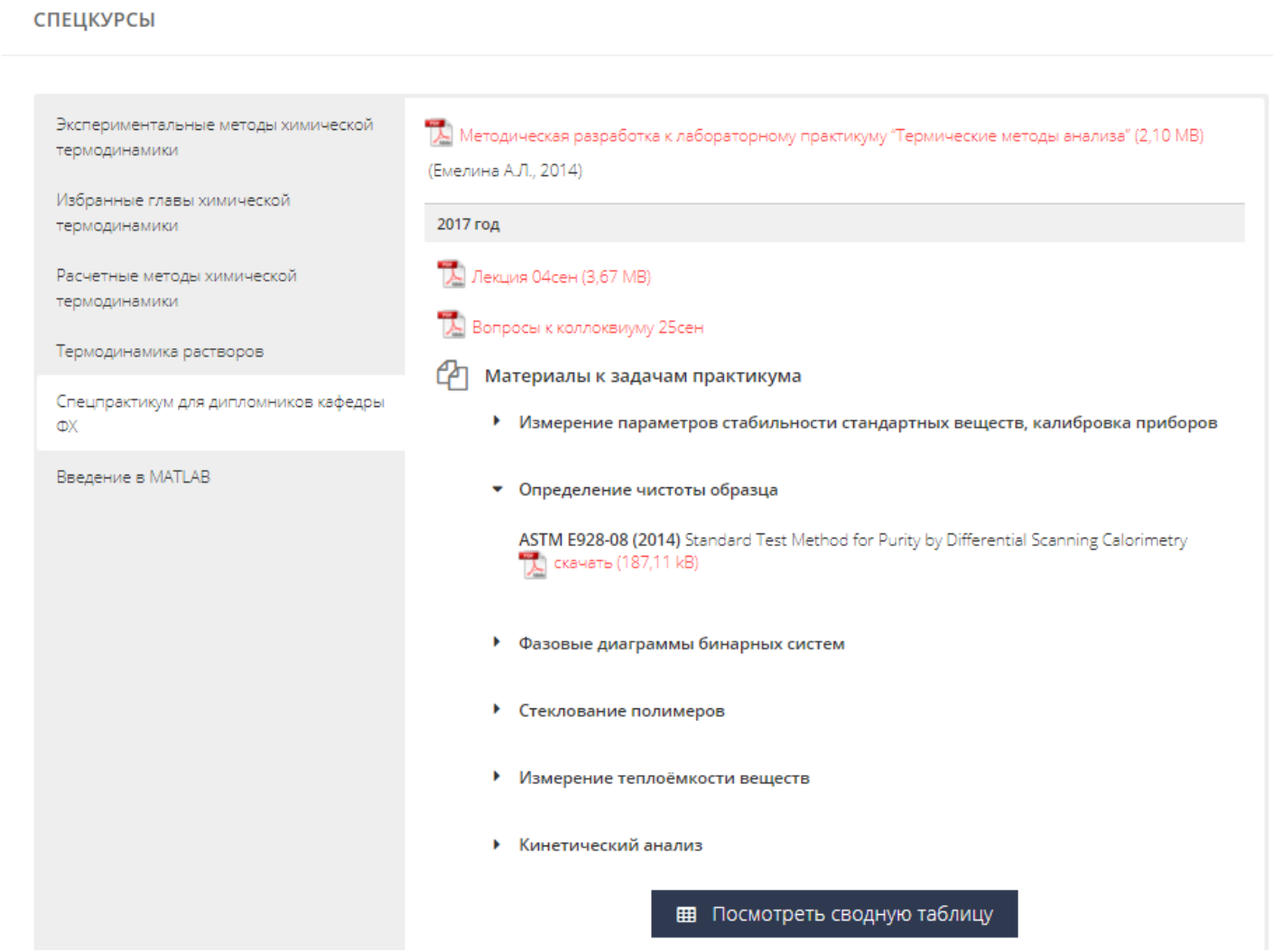
Методы термического анализа: ДСК и ТГА

м.н.с. Косова Дарья Александровна

План работы на ближайший месяц

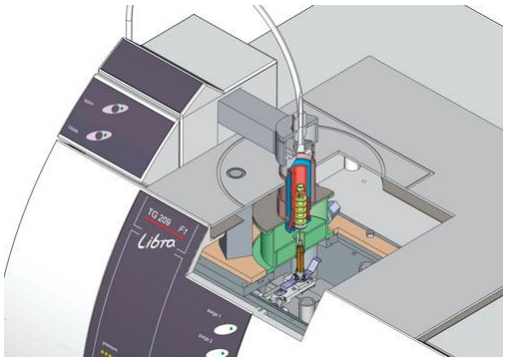
Информация по спецкурсу
http://td.chem.msu.ru/study/specialcourses/#specprac-ta



Сводная таблица

месяц	ФИО	лекция	задача 1		задача 2		задача 3		задача 4		задача 5		задача 6		коллоквиум	зачёт	прим	даты
			практ	зачет	практ	зачет	практ	зачет	практ	зачет	практ	зачет	практ	зачет				
			калибровка		чистота		стеклование		фаз. диаг.		теплоемкость		термокинетика					
сентябрь	Артюшевский Н.А.	04сен	08сен	27сен	11сен	29сен	13сен	27сен	15сен	27сен	20сен	27сен	20сен	27сен	25сен	29сен		4, 8, 11, 15, 18, 22, 25, 29
	Виноградов И.А.	04сен	08сен	27сен	11сен	29сен	13сен	27сен	15сен	29сен	20сен	29сен	20сен	27сен	25сен	29сен		
	Засухин Д.С.	04сен	08сен	27сен	11сен	29сен	13сен	27сен	15сен	29сен	20сен	27сен	20сен	27сен	25сен	29сен		
	Никифоров А.И.	04сен	08сен	27сен	25сен	29сен	-	27сен	15сен	27сен	20сен	27сен	20сен	27сен	25сен	29сен		
	Шапошник П.А.	-	08сен	27сен	11сен	29сен	13сен	27сен	15сен	29сен	20сен	27сен	20сен	27сен	25сен	29сен		
	Пестриков П.П.	04сен	08сен	27сен	11сен	29сен	13сен	27сен	15сен	27сен	20сен	27сен	20сен	27сен	25сен	29сен		
октябрь																		2, 6, 9, 13, 16, 20, 23, 27, 30
	Печникова Е.С.																	
	Подгорнова А.М.																	
	Садекова А.Р.																	
	Тамбовцева Ю.А.																	
	Тютюнник А.Н.																	

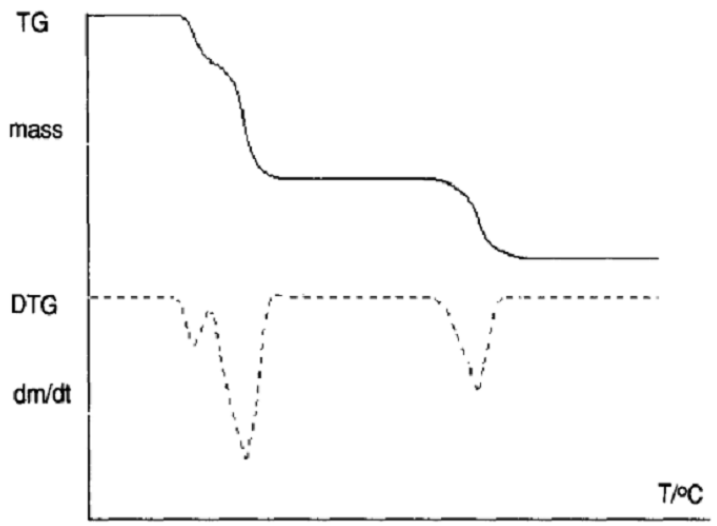
Дипломы от компании NETZSCH



Термогравиметрический анализ (ТГ или ТГА)

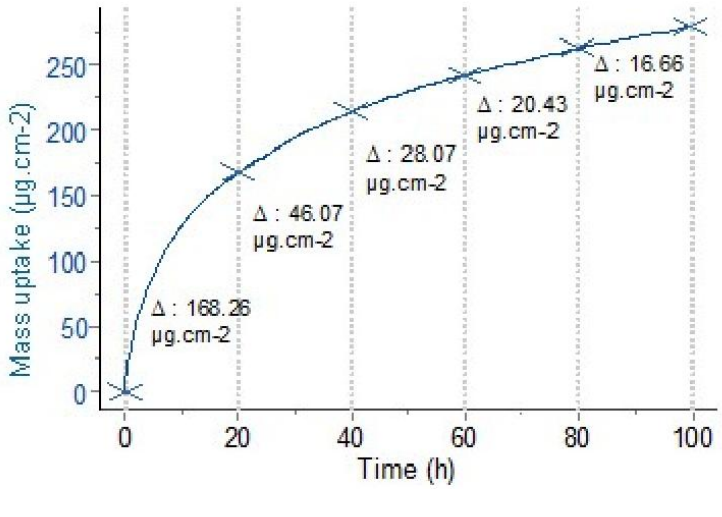
измеряется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева, атмосфера)

Динамический режим



Дегидратация $CuSO_4*5H_2O$

Изотермический режим



Определение коррозионной стойкости металлов и сплавов

Типы процессов

- **Химические реакции**

I. A(тв)→B(тв)+C(г)
II. A(тв)+B(г) →C(тв)+B(г)

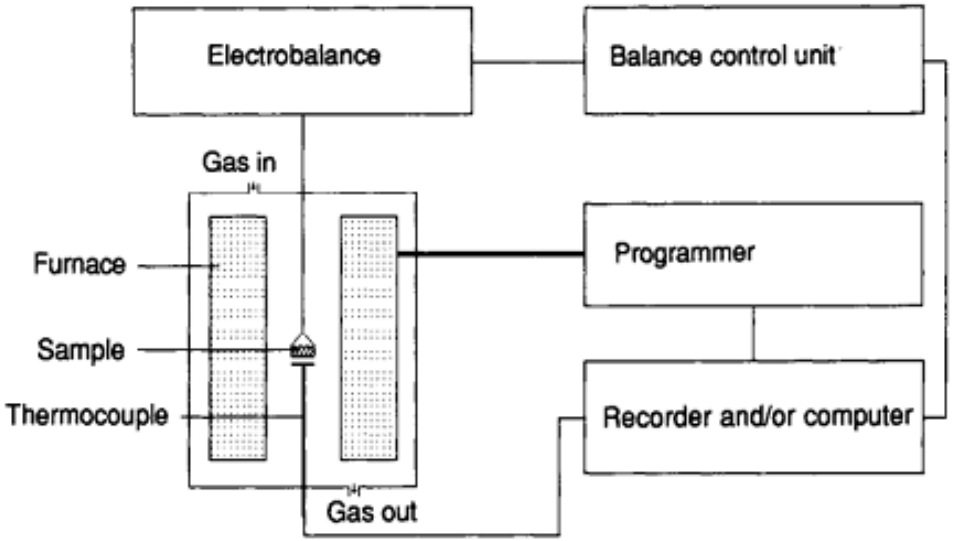
- Термическое разложение
- Старение полимеров
- Коррозия металлов и сплавов
- Окисление

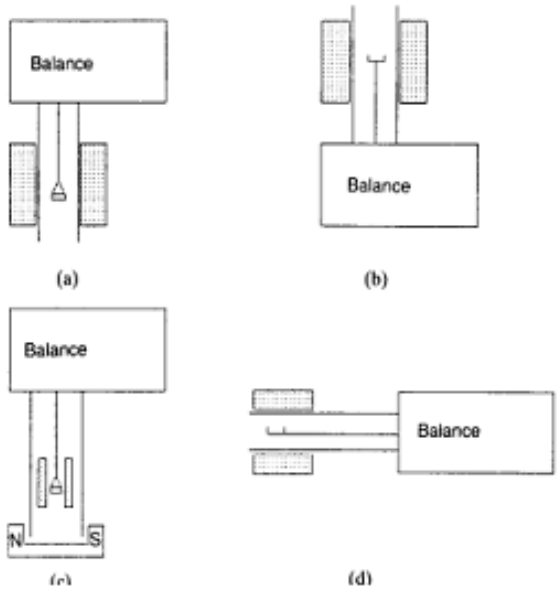
Термокинетический анализ

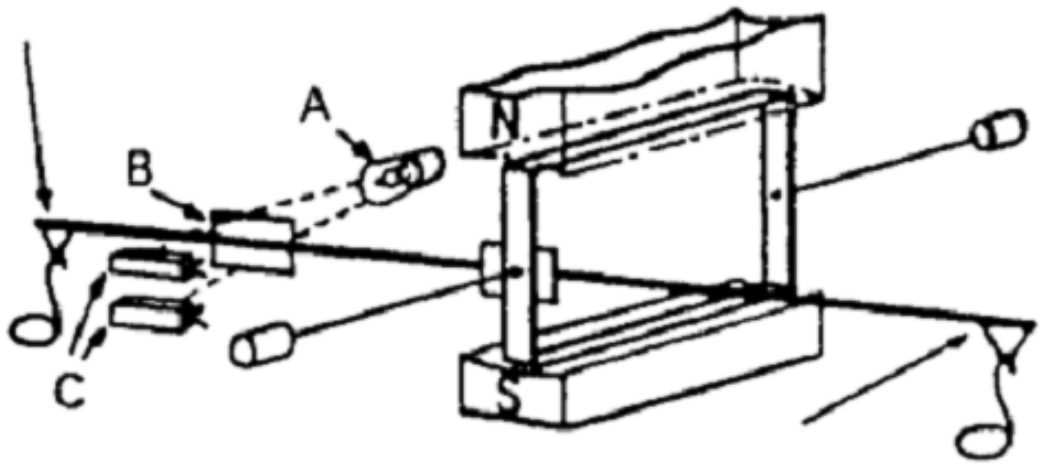
- **Физические процессы**

- Испарение воды или другого растворителя
- Сублимация
- Адсорбция / десорбция

Устройство прибора





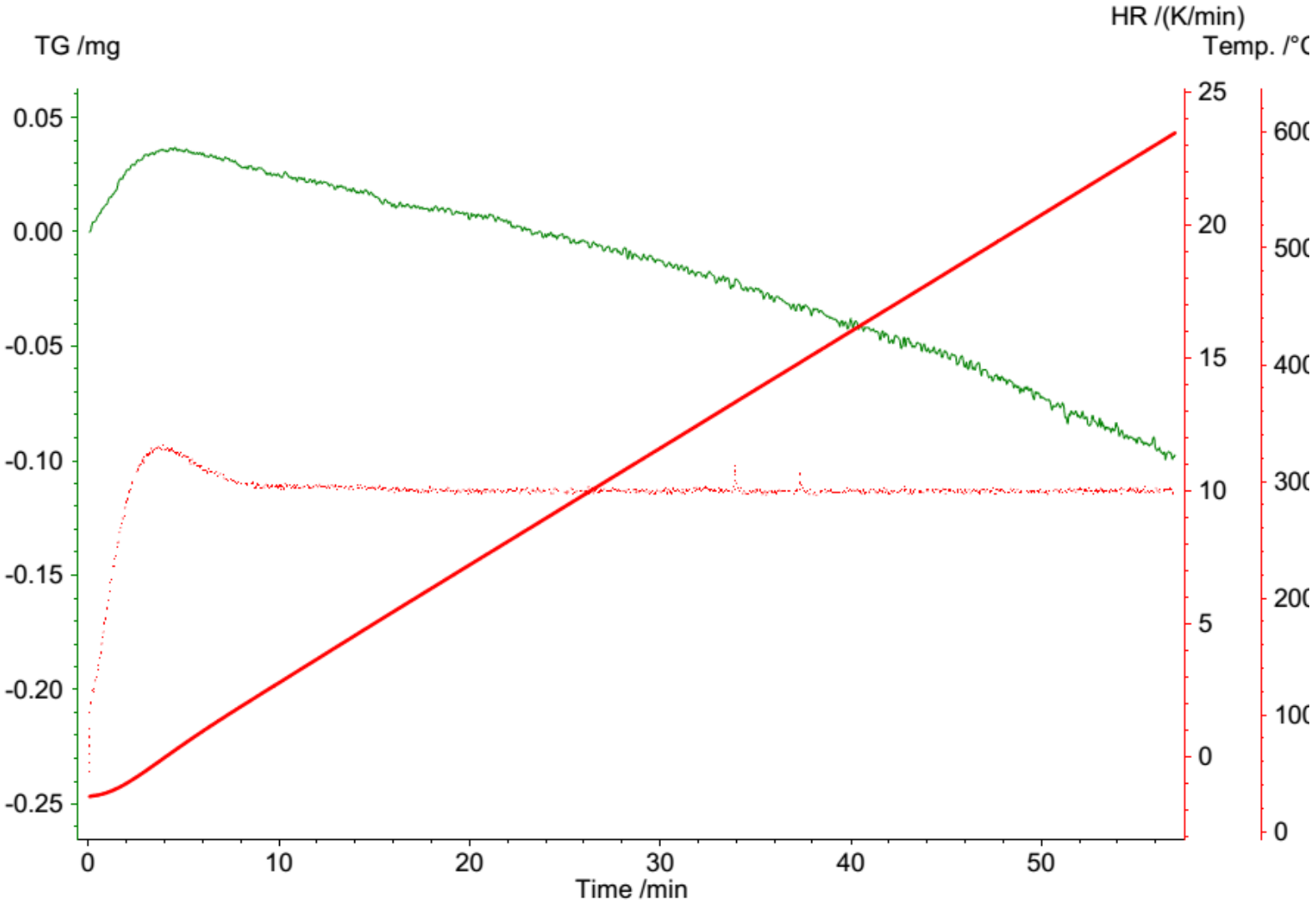


Что влияет на результаты ТГА?

