

Σύγχρονες Αναλυτικές Τεχνικές

Θερμικές Τεχνικές Ανάλυσης

Μανώλης Σεμιδαλάς

Δρ. Μάριος Κωστάκης



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

Θερμομετρία και θερμιδομετρία

Θερμοσταθμική Ανάλυση (ή θερμοβαρυμετρία) (TG)

Μεταβολή Μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Μεταβολή ενθαλπίας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας

ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ



	Θερμομετρία (Thermometry)	Θερμιδομετρία (Calorimetry)
Ορισμός	Η επιστήμη της μέτρησης της θερμοκρασίας	Η επιστήμη της μέτρησης της θερμότητας (ποσότητα θερμικής ενέργειας)
Τι μετράει	Θερμοκρασία ($^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{F}$, K)	Θερμότητα / Θερμική ενέργεια (Joules, calories)
Όργανο	Θερμόμετρο	Θερμιδόμετρο (καλορίμετρο)
Σκοπός	Προσδιορισμός του πόσο θερμό ή ψυχρό είναι κάτι	Προσδιορισμός της ποσότητας θερμότητας που απορροφάται ή απελευθερώνεται σε μια διεργασία
Φυσική έννοια	Η θερμοκρασία είναι μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας των μορίων	Η θερμότητα είναι μεταφορά ενέργειας λόγω διαφοράς θερμοκρασίας



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



alamy

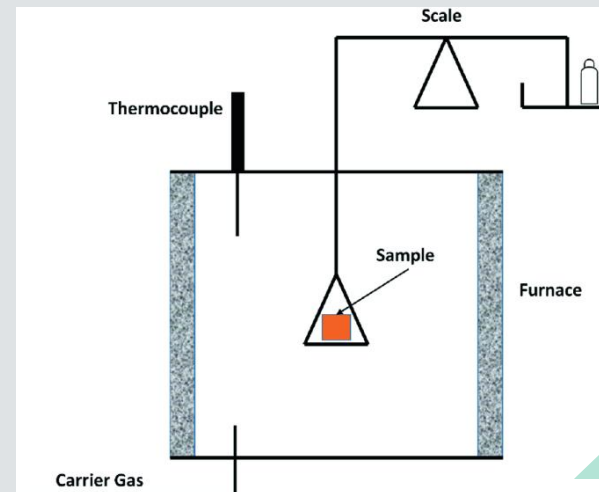
Image ID: BHN940
www.alamy.com

Θερμοσταθμικός ζυγός ή θερμοζυγός

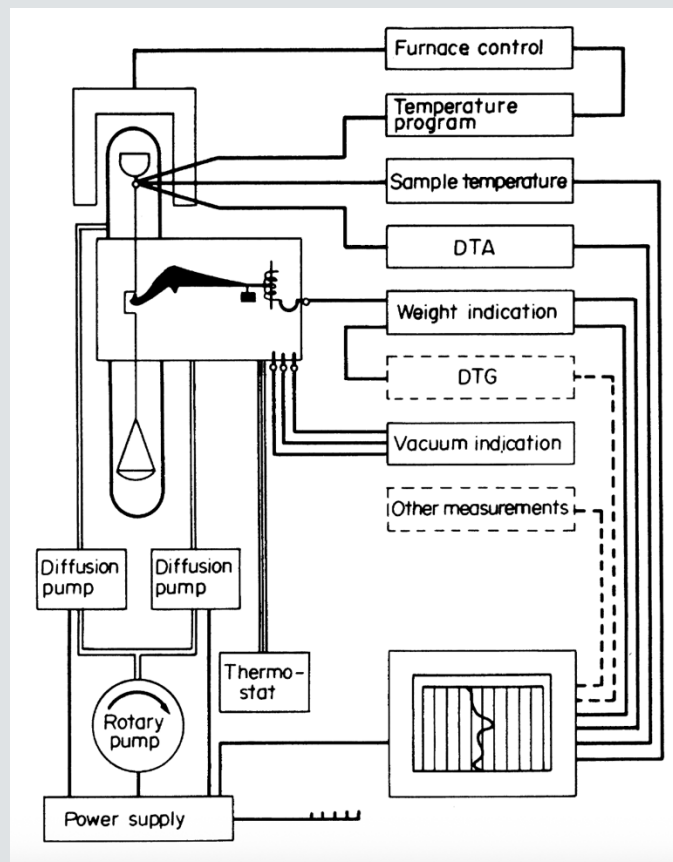
Αποτελείται από 3 μέρη:

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.



