

Termická analýza

Zdeněk Moravec

hugo@chemi.muni.cz

Termická analýza

- ▶ Soubor metod sledujících chování vzorku během definovaného teplotního programu
- ▶ TG - termogravimetrie - sledujeme změny hmotnosti vzorku
- ▶ DTA - diferenční termická analýza - sledujeme rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí během teplotního programu
- ▶ DSC - diferenční skenovací kalorimetrie - měříme tepelný tok mezi vzorkem a referencí
- ▶ STA - simultánní termická analýza
- ▶ TMA - Termomechanická analýza - sledujeme deformace zatíženého vzorku během teplotního programu

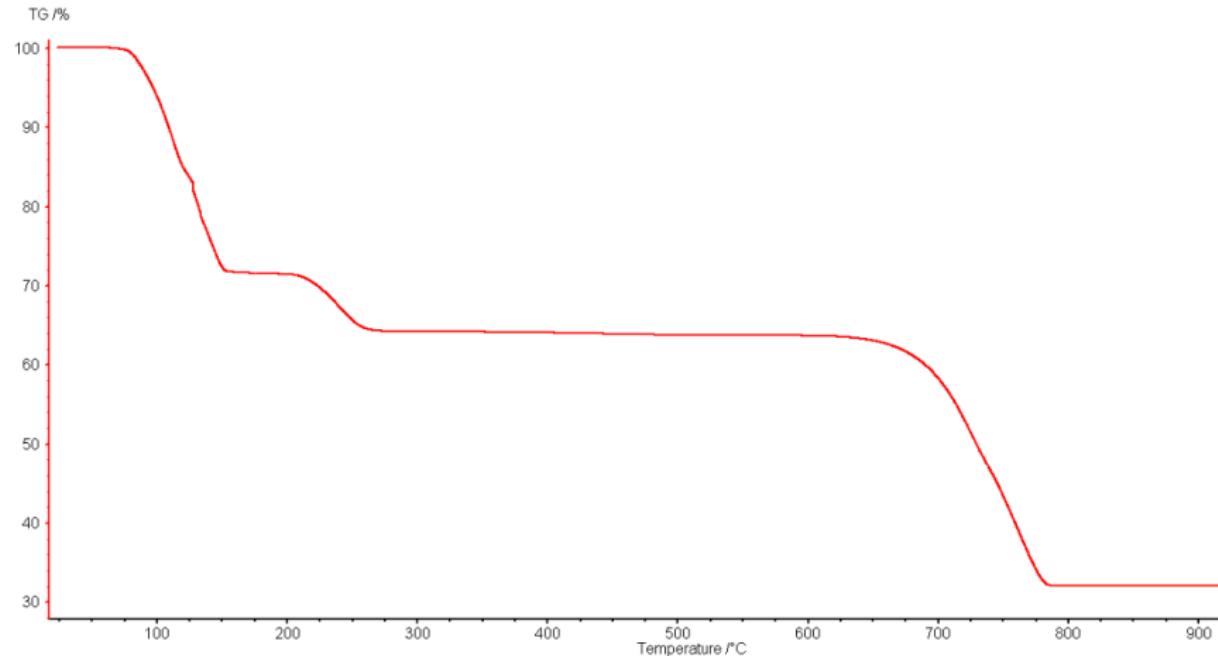
Termická analýza

Termogravimetrie

- ▶ Měříme změny hmotnosti vzorku při jeho plynulém ohřevu nebo ochlazování
- ▶ Změny hmotnosti se vyjadřují jako závislost na teplotě nebo čase analýzy
- ▶ Během ohřevu může docházet k poklesu hmotnosti vzorku, z důvodu uvolňování plynu, např. vody nebo oxidu uhličitého
- ▶ Může také docházet ke zvyšování hmotnosti vzorku reakcí s atmosférou - oxidace vzorku
- ▶ TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, teplotním rozkladu a také o produktech vznikajících při rozkladu
- ▶ TG křivka ve svém průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy, a zlomy.
 - ▶ Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku.
 - ▶ Zlomy naopak naznačují, že se analyzovaný vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost).

Termická analýza

Termogravimetrie



TG křivka modré skalice.

Termická analýza

DTA

- ▶ Diferenční Termická Analýza
- ▶ Předchůdce DSC, jednodušší instrumentace
- ▶ Umožňuje měřit tepelné změny vzorku během analýzy
- ▶ Měříme rozdíl teploty kelímku se vzorkem a referenčního kelímku



DTA držák s korundovými kelímky.

