu izdržati visoki unutarnji tlak. Posudica ne smije biti prepunjena jer bi se na taj način onemogućilo zapečaćivanje i uzrokovalo curenje uzorka tijekom analize. Važno je osigurati da uzorak bude u dobrom kontaktu s posudicom. Praškasti uzorci male gustoće mogu se pakirati u malom komadu aluminijske folije kako bi se spriječilo rasipanje uzorka.

Ponekad se vrlo stabilni uzorci mogu analizirati i bez posudice. Takvi uzorci su metali tališta puno višeg od maksimalne temperature mjerenja.[7]



Slika 2. Posudice za termičku analizu; (a) Al, (b) Al_2O_3, (c) Pt, (d) Au, (e) Cu

https://www.mt.com/hr/hr/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/Crucibles.html (dan pristupa 12.rujan 2017.)

Atmosfera

Mogućnost regulacije atmosfere kod izvođenja termičkog eksperimenta omogućuje odabir uvjeta u kojima se želi provesti reakciju. Najčešće se eksperimenti izvode uz propuštanje inertnog plina kao plina nosioca ili ispiraoca. Korištenje inertnog plina onemogućava reakciju ispitivane tvari sa zrakom, odnosno s kisikom.[2,3] Plinovi koji se koriste za osiguravanje inertnih uvjeta su najčešće dušik i helij zbog svoje velike stabilnosti i nereaktivnosti. Kao reaktivna atmosfera se za termičku analizu najčešće korist kisik, zrak, vodik, ugljikov dioksid i amonijak. Današnji uređaji omogućuju promjenu više različitih plinova tijekom jednog eksperimenta. Osim regulacije atmosfere uloga plina nosioca je prenošenje topline u sustavu i odvođenje plinova koji nastaju termičkim raspadom uzorka. Kako se plinovi razlikuju u toplinskoj vodljivosti, moguća je regulacija prijenosa topline upravo odabirom različitog plina nosioca. Helij i vodik dobro provode toplinu, dok je toplinska vodljivost dušika i ugljikovog monksida slabija. Za sam eksperiment važna je i brzina protoka plina kroz sustav. Ukoliko plin nosioc sudjeluje u kemijskoj reakciji kontrolom brzine protoka plina može se kontrolirati i brzina reakcije. Veći protok plina nosioca brže odnosi plinovite produkte raspada od uzorka.[3]

2.2. Termogravimetrijska analiza (TGA)

2.2.1. Termovaga

Jedna od najviše korištenih metoda termičke analize svakako je termogravimetrijska analiza. Ova se tehnika temelji na kontinuiranom praćenju promjene mase uzorka u ovisnosti o vremenu i/ili temperaturi.[2,3] Detektira se promjena mase uzorka odnosno njeno povećanje ili smanjenje. Promjena mase omogućuje kavantitativu i kvalitativnu analizu uzorka. Prilikom analize važno je odrediti pojedini korak u kojem dolazi do promjene mase te odrediti temperaturu karakterističnu za taj korak. Promjena mase najčešće se izražava kao postotni udio od početne mase uzorka.

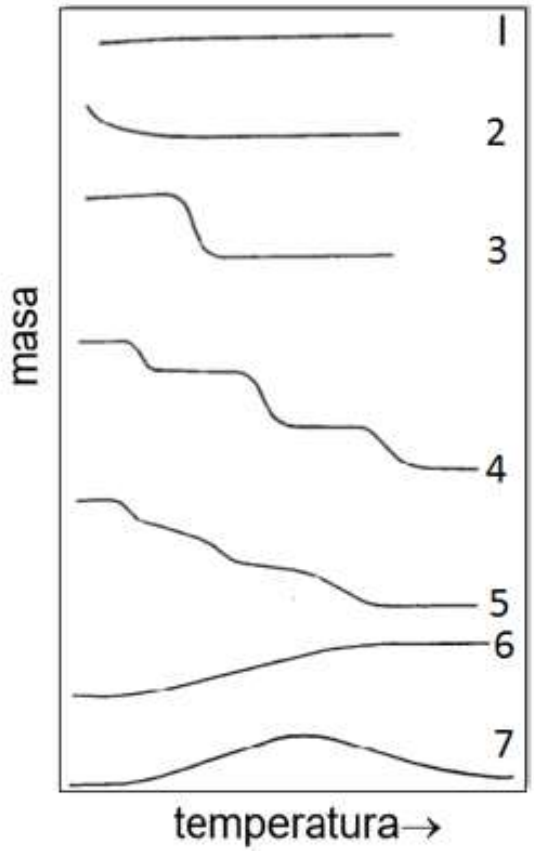
U svrhu termogravimetrijskih mjerenja koristi se uređaj nazvan termovaga. Elektronska mikrovaga i peć su povezane s računalom i odgovarajućim programom za prikupljanje i analizu podataka. Uzorak se istovremeno uz zagrijavanje ili hlađenje važe uz kontroliranu promjenu temperature u određenom vremenu. Kako tijekom termogravimetrijske analize sastav i tlak atmosfere ne bi utjecali na točnost dobivenih podataka, termovaga s uzorkom mora se nalaziti u kontroliranoj atmosferi. Kao što je već ranije rečeno promjenu mase uzorka moguće je pratiti u ovisnosti o temperaturi i/ili o vremenu. Praćenje promjene mase uzorka u vremenu pri konstantnoj temperaturi nazivamo izotermička termogravimetrija. Međutim, kada govorimo o termogravimetriji najčešće se podrazumijevaju mjerenja kod kojih se uzorak zagrijava uz konstantnu brzinu promjene temperature. Takav način mjerenja nazivamo dinamička termogravimetrija.[3]