Θερμοσταθμικός ζυγός ή θερμοζυγός



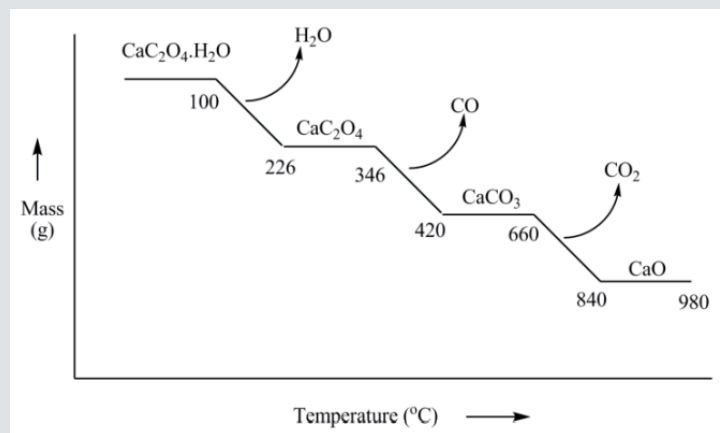
Wunderlich, Thermal Analysis, 2001, 9134-9141

Θερμοσταθμική Ανάλυση - Παραδείγματα

Χωρίζεται σε δύο περιοχές:

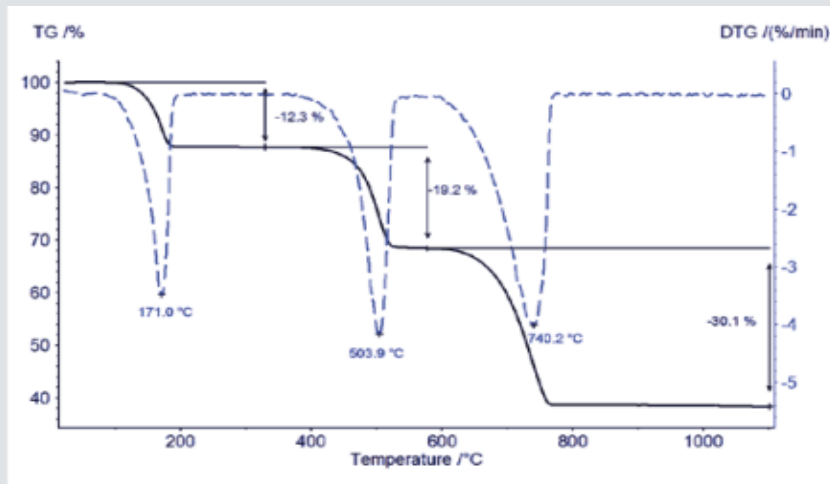
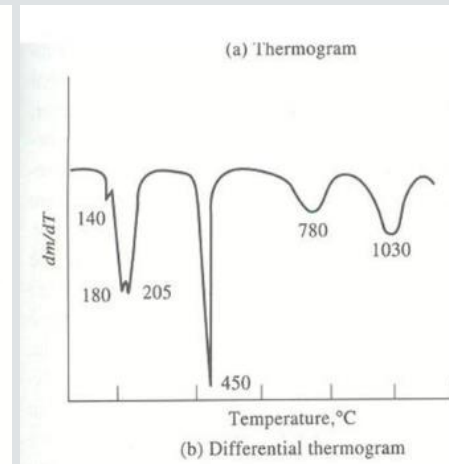
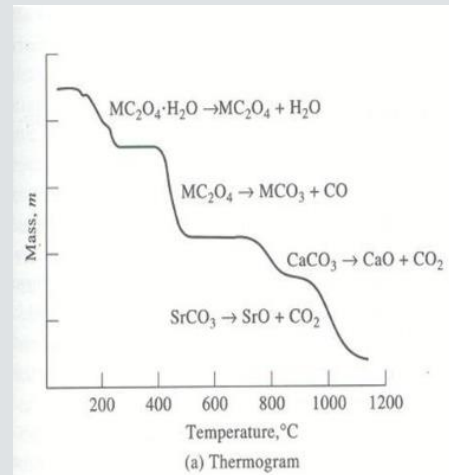
Περιοχή I: Οριζόντια γραμμή, δηλώνει ότι δεν υπάρχει διαφορά στη μάζα μεταξύ δύο θερμοκρασιών