- Факторы, связанные с прибором:
  - Скорость нагрева
  - Форма держателя образца, печи и контейнера для образца
  - Атмосфера печи
  - Чувствительность записывающего устройства
  - Химический состав материала контейнера для образца

- Факторы, связанные с образцом:
  - Масса
  - Состав
  - Растворимость в нём выделяющихся газов
  - Размер частиц и плотность упаковки
  - Теплота реакции
  - Теплопроводность

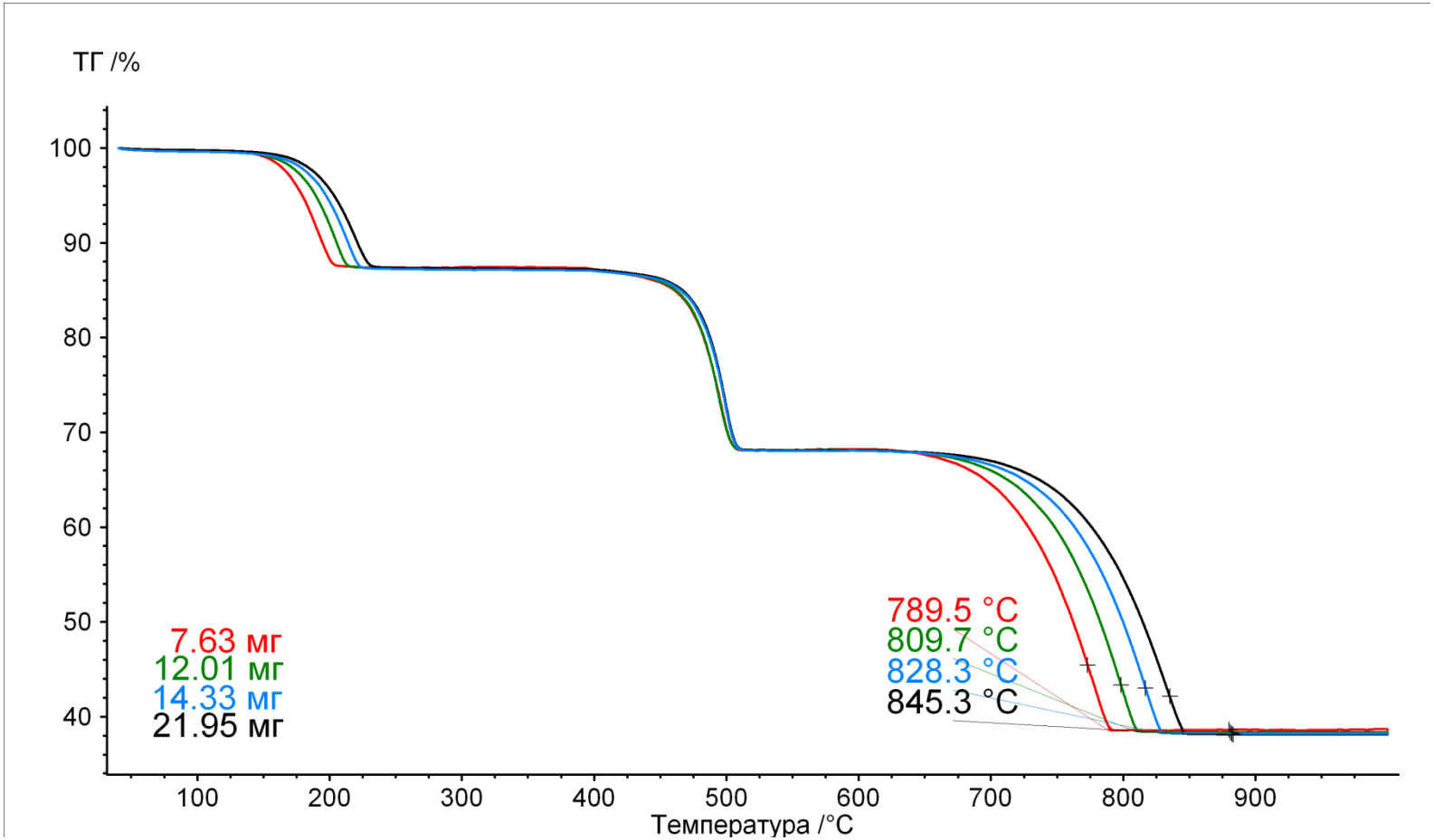
Динамический режим: ТГ-кривая пустого тигля



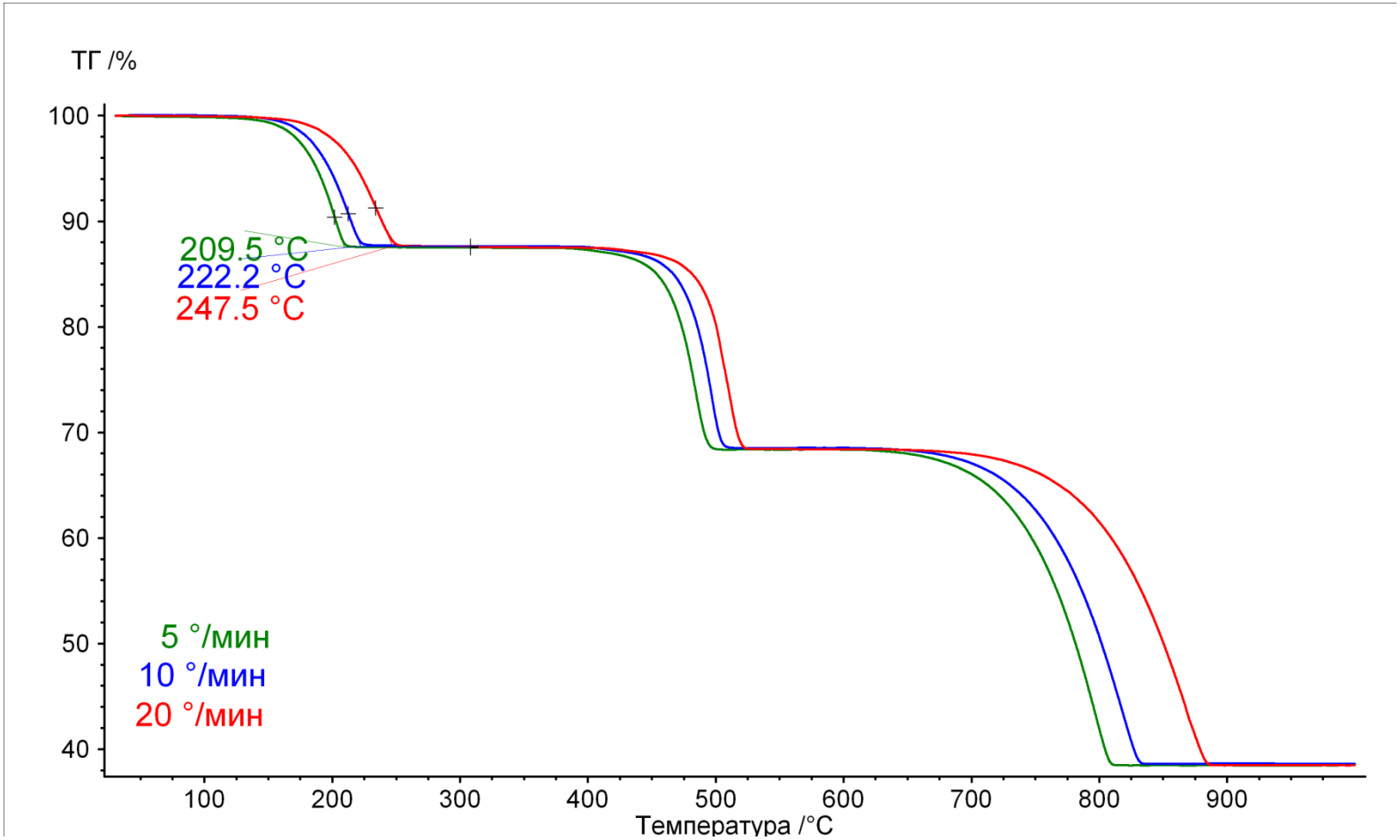
Необходима коррекция экспериментального сигнала на пустой тигель

Масса навески

$$CaC_2O_4*H_2O_{(тв)} \xrightarrow{1} CaC_2O_{4(тв)} + H_2O_{(г)} \xrightarrow{2} CaCO_{3(тв)} + CO_{(г)} \xrightarrow{3} CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$$



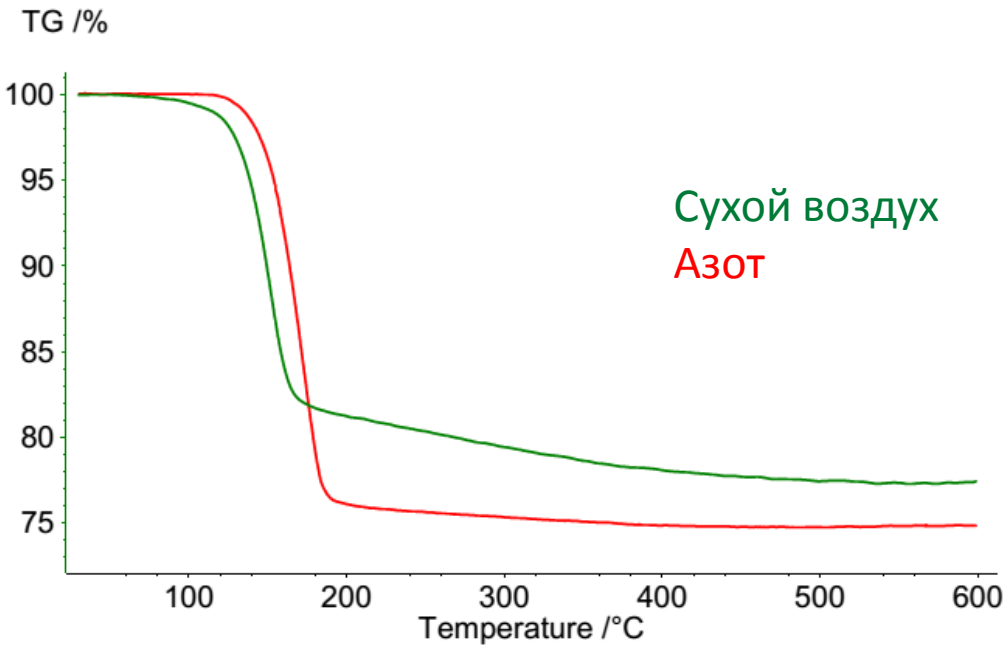
Скорость нагревания



Атмосфера

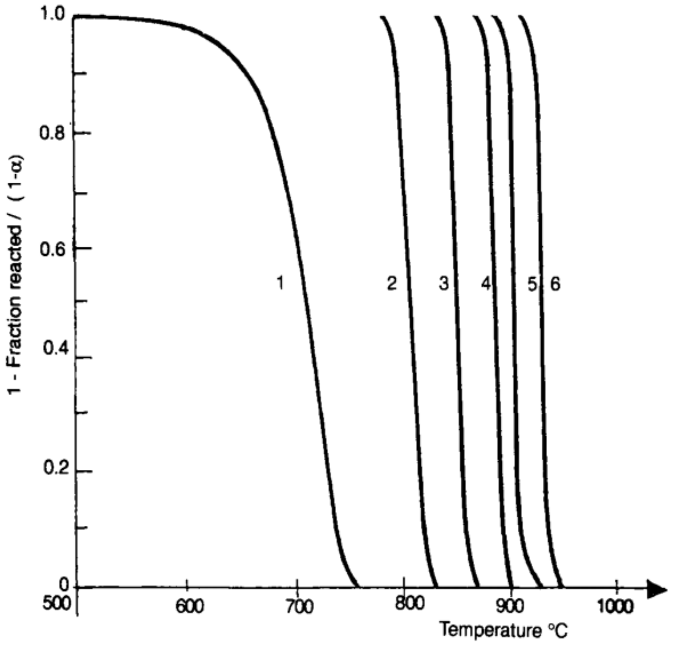
Окислительно-восстановительные реакции

Минерал $Fe^{2+}_{x}Fe^{3+}_{z}(PO_4)_{2/3x+z}*YH_2O$



Термодинамическое равновесие

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$



Калибровка прибора

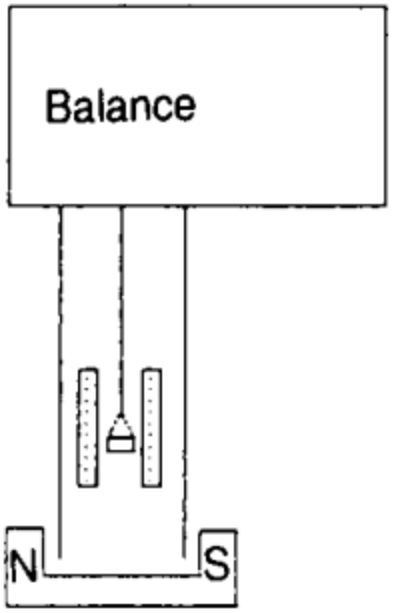
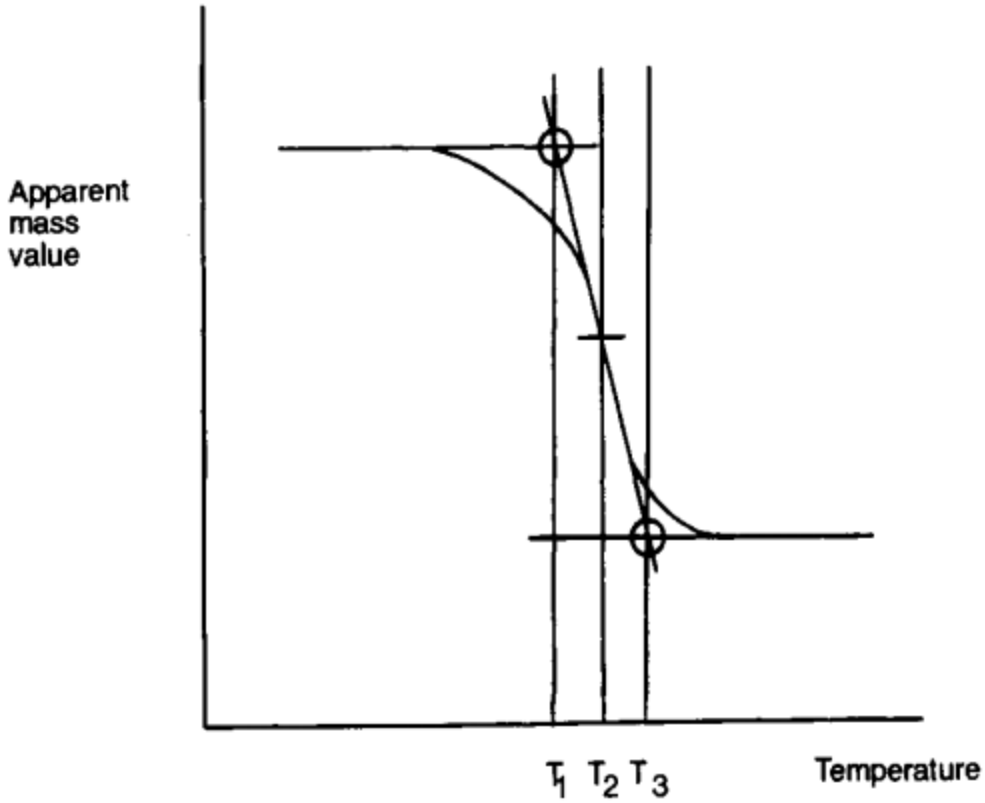


