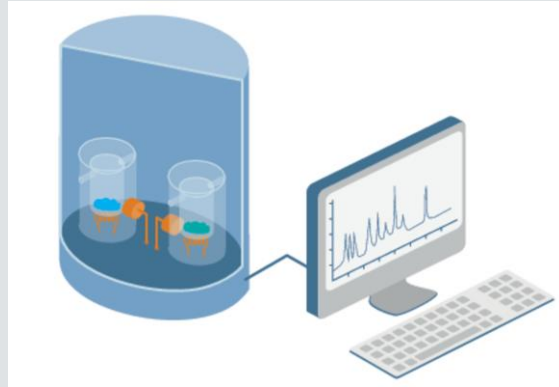


# Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές

Θερμικές Τεχνικές Ανάλυσης

Δρ. Μάριος Κωστάκης



1

## ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

### Θερμικές Μέθοδοι - Θερμικές Τεχνικές

Μια ομάδα τεχνικών με τις οποίες μετρείται κάποια φυσική ιδιότητα μιας ουσίας ή των προϊόντων αντίδρασης της ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όταν η τελευταία μεταβάλλεται κατά έναν προγραμματισμένο τρόπο

#### Κατηγορίες Θερμικών Τεχνικών

Θερμοσταθμική Ανάλυση

**Μεταβολή Μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας**

Διαφορική Θερμική Ανάλυση

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

**Μεταβολή ενθαλπίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας**

2

## Θερμοσταθμική Ανάλυση

### Thermogravimetry, TG

Καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου, καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνει (συνήθως γραμμικά με το χρόνο)

**Θερμογράφημα (thermogram) ή καμπύλη θερμικής διάσπασης (thermal decomposition curve):**

Διάγραμμα μάζας ως συνάρτηση του χρόνου

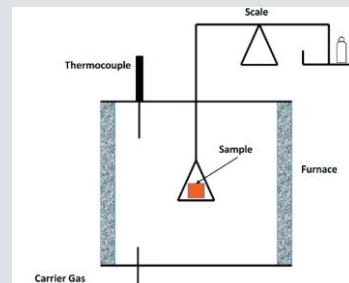
3

## Θερμοσταθμικός ζυγός ή θερμοζυγός

Αποτελείται από 3 μέρη:

1. Ευαίσθητο αναλυτικό ζυγό
2. Φούρνο
3. Σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει αδρανή (ή μερικές φορές δραστική) ατμόσφαιρα
4. μικροϋπολογιστή

Σημείωση: Δυνατότητα εναλλαγής από αέριο σε αέριο.



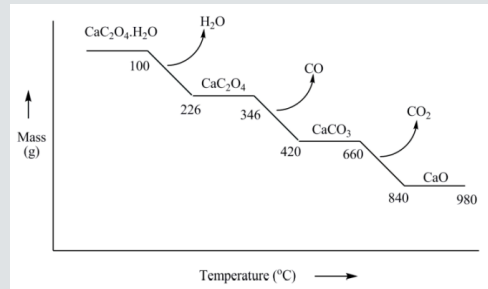
4

## Θερμοσταθμική Ανάλυση - Παραδείγματα

Χωρίζεται σε δύο περιοχές:

