

# Termikus analízis I

Összeállította  
Dr. Madarász János  
Frissítve 2019 tavaszán

# Termikus analízis módszertana

- Termoanalitikai módszerek definíciója az ICTAC szerint (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry):

.. olyan mérés technikák csoportja, ahol a minták (fizikai, ill. fizikai-kémiai) tulajdonságait a hőmérséklet vagy az idő függvényében követik nyomon, miközben a minta hőmérséklete, egy meghatározott gázatmoszférában, programozott. A program lehet pl. állandó hőmérsékletváltozási sebességű fűtés vagy hűtés, avagy állandó hőmérsékleten tartás, ill. ezek tetszőleges kombinációja

- **Hő mint analitikai reagens (hő=Q=átadott kinetikus energia)**

M(inta) + R(eagens) → (kölsönhatás, reakció) →  
→ M(inta)' + R(eagens)' → változás(ok) mérése →  
→ Analitikai Jel:  $J = f(c_i)$

( a minta összetételének megállapítása; fizikai, ill. fizikai-kémiai jellemzőinek kimérése; hőstabilitásának, termikus viselkedésének vizsgálata, jellemzése céljából )

# A termoanalitikai vizsgálatok céljai

- Általában a kondenzált halmazállapotú minta **összetételének megállapítása**. Itt a kémiai összetétel mellett gyakran a fázisok szerinti összetétel (pl. polimorf módosulatok mennyiségének aránya) is kérdés lehet.
- A minta bizonyos fizikai, illetve fizikai-kémiai paramétereinek meghatározása, kimérése (pl. **olvadáspont, olvadáshő**, amorf polimerek **üvegesedési hőmérséklete**), vagy bizonyos paraméterek (pl. a fajhő, hőtágulási együttható stb.) **hőmérsékletfüggésének** leírása.
- **Fázisátalakulások és kémiai reakciók követése** az idő és/vagy a hőmérséklet függvényében. Az ilyen alkalmazások között megjelenik mind a lejátszódó **folyamatok kvalitatív leírása** (pl. hogy a kiindulási anyagból **milyen hőmérséklet-tartományban milyen termékek** jönnek létre), mind pedig az átalakulások **termodinamikájának és kinetikájának** számszerű jellemzése

# Hőmérséklet

- Abszolút hőmérséklet,  $T$  (K), intenzív alapmennyiség az SI-ben.
- Kinetikus gázelméleti definíciója szerint  $T$  (K) arányos a gázcseppkék statisztikailag átlagolt átlagos kinetikus energiájával  
 $T(K) \sim 1/N \sum (1/2 m_i v_i^2)$ , ahol a sebességeloszlás Maxwell-Boltzmann eloszlást követ.
- Ideális gázok nyomása (ill. térfogata) **egyenesen arányos** az abszolút hőmérséklettel,  $T$  (K) ( míg Celsius-skála függvényében csak lineárisan változik)

$p V = n R T(K)$  (egyetemes gáztörvény,  $R=8.314$  J/K/mol)

$V = V_0 + V_0/273.15 T(^{\circ}C)$  (Gay-Lussac I,  $V_0$  a  $T=0^{\circ}C$ -on mért térfogat)

- $0\text{ K} \equiv -273,15\text{ }^{\circ}C$ ;  $0\text{ }^{\circ}C \equiv 273,15\text{ K}$ ;

azaz egységük azonos  $1\text{ K} \equiv 1^{\circ}C$  (hőfokbeosztások azonosak) és

- $T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$ ;  $T(^{\circ}C) = T(K) - 273,15$   
pl.  $25\text{ }^{\circ}C \equiv 298,15\text{ K}$  (standard hőmérséklet,  $\sim$  rt)

# Hőmérsékletmérés

- Termo- (vagy hő-)elempár segítségével (pontszerű/lokális hőmérsékletmérés)
- Ellenálláshőmérővel (nagyobb hőtehetetlenség, átlaghőfok)  
 $\rho = \rho_0 (1 + \lambda \Delta T)$ , az ellenállása a hőmérséklettel együtt nő
- Félvezető termisztorral szűk  $\Delta T$ -tartományban kis hőfokkülönbségek kimutatására (az ellenállása exponenciálisan csökken a hőmérséklettel)
- Optikai pirométerrel (1500°C felett) színeképmaximum alapján (Wien-tv.)

# Hőmérsékletkülönbség mérése termofeszültség mérésén keresztül termoelempárral

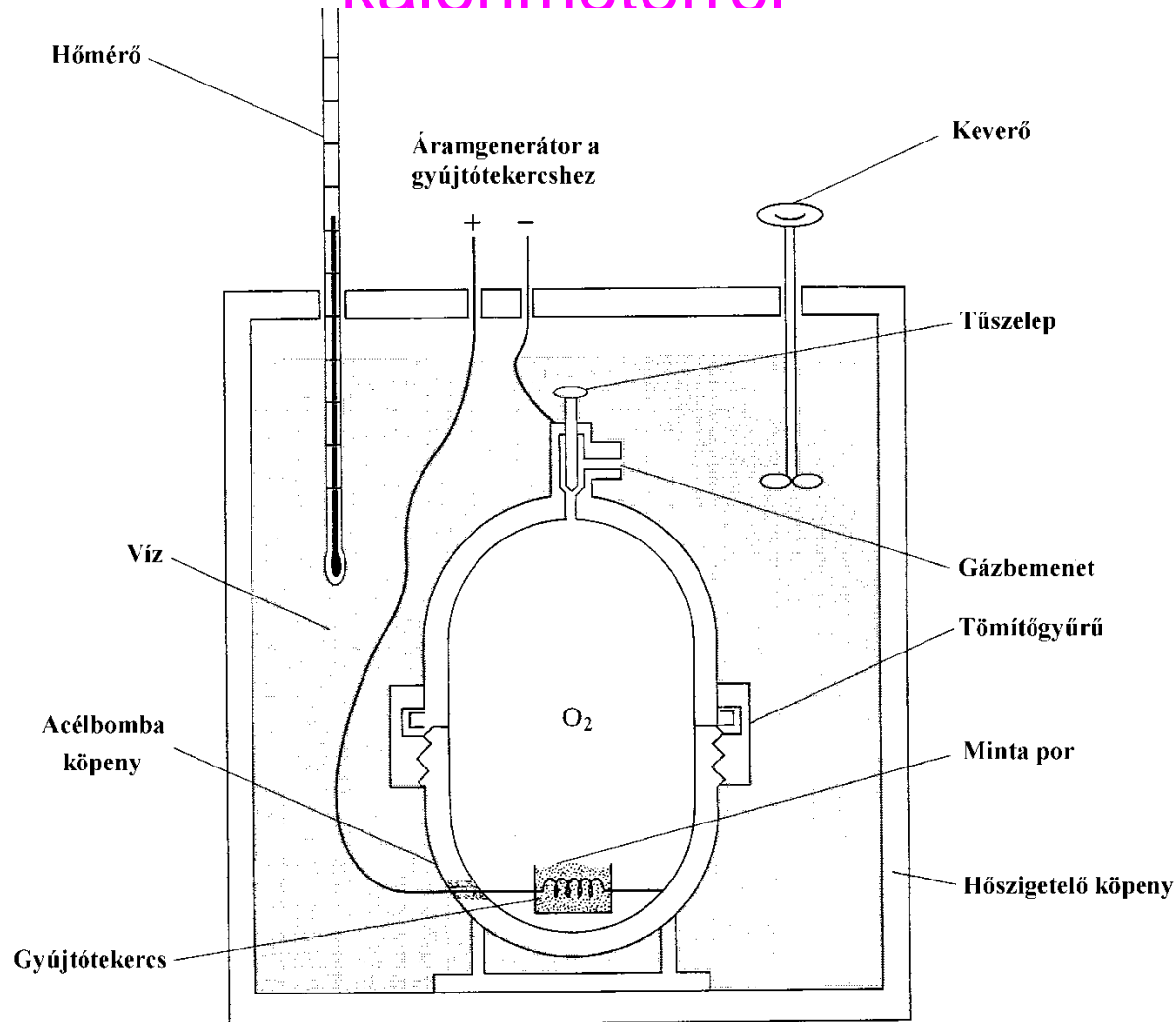
- Két eltérő anyagi minőségű fém(szál) érintkezési felületén (forrasztási pontján) potenciálkülönbség lép fel (ún. **kontakt potenciál különbség**)
- A kontakt feszültség hőmérsékletfüggő érték (ún. **termofeszültség**): termoelem huzalpárokra táblázatosan ismert/adott
- Néhány termoelem típus főbb adatai