2.2.2. Termogravimetrijska krivulja

Ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i/ili vremenu opisujemo termogravimetrijskom krivuljnom (TGA krivulja). Ovisno o tome u koliko koraka se uzorak raspada TGA krivulja može biti jednostupanjska ili višestupanjska. Analizom dobivene krivulje određuju se temperature pri koja je došlo do promjene masa te maseni udio komponente koja je eliminirana iz uzorka. Ukoliko je brzina snimanja prevelika ili ako do raspada dolazi pri vrlo bliskim temperaturama vaga ne može jasno razlučiti korake termičkog raspada te se kao rezultat eksperimenta dobiva jednostupanjska krivulja umjesto višestupanjske. Ponovljenim snimanjem uz manje brzine zagrijavanja ponekad je moguće bolje razlučiti korake termičkog raspada.[3]

Oblik krivulje

Iz eksperimentom dobivene TGA krivulje, možemo zaključiti do kakve je promjene u masi došlo promjenom temperature (slika 3).[3] Iz oblika krivulje **1** može se zaključiti da tijekom zagrijavanja nema raspada koji je praćen gubitkom mase. Krivulja **2** ukazuje na činjenicu da dolazi do brzog gubitka mase pri niskim temperaturama. Ovakva krivulja se često dobiva u slučaju snimanja vlažnog uzorka. Ponovnim pokretanjem eksperimenta nakon završetka ovog koraka u pravilu se dobiva krivulja **1**. Krivulja **3** prikazuje raspad tvari u jednom koraku (stupnju). Raspad tvari u 3 koraka uz nastajanje termički stabilnih međuprodukata prikazan je krivuljom **4**.



Slika 3. Prikaz termogravimetrijiskih krivulja različitog oblika

M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 45. (prilagođeno prema literaturnom izvoru)

Raspad u 3 koraka, ali uz nastajanje nestabilnih međuprodukata prikazan je na krivulji **5**. Termički nestabilni međuprodukti se u ovom slučaju odmah dalje raspadaju te su koraci raspada

zbog toga slabo razlučivi. Bolje razlučivanje koraka termičkog raspada je ponekad u ovakvim slučajevima moguće dobiti ponavljanjem eksperimenta uz manju brzinu zagrijavanja. Na krivulji **6** se može vidjeti povećanje mase tijekom zagrijavanja što je posljedica neke kemijske reakcije poput primjerice oksidacije metala. Krivulja **7** pokazuje povećanje mase zbog kemijske reakcije nakon kojeg slijedi raspad nastalog spoja na višim temperaturama.

Faktori koji utječu na izgled krivulje

Izgled TGA krivulje ponajprije ovisi o prirodi samog uzorka i o uvjetima u kojima se provodi eksperiment, ali također i o brojnim drugim faktorima. Veliki broj faktora ovisi i o instrumentu na kojem se izvodi analiza. Prema tome čimbenike koji utječu na izgled TGA krivulje možemo podijeliti na one instrumentalne te na karakteristike samog uzorka (Tablica 3). [8]

Tablica 4. Instrumentalni faktori i karakteristike uzorka koji utječu na izgled TG krivulje

INSTRUMENTALNI FAKTORI	brzina zagrijavanja ili hlađenja peći
	brzina bilježenja podataka
	atmosfera unutar peći
	geometrija peći i nosača uzorka
	osjetljivost mehanizma bilježenja podataka
	materijal posudice za uzorak
KARAKTERISTIKE UZORKA	masa uzorka
	veličina čestica
	rastresitost uzorka
	priroda uzorka
	topljivost razvijenih plinova u uzorku
	toplinska vodljivost