Termická analýza

DSC

- ▶ *DSC s kompenzací příkonu* - podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a srovnávacím vzorkem. Tato varianta DSC je charakterizována dvěma oddělenými měřícími celami a dvěma tepelnými zdroji a měříme tedy elektrický příkon, který je potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků.
- ▶ *DSC s tepelným tokem* - druhou variantou je metoda DSC s tepelným tokem. Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot vzorku a srovnávacího vzorku, které jsou umístěny ve spojce peci a jsou spojeny tepelným mostem. Se znalostí tepelného odporu mezi pecí a vzorkem a referencí lze považovat tepelný tok od vzorku nebo ke vzorku za úměrný rozdílu teplot. Teplota vzorku je měřena termočlánkem, který je v kontaktu se vzorkem.

Termická analýza

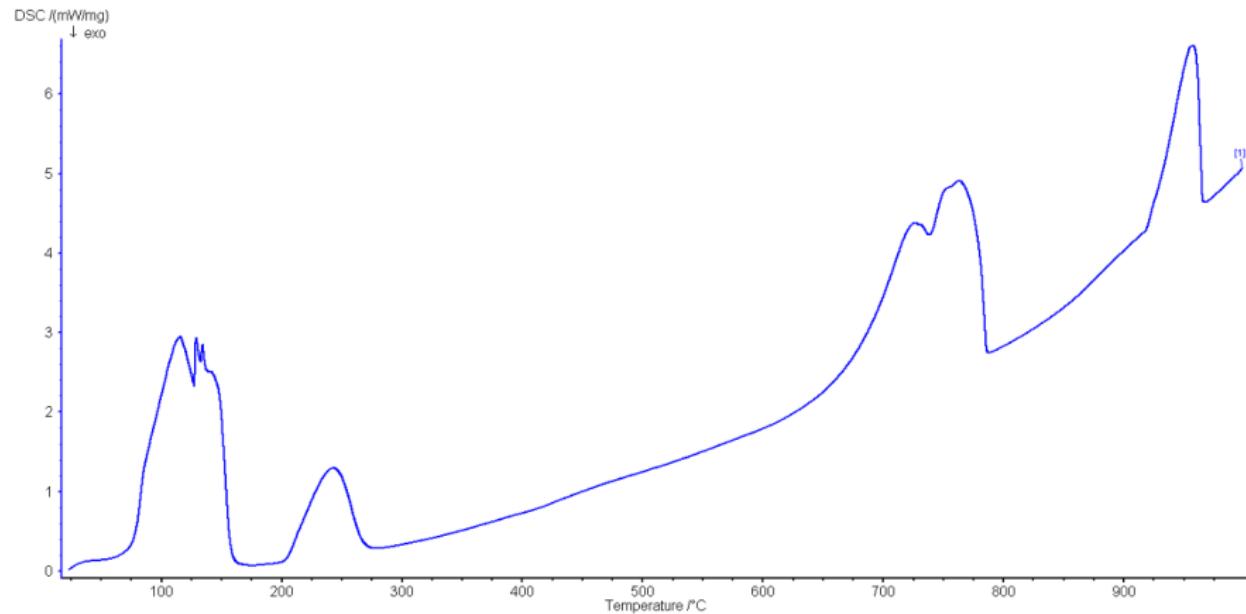
DSC



DSC držák s Pt/Rh kelímky.

Termická analýza

DSC



DSC křivka modré skalice.