| A két fémszál anyaga (m/m)                              | Termofeszültség 1000 °C-on, mV | Max. hőfok |
|---|--------------------------------|------------|
| Fe-Konstantán (Cu:Ni=55:45)                             | 57,94                          | 900        |
| NiCr-Ni   | 41,27                          | 1200       |
| Chromel (Ni:Cr=90:10)<br>-Alumel (Ni:Mn:Al:Si=95:2:2:1) | 41,27                          | 1200       |
| PtRh-Pt, különböző összetételben                        |                                | 1800       |
| WRe-W, különböző összetételben                          |                                | 2000<      |

# Hő és a hőmérsékletkülönbség

- Hő, a rendszer és környezete között, **hőmérsékletkülönbség** (gradiens,  $dT/dx$ ) hatására **átadott, ill. átvett energiameennyiség**:  $Q$  (**J, kJ, cal, kcal**)
- Fourier hőtranszport egyenlete szerint a hőáramsűrűség:  
 $dQ/dt/A = \alpha dT/dx$   
( $dT/dx$ , hőmérsékleti gradiens)
- Termodinamikai definíció szerint, állandó nyomáson definiált **entalpiaváltozás** (térfogati munkavégzés [ $W=-p\Delta V$ ] nélküli belső energia változás  $\Delta U$ ) éppen a hőeffektus:  
 $Q = \Delta U + p\Delta V \equiv \Delta H$
- Kalorimetriás mérése:  $Q = c_{p,víz} m_{víz} \Delta T_{víz}$ ,  
 $c_{p,víz} = 1 \text{ cal/g/}^\circ\text{C} = 4,184 \text{ J/g/}^\circ\text{C}$

# A hőmennyiség, reakcióhő, ill. égéshő mérése kalorigiméterrel



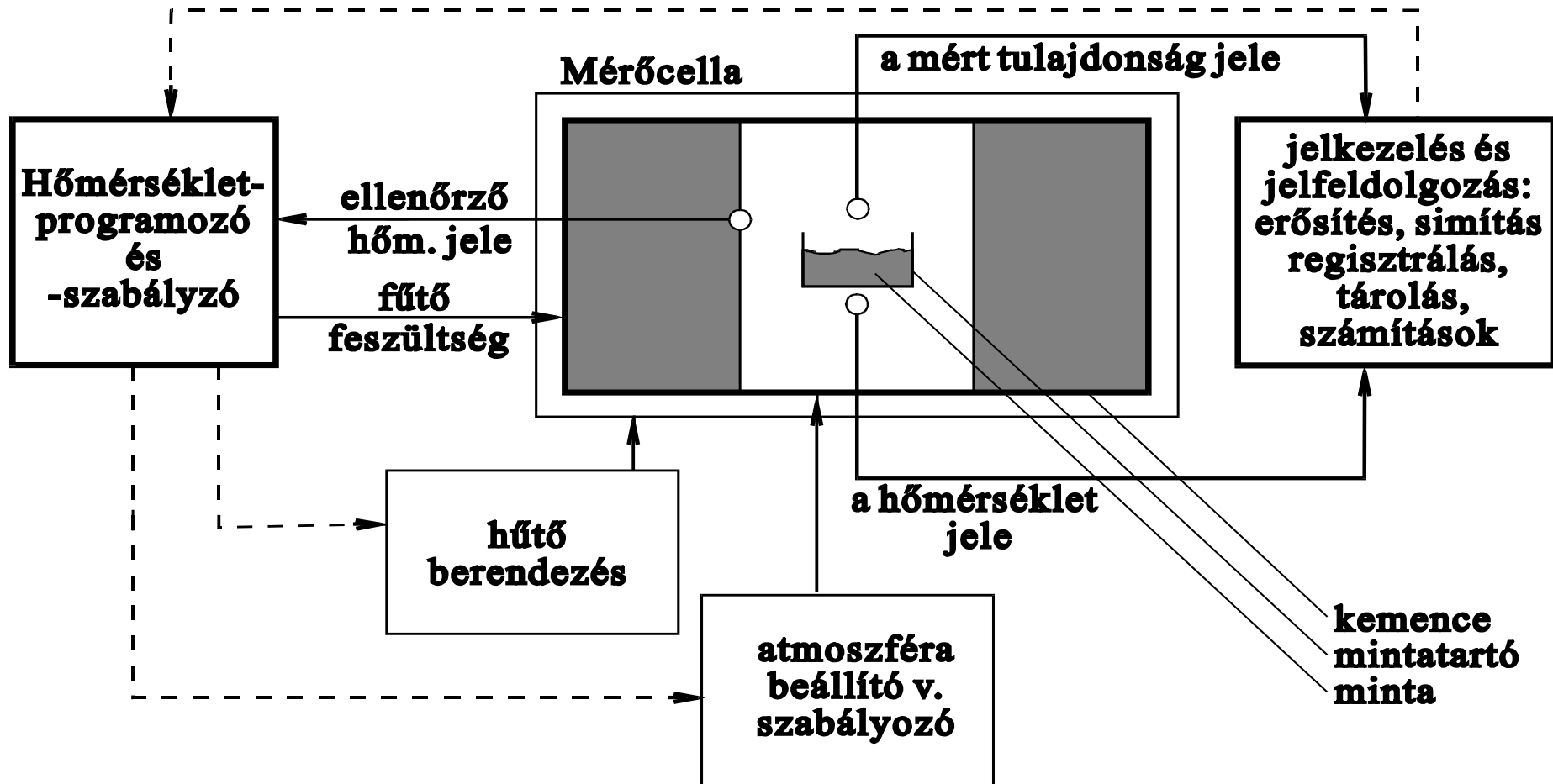
$$\Delta H_r = Q_r = c_{p,H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot \Delta T_{H_2O}$$



# Hőátzármaztatási folyamatok

- Hővezetés (szilárd anyagok, fémek hővezető képessége,  $\lambda$ )
- Fluidumok (lamináris, turbulens) áramlásos hőátadása, hőátbocsátás ( $\alpha$ )
- Sugárzásos hőátadás  
 $Q = \sigma (T_2^4 - T_1^4)$  (Stephan-Boltzmann tv.)
- Abszolút feketetest sugárzási maximumának helye:  
 $\lambda_{\max} \sim 1/T(1/K)$  (Wien-törvénye, optikai pirométerek értékelési alapelve)