Instrumentalni faktori su usko vezani uz vrstu termovage koja se koristi. Što je vaga osjetljivija, preciznija i brža, to će krivulja bolje odgovarati samom mehanizmu termičkog raspada ispitivane tvari. S druge strane promjenjivi se faktori poput mase uzorka i veličina čestica,

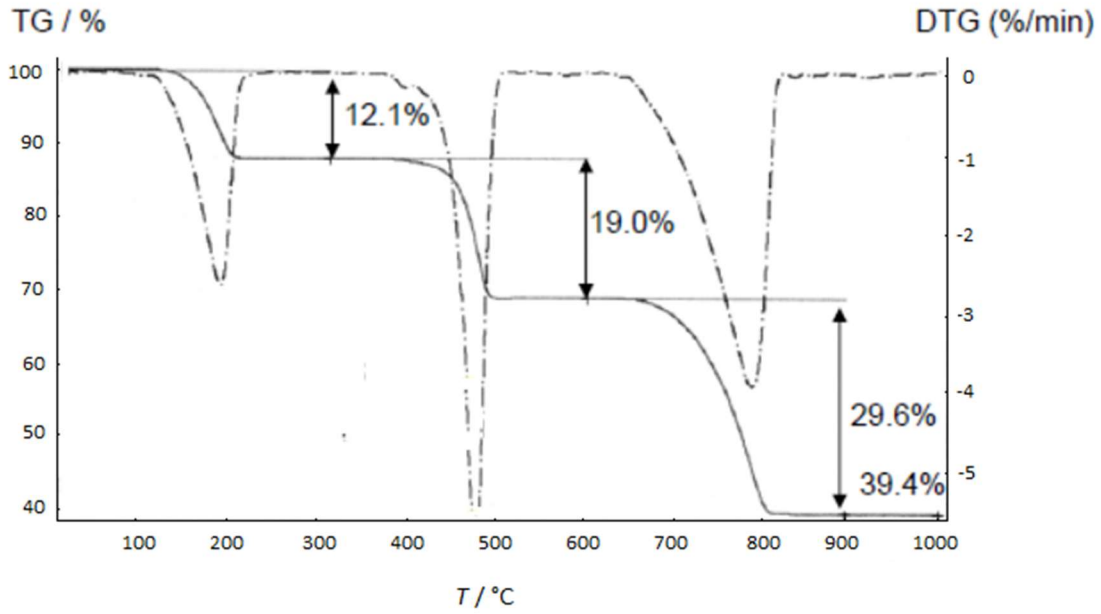
atmosfere, brzina protoka plinova i slično, mogu kontrolirati od strane eksperimentatora. Masu uzorka potrebno je prilagoditi osjetljivosti pojedine termovage. U slučaju većih masa uzorka treba uzeti u obzir da će zagrijavanje dulje trajati i da će konačna temperatura biti viša. Masu uzorka važno je prilagoditi cilju eksperimenta. Primjerice, ako se želi detektirati mali udio jedne komponente potrebno je koristiti veću masu uzorka kako bi se željena tvar mogla odrediti. No kao što je već ranije navedeno masa uzorka mora biti dovoljno mala da bi zagrijavanje uzorka bilo ravnomjerno. Brzina zagrijavanja uzorka utječe na temperaturu početka i temperaturu završetka termičkog događaja odnosno na temperaturni interval u kojem dolazi do koraka termičkog raspada. Kod malih brzina zagrijavanje (sporija brzina porasta temperature) temperaturni interval je kraći dok je kod velikih brzina zagrijavana on duži. Niže brzine zagrijavanja omogućavaju uspostavljanje termičke ravnoteže i potpunu difuziju plinovitih produkata raspada pa je smanjenjem brzine zagrijavanja moguće lakše razlučiti teško razlučive korake. Za svaku promjenu mase, tj za svaki korak definira se temperaturu početka i temperaturu završetka termičkog procesa do kojeg dolazi u uzorku.[8]

Unatoč brojnim faktorima o kojima ovisi izgled TGA krivulje, ponekad nije moguće potpuno usporediti krivulje istog uzorka dobivenih korištenjem različitih instrumenata. Zbog toga je prilikom prikaza dobivenih rezultata obavezno navesti vrstu, način priprave, oblik i veličinu čestica, masu uzorka i ostale karakteristike uzorka važne za eksperiment. Osim toga mora biti naveden materijal od kojeg je izrađena posudica, brzina zagrijavanja ili hlađenja, brzinu protoka plina te atmosfera u kojoj je eksperiment proveden.

