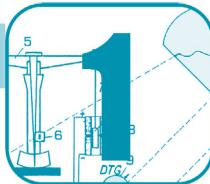


ΚΕΦΑΛΑΙΟ

Στυλιανός Λιοδάκης



ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

1.1 ΟΡΙΣΜΟΙ

Θερμική ανάλυση (Thermal Analysis, TA), σύμφωνα με την ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry), είναι [1]:

“Ένα σύνολο αναλυτικών τεχνικών στις οποίες μετράται μια ιδιότητα του δείγματος ή των προϊόντων αντίδρασης αυτού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, ενώ το δείγμα υποβάλλεται σε μια προγραμματισμένη θερμική διεργασία, υπό καθορισμένο περιβάλλον.”

Ο προγραμματισμός θερμοκρασίας του δείγματος μπορεί να περιλάβει ένα από τα παρακάτω: α) θέρμανση ή ψύξη με ένα καθορισμένο ρυθμό, β) διατήρηση του δείγματος σε σταθερή θερμοκρασία, γ) οιαδήποτε εναλλαγή μεταξύ των α και β. Επίσης, η ατμόσφαιρα του δείγματος μπορεί να είναι στατική ή δυναμική αποτελούμενη από:

- α) ένα αδρανές αέριο, π.χ. ήλιο ή
- β) ένα δραστικό αέριο, π.χ. οξυγόνο ή
- γ) μίγματα αερίων, π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας ή
- δ) κενό, π.χ. 10^{-6} - 10^{-3} Torr.

Προτάσεις σχετικά με θέματα ορολογίας, συμβολισμών και μονάδων μέτρησης των TA έχει κάνει η IUPAC [2]. Επίσης, στα θέματα αυτά έχει αναφερθεί η Nomenclature Committee της ICTAC [3].

1.2 ΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΠΟΥ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΥΠΟΣΤΕΙ ΤΟ ΔΕΙΓΜΑ

Το δείγμα μπορεί να υποστεί τις φυσικές και χημικές μεταβολές που περιγράφονται στους Πίνακες 1.1 και 1.2, αντίστοιχα. Στους πίνακες αναγράφονται επίσης και οι αντίστοιχες ενδόθερμες ($\Delta H > 0$) και εξώθερμες μεταβολές ($\Delta H < 0$) που λαμβάνουν χώρα [4-7].

1.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται η γενική μορφή που έχει μια διάταξη θερμικής ανάλυσης [8]. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι σε γενικές γραμμές η ίδια, για όλες τις θερμοαναλυτικές τεχνικές:

Το δείγμα εισάγεται στο φούρνο και υποβάλλεται σε μια προγραμματισμένη θερμική διεργασία. Η ατμόσφαιρα του φούρνου ελέγχεται με κατάλληλη διάταξη, π.χ. σταθερή παροχή φέροντος αερίου. Ένας αισθητήρας ανιχνεύει τις μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο δείγμα κατά τη διάρκεια της θερμικής αυτής κατεργασίας, όπως είναι οι μεταβολές

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 Φυσικές μεταβολές που μπορεί να υποστεί το δείγμα κατά τη θερμική ανάλυση.

Μεταβολή	Μεταβολή ενθαλπίας, ΔH
εξάτημση (vaporation), $A(l) \rightarrow A(g)$	>0
εξάχνωση (sublimation), $A(s) \rightarrow A(g)$	>0
ρόφηση (adsorption), $A(s) + \text{αέρια} \rightarrow A(s)$	<0
εκρόφηση (desorption), $A(s) \rightarrow A(s) + \text{αέρια}$	>0
χημειορόφηση (chemisorption)	<0
κρυσταλλοποίηση (crystallization)	<0
πήξη (freezing), $A(l) \rightarrow A(s)$	<0
τήξη (melting), $A(s) \rightarrow A(l)$	>0
κρυσταλλική μετάπτωση (crystal transition), $A(s_1) \rightarrow A(s_2)$	<0 ή >0

μάζας, όγκου, θερμοκρασίας, ενθαλπίας, μαγνητικής επιδεκτικότητας, πλεκτρικής αγωγιμότητας, μηχανικών ιδιοτήτων, κρυσταλλικής δομής, φάσματος ανακλάσεως κλπ. Η μετρούμενη ιδιότητα μετατρέπεται σε πλεκτρικό σήμα, ενισχύεται, και τροφοδοτεί το υπολογιστικό σύστημα δεδομένων, παράλληλα με τη μετρούμενη θερμοκρασία. Τέλος, με τη βοήθεια του καταγραφικού απεικονίζεται το θεμοδιάγραμμα.

Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης (TA) εξαρτώνται από τις συνθήκες λειτουργίας του συστήματος (προγραμματισμός θέρμανσης, περιβάλλον δείγματος, πίεση, κλπ.), καθώς και από την ποσότητα και τη μορφή του δείγματος (γεωμετρικό σχήμα, κοκκομετρία, κλπ.).

1.4 ΕΙΝΑΙ ΟΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ;

Η χημική ανάλυση, με τη στενή έννοια του όρου, καθορίζει τη σύσταση (ποιοτική και ποσοτική) του δείγματος. Με το δεδομένο αυτό, οι θερμικές (TA) δεν είναι αναλυτικές μέθοδοι. Ωστόσο, ευρύτερα, οι αναλυτικές τεχνικές δίνουν πληροφορίες σχετι-

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 Χημικές μεταβολές που μπορεί να υποστεί το δείγμα κατά τη θερμική ανάλυση

Μεταβολή	Μεταβολή ενθαλπίας, ΔH
αφυδάτωση (dehydration), $A(s) \rightarrow B(s) + H_2O$	>0
ενυδάτωση (desolvation), $A(s) + H_2O \rightarrow A(aq)$	>0
καύση (combustion), $A(s) + O_2 \rightarrow \text{αέρια}$	<0
θερμική διάσπαση (thermal decomposition), $A(s) \rightarrow B(s) + \text{αέρια}$	ή $A(s) \rightarrow \text{αέρια}$ <0 ή >0
σύνθεση (composition), $A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$	<0 ή >0
ετερογενής κατάλυση (heterogeneous catalysis), $A(s) + \text{αέρια1} \rightarrow A(s) + \text{αέρια2}$	<0
πολυμερισμός (polymerization), $nA(s) \rightarrow A_n(s)$	<0
οξείδωση (oxidation), $A(s) + B(g) \rightarrow \Gamma(s)$	<0
Οξειδωτική αποικοδόμηση (oxidative degradation), $A(s) + B(g) \rightarrow \Gamma(s) + \text{αέρια}$	<0
Αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου (reduction), $A(s) + B(g) \rightarrow \Gamma(s)$	>0

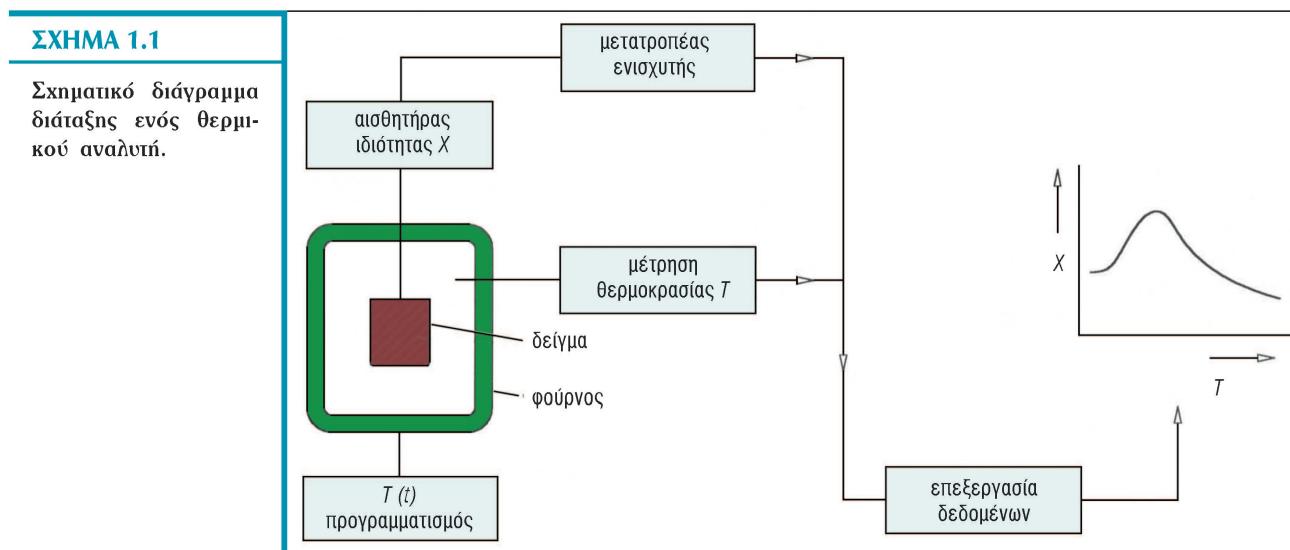
κά με τις φυσικές ή χημικές ιδιότητες του δείγματος, οπότε κατ' αυτή την έννοια οι TA χαρακτηρίζονται ως αναλυτικές τεχνικές.