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

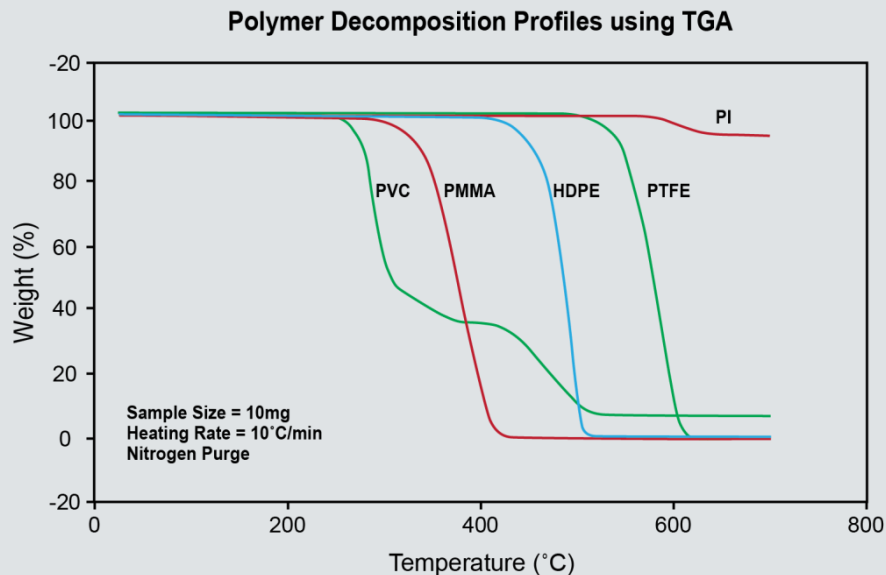


Θερμογράφημα αποσύνθεσης
 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ σε αδρανή ατμόσφαιρα

Θερμοσταθμική Ανάλυση – Παραδείγματα (1^η παράγωγος)



Θερμοσταθμική Ανάλυση – Παραδείγματα (πολυμερή)



PVC: polyvinyl chloride

PMMA: polymethyl methacrylate

HDPE: High Density polyethylene

PTFE: PolyTetrafluoroethylene

Άσκηση

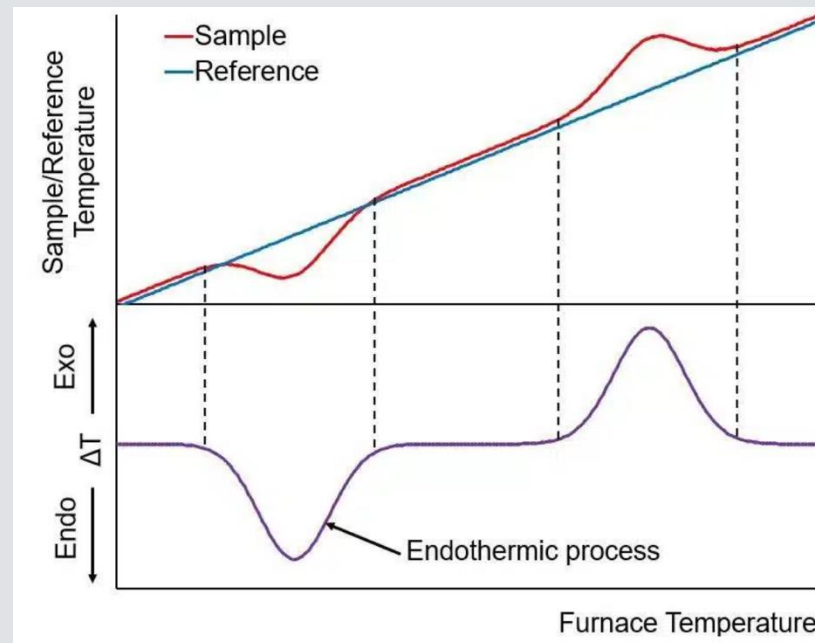
Ένωση	Μοριακό βάρος	Σημείο Τήξεως (°C)
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270	37
$\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	207	56
FeCl_3	162	306

Να σχεδιαστεί η αναμενόμενη θερμοσταθμική καμπύλη για 25,0 mg δείγματος $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ θερμαινόμενου από 0 έως 400°C.