2.2.3. Primjeri termogravimetrijske analize

Termogravimetrijska analiza kalcijeva oksalata monohidrata, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$

Kalcijev oksalat monohidrat je anorganska sol oksalne kiseline. Djelomično je topljiv u vodi i zagrijavanjem prvo gubi vodu, a daljnjim zagrijavanjem dolazi do termičkog raspada bezvodnog kalcijeva oksalata. Iz termogravimetrijske krivulje (slika 4) CaC_2O_4 može se jednostavno vidjeti kako iz koraka termičkog raspada pretpostaviti formulu analizirane tvari.[5]



Slika 4. TGA i DTG krivulje kalcijeva oksalata monohidrata

M. Šuman, *Toplinske analize polimernih materijala*, Završni rad, fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 14

Termogravimetrijska analiza kalcijeva oksalata monohidrata provedena je u dinamičkoj struji kisika. Iz krivulje se može vidjeti da se spoja raspada u tri jasno razlučena koraka. Prvi korak termičkog raspada započinje na otprilike 200 °C, a odgovara gubitaku jedne molekule. Eliminacijom molekule vode nastaje nastaje bezvodni kalcijev oksalat (3).

$$CaC_2O_4 \cdot H_2O\,(s) \rightarrow CaC_2O_4\,(s) + H_2O\,(g) \qquad (3)$$

Drugi korak raspada započinje malo iznad 400 ºC i odgovara gubitku mase uzrokovane eliminacijom molekule ugljikovog dioksida (4).

$$CaC_2O_4\,(s) \rightarrow CaCO_3\,(s) + CO_2\,(g) \quad (4)$$

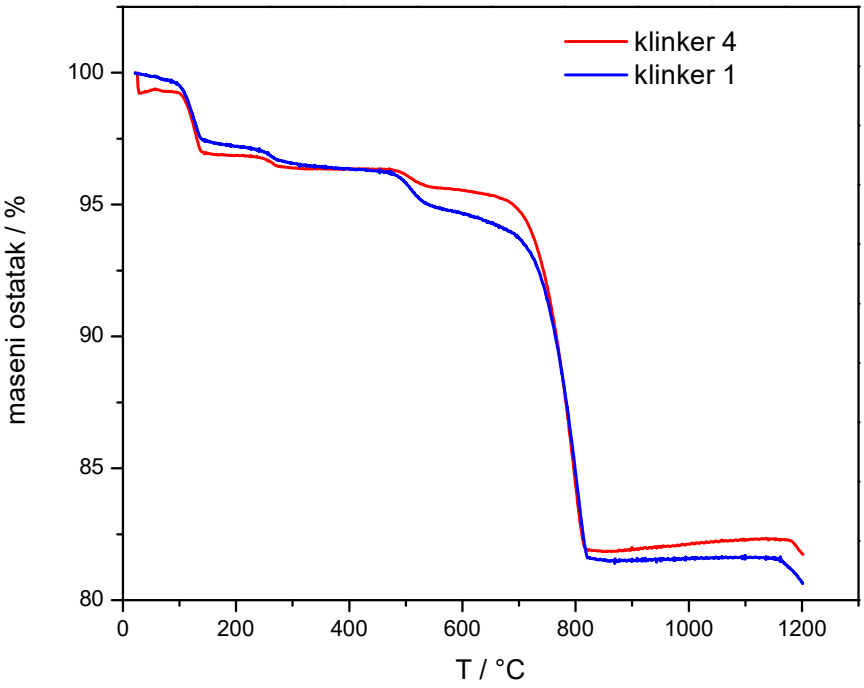
U posljednjem trećem koraku termički raspad započinje oko 650 ºC te odgovara gubitku još jedne molekule ugljikovog dioksid (5).

$$CaCO_3\,(s) \rightarrow CaO\,(s) + CO_2\,(g) \quad (5)$$

Uz TGA krivulju na slici je prikazana i DTG krivulja (1. derivacija TGA krivulje), koja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinom koraku gubitka mase tvari. U slučaju kada se TGA krivulja sastoji od slabije razlučenih koraka, DTGA krivulja je od pomoći kod određivanja završetka jednog i početka sljedećeg koraka termičkog raspada.

Termogravimetrijska analiza dvije vrste klinkera

Klinker je vrsta opeke koja služi za izradu fasadnog zida i opločnika, a vrlo je otporna na kemijske utjecaje i vremenske uvjete. U ovom primjeru prikazana je tremogravimetrijska analiza dvaju uzoraka klinkera: klinker 1 i klinker 4.[6]



Slika 5. TGA krivulje klinkera 1 i 4

A. Čale, T. Hruška, L. Samac, *Zbrinjavanje industrijskog otpada pri proizvodnji anorganskog cementa,* Zagreb, 2001, str. 33.