Επιπλέον, οι TA μπορούν να συνδυαστούν με άλλες τεχνικές ανάλυσης, π.χ. για την ανάλυση των εκλυόμενων αερίων (Evolved Gas Analysis, EGA). Έτσι, οι TA μπορούν να αξιοποιηθούν και να υπορετίσουν πιστότερα τον κλάδο της Αναλυτικής Χημείας.

Σύγκριση TA με άλλες αναλυτικές τεχνικές

Τα πλεονεκτήματα των TA έναντι των άλλων αναλυτικών τεχνικών συνοψίζονται στα εξής σημεία [9, 13]:

- Οι ιδιότητες του δείγματος μπορούν να μελετηθούν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, κάνοντας χρήση ποικιλλών προγραμμάτων θέρμανσης.



- Το δείγμα μπορεί να βρίσκεται σχεδόν σε οποιαδήποτε μορφή: υγρό, στερεό (άμορφη ή κρυσταλλική) ή ποκτί (gel), κάνοντας χρήση διαφόρων υποδοχέων κατασκευασμένων από ποικιλά υλικά (π.χ. λευκόχρυσο, αλουμίνια, κλπ.).
- Απαιτείται μικρή ποσότητα δείγματος, π.χ. της τάξεως $0,1 \text{ } \mu\text{g} - 10 \text{ mg}$. Όμως, μη ομογενή δείγματα, σε συνδυασμό με τις μικρές ποσότητες που απαιτούνται για την ανάλυση, δημιουργούν ορισμένες φορές προβλήματα στην εξασφάλιση αντιπροσωπευτικού δείγματος.
- Η προετοιμασία του δείγματος είναι συνήθως απλή και προβλέπει τη λειτουργία και ομογενοποίηση των στερεών.
- Το περιβάλλον (ατμόσφαιρα) του δείγματος καθορίζεται από τον αναλυτή.
- Ο απαιτούμενος χρόνος ανάλυσης κυμαίνεται από μερικά λεπτά μέχρι μερικές ώρες.
- Το κόστος αγοράς και λειτουργίας των ΤΑ οργάνων είναι σχετικά μικρό.

Στα μειονεκτήματα των ΤΑ έναντι των άλλων αναλυτικών τεχνικών (π.χ. φασματοσκοπικών ή πλεκτροχρημικών) περιλαμβάνονται τα εξής [10]:

- Είναι μη εκλεκτικές τεχνικές (non-selective techniques). Γι' αυτό πολλές φορές συμπληρώνονται με άλλες αναλύσεις, π.χ. IR ή μικροσκοπική ανάλυση. Επιπλέον, μπορούν να συνδυασθούν με άλλες τεχνικές για την ανάλυση των εκλυόμενων κατά τη θερμική διεργασία του δείγματος αερίων (Evolved Gas Analysis, EGA). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι συνδυασμοί των ΤΑ με τη φασματομετρία μάζας (MS) και την υπέρυ-

- θρη φασματομετρία με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), TG-MS και TG-FTIR, αντίστοιχα.
- Σε ποσοτικές μετρήσεις η ευαισθησία (sensitivity) και ακρίβεια (accuracy) των ΤΑ τεχνικών δεν ξεπερνά συνήθως το $\pm 2\%$.