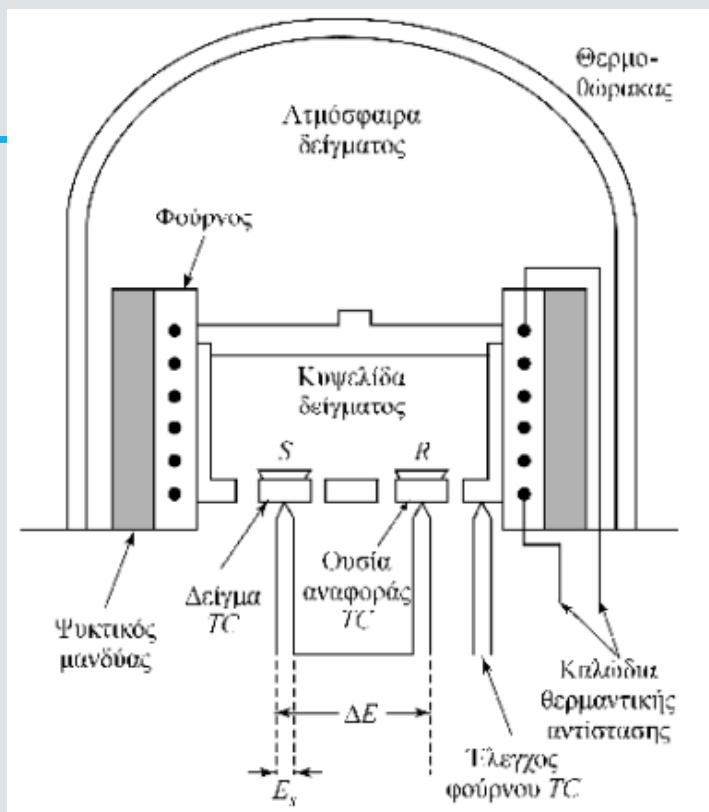
Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)

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.