Termogravimetrijska analiza smjese sirovina pokazuje pet dobro definiranih procesa raspada sirovina:

1. gubitak 3/2 molekula vode iz gipsa ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)pri 120 ºC;
2. gubitak 1/2 molekula vode iz gipsa pri 250 ºC
3. raspad dijaspora (AlOOH) iz boksita pri 450°C;
4. raspad kalcita ($CaCO_3$) koji započinje već pri 700 ºC
5. raspad anhidrita ($CaSO_4$) iznad 1160 ºC.

Početni gubitak mase na 120 °C čini oko 2,5% ukupne mase početnog uzorka, a odnosi se na vodu iz gipsa, pri čemu dihidrat prelazi u hemihidrat. Gubitak mase u intervalu od 300 do 450 °C ukazuje na eliminaciju vode iz boksita, raspad dijaspora i izlazak vode iz hemihidrata, pri čemu nastaje anhidrit. Gubitak mase na 700 °C vezan je uz raspad $CaCO_3$, a masa ostatka zaostalog na kraju termičkog eksperimenta iznosi 80% početne mase.

2.3. Diferencijalna termička analiza (DTA) i Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna termička analiza i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija su tehnike u mnogome slične, ali u određenim aspektima ipak različite. Opis obiju tehnika te njihova usporedba slijedi u nastavku rada.[3]

2.3.1. Diferencijalna termička analiza

Diferencijska termička analiza je metoda termičke analize kod koje se toplinski efekti registriraju kao funkcija temperature.[1] Uzorak i referentni materijal se kod analize nalaze u peći te su podvrgnuti istoj promjeni temperature. Kroz peć za vrijeme eksperimenta prolazi plin nosioc. Razlika u temperaturi između ispitivanog uzorka i paralelno grijanog referentnog materijala (standarda) koristi se za određivanje fizikalnih i kemijskih promjena u analiziranoj tvari.[2]

Do fizičkih odnosno kemijskih promjena za svaki pojedini uzorak dolazi na karakterističnim temperaturama, a praćene su promjenom toplinske energije. Promjene mogu biti egzotermne ili endotermne. S druge strane u referentnom materijalu ne smije pri temperaturama izvođenja eksperimenta doći do temperaturom uzrokovanih promjena. U slučaju endotermne reakcije u uzorku temperatura uzorka postaje niža u odnosu na referentni materijal i instrument detektira razliku u temperaturama te dolazi do bilježenja endotermnog signala na DTA krivulji. Kod egzotermne promjene u uzorku temperatura uzorka raste u odnosu na standard i bilježi se egzotermni signal.[3]

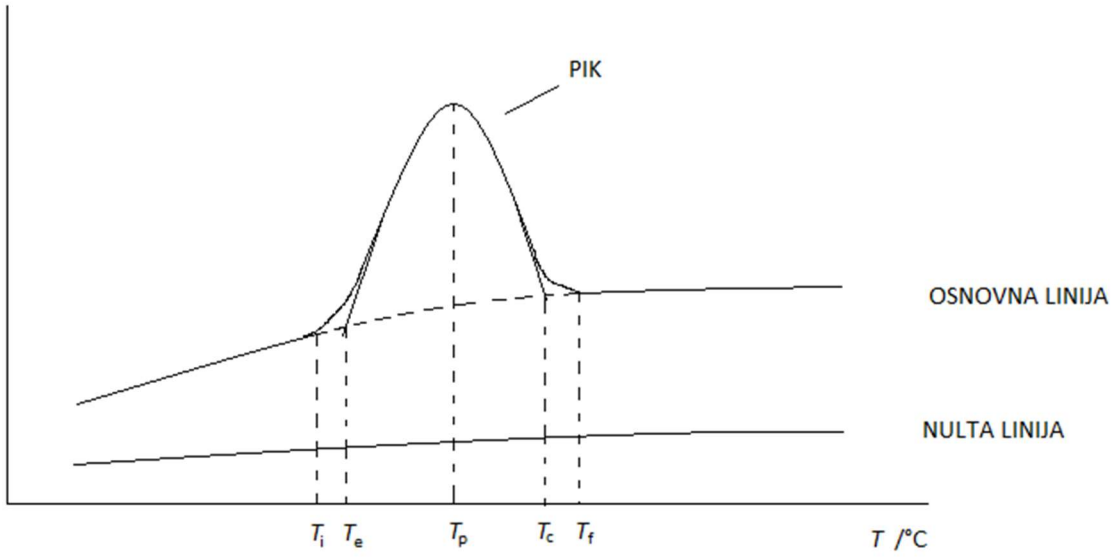
2.3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija je tehnika kod koje se kao i kod DTA metode prati ovisnost toplinskih efekata o temperaturi. Postoje dvije osnovne izvedbe DSC uređaja. Kod DSC toplinskog toka se fizikalne i kemijske promjene u ispitivanom uzorku izražavaju kao razlika toplinskog toka u odnosu na paralelno grijani standard. Toplinski događaji u uzorku uzrokuju promjenu temperature između uzorka i standarda koja je popraćena promjena toplinskog toka. Uređaj koji koristi snagom kompenziranu DSC tehniku sastoji se od dvije mjerne ćelije, jedna za uzorak, a druga za referentni materijal. Za vrijeme eksperimenta se ćelije zagrijavaju odvojeno te se registrira snaga primijenjena na grijaču potrebna za kompenzaciju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala.[7]