# A termoanalitikai berendezések általánosított vázlatja

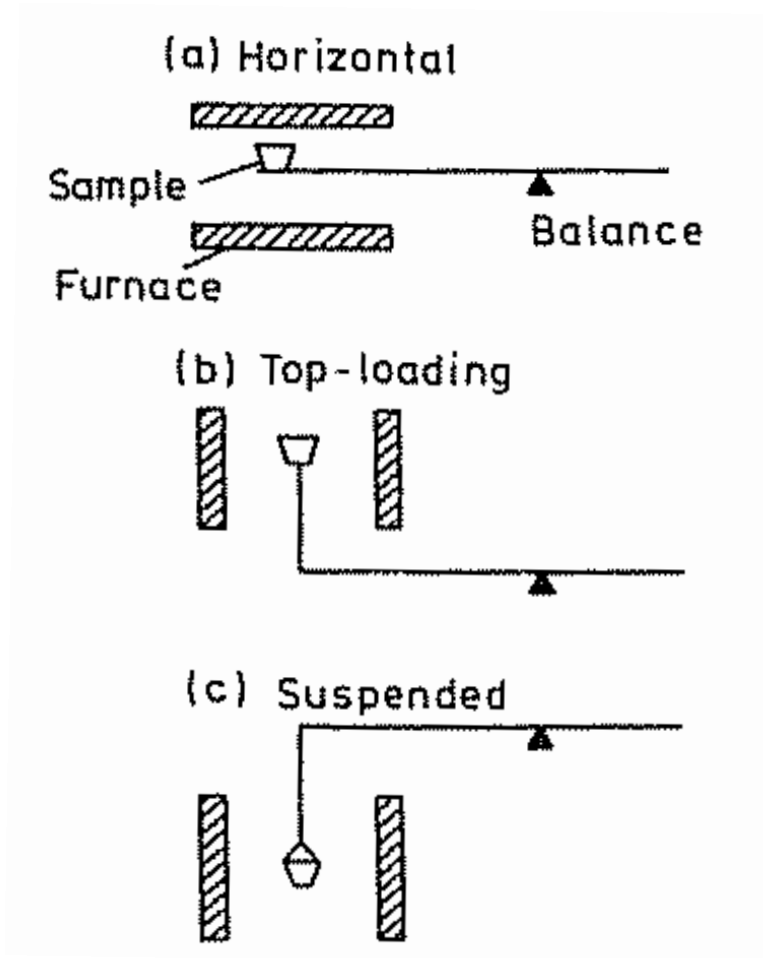


A szaggatott vonallal jelölt kapcsolatok ma már minden modern berendezésben megvannak

# A termikus analízis főbb módszerei

| Vizsgált jellemző  | Módszer   |
|--|---|
| Tömeg ( $m$ ), tömegváltozás ( $\Delta m$ ), tömegváltozási sebesség ( $dm/dt$ )                 | Termogravimetria, TG<br>Derivatív termogravimetria, DTG   |
| Hőszínezet ( $\Delta T$ ), entalpiaváltozás ( $\Delta H$ ), hőáram ( $Q$ )                       | Differenciális termoanalízis, DTA<br>Differenciális pásztázó kalorimetria, DSC  |
| Felszabaduló gázok elemzése  | Termogáz-titrimetria, TGT<br>Fejlődőgáz-detektálás, EGD-FID<br>Fejlődőgáz-analízis, EGA<br>Emanációs termoanalízis, ETA |
| Visszamaradó kristályos szilárd fázisok elemzése   | Magas-hőmérsékletű por-röntgendiffrakció, HT-XRD  |
| Méret, méretváltozás, megnyúlás, hőtágulás   | Termodilatometria, TD   |
| Mechanikai tulajdonságok (alakváltozások külső erők alatt is)                                    | Termomechanikai analízis, TMA<br>Dinamikus termomechanikai analízis, DMA  |
| Külső megjelenés, morfológia, Elektromos, mágneses, optikai, ill. spektrális tulajdonságok, stb. | Termomikroszkópia, Termoelektrometria, Termomagnetometria, Termooptometria, stb.  |

# Fontosabb mintabehelyezési konstrukciók lehetőségei, a kemencéhez és a mérleghez képest

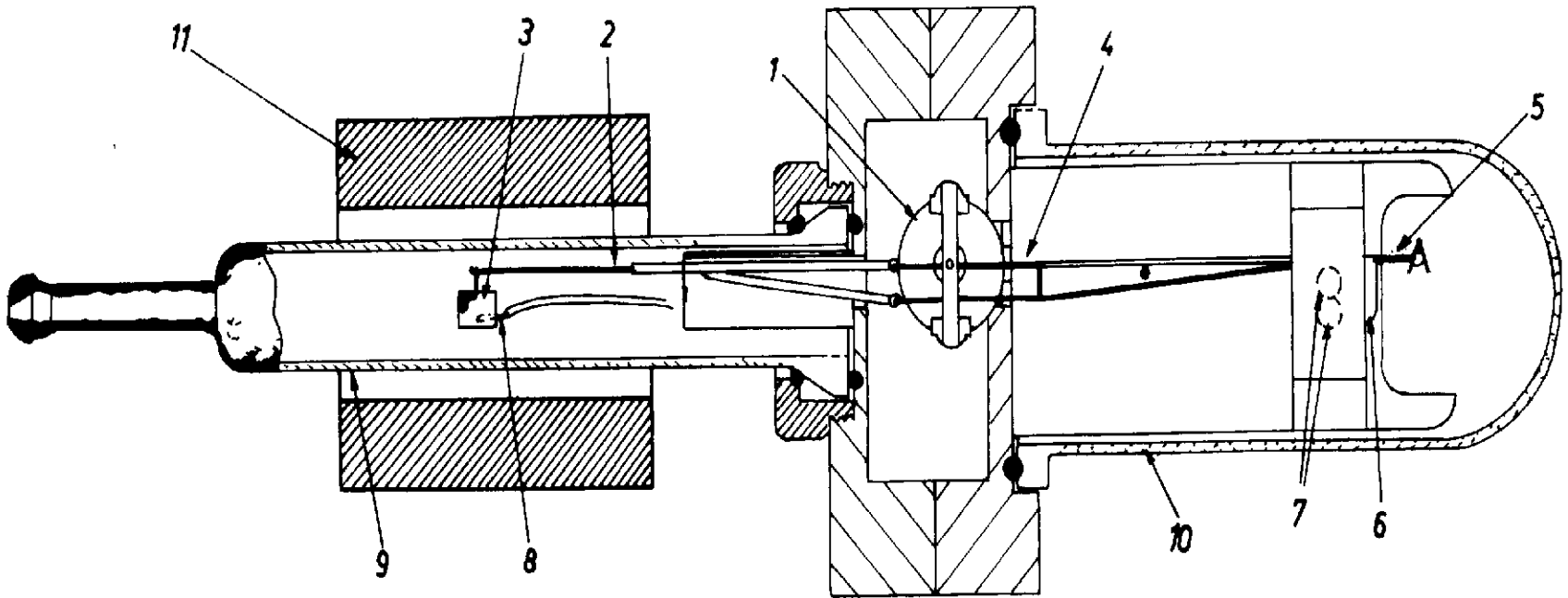


Vízszintes

Felültöltős

Felfüggesztett

# Termogravimetria (TG) – tömegváltozás mérése termomérleggel (elektromos nullpont-kompenzáció révén)



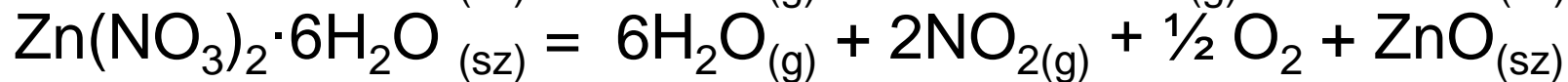
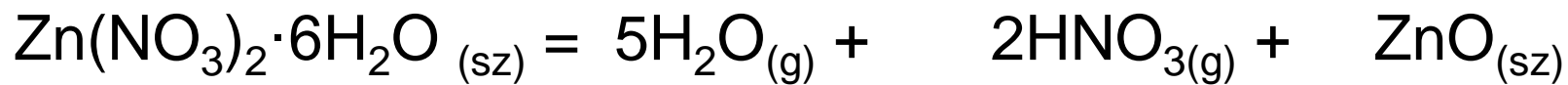
- 1 - tekerecs, 2 - kvarc rúd, 3 - mintatartó, 4 - hideg mérlegkar,
- 5 - ellensúly, 6 - a mérlegkarra szerelt zászló, réssel, 7 - fotóérzékelők,
- 8 - minta termoelem, 9 - kvarc cső, 10 - üvegbura, 11 - kemence