1.5 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΘΕΡΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΤΩΝ ΠΙΟ ΔΙΑΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΕΞ' ΑΥΤΩΝ

Ανάλογα με τη μετρούμενη ιδιότητα, οι μέθοδοι θερμικής ανάλυσης (ΤΑ) διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Μεταξύ των ΤΑ οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες τεχνικές είναι: η Θερμοσταθμική Ανάλυση (TG)/Διαφορική Θερμοσταθμική Ανάλυση (DTG), η Διαφορική Θερμική ανάλυση (DTA), ακόλουθα τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), Θερμομηχανική Ανάλυση (TMA), Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA) και Ανάλυση Εκλυόμενων αερίων (EGA). Πολλές εφαρμογές αυτών αναφέρονται σε αναλύσεις πολυμερών υλικών, ορυκτών, μετάλλων, κραμάτων, κεραμικών, υαλικών, οικοδομικών υλικών (π.χ. τοιμέντου), καταλυτών, εκρηκτικών, πυροτεχνικών, λιπών - ελαίων και σαπώνων, λιπαντικών, καυσίμων, φαρμάκων, τροφίμων, υφασμάτων, ινών, βιολογικών δειγμάτων (π.χ. ουροδίθων και λίθων κύστης), επιβραδυντικών καύσης, κλπ [11-15].

Στους Πίνακες 1.3 έως 1.9 συνοψίζονται τα βασικά χαρακτηριστικά των πλέον διαδεδομένων θερμικών τεχνικών: TG/DTG, DTA, DSC, STA, TMA,

DMA, EGD και EGA. Στους πίνακες αυτούς αναγράφονται η μετρούμενη ιδιότητα, η αρχή λειτουργίας, η βασική οργανολογία, ένα χαρακτηριστικό θερμο-

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3 Βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής TG / DTG.

Ονομασία: Θερμοστάθμιση (Thermogravimetry), TG

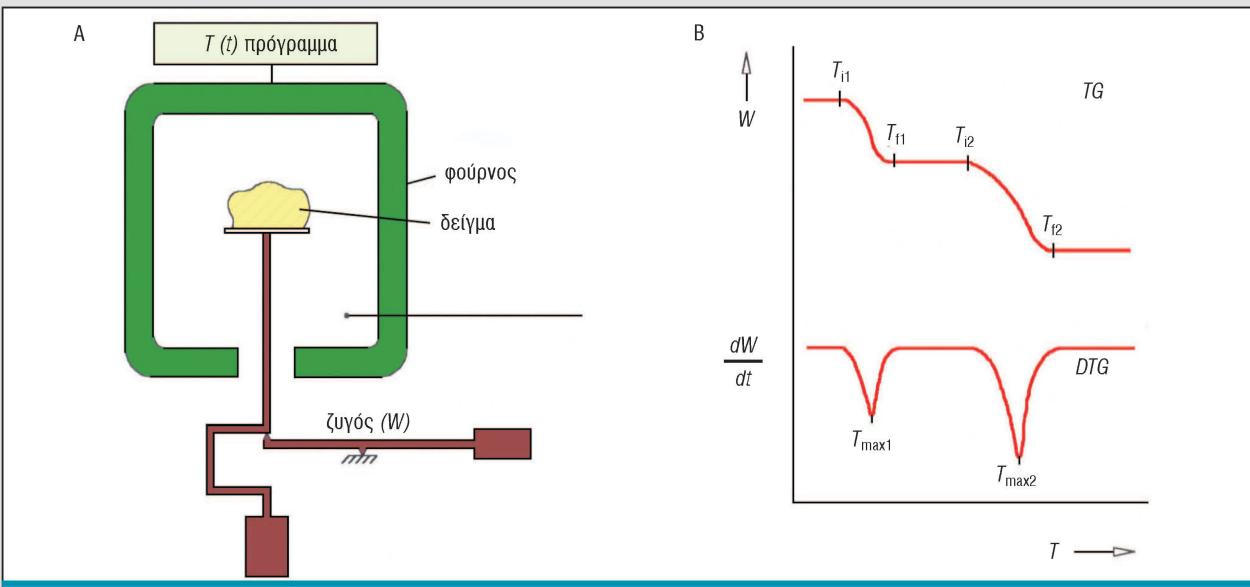
Παραγοντική Θερμοστάθμιση (Derivative Thermogravimetry), DTG

Μετρούμενη ιδιότητα: Βάρος δείγματος, W (TG)

Ρυθμός μεταβολής βάρους του δείγματος, dW/dt (DTG)

Αρχή λειτουργίας: Προσδιορίζεται η μεταβολή του βάρους (ή τη ταχύτητα μεταβολής του βάρους) του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (ή το χρόνο), καθώς το δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα αερίου.