Table Curie point calibration samples for TG

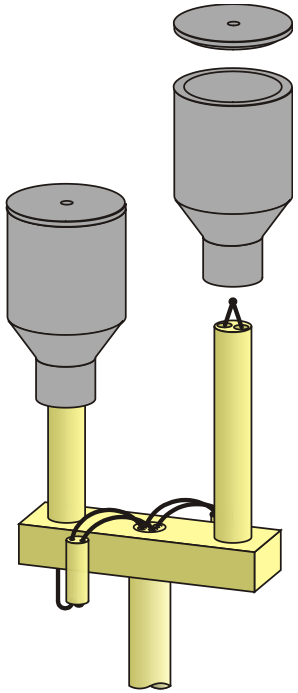
Sample	T_{Ci}/(°C)
Permanorm 3	259
Nickel	353
Mumetal	381
Permanorm 5	454
Trafoperm	750

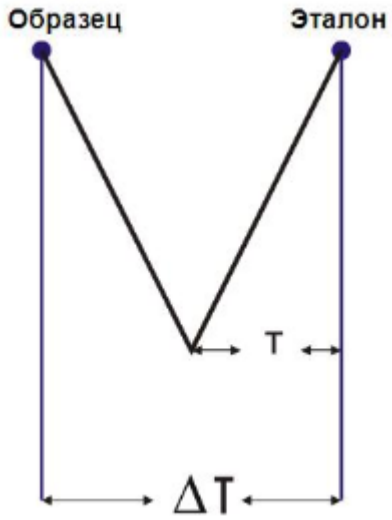


Дифференциальные методы

Дифференциальный термический анализ

- измеряется разница температуры образца и температур эталона в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе

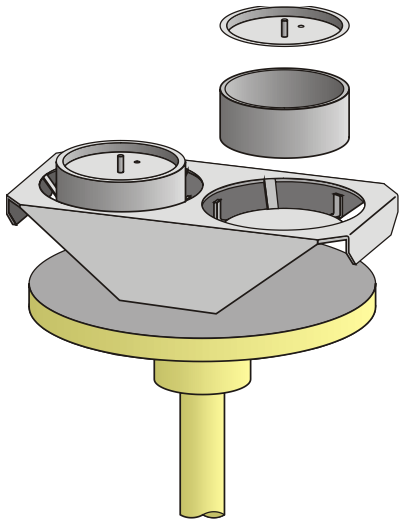


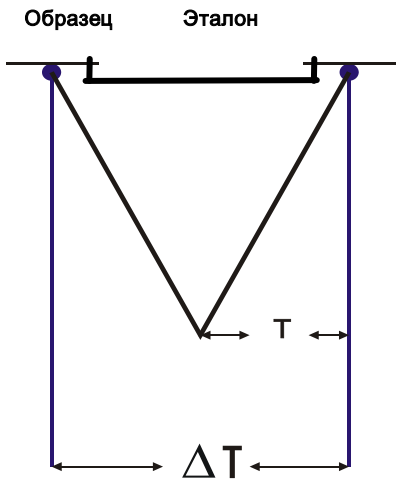


Точечный контакт между термопарой и тиглем

Дифференциальная сканирующая калориметрия

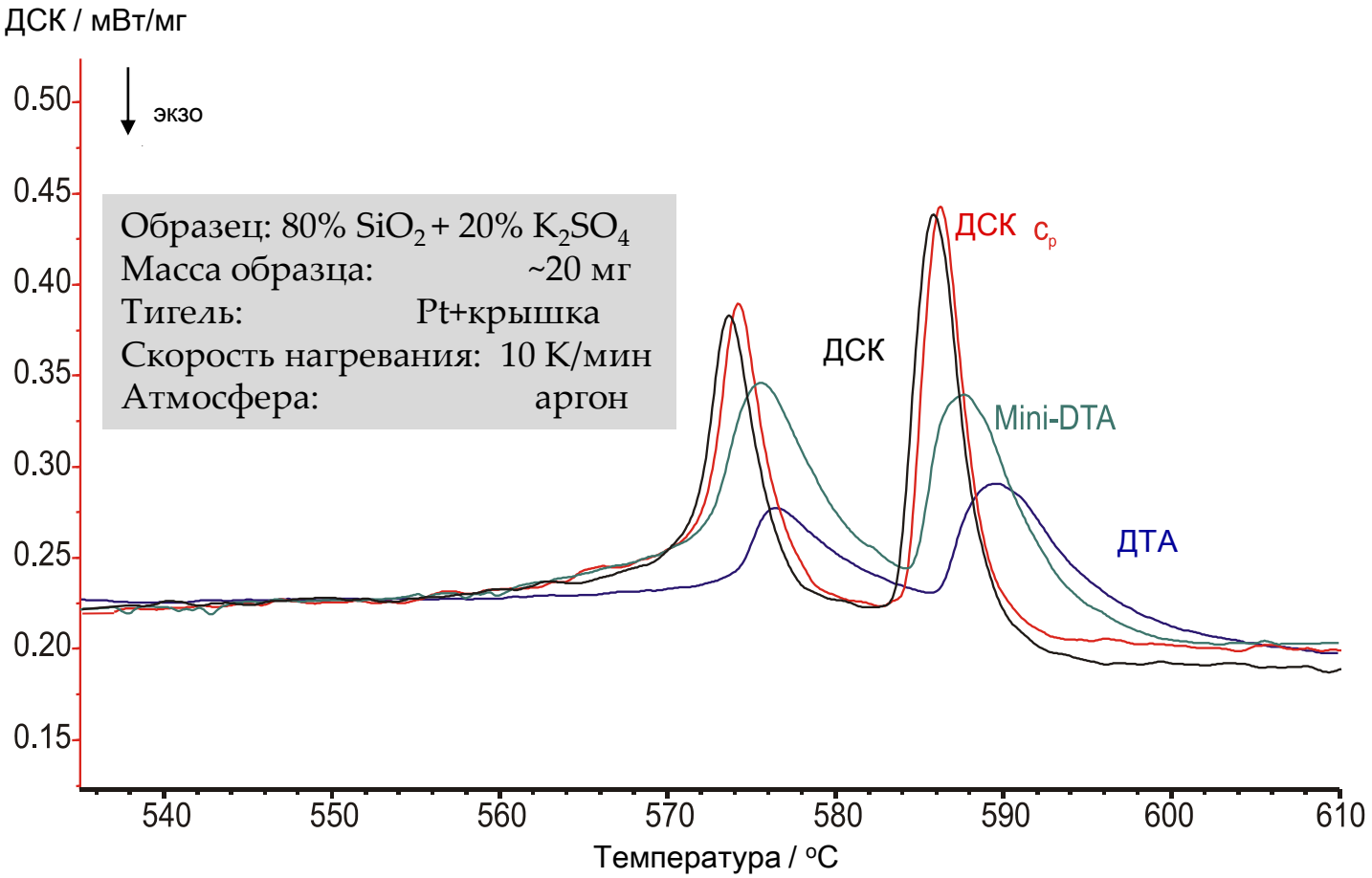
- измеряется разница температуры образца и температур эталона в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе





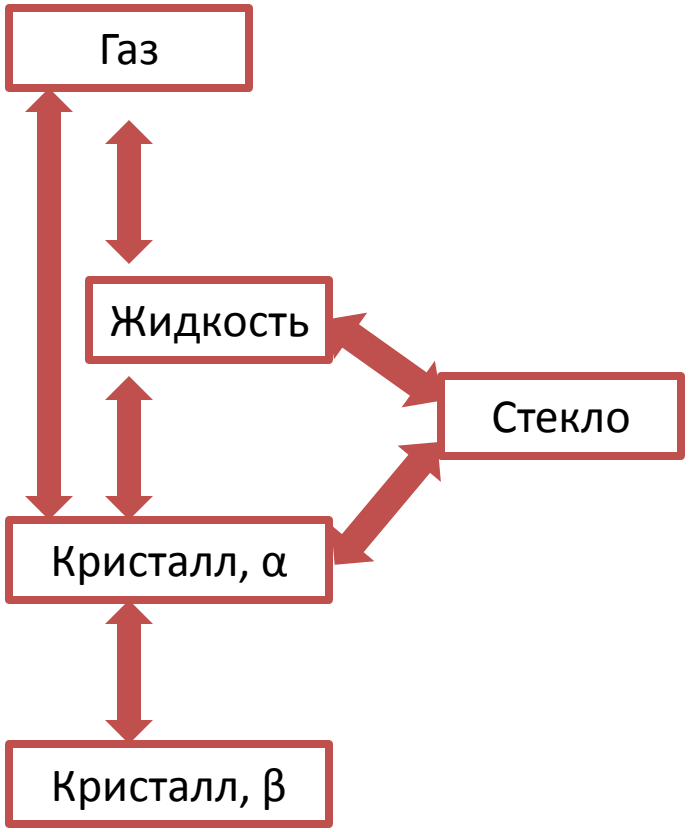
Термопара имеет контактную площадку с тиглем

ДТА и ДСК


ДСК / мВт/мг
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
экзо
Образец: 80% SiO_2 + 20% K_2SO_4
Масса образца: ~20 мг
Тигель: Pt+крышка
Скорость нагревания: 10 K/мин
Атмосфера: аргон
ДСК c_p
ДСК
Mini-DTA
ДТА
540
550
560
570
580
590
600
610
Температура / °C

Область исследования: процессы, сопровождающиеся поглощением (выделением) тепла или изменением теплоемкости

Химические реакции



Теплоперенос

- Теплопроводность

$$\Phi = \frac{\partial Q}{\partial t} = \lambda(T) S \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{1}{r} \Delta T$$

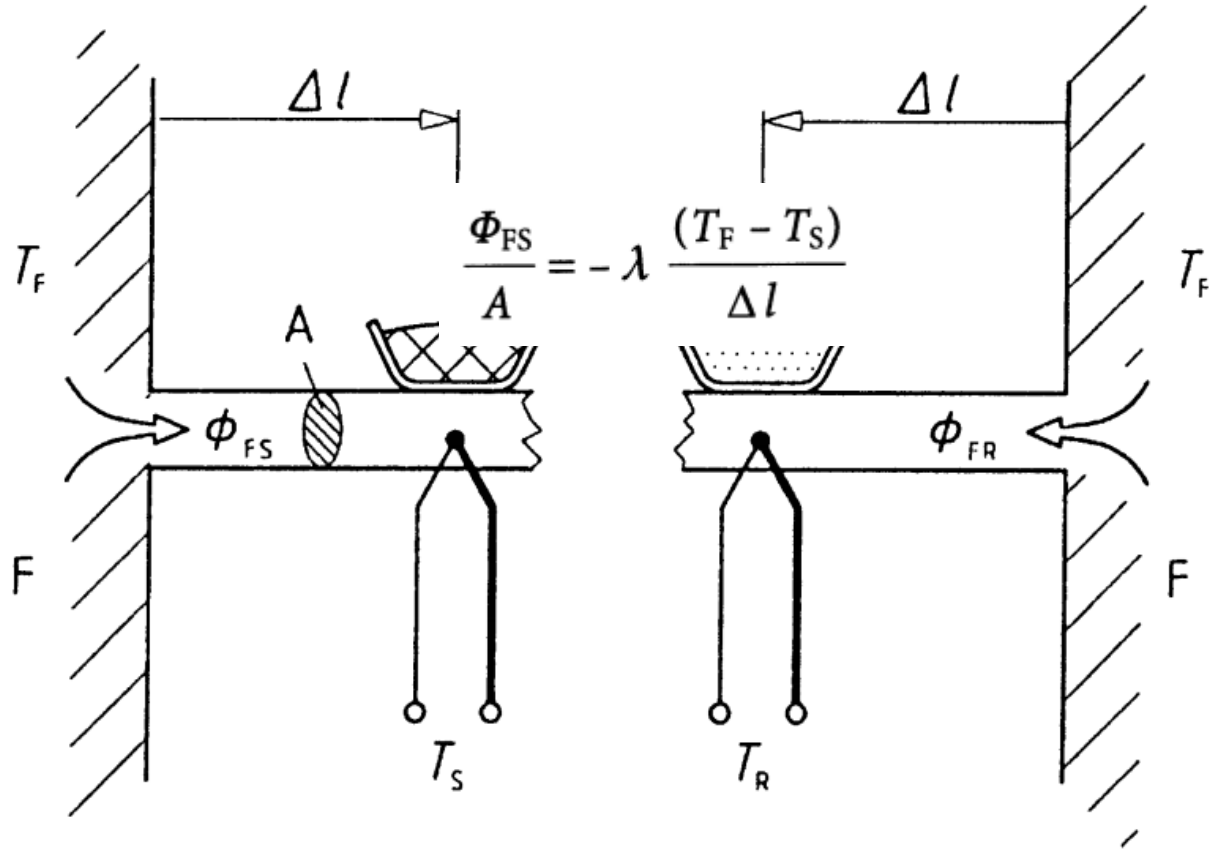
- Конвекция

$$\Phi \sim \Delta T$$

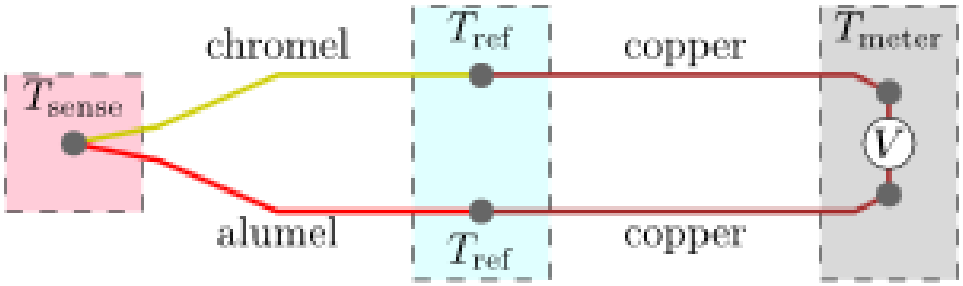
- Тепловое излучение

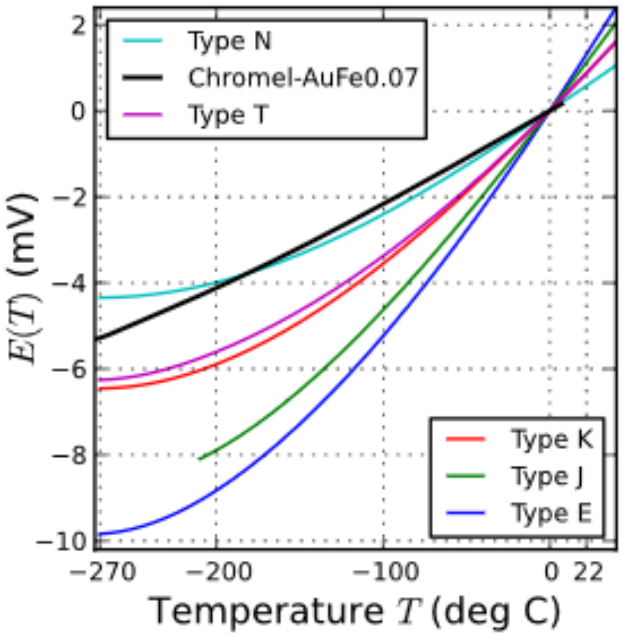
$$\Phi \sim \Delta T, T$$

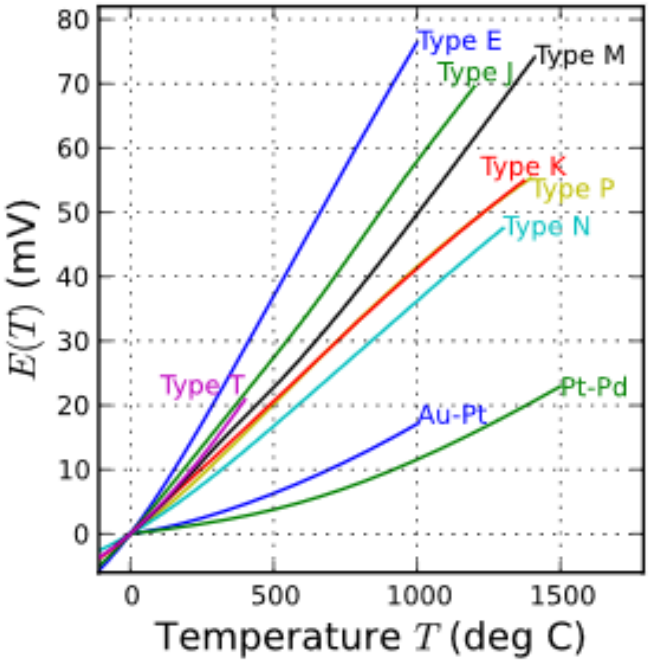
Схема устройства прибора



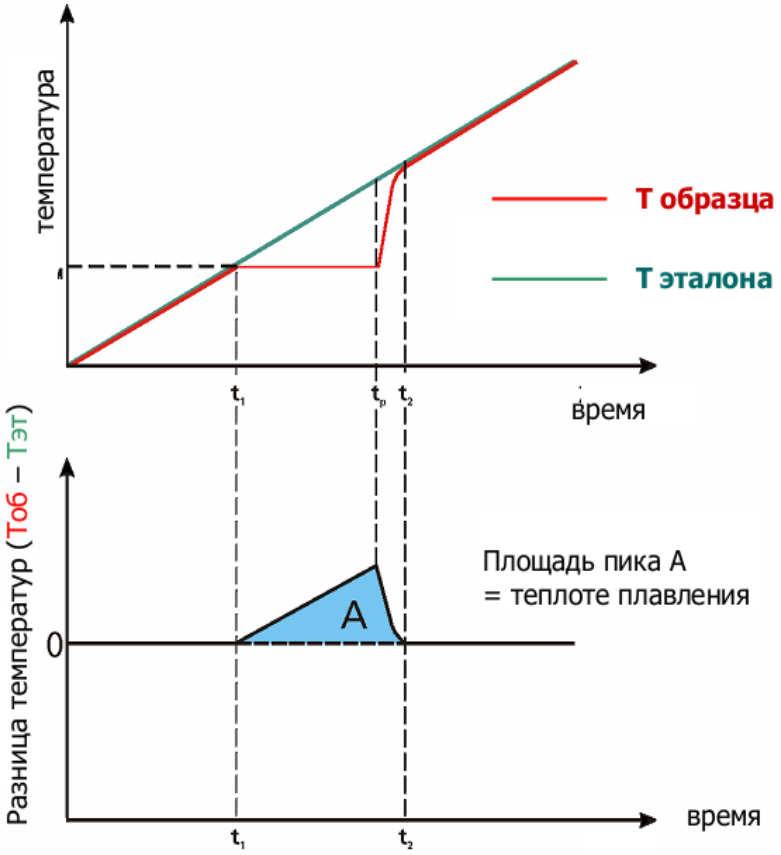
Термопары


T_{sense}
chromel
alumel
T_{ref}
T_{ref}
copper
copper
T_{meter}
V


Type N
Chromel-AuFe0.07
Type T
Type K
Type J
Type E
$E(T)$ (mV)
Temperature T (deg C)