TG mint programozott fűtésű reaktor –

**minta sajátosságok** (összetétel, szerkezet, morfológia) +

**műveleti paraméterek** (felfűtési sebesség, a minta nagysága, a mintával

érintkező gáz minősége, parciális nyomása, áramlási sebessége) együtthatása:

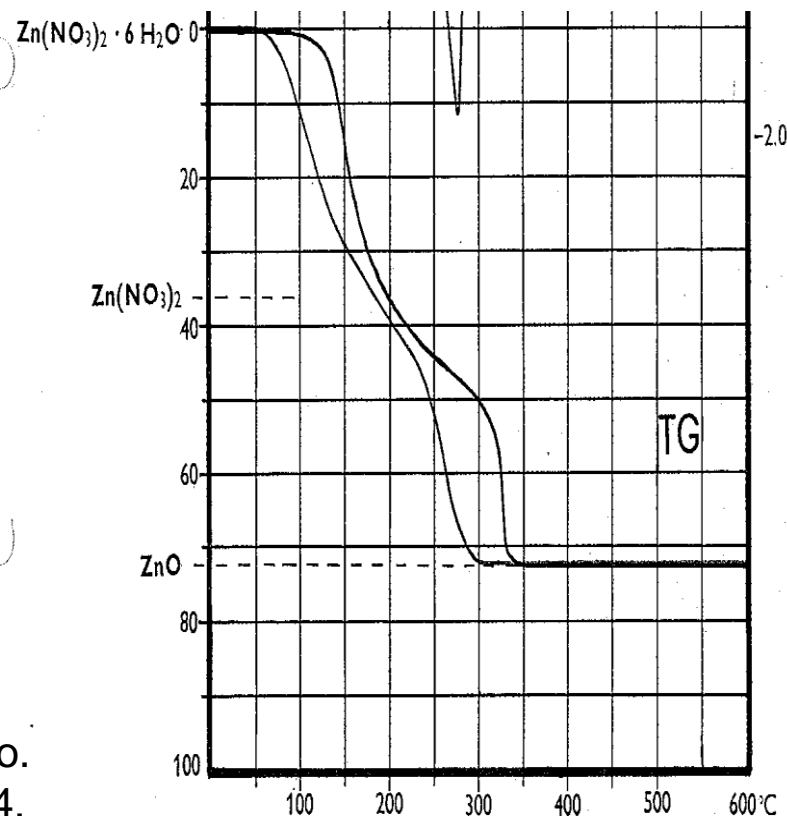


## 144. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

**Zinc nitrate hexahydrate** A. R., Reanal

Mol. weight: 297.47

|                     | I.                             | II.                            |
|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Weight of sample:   | 60.3 mg                        | 656.4 mg                       |
| Heating rate:       | 3 °C/min                       | 10 °C/min                      |
| Atmosphere:         | air, static                    | air, static                    |
| Reference material: | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| Crucible:           | platinum                       | platinum                       |



G. Liptay (Ed.), Atlas of Thermoanalytical Curves, vol. 3, no. 144, Heyden & Sons/Akademiai Kiado, Budapest, 1974.

TG mint programozott fűtésű reaktor –

**minta sajátosságok** (összetétel, szerkezet, morfológia) +

**műveleti paraméterek** (felfűtési sebesség, a minta nagysága, a mintával érintkező gáz minősége, **parciális nyomása**, áramlási sebessége) együtthatása:

1. Kalcium-karbonát bomlása különböző parciális nyomású széndioxidban  
(= generálódó, nem öblített, álló, ill. betáplált **saját atmoszférában**)

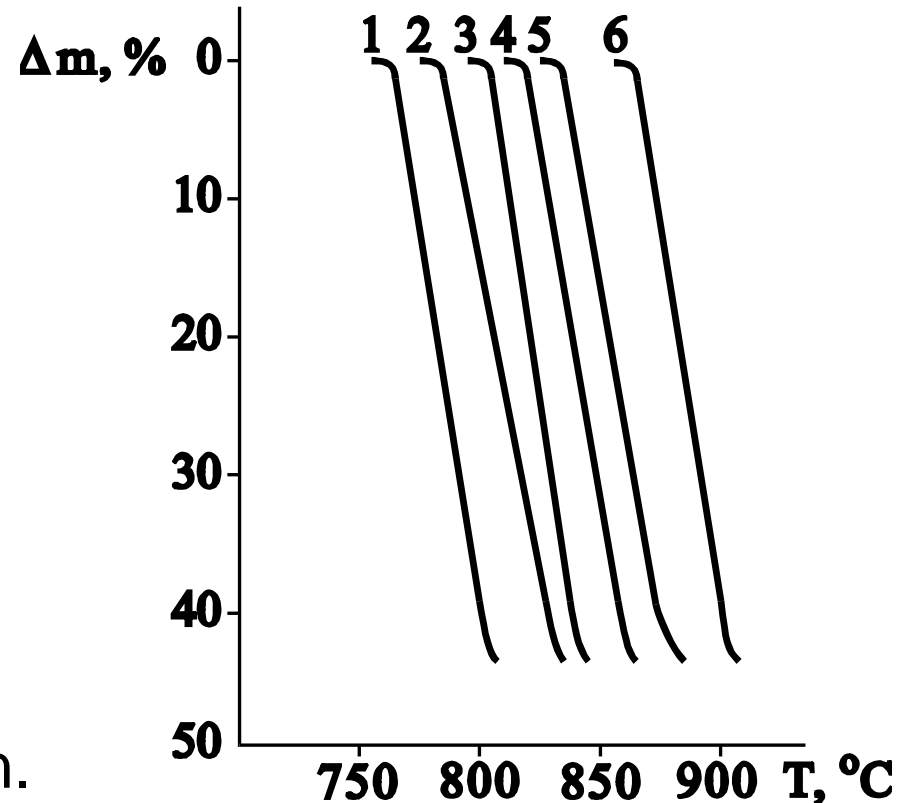


TG -----  $p(\text{CO}_2)$ =közel állandó

- 1 - 5,3 kPa,
- 2 - 11,7 kPa,
- 3 - 16,0 kPa,
- 4 - 24,5 kPa,
- 5 - 33,1 kPa,
- 6 - 64,0 kPa.

A minta tömege kb. 50 mg,

A hevítési sebesség 2,2 °C/min.