**Περιοχή I:** Οριζόντια γραμμή, δηλώνει ότι δεν υπάρχει διαφορά στη μάζα μεταξύ δύο θερμοκρασιών

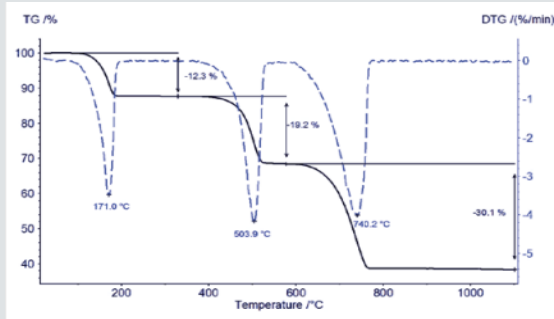
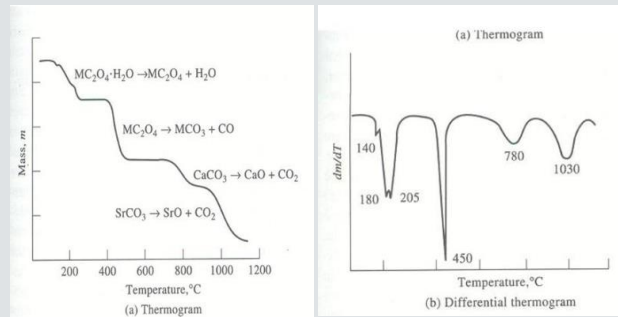
**Περιοχή II:** Μείωση της γραμμής συνεπάγεται απώλεια μάζας λόγω αφυδάτωσης, διάσπασης, εξάχνωση, εκρόφιση, εξάτμιση κλπ (αύξηση βάρους υποδηλώνει οξείωση ή προσρόφιση)



Θερμογράφημα αποσύνθεσης  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  σε αδρανή ατμόσφαιρα

5

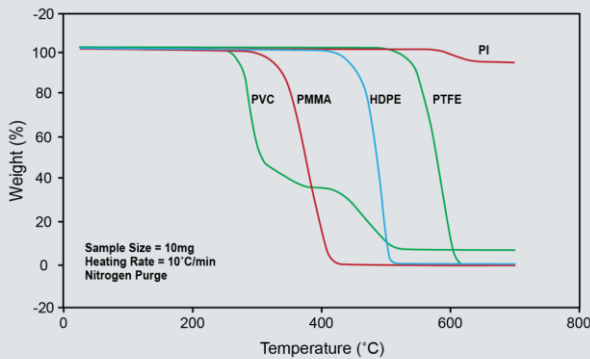
## Θερμοσταθμική Ανάλυση – Παραδείγματα (1<sup>η</sup> παράγωγος)



6

## Θερμοσταθμική Ανάλυση – Παραδείγματα (πολυμερή)

Polymer Decomposition Profiles using TGA



PVC: polyvinyl chloride

PMMA: polymethyl methacrylate

HDPE: High Density polyethylene

PTFE: PolyTetrafluoroethylene

7

## Διαφορική Θερμική Ανάλυση

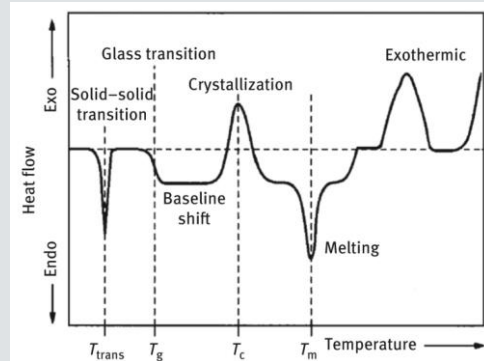
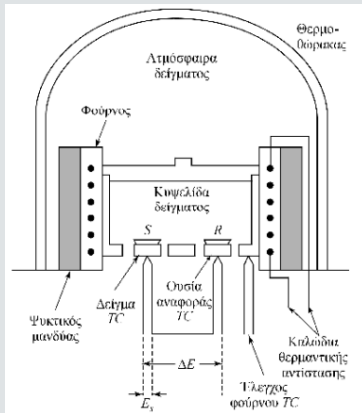
### Differential Thermal Analysis, DTA

Παρακολουθείται η διαφορά στη θερμοκρασία μεταξύ μιας ουσίας και ενός υλικού αναφοράς ως συνάρτηση της θερμοκρασίας όταν η ουσία και το υλικό αναφοράς υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας.

**Υλικό αναφοράς:** ουσία που δεν υφίσταται μεταβολές στις θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται. Αδρανής ουσία, όπως οξείδιο του αργιλίου, καρβίδιο του πυριτίου ή μικρά υαλίνα σφαιρίδια.

8

## Διαφορική Θερμική Ανάλυση - Οργανολογία



9

## Διαφορική Θερμική Ανάλυση – Γενικές αρχές

Η Διαφορική Θερμική Ανάλυση παρακολουθεί μόνο μεταβολές που συνοδεύονται από μεταβολή ενθαλπίας, δηλαδή φυσικές διεργασίες ή χημικές μεταβολές ανταποκρίνεται σε μεταβολές μάζας.