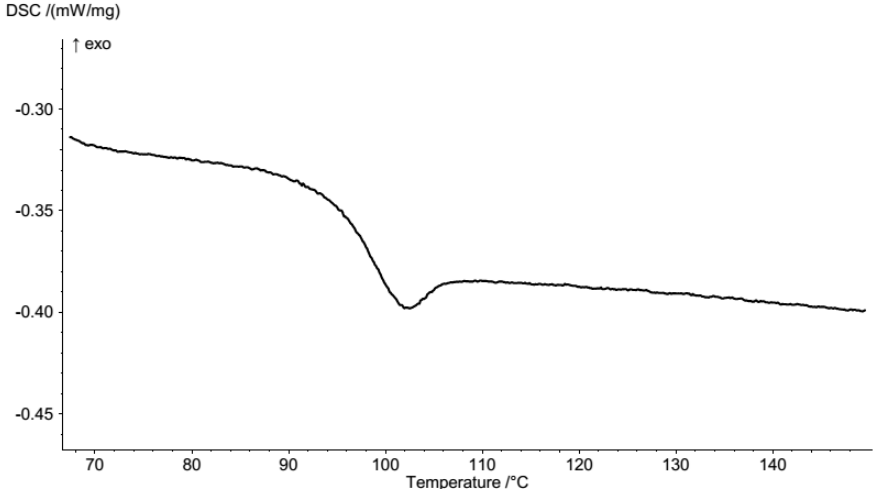

Type E
Type J
Type M
Type K
Type P
Type N
Type T
Au-Pt
Pt-Pd
$E(T)$ (mV)
Temperature T (deg C)

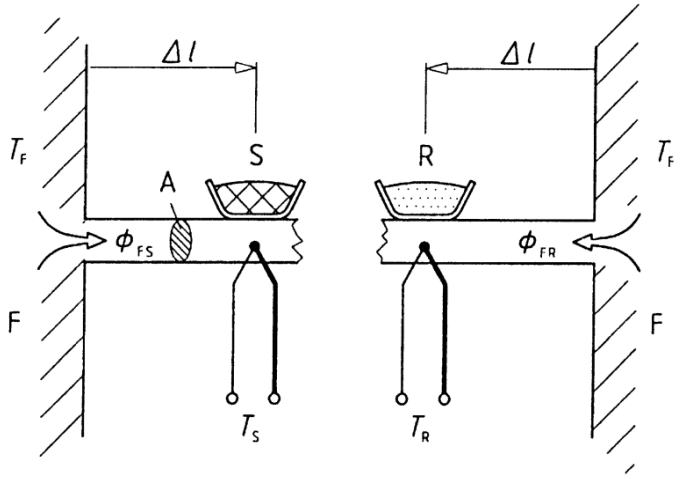
Формирование сигнала



Нулевое приближение

- Стационарное состояние
- Нет межфазных границ
- Учитывается теплоемкость только образца и эталона
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь

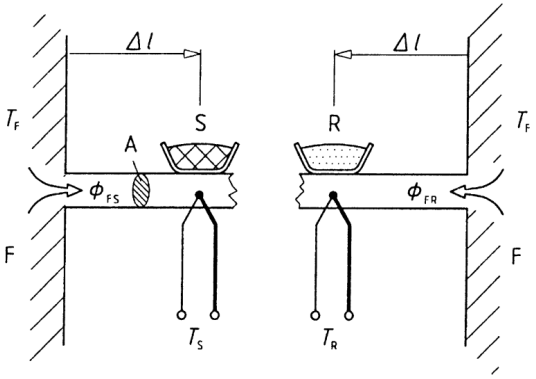




Нулевое приближение

$$\Phi_{FS} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_S) = \frac{1}{r}\Delta T_{FS}$$

$$\Phi_{FR} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_R) = \frac{1}{r}\Delta T_{FR}$$



$$T = T_0 + \beta t$$

$$\Phi_{FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{p,FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p,S}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{p,F} = C_{p,S}\beta$$

$$\Phi_{FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{p,FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p,R}\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{p,F} = C_{p,R}\beta$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \frac{1}{r}(T_F - T_S - T_F + T_R) = -\frac{1}{r}(T_S - T_R)$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta(C_{p,S} - C_{p,R})$$

$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\beta\Delta C_{p,SR}$$

Первое приближение

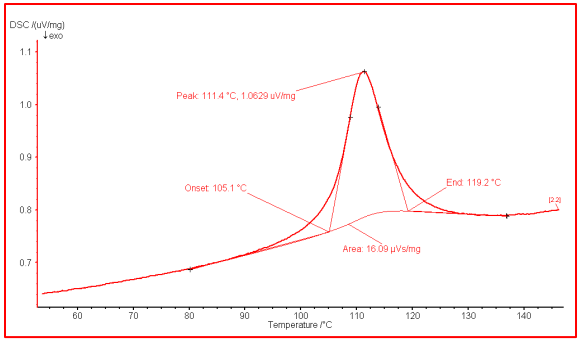
$$\Phi_{FS} = C_{p,S}\frac{dT_S}{dt} + \Phi_r = C_{p,S}\frac{dT_S}{dt} + C_{p,S}\frac{dT_R}{dt} - C_{p,S}\frac{dT_R}{dt} + \Phi_r$$

$$\Phi_{FS} = \beta C_{p,S} + C_{p,S}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta C_{p,S} + C_{p,S}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r - \beta C_{p,R} = \beta \Delta C_{p,SR} + C_{p,S}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} = \Phi_{SR}$$

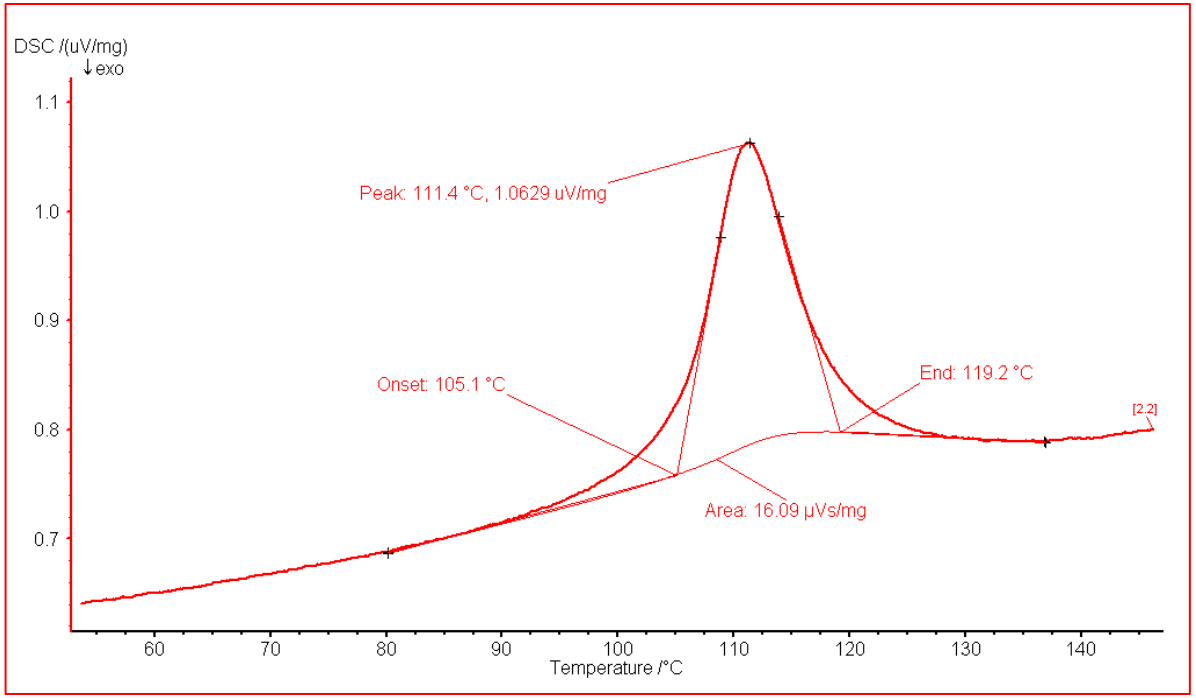
$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\Phi_r - \beta r \Delta C_{p,SR} - \tau_1 \frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

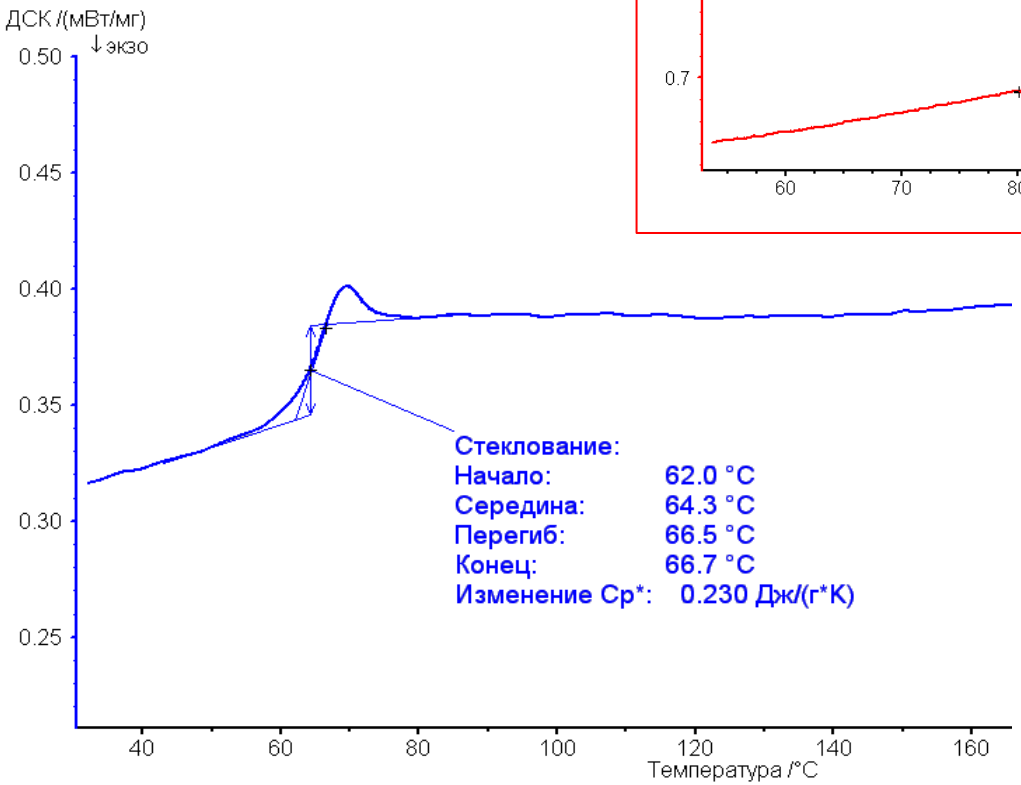


$$\Phi_r = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} - \beta \Delta C_{p,SR} - \frac{\tau_1}{r}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

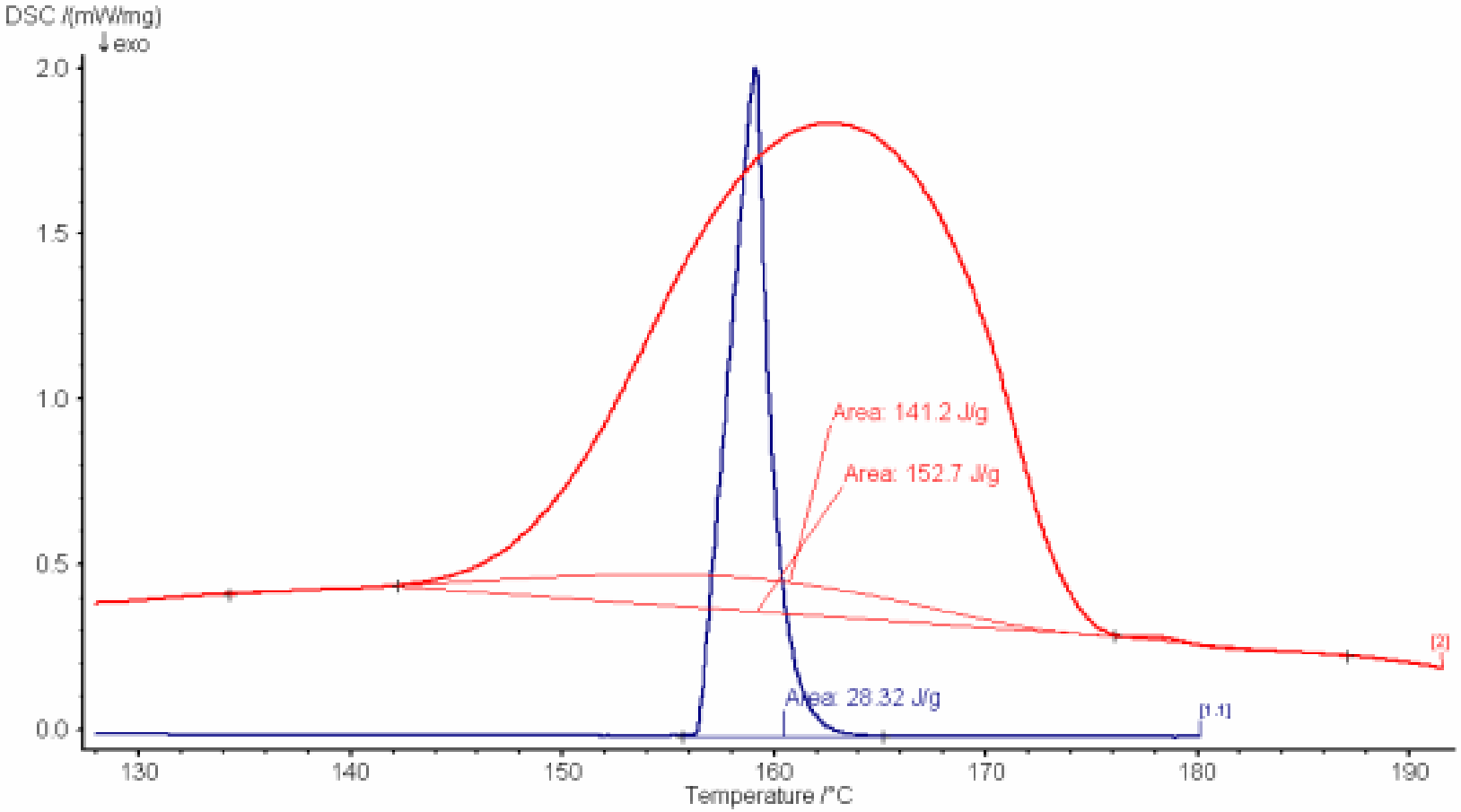
$$\int_{t_s}^{t_f} \Phi_r dt = Q_r = -\int_{t_s}^{t_f} \frac{1}{r}\Delta T_{SR} dt - \int_{t_s}^{t_f} \left(\beta \Delta C_{p,SR}\right) dt - \int_{t_s}^{t_f} \left(\frac{\tau_1}{r}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt}\right) dt$$

Характеристика аномалий





Химическая реакция и плавление



Что влияет на характер ДСК-кривых?