DTA i DSC analiza omogućavaju razlikovanje egzotermnih od endotermnih promjena, određivanje tališta, vrelišta, temperature kristalizacije, temperature polimorfnih prijelaza... DSC metoda je za razliku od DTA pogodna i za kvantitativna mjerenja toplinskog kapaciteta te entalpije pojedinih faznih prijelaza. Kao prednost DSC tehnike nad DTA možemo navesti malu količinu uzorka potrebnu za analizu te mogućnost velikih brzina promjene temperature.[5]

2.3.3. DTA i DSC krivulje

Rezultat DTA ili DSC analize je odgovarajuća krivulja (slika 6) iz koje se analizom mogu odrediti promjene do kojih je došlo u uzorku tijekom izvođenja eksperimenta. Prije samog objašnjenja karakterističnih temperatura na DSC (ili DTA) krivulji potrebno je objasniti pojmove nulta linija, osnovna linija i signal (pik). Nulta linija je krivulja koja se dobije mjerenjem bez uzorka u instrumentu. Osnovna linija predstavlja liniju konstruiranu povezivanjem krivulje prije i poslije signala. Kod pojave termičkog događaja u uzorku na krivulji se detektira signal ili pik (minimum ili maksimum krivulje). Kod prikazivanja DSC (DTA) krivulje mora biti naveden smjer koji označava endoterman ili egzoterman proces. Pojedini prijelazi poput primjerice staklenog prijelaza ne rezultiraju pojavom signala na krivulji.[3]



Slika 6 . Signal na DSC ili DTA krivulji

M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 65. (prilagođeno prema literaturnom izvoru)

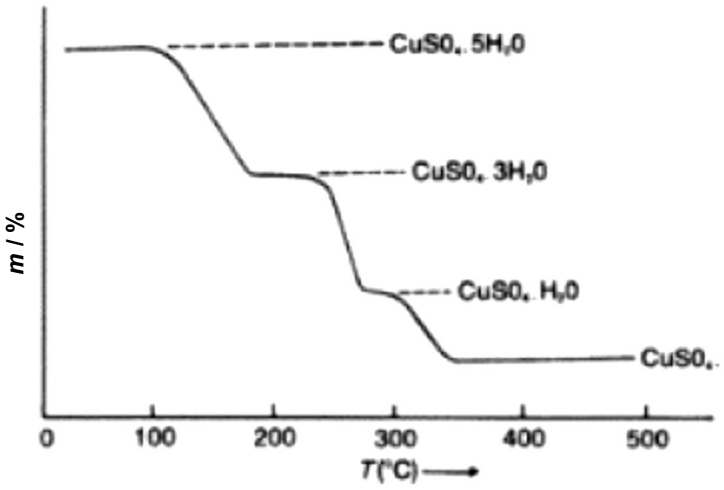
Na DSC (DTA) krivulji se mogu iščitati temperature karakteristične za svaki signal. Početak odstupanja DSC krivulje od osnovne linije se naziva temperaturom početka signala, T_i. Temperaturu T_p karakterizira maksimalna razlika između DSC krivulje i osnovne linije te se ona naziva temperaturom maksimuma signala. Temperatura završetka signala se označava s T_f, a predstavlja temperaturu pri kojoj se DSC krivulja vraća na osnovnu liniju. Temperatura T_e se naziva ekstrapolirana temperatura početka signala (eng. *onset temperature*). Ova temperatura se koristi za određivanje temperatura taljenja i ostalih faznih prijelaza, jer je gotovo neovisna o brzini grijanja i masi uzorka. Temperatura T_c je ektrapolirana temperatura završetka signala.[3]

Interpretacija krivulje

Interpretacija krivulja će biti jednostavnija, a rezultati vjerodostojniji ukoliko se za analizu koristi veći broj tehnika. Nekada je bilo potrebno snimati isti uzorak na dva instrumenta, no moderni instrumenti vrlo često objedinjuju dvije različite tehnike te tako omogućavaju dobivanje komplementarnih informacija. Tako postoje simultani TGA/DTA ili TGA/DSC analizatori. [3]