- **Φυσικά ενδόθερμες διεργασίες** είναι η τήξη, η εξαέρωση, η εξαχνωση, η απορρόφηση και η εκρόφηση
  - **Εξώθερμες διεργασίες** είναι συνήθως η προσρόφηση και η κρυστάλλωση
  - Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν επίσης να είναι **ενδόθερμες** ή **εξώθερμες**
- **Ενδόθερμες αντιδράσεις** είναι η αφυδάτωση, η αναγωγή σε ατμόσφαιρα αερίου και η διάσπαση.
  - **Εξώθερμες αντιδράσεις** είναι η οξείδωση παρουσία αέρα ή οξυγόνου, ο πολυμερισμός και οι καταλυτικές αντιδράσεις.

10

## Διαφορική Θερμική Ανάλυση – Γενικές αρχές

Από τα διαφορικά θερμογραφήματα προκύπτει ότι

$$A = -kGm\Delta H = -k'm\Delta H$$

Όπου:

**A:** εμβαδόν κορυφής

**m:** μάζα

**G:** παράγοντας βαθμονόμησης που εξαρτάται από τη γεωμετρία του δείγματος

**k:** σταθερά, που σχετίζεται με τη θερμική αγωγιμότητα του δείγματος.

**(-):** εξώθερμη μεταβολή ενθαλπίας

**(+):** ενδόθερμη μεταβολή της ενθαλπίας

11

## Διαφορική Θερμική Ανάλυση – Εφαρμογές

**Εφαρμογές της διαφορικής θερμικής ανάλυση χρησιμοποιείται για:**

- Προσδιορισμό θερμικής συμπεριφοράς και σύνθεση φυσικών και βιομηχανικών προϊόντων
- Χαρακτηρισμό πολυμερών
- Μελέτη θερμικής συμπεριφοράς καθαρών ανόργανων ενώσεων
- Μελέτη ανόργανων ουσιών (π.χ. πυριτικά ορυκτά, άργιλλοι κλπ)

12

## Διαφορική Θερμοδομετρία Σάρωσης

### Differential Scanning Calorimetry, DSC

Παρακολουθείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα και προς μια ουσία αναφοράς, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ένα ελεγχόμενο πρόγραμμα θερμοκρασίας.

**Θερμιδομετρική μέθοδος:** καταγράφονται διαφορές ενέργειας

**Διαφορική θερμική ανάλυση:** καταγράφονται διαφορές θερμοκρασίας

13

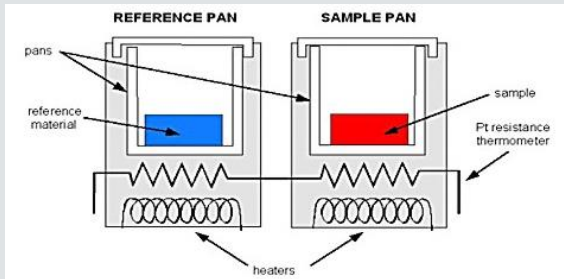
## Διαφορική Θερμοδομετρία Σάρωσης

**DSC power compensated (DSC αντιστάθμισης ισχύος):** δείγμα και υλικό αναφοράς θερμαίνονται με ξεχωριστές πηγές θέρμανσης, ώστε οι θερμοκρασίες τους να διατηρούνται ίδιες, ενώ συγχρόνως αυξάνουν ή μειώνονται γραμμικά.

**DSC heat flux (DSC ροής θερμότητας):** μετρείται η διαφορά των ροών θερμότητας προς το δείγμα και προς την ουσία αναφοράς, καθώς αυξάνει ή μειώνεται γραμμικά η θερμοκρασία του δείγματος.