- **Факторы, связанные с прибором:**

-скорость нагревания/охлаждения

-атмосфера

-материал и конструкция тиглей, положение относительно сенсора

-чувствительность и разрешающая способность сенсора

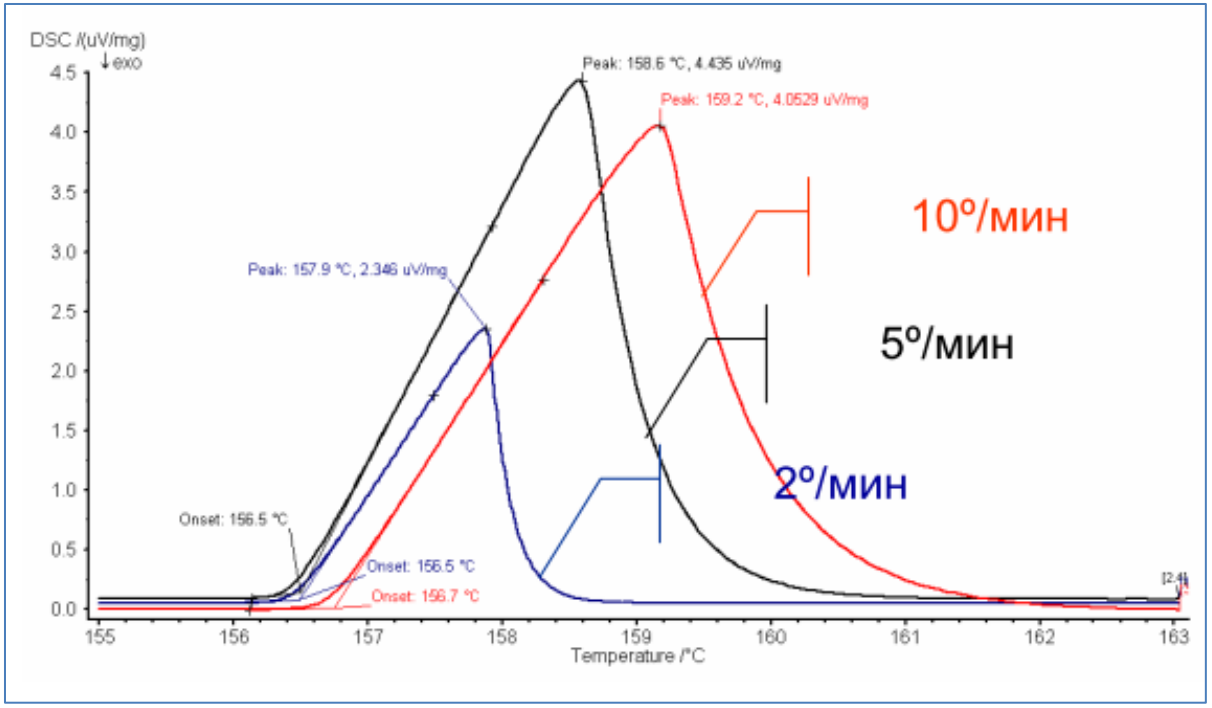
- **Факторы, связанные с образцом:**

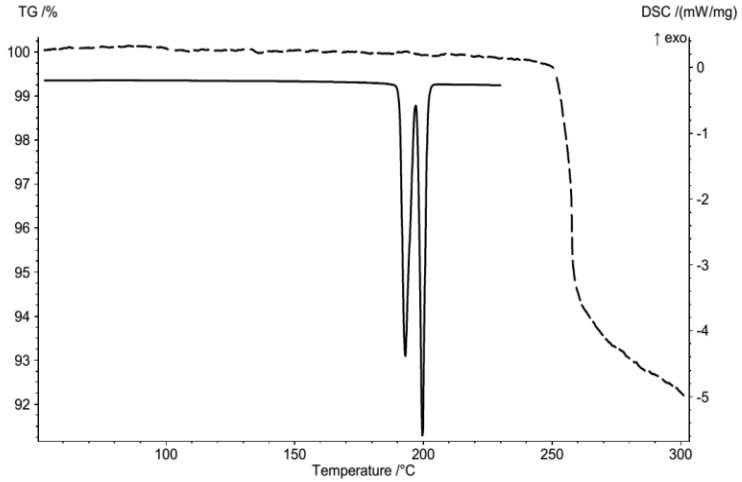
-способ получения (различные полиморфные структуры одного и того же вещества)

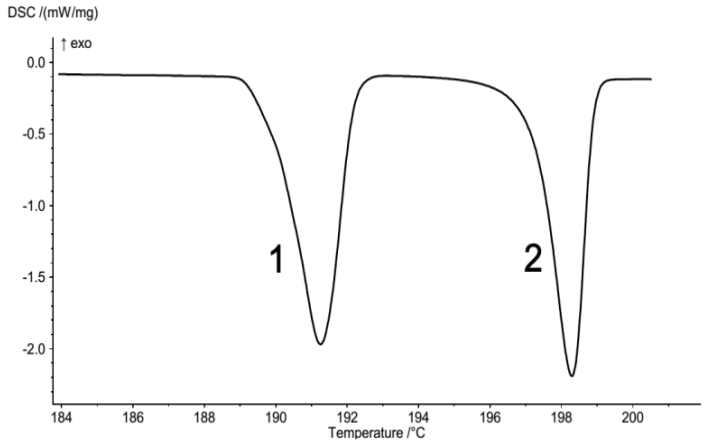
-фазовый и химический состав (примеси влияют на температуру фаз. переходов; следовое количество примесей может катализировать терм. разложение)

-пробоподготовка (перетирание, усадка, масса навески и т.п.)

Скорость нагревания

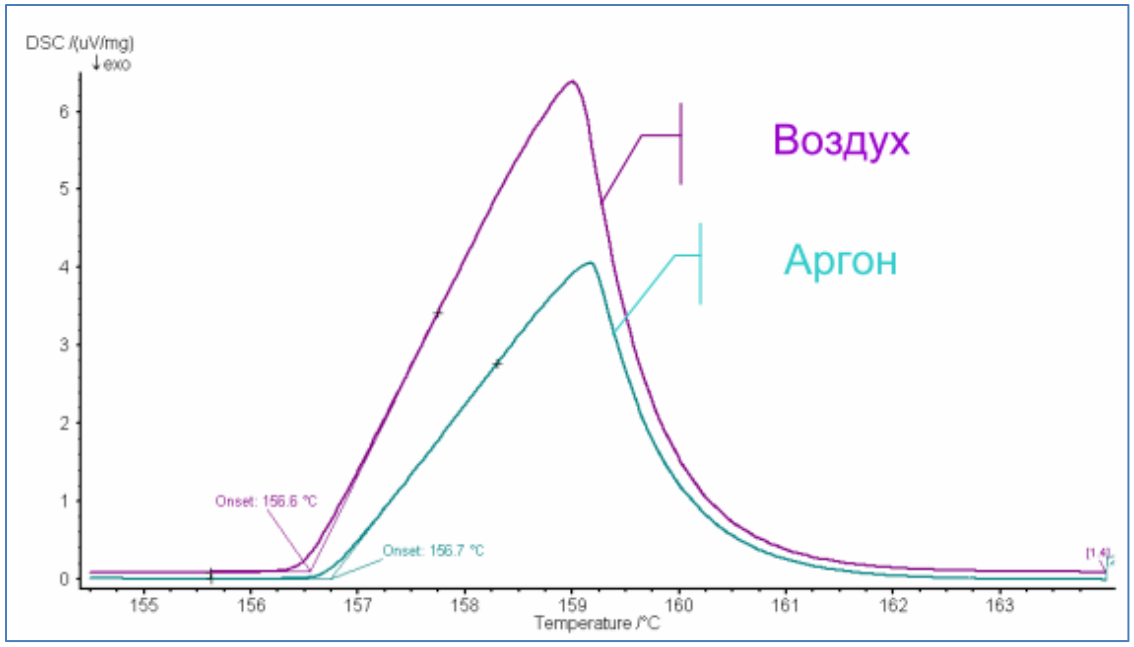






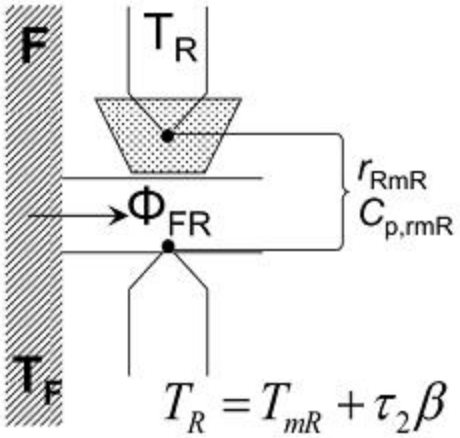
Атмосфера

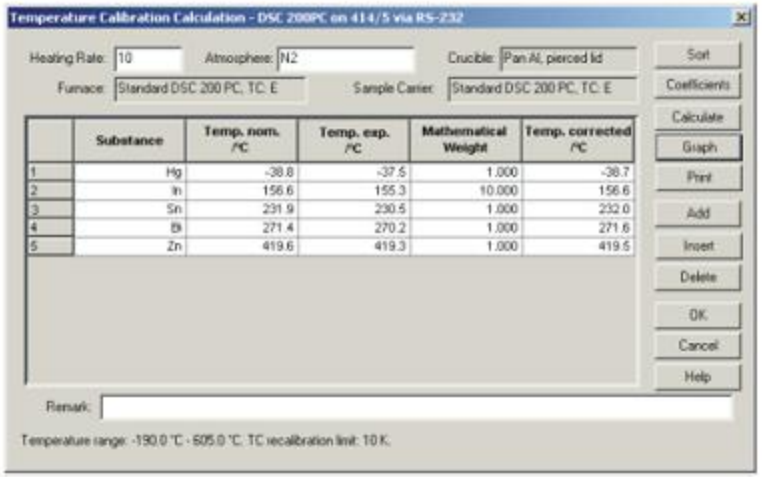
Gas at 1 atm	*Thermal conductivity at* 373 K/(10^{-2} J/(smK)
Helium	17.77
Nitrogen	3.09
Air	3.17
Carbon dioxide	2.23

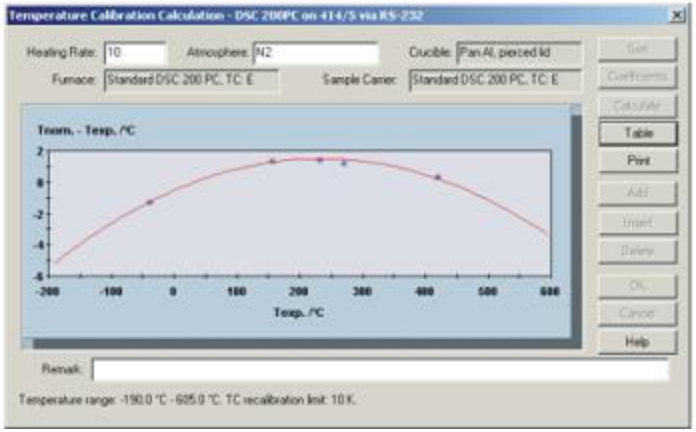


Калибровка прибора

- По температуре







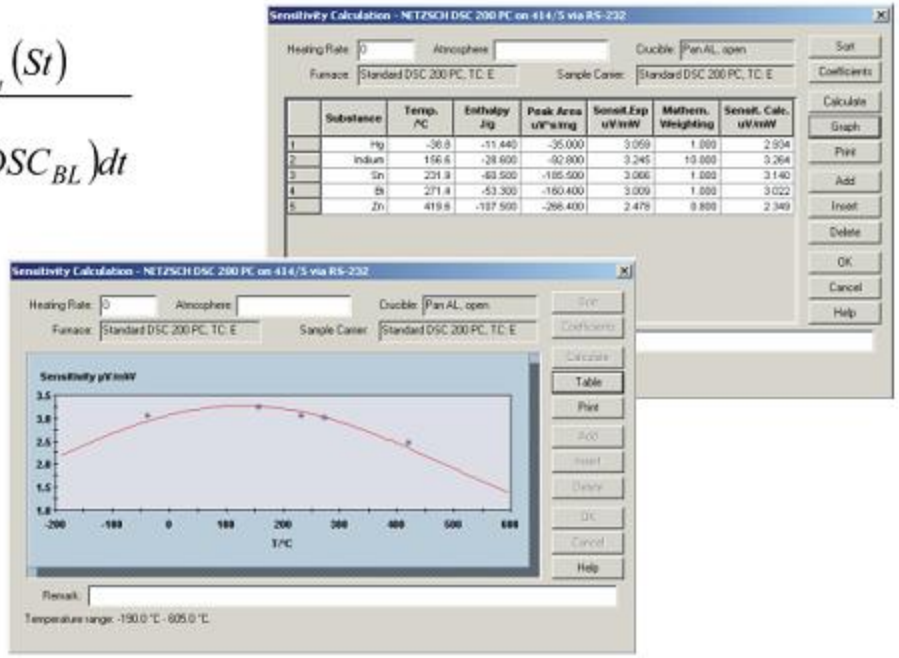
32

Калибровка прибора

- По тепловой чувствительности

$$Q_r = \int_{t_s}^{t_f} \left[K_Q \left(DSC - DSC_{BL} \right) \right] dt \xrightarrow{t_f - t_s \to 0} K_Q \int_{t_s}^{t_f} \left(DSC - DSC_{BL} \right) dt$$

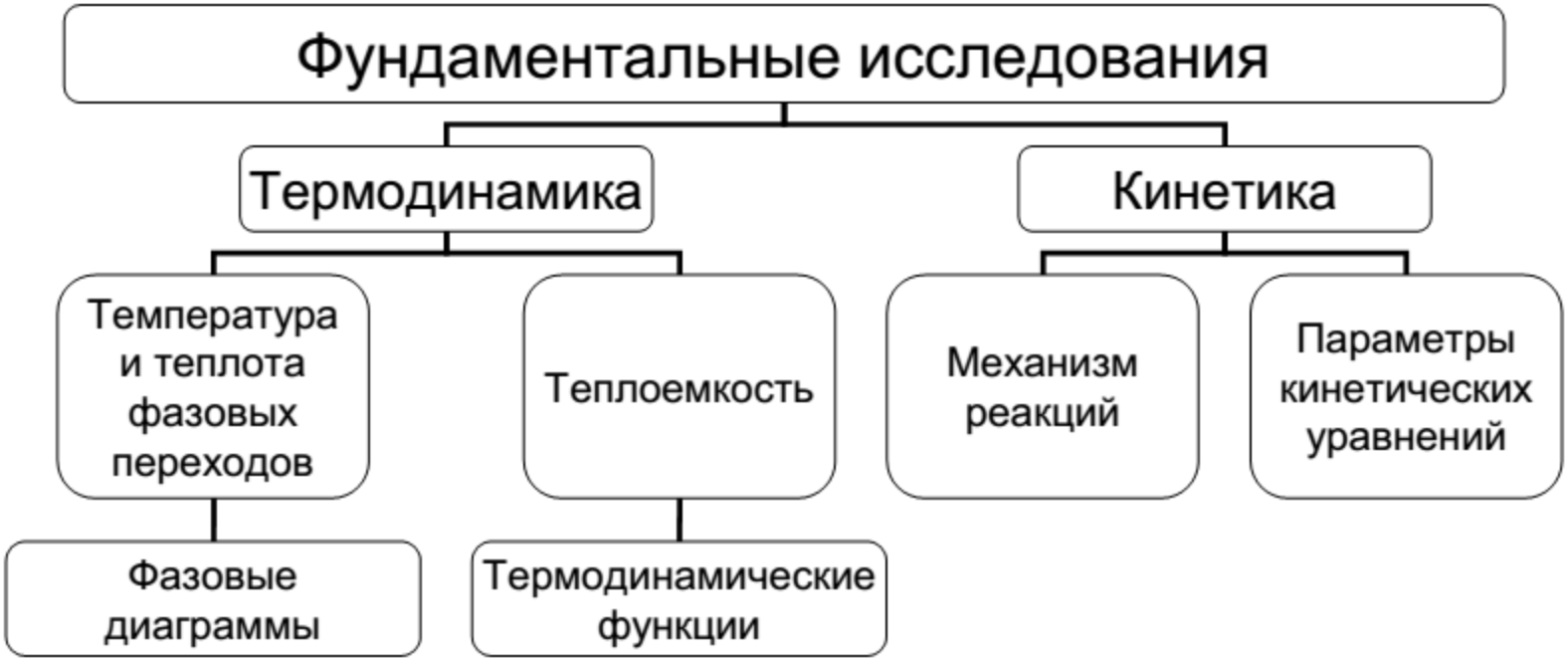
$$K_Q(T_{onset}) = \frac{\Delta_m H_{T_{onset}}(St)}{\int_{t_S}^{t_F} \left(DSC_{St} - DSC_{BL} \right) dt}$$