Analiza bakrova(II) sulfata pentahidrata TGA i DSC tehnikama

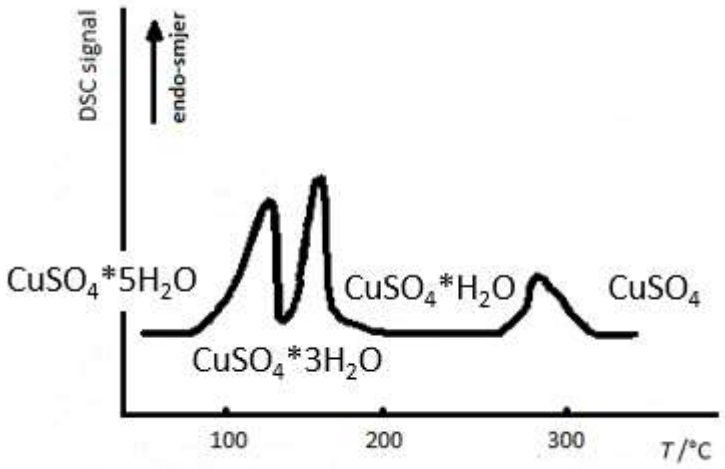
Na TGA krivulji $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (slika 7) mogu se do temperature od 500 °C uočiti 3 koraka termičkog raspada spoja. U prvom koraku se prema detektiranom gubitku mase eliminiraju 2 molekule vode i nastaje $CuSO_4 \cdot 3\ H_2O$. Daljnim zagrijavanjem dolazi do gubitka još dviju molekula vode i nastajanja $CuSO_4 \cdot 3\ H_2O$. U trećem koraku termičkog raspada oslobađa se zadnja molekula vode i nastaje stabilni bezvodni $CuSO_4$.[3]



Slika 7 . DSC krivulja bakrovog(II) sulfata pentahidrata

M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 47.

Gubitak otapala iz kristalne strukture je endotermni proces. Zbog toga se na DSC krivulji (slika 8) bakrova(II) sulfata pentahidrata mogu uočiti 3 signala endotermne promjene koje odgovaraju koracima u kojima dolazi do eliminacije vode.



Slika 8. DSC krivulja bakrovog(II) sulfata pentahidrata

M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 81. (prilagođeno prema literaturnom izvoru)

2.3.4. Primjena DTA i DSC tehnika

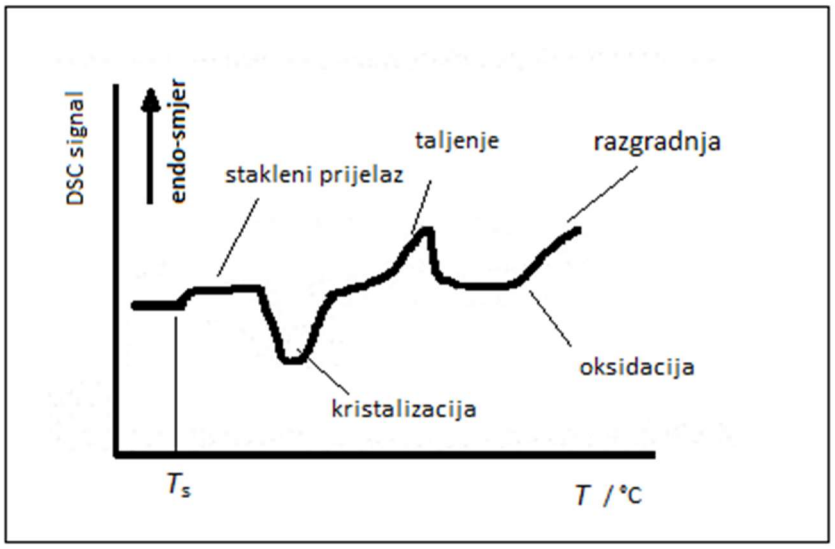
Kada govorimo o kvalitativnoj karakterizaciji tvari korištenjem DTA i DSC tehnika moguće je dobiti iste informacije o ispitivanom uzorku. DTA metodom se eksperimenti mogu izvoditi pri višim temperaturama (do otprilike 1600 °C) dok je osjetljivost i rezolucija bolja kod DSC. [3]

Čistoća uzorka

Oblik same krivulje može dati informaciju o čistoći ispitivanog uzorka. Širina i intenzitet signala ukazuje na udjel nečistoća u uzorku. Što je pik širi, a intenzitet signala manji to je udio nečistoće veći.[3]