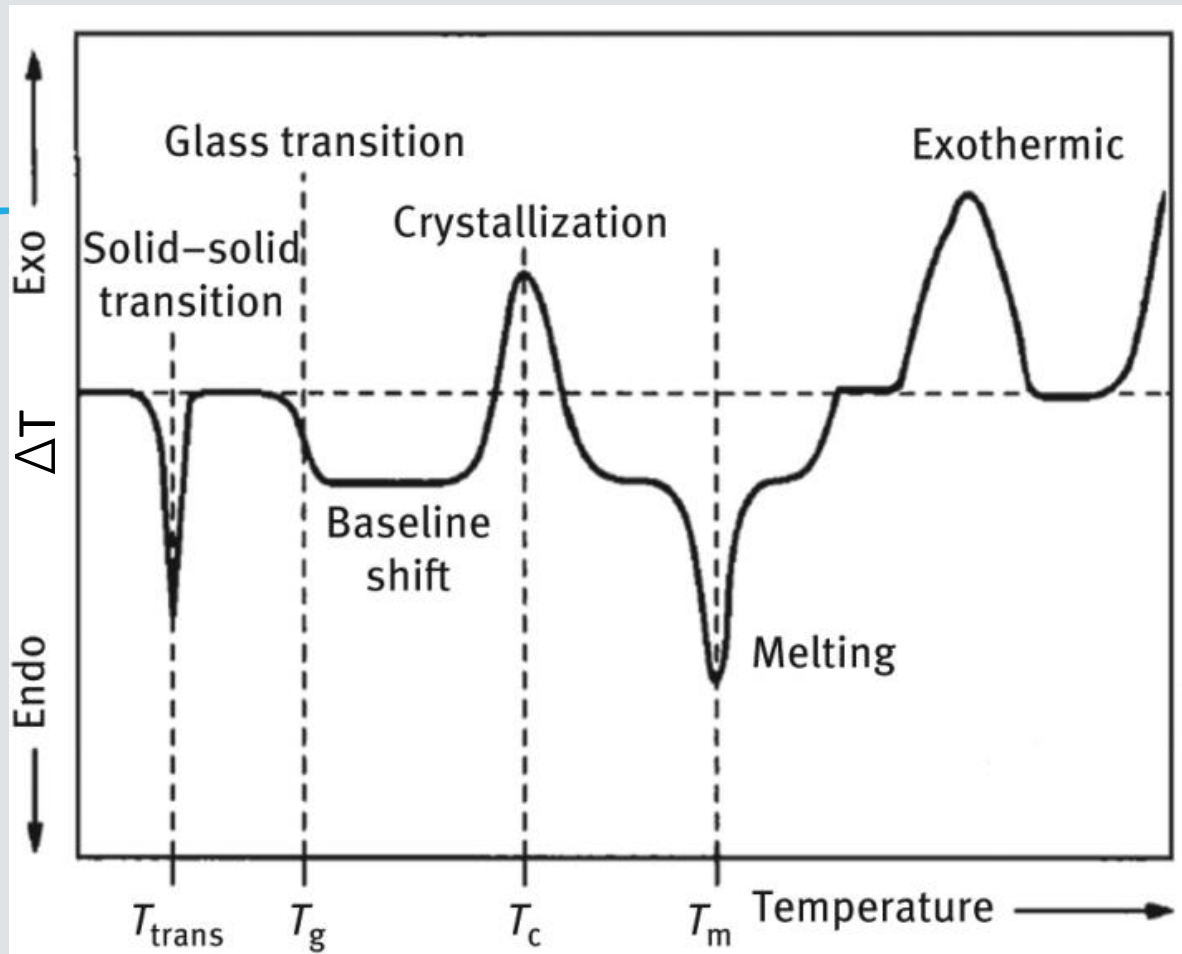
Διαφορική Θερμική Ανάλυση - Οργανολογία



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

Skoog, Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης

Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTA)



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 εξάτμιση, η εξάχνωση, 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.

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.

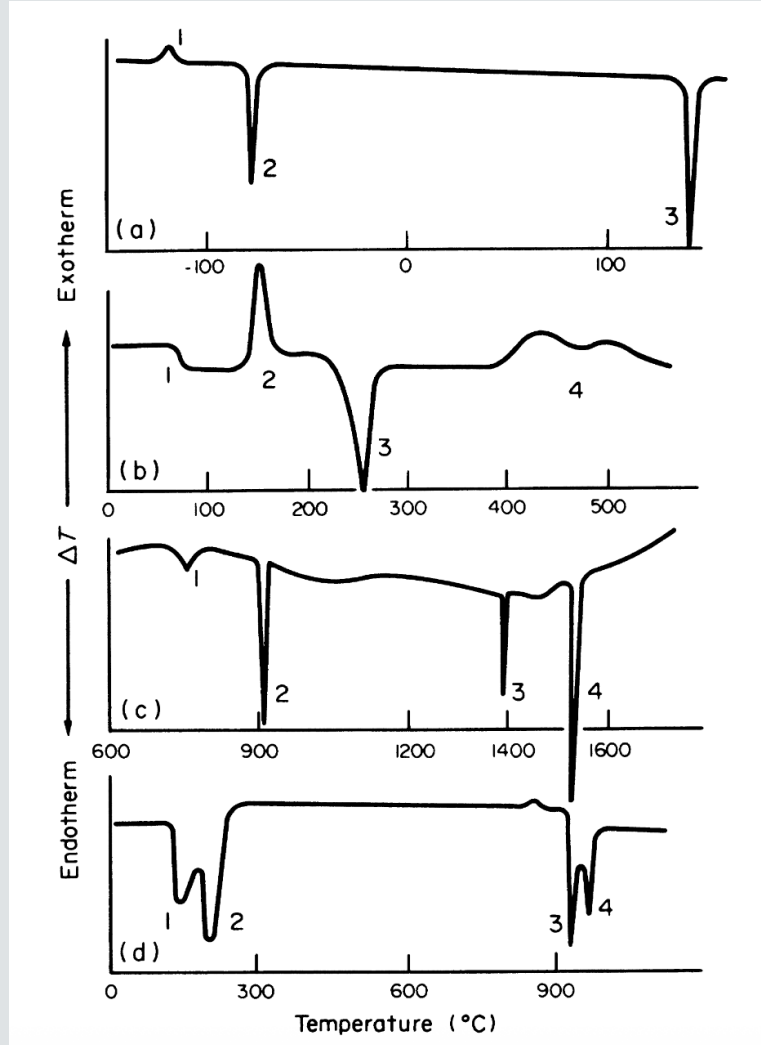
(-): εξώθερμη μεταβολή ενθαλπίας

(+): ενδόθερμη μεταβολή της ενθαλπίας

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 (π.χ. πυριτικά ορυκτά, άργιλλοι, οξείδια, καταλύτες κλπ)



Αμυλική αλκόολη

PET (polyethylene terephthalate)

α -Fe $\rightarrow$ β -Fe $\rightarrow$ γ -Fe $\rightarrow$ δ -Fe

BaCl₂

Διαφορική Θερμιδομετρία 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

DTA:

Εντοπίζει θερμικά γεγονότα (ενδοθερμικά/εξωθερμικά) από κορυφές σε ΔT .
Δίνει ποιοτική ή ημι-ποσοτική εικόνα. Η ενθαλπία γεγονότος δεν υπολογίζεται αξιόπιστα χωρίς βαθμονόμηση και παραδοχές.