14

## Διαφορική Θερμοδομετρία Σάρωσης – Οργανολογία (Αντιστάθμισης ισχύος)



$T_s$  = θερμοκρασία δείγματος

$T_r$  = θερμοκρασία ουσίας αναφοράς

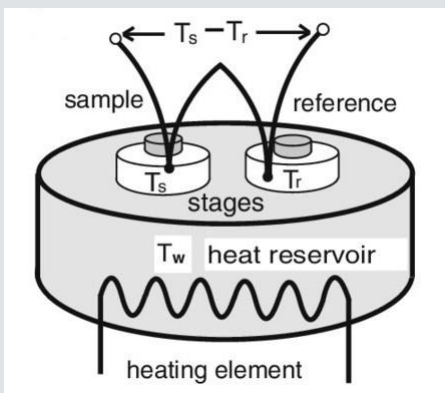
Αν  $T_s = T_r$  παρέχεται η **ίδια** ισχύς στο δείγμα και στη ουσία αναφοράς, Διαφορική ισχύς = 0

Αν  $T_s > T_r$  **εξώθερμη** μεταβολή και μειώνεται η ισχύς που παρέχεται στο δείγμα, Διαφορική ισχύς < 0

Αν  $T_s < T_r$  **ενδόθερμη** μεταβολή και αυξάνεται η ισχύς που παρέχεται στο δείγμα, Διαφορική ισχύς > 0

15

## Διαφορική Θερμοδομετρία Σάρωσης – Οργανολογία (Ροής Θερμότητας)



$T_s$  = θερμοκρασία δείγματος

$T_r$  = θερμοκρασία ουσίας αναφοράς

Παρακολουθείται η ροή θερμότητας προς το δείγμα και το υλικό μέσω ενός ηλεκτρικώς θερμαινόμενου θερμοηλεκτρικού δίσκου

Η διαφορά στη ροή της θερμότητας προς το δείγμα και το υλικό αναφοράς παρακολουθείται από δύο θερμοζεύγη

16



## Παραδείγματα Εφαρμογών

17

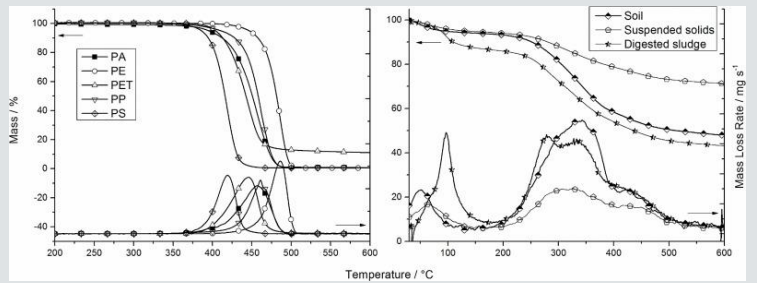
## Προσδιορισμός Μικροπλαστικών σε περιβαλλοντικά δείγματα -1

### Συνθήκες:

30-600°C με ρυθμό 10°C/min

PS: 385°C  
 PET: 404°C  
 PA: 394°C  
 PP: 410°C  
 PE: 446°C

**Δείγματα αναφοράς** 2 mg  
**Περιβαλλοντικά δείγματα** 20 mg  
 30-100°C -> αποδέσμευση του νερού  
 200-400°C->διάσπαση



Δείγματα αναφοράς πολυμερών, 2 mg

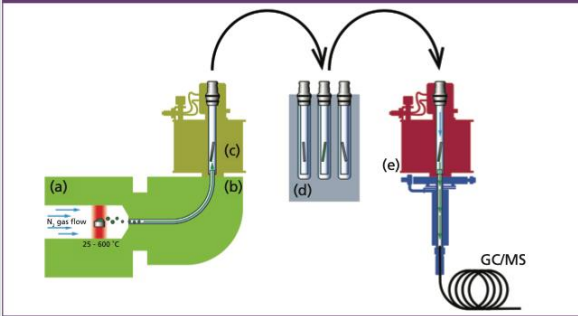
Περιβαλλοντικά δείγματα, 20 mg

**ΔΕΝ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΘΟΥΝ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΛΟΓΩ ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗΣ ΑΠΟΣΥΝΘΕΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ 200-600°C**

18

## TED-GC-MS

Figure 1: Schematic illustration of the operation mode of the TED-GC-MS.