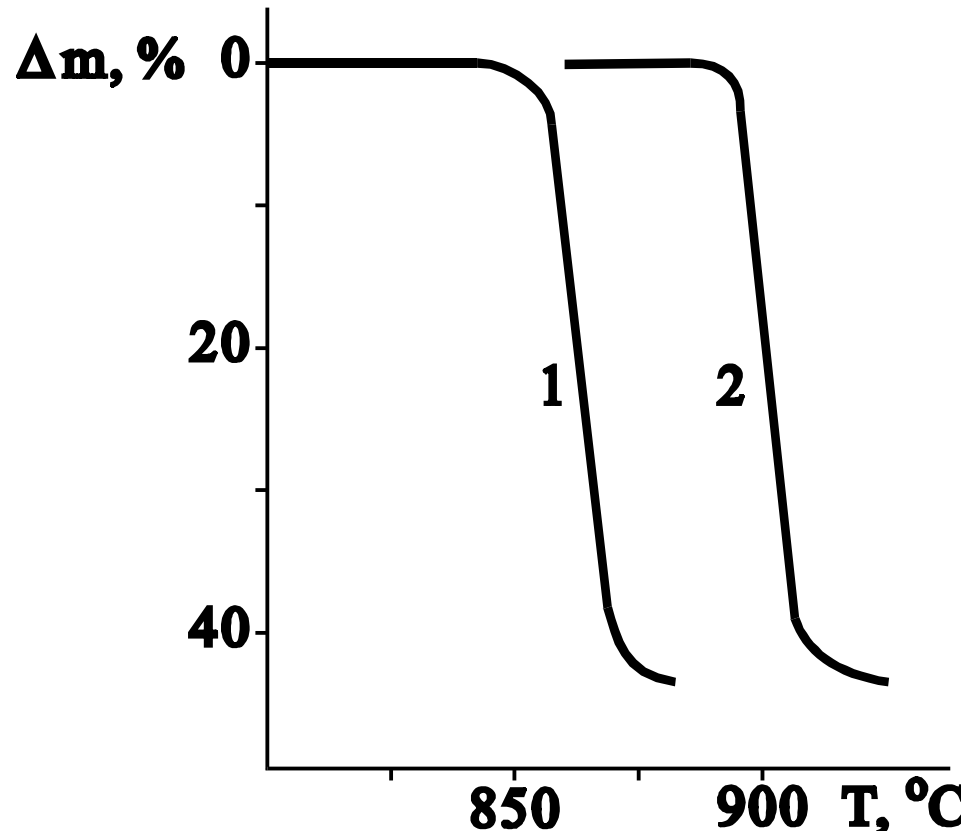


# Eltérő szemcseméretű kalcium-karbonát (kalcit) minták bomlása 64 kPa nyomású széndioxidban

(morfológia, szemcseméret, ill. hőátbocsátás hatása)



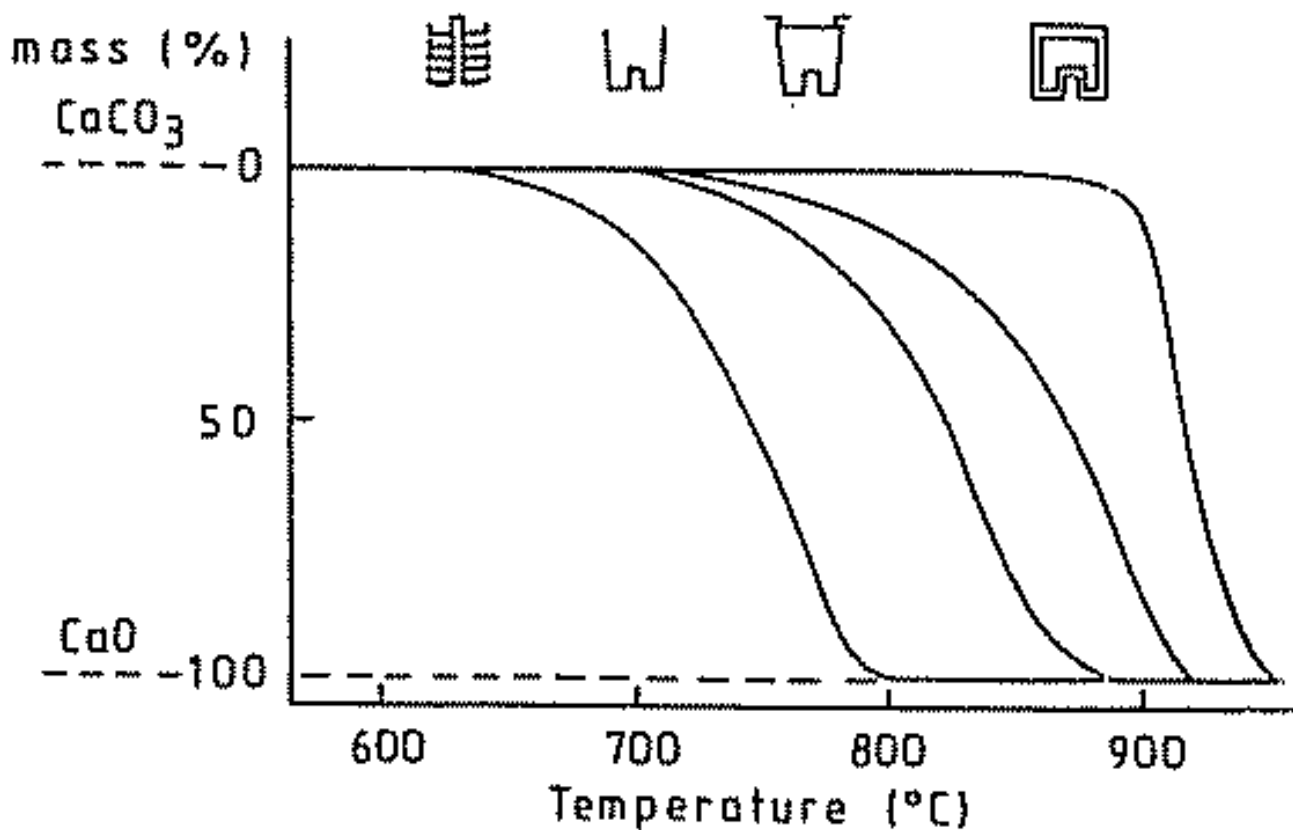
- A minták tömege kb. 50 mg,
- 1 - 0,45 mm alatti szemcseméretű por,
- 2 - kb. 2 mm-es kristályok





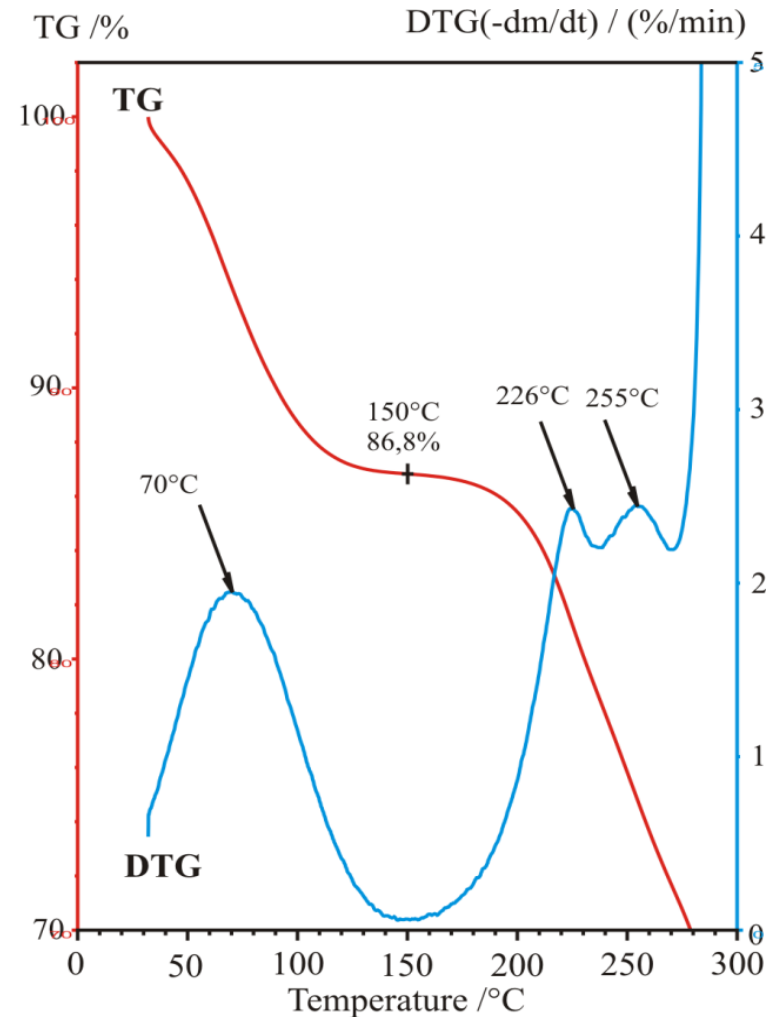
# A mintatartó geometriájának (felületi nyitottságának) hatása a kalcium-karbonát bomlására

nagyfelületű nyitott; nyitott; laza fedeles; hermetikusan zárt;