DSC:

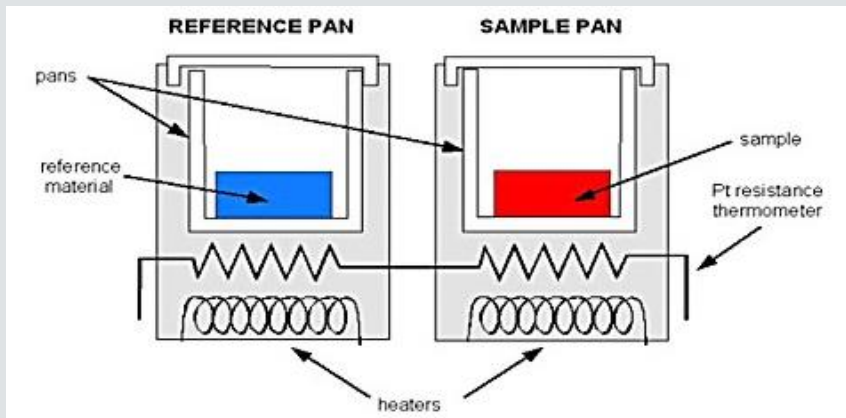
Παρέχει ποσοτική μέτρηση ενθαλπίας (J/g) για τήξη, κρυστάλλωση, αντιδράσεις.
Καθορίζει θερμοχωρητικότητα C_p (μέσω modulated DSC ή κατάλληλων πρωτοκόλλων).
Εντοπίζει T_g (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης), τήξη, κρυστάλλωση με ακρίβεια.

Διαφορική Θερμιδομετρία 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.

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης – Οργανολογία (Αντιστάθμισης ισχύος)