Polimeri

Metode termičke analize se najčešće koriste za proučavanje polimera. Primjer krivulje dobivene analizom tipičnog organskog polimera prikazana je na slici 9. Polimerni materijali se najčešće dobivaju naglim hlađenjem taline. Posebno važna temperatura za identifikaciju polimernih materijala je staklište ili temperatura staklenog prijelaza (T_g). Staklište je temperatura iznad koje amorfna čvrsta tvar poprima visoko elastična gumasta svojstva (fleksibilno), odnosno temperatura ispod koje tvar ima staklasta svojstva (tvrdo, kruto) Promjena iz staklenog oblika u gumeni praćena je promjenom toplinskog kapciteta, ali nema entalpije. Stakleni prijelaz se očituje na DSC krivulji kao pomak osnovne linije u endotermnom smjeru. Polaganim povećanjem temperature polimer može iz amorfnog stanja preći u kristalno, a kristalno stanje daljnjim zagrijavanjem u talinu. Pri višim temperaturama polimer ovisno o atmosferi može doći do oksidacije i/ili termičkog raspada.[3]

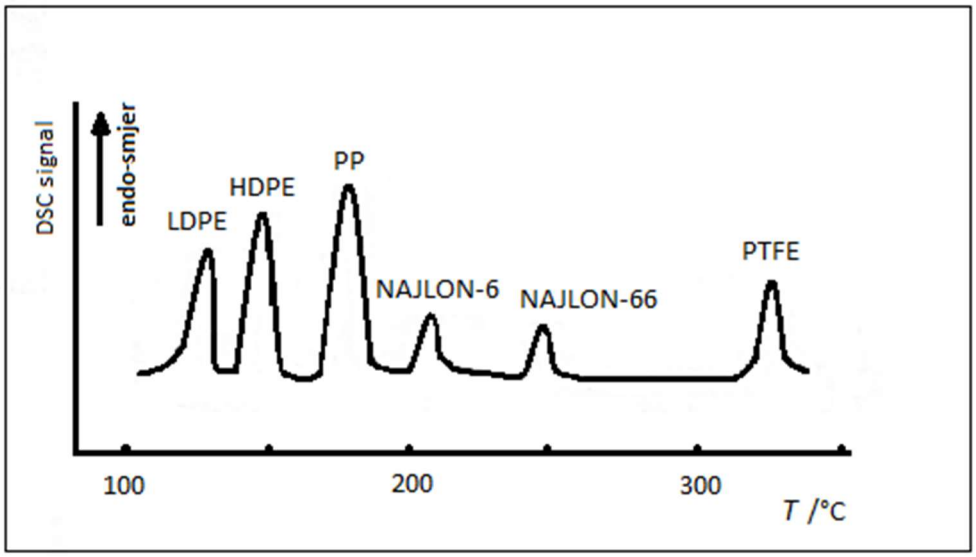


Slika 9. DSC krivulja dobivena analizom tipičnog organskog polimera

M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 82. (prilagođeno prema literaturnom izvoru)

Plastični otpad

Ponovna upotreba plastičnog otpada danas je sve poželjnija zbog njenog štetnog utjecaja na prirodu. Identifikacija i razvrstavanje plastike predstavlja veliki problem, kojeg je moguće riješiti DSC analizom. Na slici 10 prikazana je DSC krivulja dobivena analizom PET otpada. Različiti polimeri u otpadu mogu se razlikovati na temelju njihovih temperatura taljenja.[3]



Slika 10. Identifikacija polimera u otpadnoj plastici korištenjem DSC analize (LDPE – polietilen niske gustoće; HDPE – polietilen visoke gustoće; PP – polipropilen; PTFE – politetrafluoroetilen)

M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 84. (prilagođeno prema literaturnom izvoru)

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=13557 (dan pristupa 23.srpnja 2016.)
2. M. Rajić, *Termička analiza i kinetika termičkih procesa u kemiji čvrstog stanja*, Zagreb, 1998, str. 3–20.
3. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, Kluwer Academic, New York, 2004, str. 13–89.
4. D. Matak, *Termalna analiza*, Zagreb, 1994, str. 2–13.
5. M. Šuman, *Toplinske analize polimernih materijala*, Završni rad, fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 12–20.
6. A. Čale, T. Hruška, L. Samac, *Zbrinjavanje industrijskog otpada pri proizvodnji anorganskog cementa,* Zagreb, 2001, str. 33–34.
7. P. Gabbott, *Principle and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell, Oxford, 2008, str. 2–8.
8. D. Matak, *Termalna analiza,* Zagreb, 1994, str. 2–13
9. https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysi/TA-PDF/30208680C_V06.16_Tiegel_Broch_en_LR.pdf (dan pristupa 12.rujan 2017.)