# A leggyakoribb termogravimetriás mérési feladat, nedvességtartalom mérése

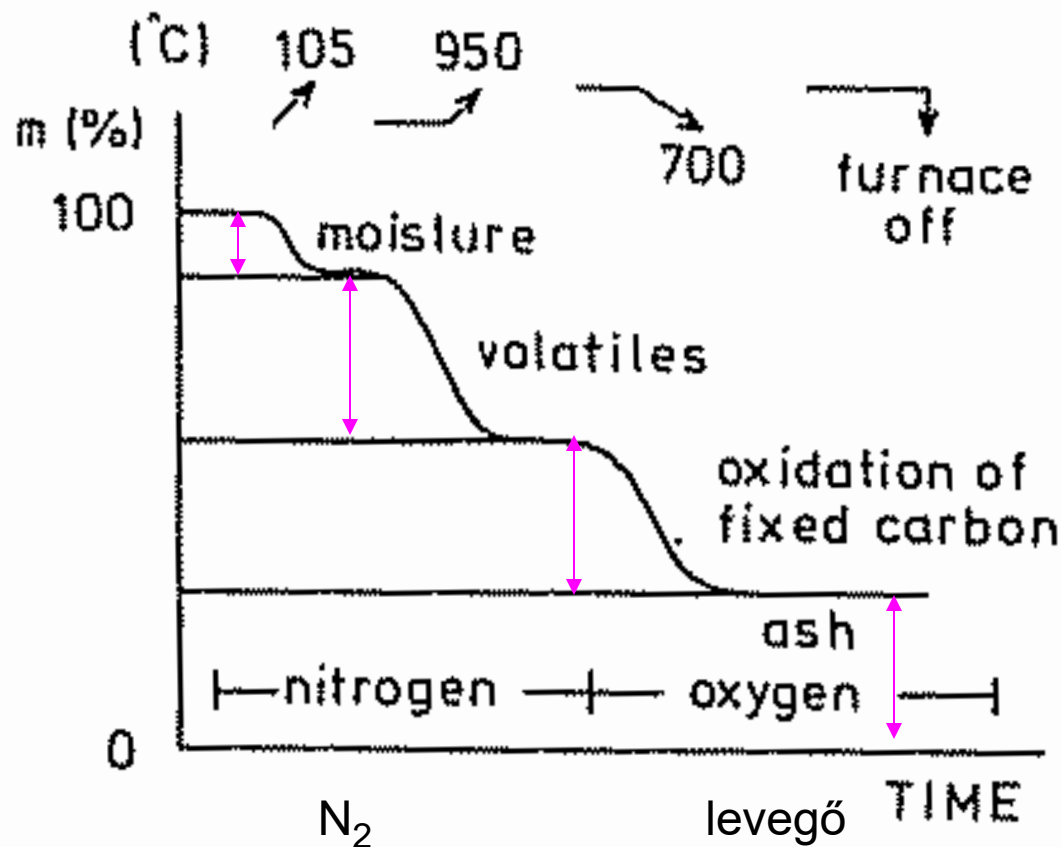
- Feltételei
  - csak nedvesség távozzon, ne más oldószer is vele együtt
  - legyen lépcsős a nedvesség elvesztése, különüljön el a rákövetkező lépésektől (kristályvíz elvesztése, bomlási folyamatok)
- Különböző kötöttségű vizek megkülönböztethetősége
  - nedvesség
  - rácsközi kristályvíz
  - belső koordinációs szférás kr.víz
  - szerkezeti víz (bomlásból)
- Sztöchiometriai számítások



# Ásványi szenek közelítő TG-analízise

Megfelelően változtatott hőmérsékleti programmal és atmoszféragáz-átváltással

## TEMPERATURE AND HEATING MODE



Nedvességtartalom 105°C

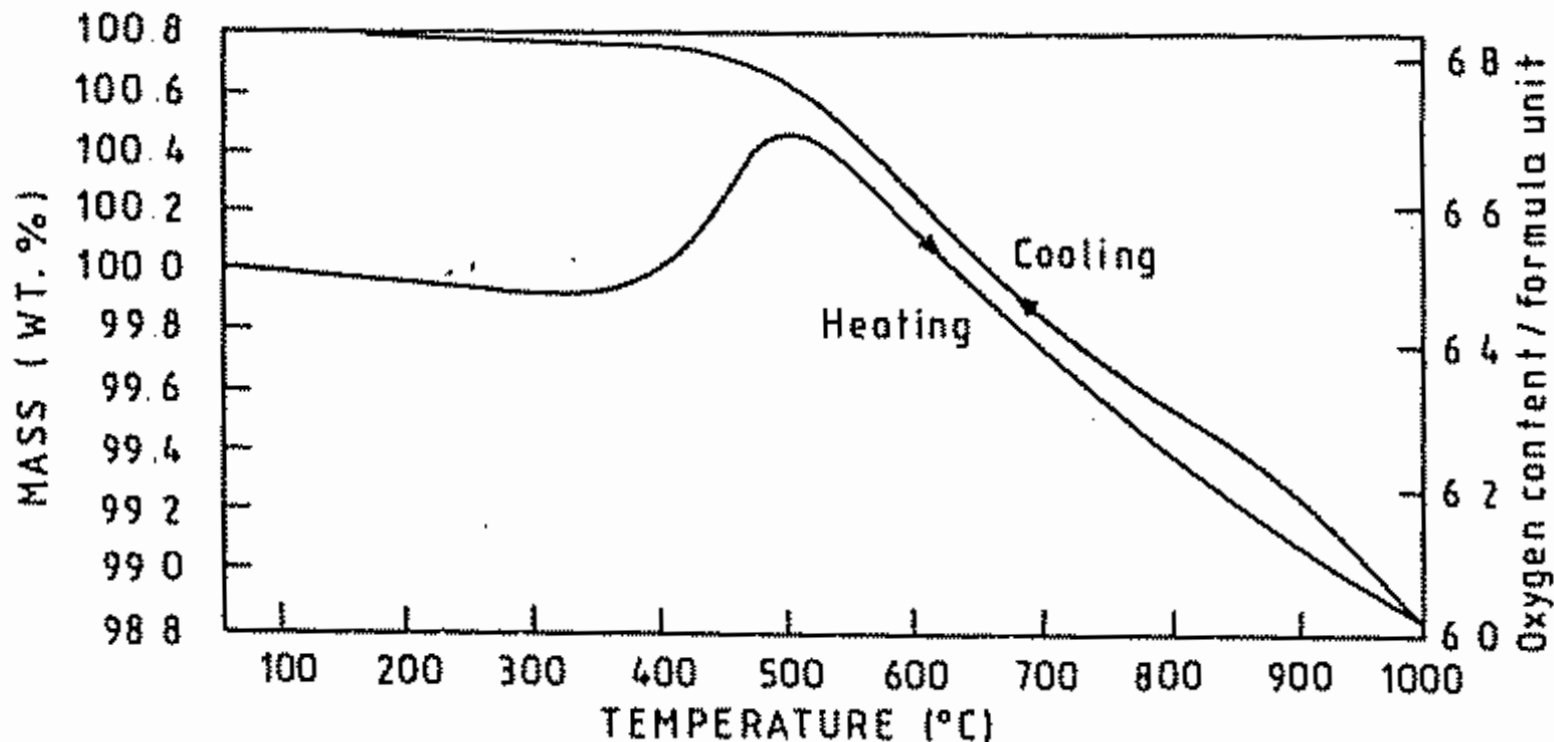
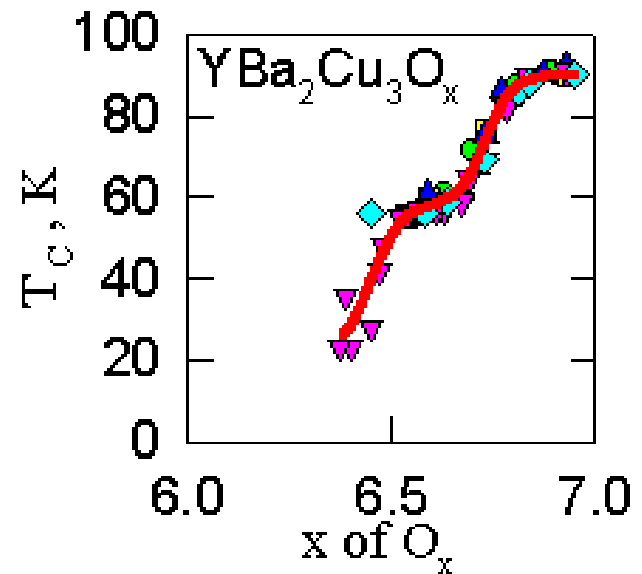
Szerves, illékony anyag-tartalom 950°C