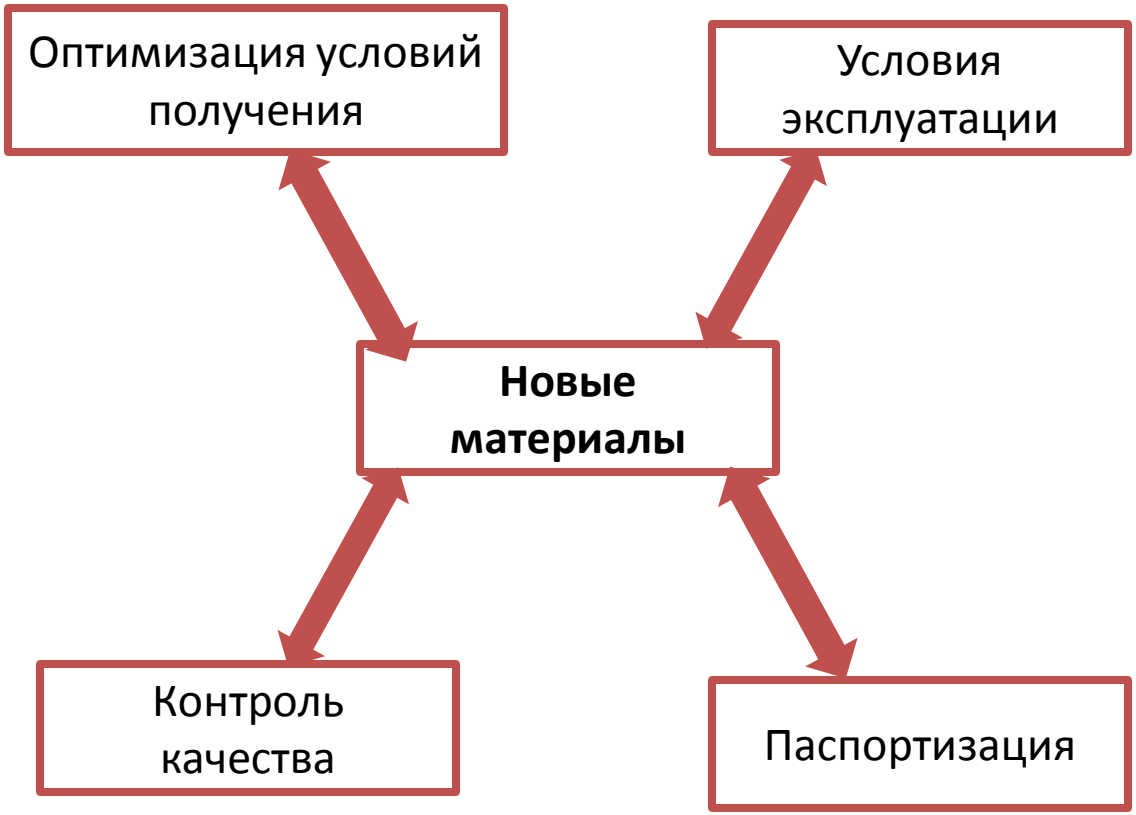
Применение метода ДСК

Преимущества метода ДСК

- Высокая информативность
- Экономичность
- Быстрота
- Стандартизация типовых задач
  - Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature by DSC: *ASTM E 1356-98*
  - Standard Test Method for Heats of Fusion and Crystallization by Thermal Analysis : *ASTM D 3417-83*
  - Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Thermal Analysis: *ASTM D 3418-82*
  - Standard Test Method for Measuring of Transition Temperatures of Petroleum Waxes by DSC: *ASTM D 4419-90*
  - Standard Test Method for Assessing the Thermal Stability of Chemicals by DSC: *ASTM E 537-86*
  - Standard Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials: *ASTM E 698-79*
  - Standard Test Method for Mol Percent Impurity by DSC: *ASTM E 928-85*
  - Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by DSC: *ASTM E 1269-95*

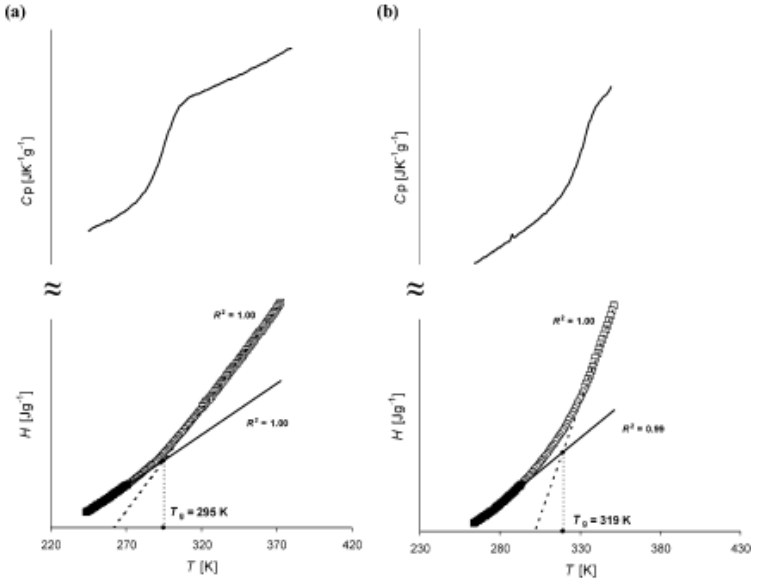

Фундаментальные исследования
Термодинамика
Кинетика
Температура и теплота фазовых переходов
Теплоемкость
Механизм реакций
Параметры кинетических уравнений
Фазовые диаграммы
Термодинамические функции

Решение прикладных задач



Пример: контроль качества меда

[Simperler-2006]



[Ball-2007]

Component	Average (%)	Range (%)
Water	17.2	12.2–22.9
Fructose	38.4	30.9–44.3
Glucose	30.3	22.9–40.7
Sucrose	1.3	0.2–7.6
Other disaccharides	7.3	2.7–16.0
Higher sugars	1.4	0.1–3.8
Gluconic acid	0.57	0.17–1.17
Acids (not including gluconic)	0.43	0.13–0.92
Lactones	0.14	0.0–0.37
Minerals	0.17	0.02–1.03
Nitrogen	0.04	0.0–0.13

T_gглюкозы=295K<T_gсахарозы=319K

Пример: контроль качества шоколада

Crystal Melting Ranges of Cocoa Butter

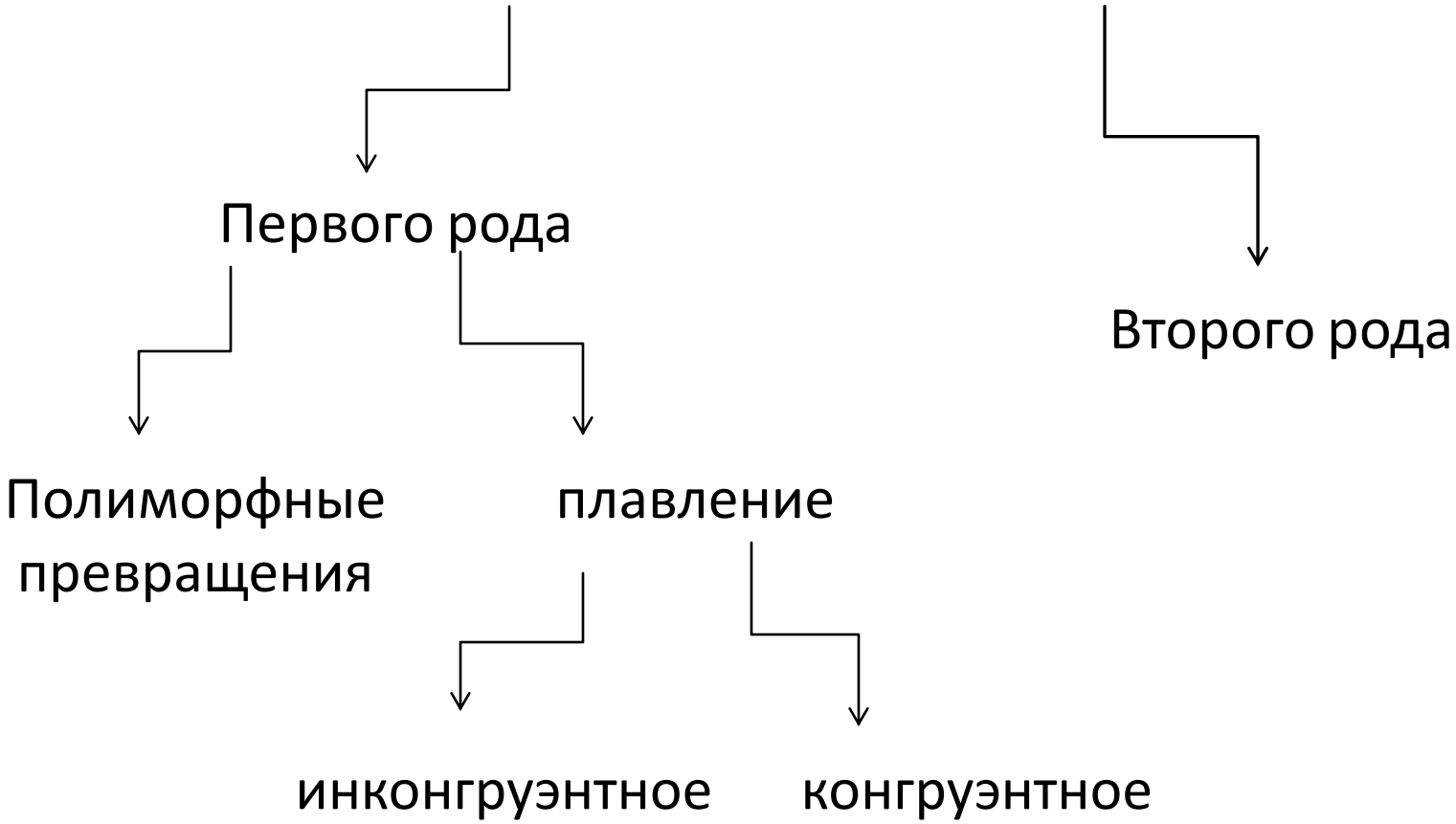
VAECK (1960)		DUCK (1964)		WILLIE & LOVEGREN (1966)		LOVEGREN ET. AL (1976)		DAVIS & DIMICK (1986)	
Form	Temperature	Form	Temperature	Form	Temperature	Form	Temperature	Form	Temperature
γ	17	γ	18	I	17.3	VI	13.0	I	13.1/17.6
ά	21-24	ά	23.5	II	23.3	V	20.0	II	17.7/19.9
				III	25.5	IV	23.0	III	22.4/24.5
β'	28	β''	28.0	IV	27.3	III	25.0	IV	26.4/27.9
		β'	33.0	V	33.8	II	30.0	V	30.7/34.4
β	34-35	β	34.4	VI	36.3	I	33.5	VI	33.8/34.1

Пробоподготовка

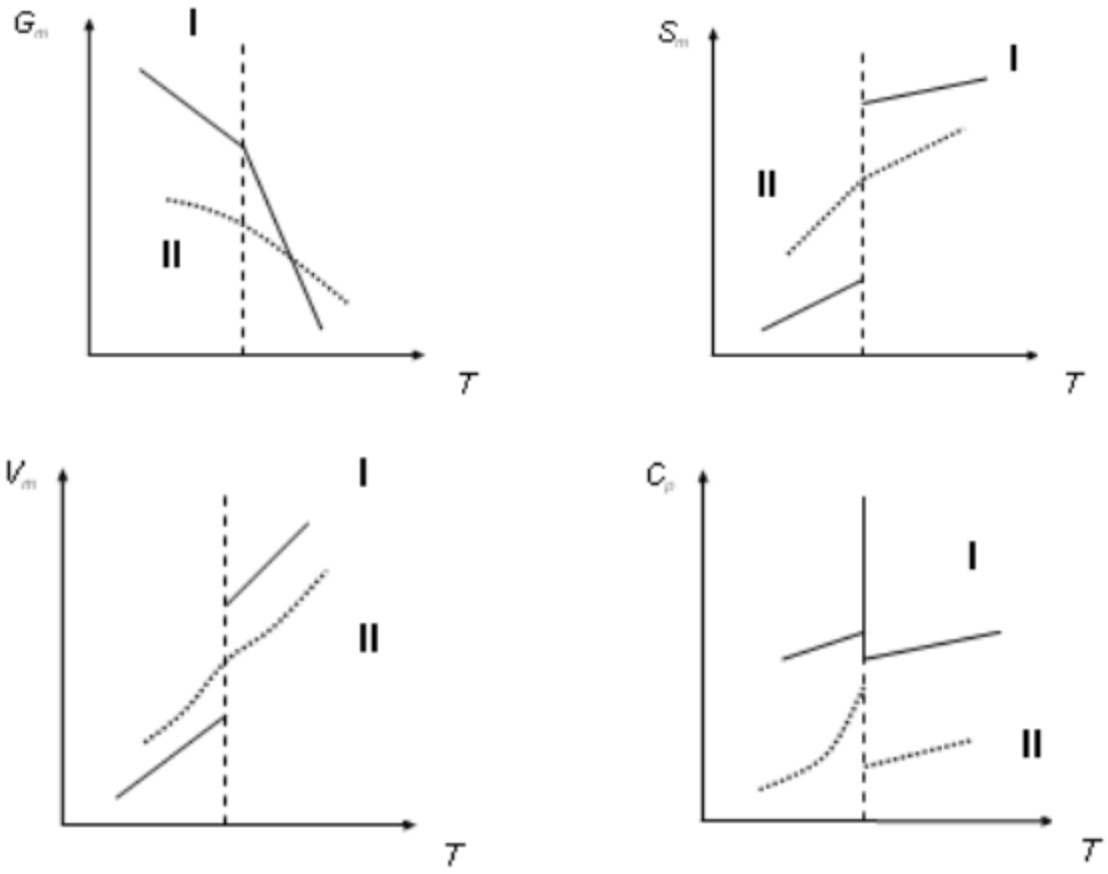
- Тщательное взвешивание (±0.01 мг)
- Тепловой контакт между образцом и сенсором
- Репрезентативность пробы
- Инертность к материалу тигля и газовой атмосфере

Определение параметров фазовых переходов индивидуальных веществ

Фазовые переходы

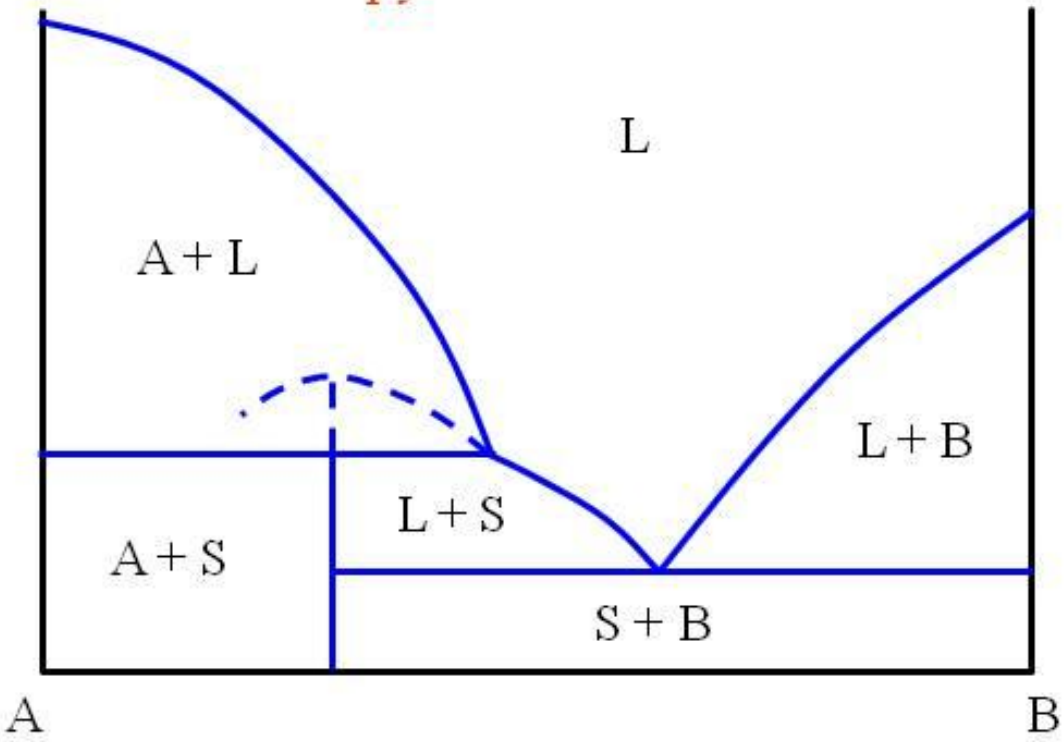


Изменение термодинамических функций при фазовых переходах первого (I) и второго рода (II)