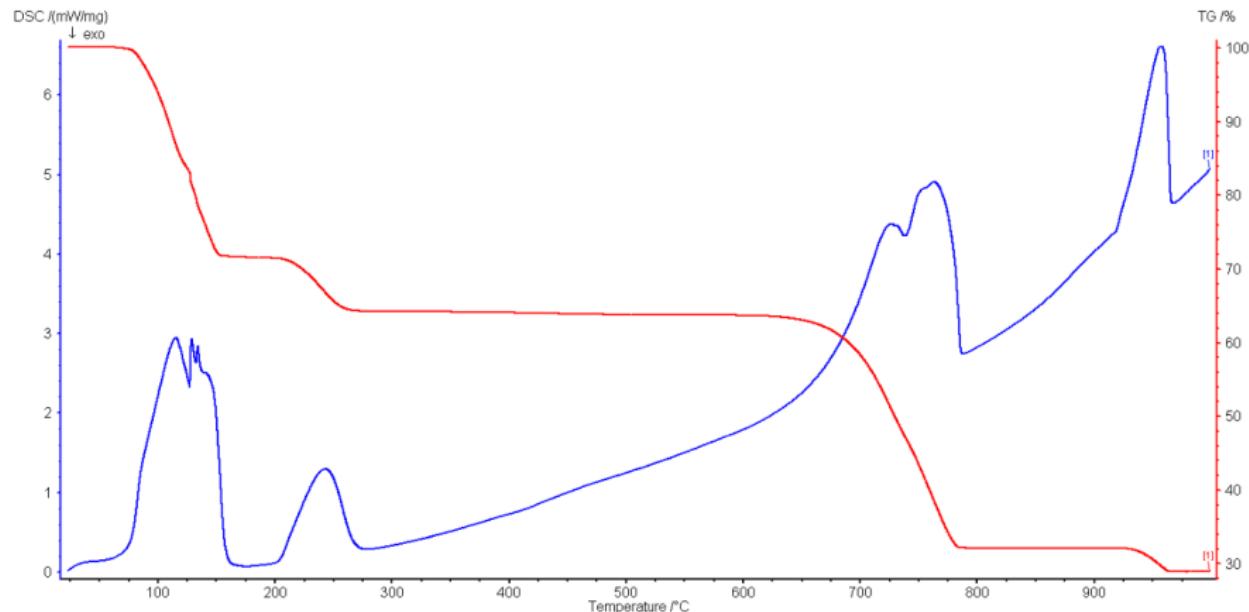
Termická analýza

STA

- ▶ Simultánní metody (STA) – umožňují zkoumat více fyzikálních vlastností během jednoho měření. Výhodou tohoto přístupu je, že nemusíme připravovat nové vzorky a máme tak dány stejné experimentální podmínky. Na druhou stranu ale tyto podmínky musí vyhovovat všem použitým metodám.
- ▶ Mezi nejvíce rozšířenou dvojicí metod patří TG-DTA a TG-DSC. Tyto metody se totiž dobře doplňují.

Termická analýza

STA



STA modré skalice.

Termická analýza

TMA a dilatometrie

- ▶ **TMA** – termomechanická analýza, technika používaná ke stanovení rozměrových změn vzorku v závislosti na teplotě, jako je teplota měknutí, teplota skelného přechodu a koeficient lineární teplotní roztažnosti.
- ▶ **Dilatometrie** – měření závislosti rozměrů vzorku na teplotě během definovaného teplotního programu.
- ▶ **Tepelná expanze** – u většiny materiálů dochází ke změně rozměrů během ohřevu nebo chlazení. Během ohřevu se rozměry zpravidla zvětšují a během ochlazování zmenšují.
- ▶ Změnu rozměrů můžeme popsat pomocí součinitele teplotní délkové roztažnosti, α .
- ▶
$$l = l_0(1 + \alpha\Delta t)$$

Termická analýza

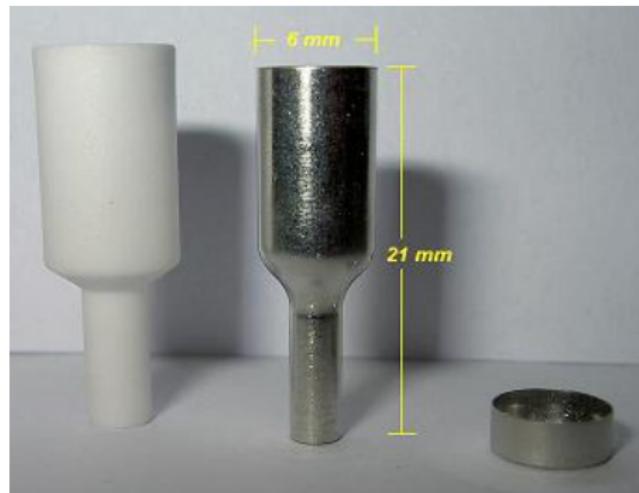
Instrumentace



STA 449C Jupiter.