Οργανολογία:



ΣΧΗΜΑ 1.2

A. Σχηματική παράσταση θερμοζυγού. B. Τυπική μορφή καμπύλης TG και DTG, όπου σημειώνονται δύο μεταβολές με απώλεια βάρους (π.χ. θερμικές διασπάσεις).

- T_{i1} : η θερμοκρασία έναρξης η οποία ορίζεται ως η θερμοκρασία κατά την οποία η συνολική μεταβολή βάρους του δείγματος προσεγγίζει τα όρια ανίχνευσης του οργάνου.
- T_{f1} : η θερμοκρασία λήξης της πρώτης μεταβολής η οποία ορίζεται ως η θερμοκρασία κατά την οποία η συνολική μεταβολή βάρους του δείγματος λαμβάνει τη μέγιστη τιμή, οπότε ολοκληρώνεται η αντίδραση, π.χ. $A(s) \rightarrow B(s) + G(g)$.
- T_{i2} και T_{f2} : η θερμοκρασία έναρξης και λήξης της δεύτερης μεταβολής, π.χ. $B(s) \rightarrow \Delta(s) + E(g)$
- T_{max1} και T_{max2} : οι θερμοκρασίες, όπου παρατηρούνται οι μέγιστες ταχύτητες μεταβολής βάρους του δείγματος κατά την πρώτη και δεύτερη μεταβολή, αντίστοιχα.

Ο θερμοζυγός συγκροτείται από πέντε βασικά εξαρτήματα:

1. Τον πλεκτρομικροζυγό ο οποίος έχει τη δυνατότητα μέτρησης μάζας με μέση ακρίβεια τουλάχιστον $\pm 0,01\%$, ενώ το βάρος των δειγμάτων κυμαίνεται συνήθως από 10 -50 mg.
2. Το φούρνο ο οποίος θα πρέπει να έχει μικρή θερμική μάζα ώστε να ανταποκρίνεται άμεσα στις θερμοκρασιακές μεταβολές (θέρμανση ή ψύξη) του προγραμματισμού. Το θερμοκρασιακό εύρος του φούρνου κυμαίνεται

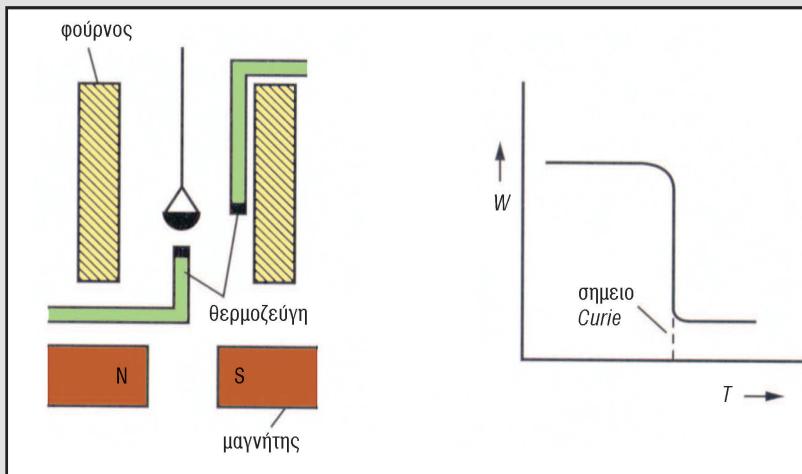
συνήθως μεταξύ της θερμοκρασίας δωματίου και των 1500 °C, ενώ με εφαρμογή ψυκτικού (π.χ. υγρού αζώτου) είναι δυνατή η λειτουργία του σε χαμηλές θερμοκρασίες, π.χ. -150 °C. Ο ρυθμός θέρμανσης (ή ψύξης) κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 0 -200 °C/min.