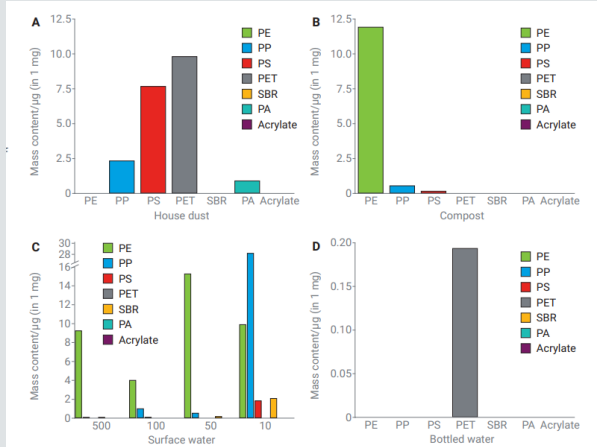
### Thermal Extraction Desorption-Gas Chromatography - Mass Spectrometry

Συζευγμένη τεχνική δύο σταδίων:

1. Θερμική αποσύνθεση και τα αέρια οδηγούνται σε ένα προσροφητικό στερεάς φάσης
2. Ανάλυση των προσροφημένων ουσιών με GC-MS.

19

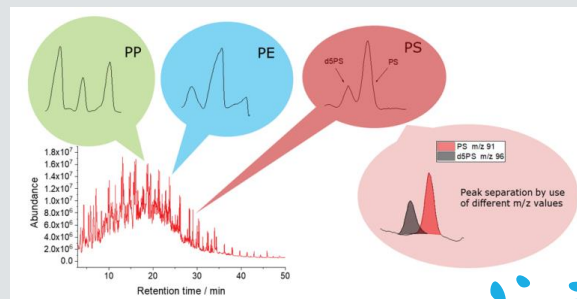
## Αποτελέσματα



Διαχωρισμός των πολυμερών σύμφωνα με τα προϊόντα διάσπασής τους

Ανίχνευση των προϊόντων διάσπασης μέσω δειγμάτων αναφοράς.

Παρακολούθηση των  $m/z$  και ανίχνευση χαρακτηριστικών μαζών.



20

## Θερμική Ανάλυση Σοκολάτας-2

### Συνθήκες:

Ρυθμός Αύξησης **20K/min**

Μάζα δείγματος: **20 mg**

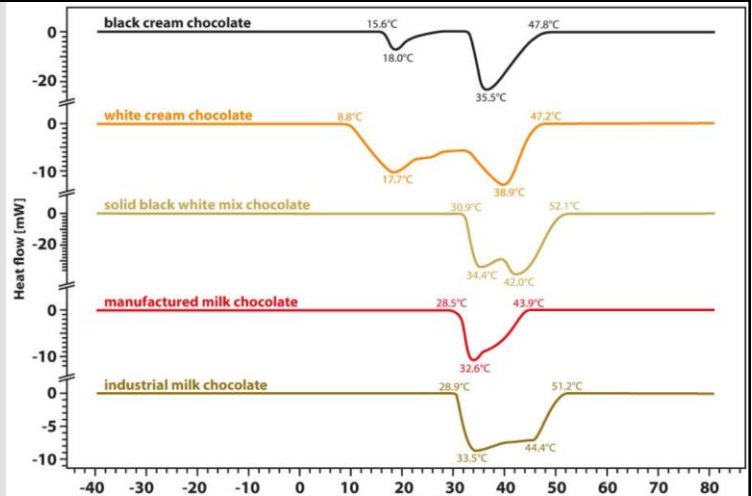
Τα δείγματα υπόκεινται σε προκαταρκτική ψύξη με υγρό άζωτο στους **-40°C** και μετά πραγματοποιείται η μέτρηση

Σοκολάτα: μίγμα λίπους, ζάχαρης και κακάου. Επιπλέον γαλακτοματοποιητές προστίθενται ώστε να μην λιώσει στο χέρι αλλά στο στόμα.

Σημαντικό ποιοτικό χαρακτηριστικό είναι το σημείο τήξης του προϊόντος.

Όλες οι σοκολάτες παρουσιάζουν δύο κορυφές: χαμηλό σημείο τήξης από το λίπος του γάλακτος και το υψηλότερο από τα φυτικά λίπη.

Όσο καλύτερη ομοιογένεια του προϊόντος τόσο πιο κοντά θα βρίσκονται οι κορυφές/



Ποια σοκολάτα διαλύεται καλύτερα στο στόμα και όχι στο χέρι;