Kokszt kiégetése oxigénben 700°C

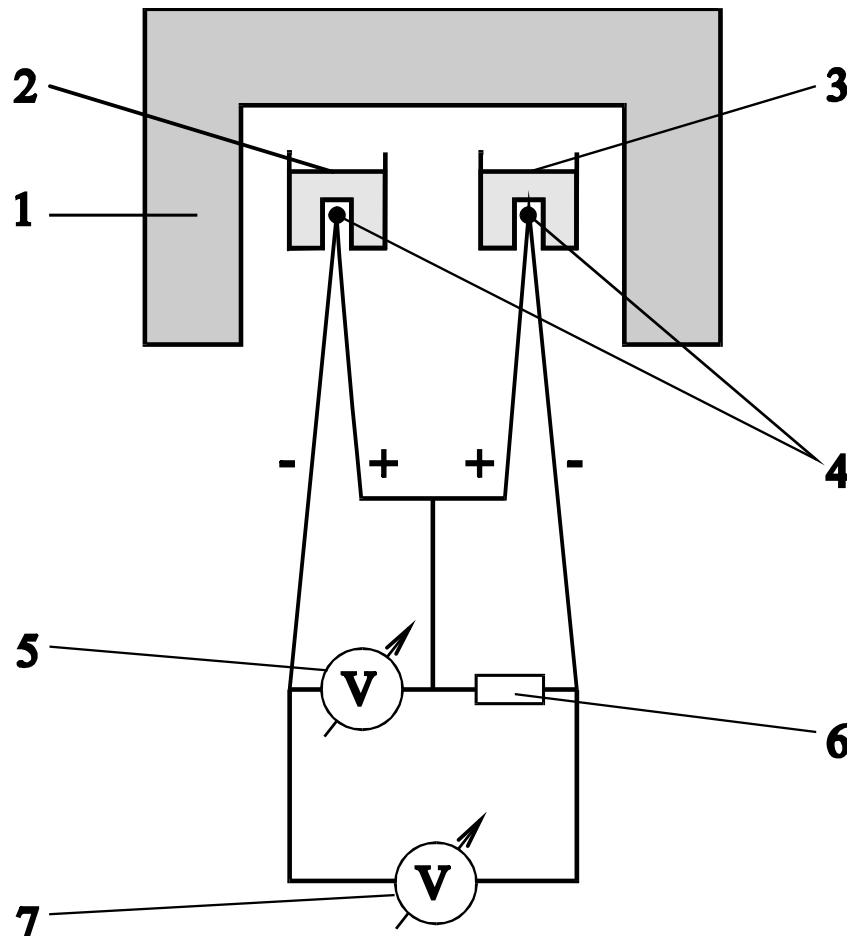
Maradék hamutartalom

TG adatok a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$   
( $x=6,5\pm\delta$ ) szupravezető  
kerámiáról, amint fűtésekor  
oxigént köt meg, majd veszít, ill.  
lehűléskor oxigént vesz fel.

(NIST)



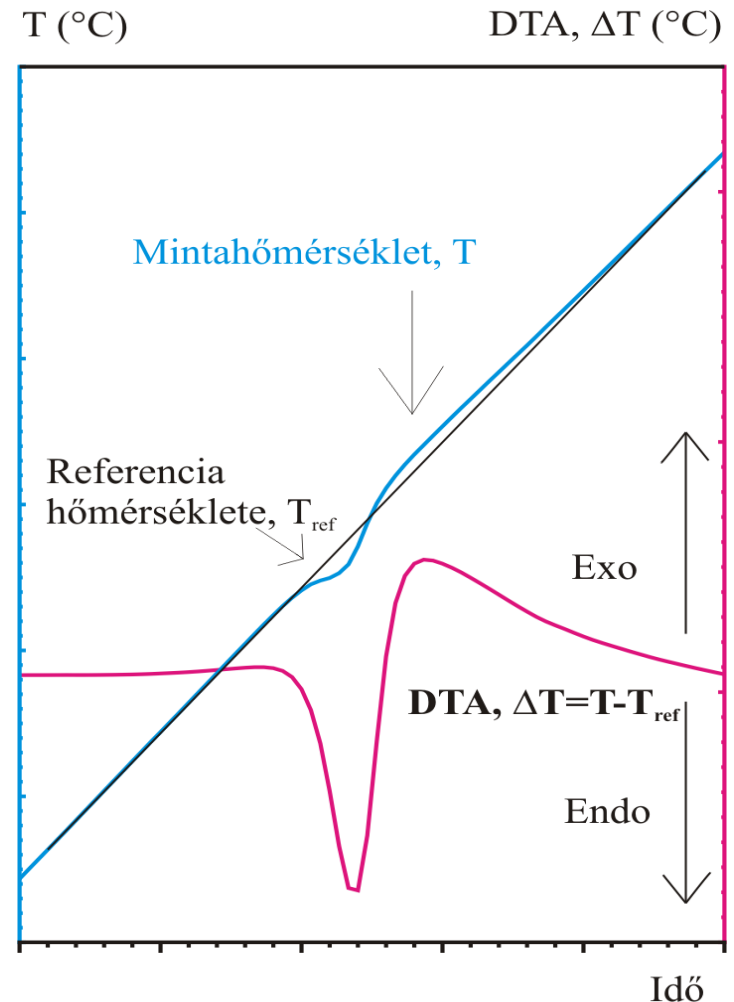
# Differenciális termoanalízis (DTA) – hőszínezet, entalpiamérés



- 1 - kemence,
- 2 - mintatartó a mintával,
- 3 - mintatartó a referencia anyaggal,
- 4 - termoelemek érintkezési pontjai,
- 5 - minta hőmérséklet mérése,
- 6 - kiegyenlítő ellenállás,
- 7 - a DTA jel mérése.