3. Το χωνευτήριο δείγματος (δειγματοφορέας) το οποίο μπορεί να έχει διάφορα σχήματα και να είναι ανοικτού ή κλειστού τύπου. Τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα χωνευτήρια είναι κατασκευασμένοι από αλουμίνια (Al_2O_3) ή λευκόχρυσο (πλατίνα).

4. Το σύστημα ρύθμισης της ατμόσφαιρας του δείγματος. Η ανάλυση μπορεί να γίνει σε δυναμική (με σταθερή παροχή) ή στατική ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (π.χ. N_2) ή δραστικού αερίου (π.χ. O_2), υπό πίεση ή κενό.

5. Το υπολογιστικό σύστημα ελέγχου λειτουργικών παραμέτρων και επεξεργασίας δεδομένων.

Βαθμονόμηση οργάνου: Η βαθμονόμηση της θερμοκρασίας γίνεται με τη μέθοδο του σημείου Curie. Η μέθοδος βασίζεται στην απώλεια των μαγνητικών ιδιοτήτων σιδηρομαγνητικών ουσιών όταν αυτά θέρμανθούν σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο Curie. Για το σκοπό αυτό μικρή ποσότητα σιδηρομαγνητικού υλικού θερμαίνεται στο θερμοζυγό, παρουσία μαγνήτη που βρίσκεται κάτω από τον υποδοχέα του δείγματος. Η ένδειξη που λαμβάνεται αρχικά είναι το άθροισμα του πραγματικού βάρους του προτύπου και της έλξης που ασκεί το πρότυπο. Όταν το πρότυπο φτάσει τη θερμοκρασία μετατροπής του σε παραμαγνητικό υλικό, τότε μηδενίζεται η έλξη από το μαγνήτη και καταγράφεται μεγάλη απώλεια βάρους. Η ICTAC έχει προτείνει ορισμένες πρότυπες ουσίες (CRM, Certified Reference Materials) για την εφαρμογή της παραπάνω μεθόδου, όπως είναι το νικέλιο. Τα TG δεδομένα των πιστοποιημένων (CDMs) αυτών υλικών δίνονται στο παράρτημα του βιβλίου.



ΣΧΗΜΑ 1.3

Σχηματική παρουσίαση της μεθόδου του σημείου Curie για τη βαθμονόμηση του θερμοζυγού.

Χαρακτηριστικές εφαρμογές: α) μελέτη της θερμικής διάσπασης ανόργανων, οργανικών και πολυμερών ουσιών. β) στη σταθική ανάλυση για τον καθορισμό σταθερών μορφών ιζήματος και των συνθηκών πύρωσης αυτών. γ) ταυτοποίηση ουσιών (π.χ. πολυμερών) από τη μορφή των TG ή DTG γραφημάτων. δ) μελέτη αντιδράσεων σε στερεά κατάσταση. ε) προσδιορισμός υγρασίας, πιπτικών και τέφρας. στ) προσδιορισμός της ταχύτητας εξάτμισης και εξάχνωσης ουσιών.

Παρατηρήσεις: 1. Η TG/DTG ανάλυση υστερεί έναντι της DSC και DTA, καθώς περιορίζεται μόνο στα φαινόμενα εκείνα που προκαλούν μεταβολή στο βάρος του δείγματος (βλέπε Πίνακες 1 και 2). Έτσι, π.χ. η τήξη ή η κρυστάλλωση δεν καταγράφεται. 2. Για να είναι δυνατή η αξιολόγηση των μετρήσεων θα πρέπει οι αναλύσεις να συνοδεύονται από τις ακριβείς συνθήκες μέτρησης: α) μορφή δείγματος. β) σχήμα και υλικό κατασκευής του χωνευτηρίου δείγματος. γ) ατμόσφαιρα και παροχή φέροντος αερίου. δ) προγραμματισμός θερμοκρασίας. ε) πρότυπες ουσίες για τη βαθμονόμηση του οργάνου στη τύπο οργάνου.

Ανάπτυξη θέματος: Κεφάλαιο 2