Termická analýza

Instrumentace



Kelímky pro TG a DSC.¹

¹Zdroj: Bic/Commons

Termická analýza

Instrumentace



Autosampler pro TG/DSC.²

²Zdroj: Dr. Reiner Düren aka RedPiranha/Commons

Termická analýza

Coupling TGA/IR

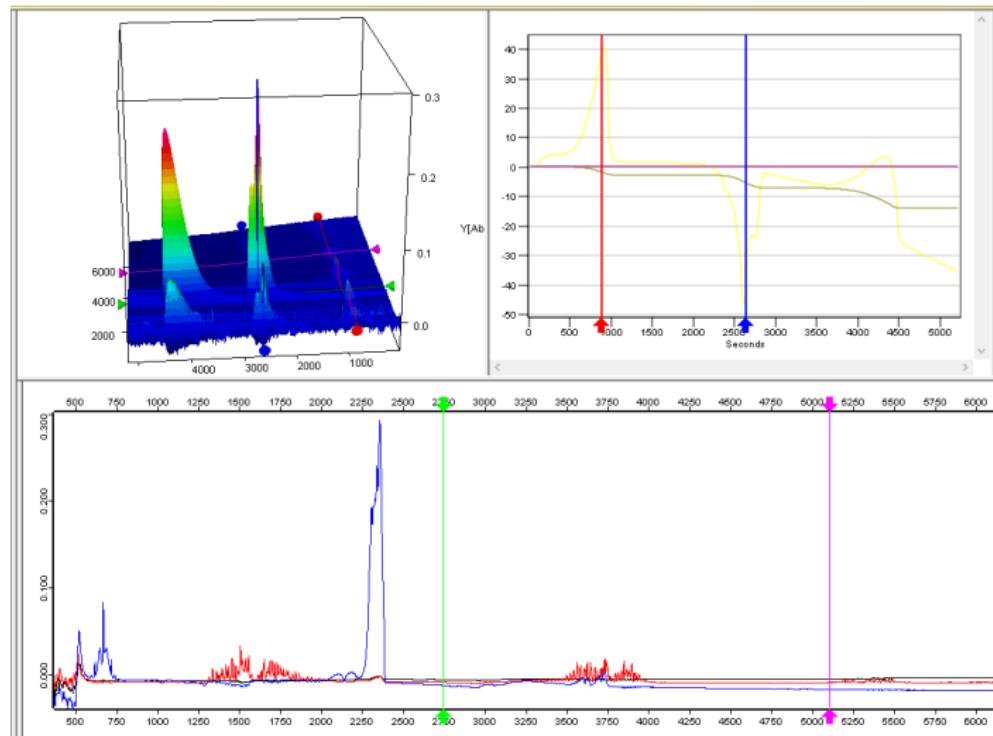
- ▶ Plyny vznikající během degradace vzorku vedeme do měřící cely a pomocí IR spektroskopie stanovíme jejich složení
- ▶ Během transportu plynů z pece do měřící cely dochází k velkému zředění plynu, proto je nutné používat citlivější detektory (MCT)



Coupling TG/IR. Netzsch STA 449C Jupiter-Bruker Tensor 27

Termická analýza

Coupling TGA/IR



Výstup z TG/IR.

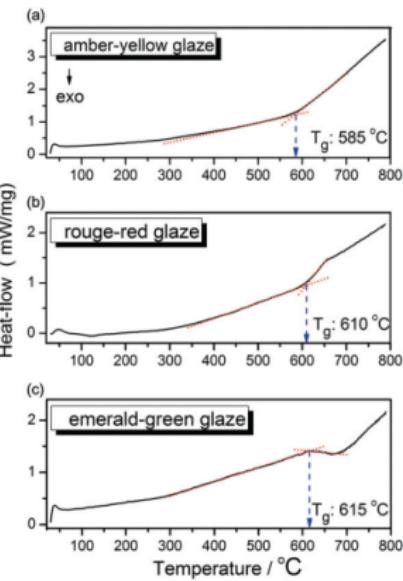
Termická analýza

Praktické využití termické analýzy

- ▶ Studium degradačních procesů - polymery, organické a anorganické materiály
- ▶ Charakterizace polymerů - skelný přechod
- ▶ Farmacie a potravinářství - studium lyofilizačních a krystalizačních procesů
- ▶ Materiálová chemie kovů - konstrukce fázových diagramů slitin
- ▶ Geologie - identifikace přírodních materiálů

Termická analýza

Analýza keramických materiálů



Termická analýza jako metoda pro identifikaci keramických materiálů.³

³ TSENG, YUNG-KUAN a BI-YAN XU. AN ANALYSIS OF THE GEM-BLUE GLAZE OF YE WANG'S KOJI POTTERY. *Archaeometry* [online]. 2012, 54(4), 643-663 [cit. 2019-11-22]. DOI: 10.1111/j.1475-4754.2011.00646.x.