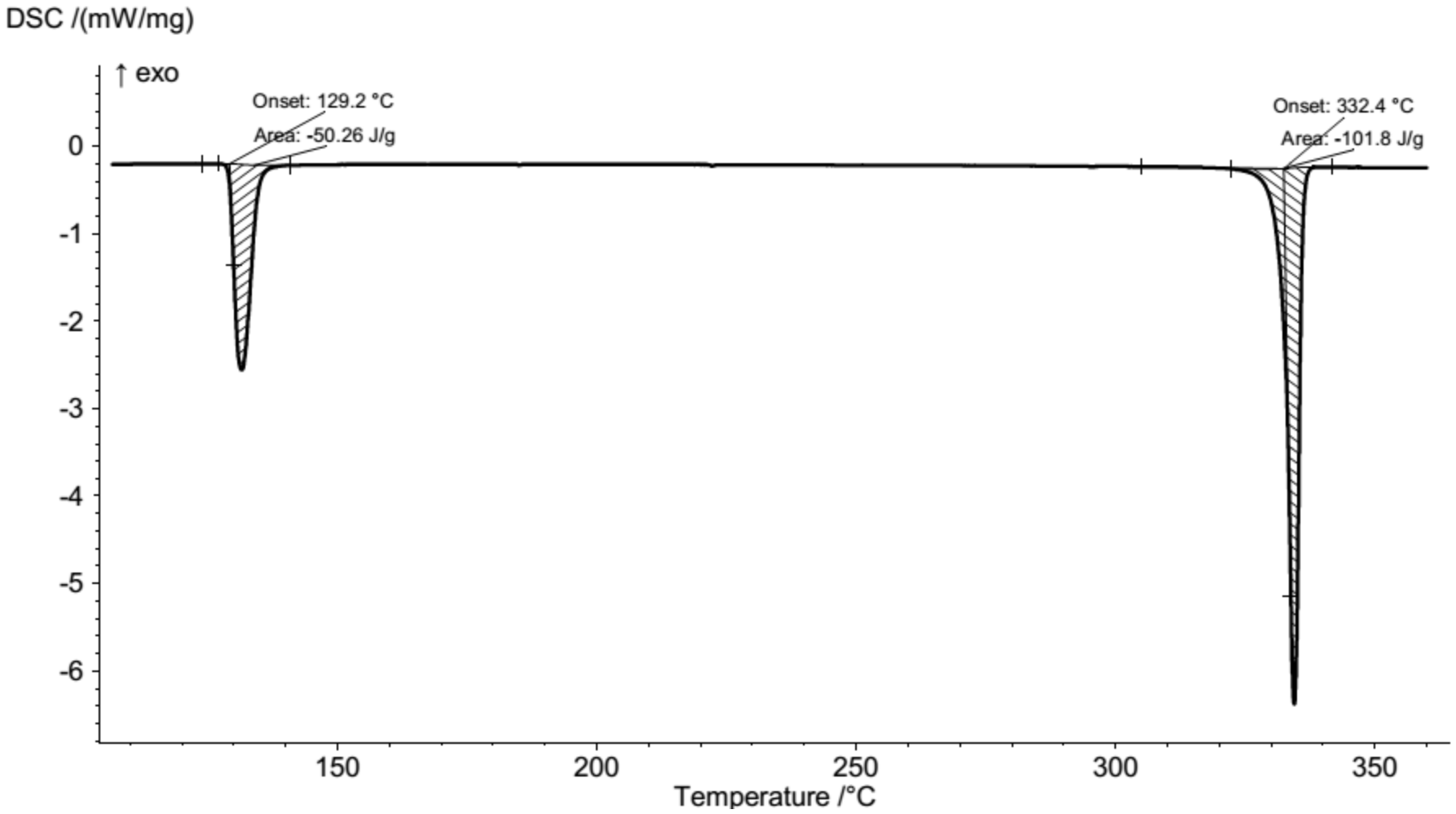


$S \leftrightarrow L + A$

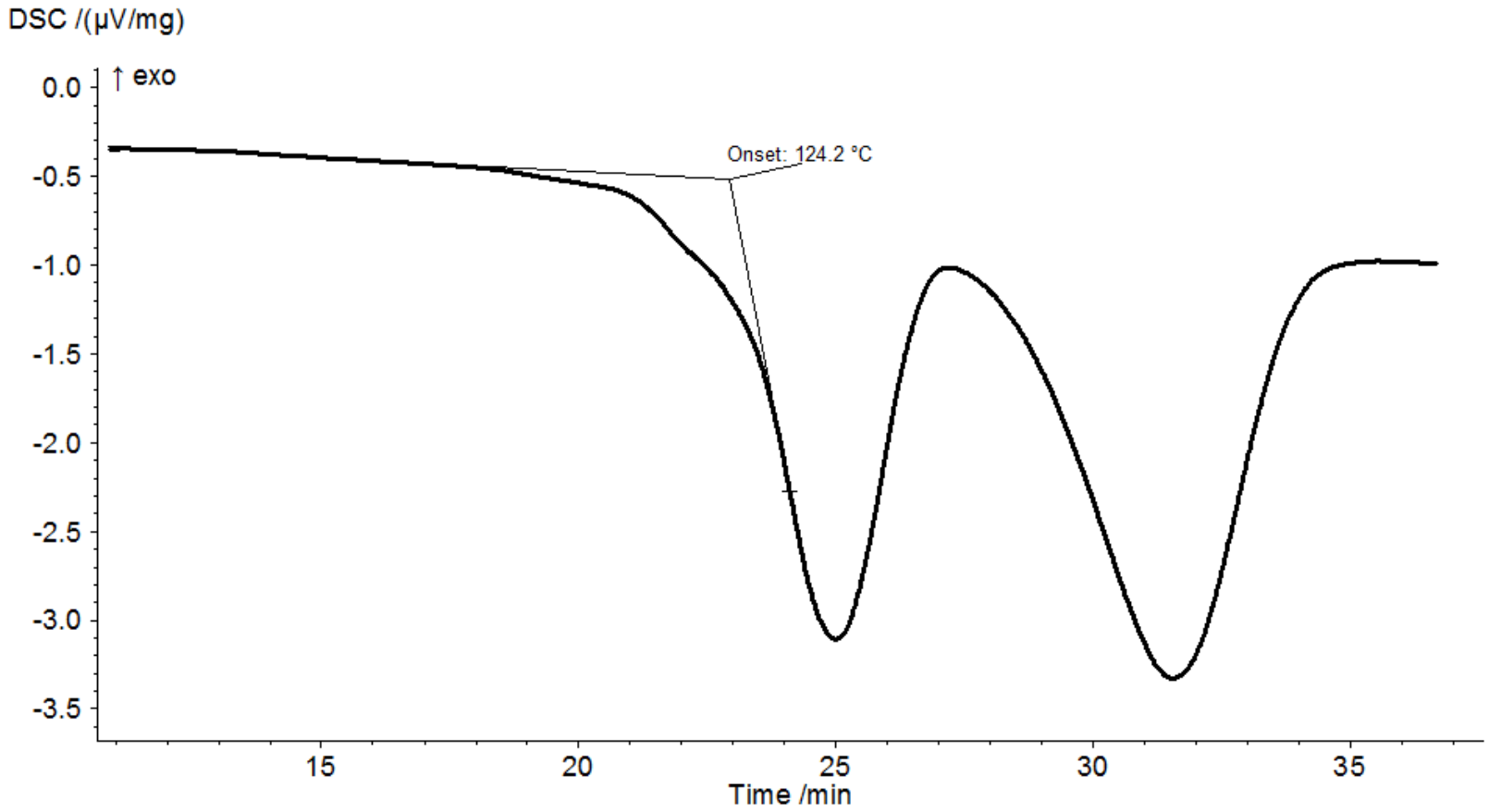
Инконгруэнтное плавление



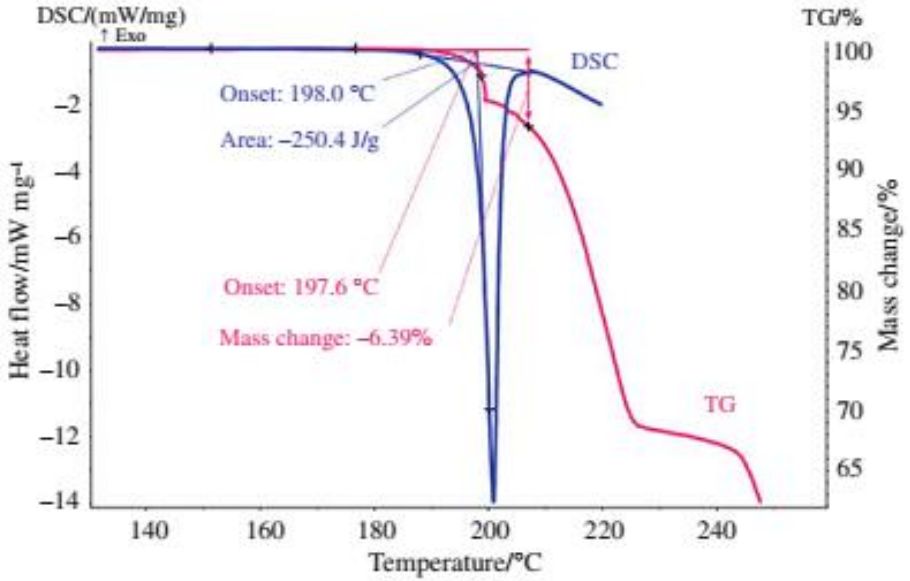
Кривая ДСК для образца нитрата калия

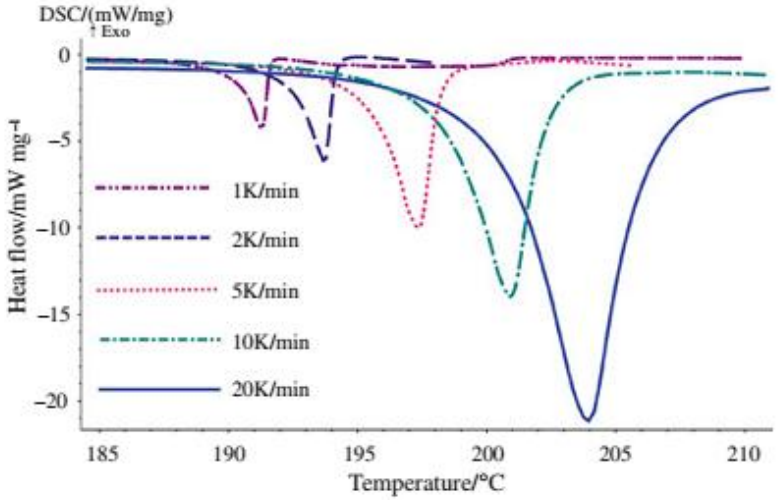


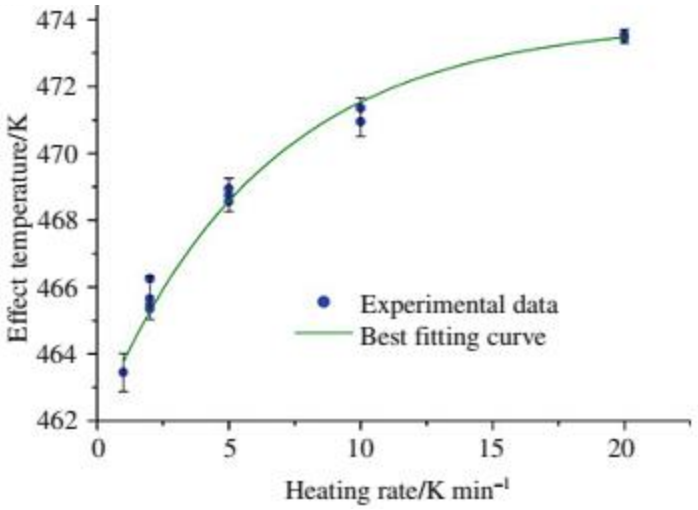
Кривая ДСК для образца $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$ (p=100 бар)

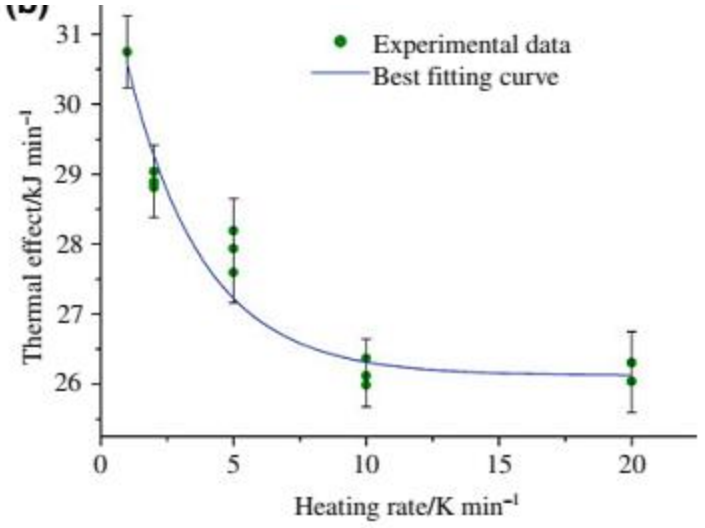


Оценка параметров плавления термически нестойких веществ методом ДСК (Babkina T.S., J. Therm. Anal. Calorim. (2010) 101:33–40)