T_s = θερμοκρασία δείγματος

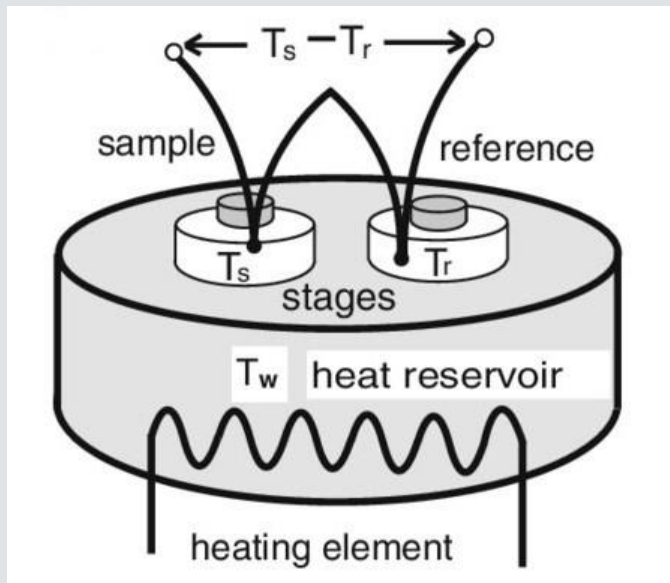
T_r = θερμοκρασία ουσίας αναφοράς

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

Διαφορική Θερμιδομετρία 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

Το DSC της Perkin Elmer



<https://www.youtube.com/watch?v=bdmpO4vhxAQ>



Παραδείγματα Εφαρμογών



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

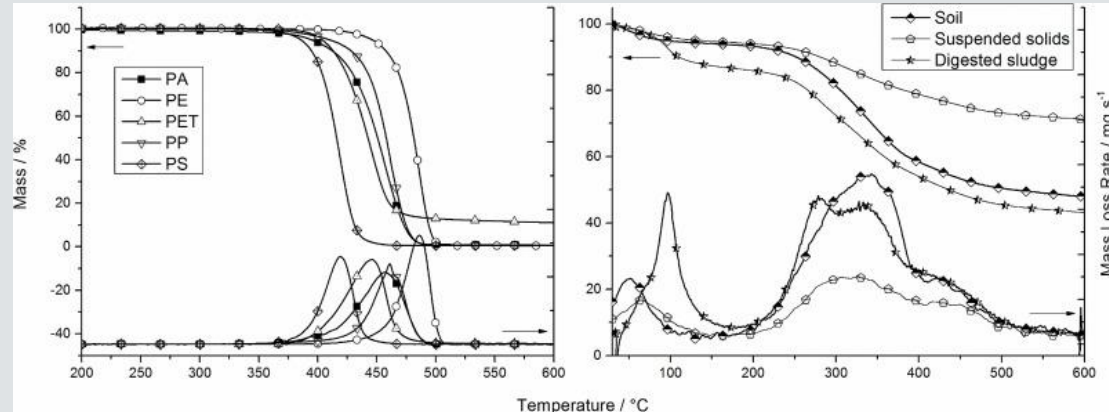
PE: 446°C

Δείγματα αναφοράς 2 mg

Περιβαλλοντικά δείγματα 20 mg

30-100°C -> αποδέσμευση του νερού

200-400°C -> διάσπαση



Δείγματα αναφοράς πολυμερών, 2 mg

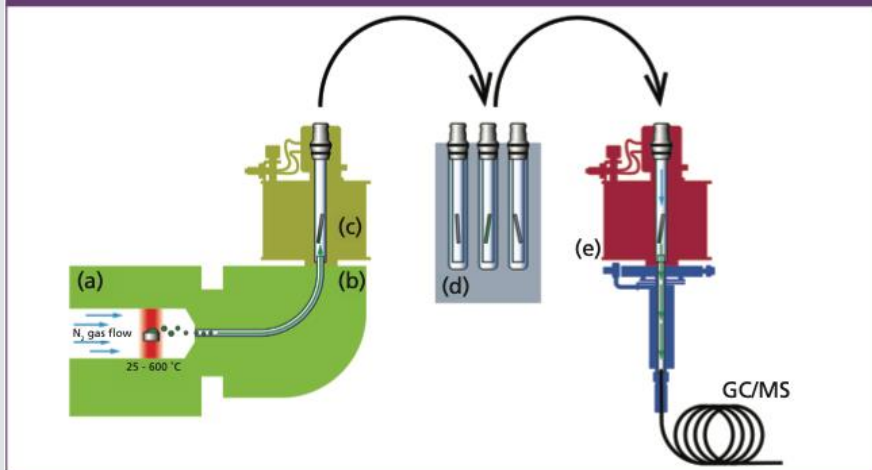
Περιβαλλοντικά δείγματα, 20 mg

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

TED-GC-MS

Θερμική Εκχύλιση-Απορρόφηση-Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας

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

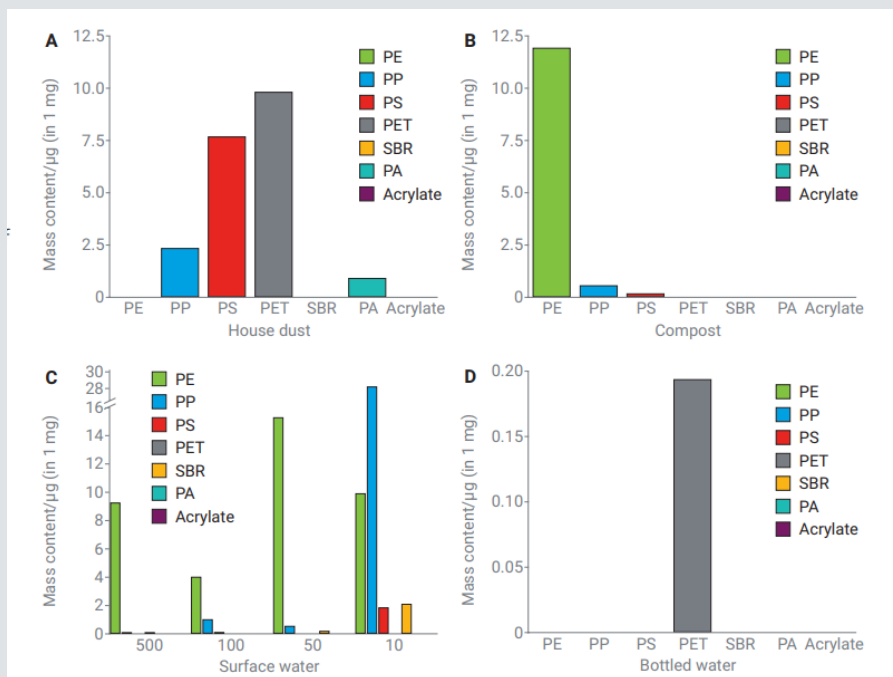


Thermal Extraction Desorption- Gas Chromatography - Mass Spectrometry

Συζευγμένη τεχνική δύο σταδίων:

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

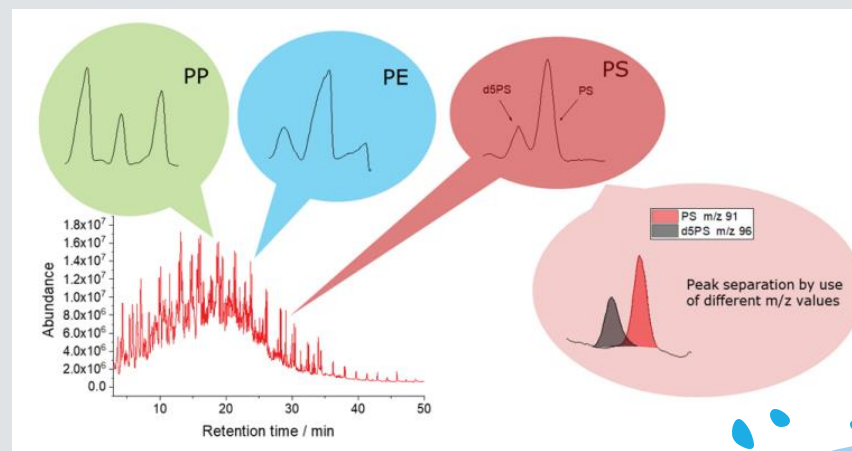
Αποτελέσματα



Διαχωρισμός των πολυμερών σύμφωνα με τα προϊόντα διάσπασής τους

Ανίχνευση των προϊόντων διάσπασης μέσω δειγμάτων αναφοράς.

Παρακολούθηση των m/z και ανίχνευση χαρακτηριστικών μαζών.



Θερμική Ανάλυση Σοκολάτας-2

Συνθήκες:

Ρυθμός Αύξησης **20K/min**

Μάζα δείγματος: **20 mg**

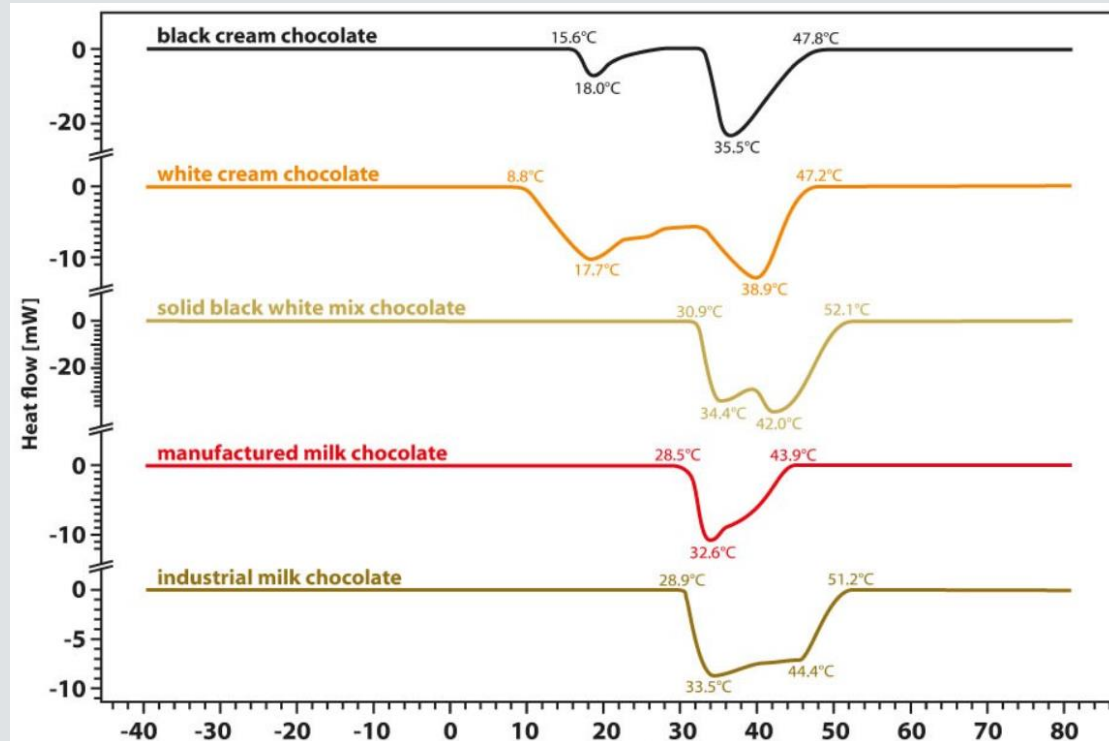
Τα δείγματα υπόκειται σε προκαταρκτική ψύξη με υγρό άζωτο στους -40°C και μετά πραγματοποιείται η μέτρηση

Σοκολάτα: μίγμα λίπους, ζάχαρης και κακάου. Επιπλέον γαλακτοματοποιητές προστίθεται 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;