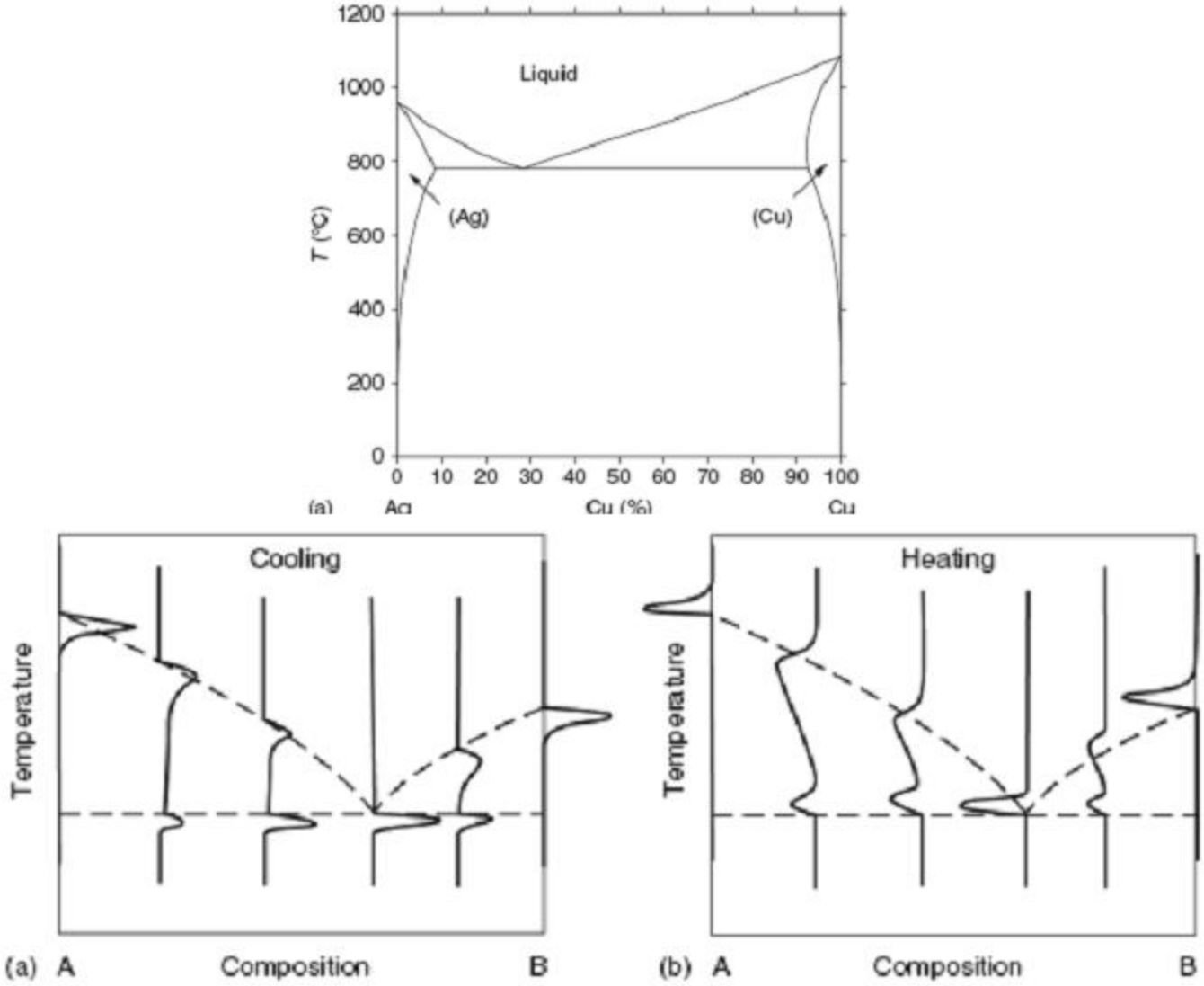








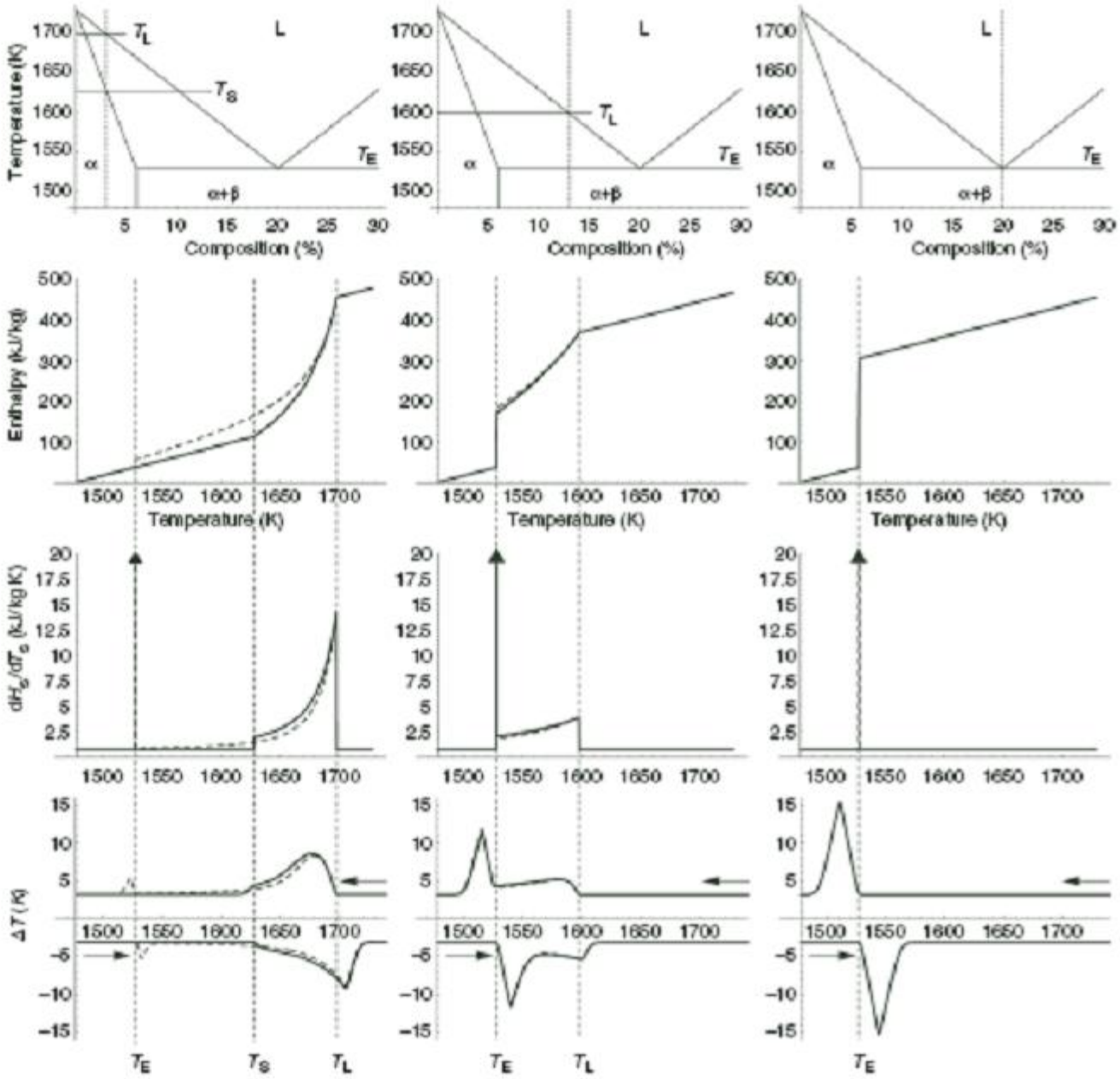
Построение фазовых диаграмм


1200
1000
800
600
400
200
0
T (°C)
Liquid
(Ag)
(Cu)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
(a) Ag
Cu (%)
Cu
Cooling
Temperature
(a) A
Composition
B
Heating
Temperature
(b) A
Composition
B

$$H(T) = const + C_p T + \Delta_m H\left(1 - f_s(T)\right)$$

$$f_S(T) = \frac{n_S}{n} = \frac{x_L(T) - x_0}{x_L(T) - x_S(T)}$$

$$x_L(T) = \frac{n_{B,L}}{n_L}, x_S(T) = \frac{n_{B,S}}{n_S}$$



Выбор условий съемки

Необходимо убедиться, что полученные результаты относятся к равновесным процессам!

1. Скорость сканирования
2. Масса образца
3. Конечная скорость диффузии в жидкой и твердой фазах приводит к неоднородности по составу в образце после ф.п.

Фазовые диаграммы: источники ошибок

Неравновесность исходного образца

Метастабильная фаза

Наличие промежуточной фазы

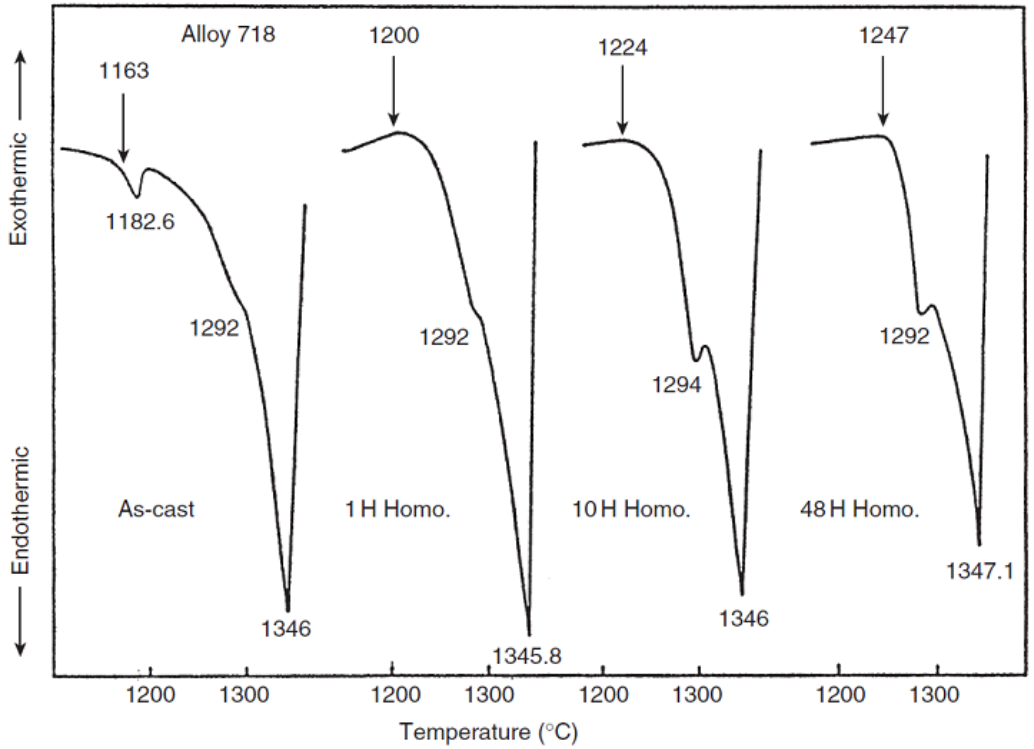
Неоднородность по составу

Неравновесность условий измерения

Большая масса образца

Высокая скорость нагревания

Высокая скорость охлаждения



Измерения теплоемкости

Преимущества и недостатки

ДСК

- Маленькая навеска – большая погрешность
- Высокая скорость нагревания – большой градиент температур в объеме образца
- Тепловые потери больше
- Экономично
- Быстро

3-7%

Адиабатическая калориметрия

- Большая навеска – меньше погрешность
- Низкая скорость нагревания – тепловое равновесие в объеме образца
- Тепловые потери меньше
- Дорого
- Долго

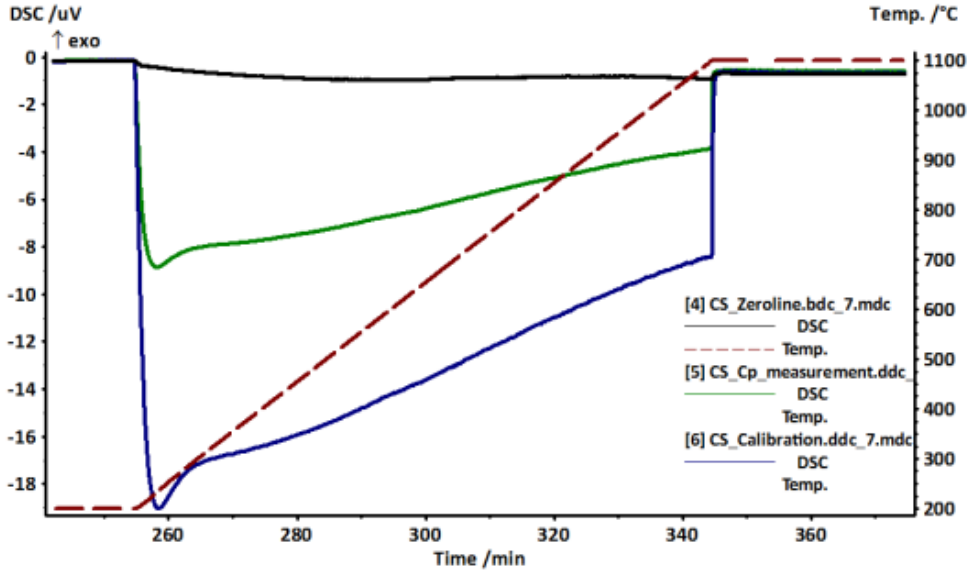
<1.5%

Обработка результатов

$$DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline} = K_\Phi \beta m_s c_{p,S}$$

$$DSC_{R+pan} - DSC_{zeroline} = K_\Phi \beta m_R c_{p,R}$$

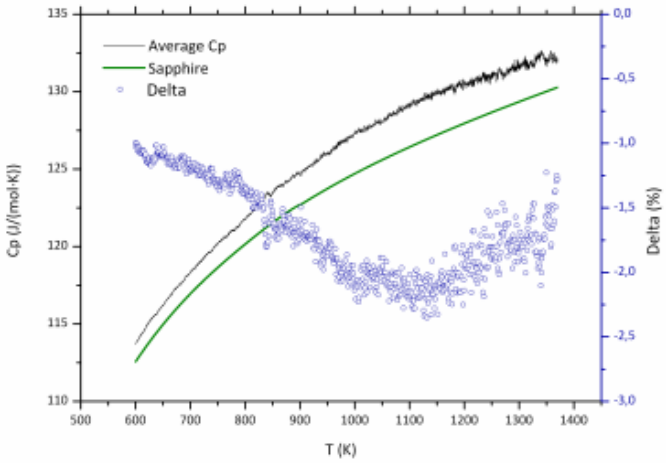
$$c_{p,S} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{R+pan} - DSC_{zeroline}} \frac{m_R}{m_S} c_{p,R}$$

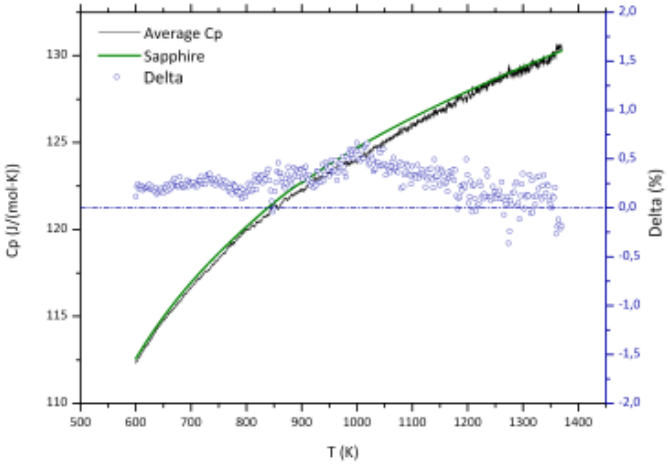


$$K_\Phi(T) = \frac{c_p(T)\beta m}{\left\{\Phi_S - \left[\Phi_{iso,st,S} + \frac{\Phi_{iso,end,S} - \Phi_{iso,st,S}}{t_{end} - t_{st}}(t - t_{st})\right]\right\} - \left\{\Phi_0 - \left[\Phi_{iso,st,0} + \frac{\Phi_{iso,end,0} - \Phi_{iso,st,0}}{t_{end} - t_{st}}(t - t_{st})\right]\right\}}$$

Источники ошибок

- Изменение положения тигля в ячейке
- Различие теплофизических характеристик образца и стандарта $K_{\Phi}^{R} \approx K_{\Phi}^{S}$
- Отличие средней температуры образца от измеряемой температуры
- Дрейф нулевой линии (ASTM E-1269: $T_{fin} - T_{st} < 200°C$, $\beta = 5 \div 20°/\text{мин}$)





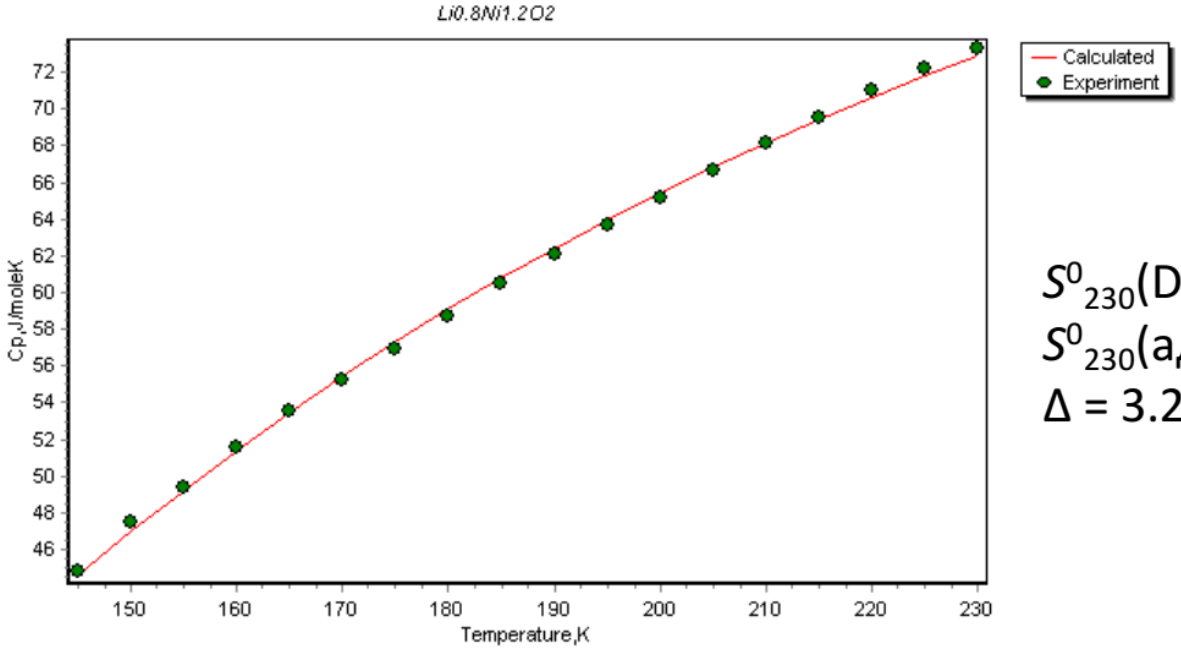
Расчёт термодинамических функций

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT$$

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT$$

$$C_p(T) = \sum_i a_i C_{En}\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(T)}{T} dT$$



S^0_{230}(DSC) = 54 Дж/моль·К

S^0_{230}(ад.кал.) = 52.3 Дж/моль·К

Δ = 3.2%