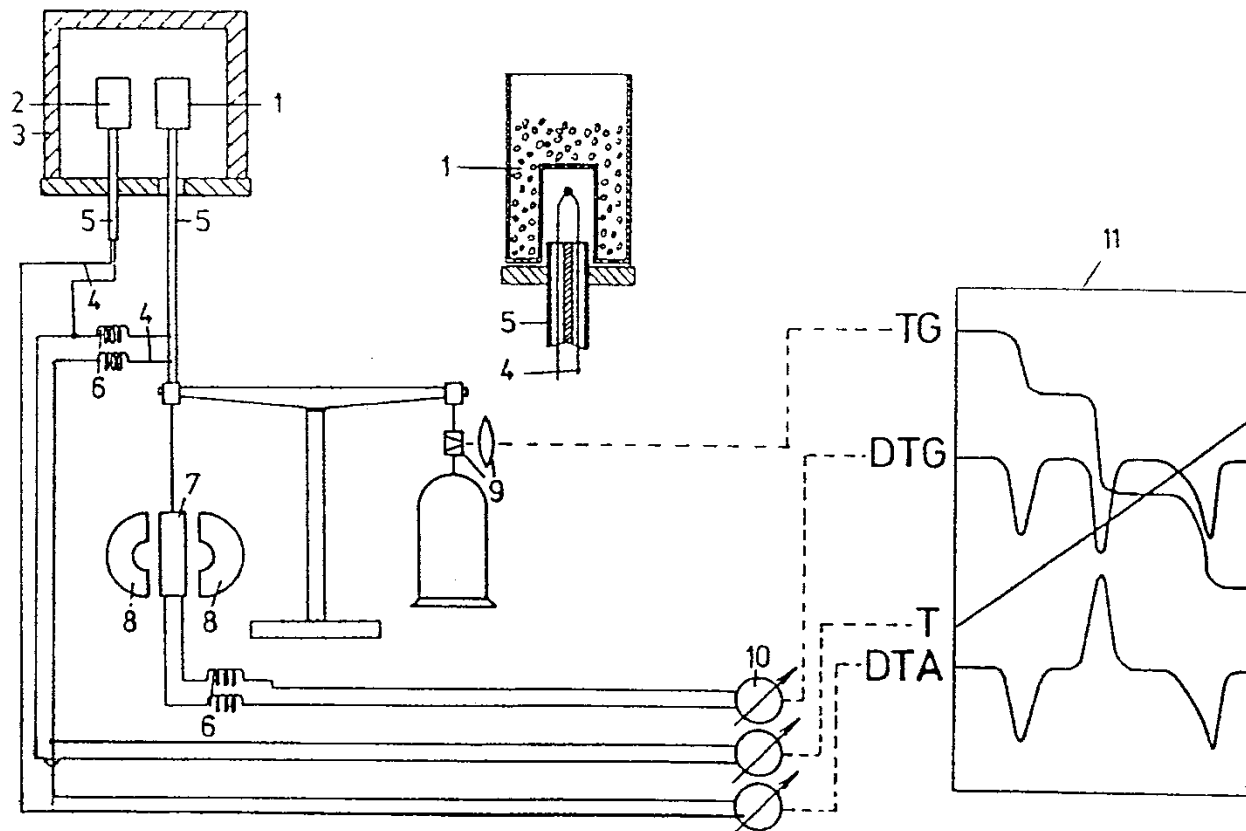
## A DTA jel származtatása a minta és a referencia anyag hőmérsékletéből, állandó fűtési sebesség esetén.

- Megállapodás szerint a DTA-jel  $\Delta T = T_{\text{minta}} - T_{\text{referencia}}$
- vagyis endoterm esetben az alapvonaltól lefelé tér ki a jel.
- Összehasonlító (más szóval referencia vagy inert) anyagnak általában olyan anyagot választanak, amely a kérdéses hőmérséklet intervallumban semmiféle változást nem szenved, pl.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot.
- A példában a minta először megolvad, majd nyomban exoterm folyamatban bomlik.



Olvasás (endoterm hőszínezet) bomlással  
(dekarboxileződéssel, levegőben, exoterm)

# Szimultán TG/DTA: A Derivatográf



**Fig. 3.1.1** Derivatograph for simultaneous TG, DTG and DTA.

1) Sample; 2) reference material; 3) furnace; 4) thermocouples; 5) corundum tubes; 6) flexible junction; 7) coil; 8) magnet; 9) optical system; 10) galvanometers; 11) photographic paper

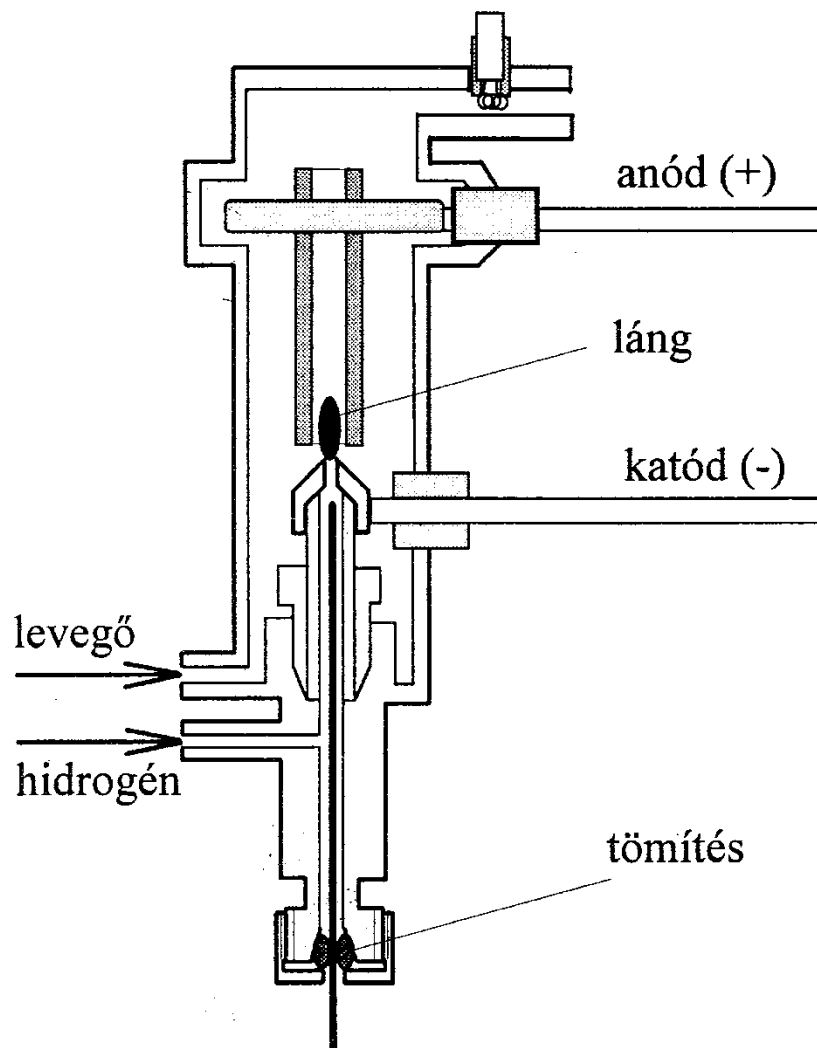
# Fejlődő gázok detektálása, azonosítása, nyomonkövetése

- Szerves gőzök detektálása lángionizációs detektorral (**EGD – FID**)
- Savas, bázikus gőzök elnyeletése és titrálása (termo-gáztitrimetria, **TGT**)
- Fejlődőgáz-elemzés (**EGA**)
  - FTIR-spektrometriás gázcellával (**EGA-FTIR**)
  - Tömegspektrométerrel (**EGA-MS**)
  - Pirolízis-gázkromatográfia (**Py-GC-MS**)



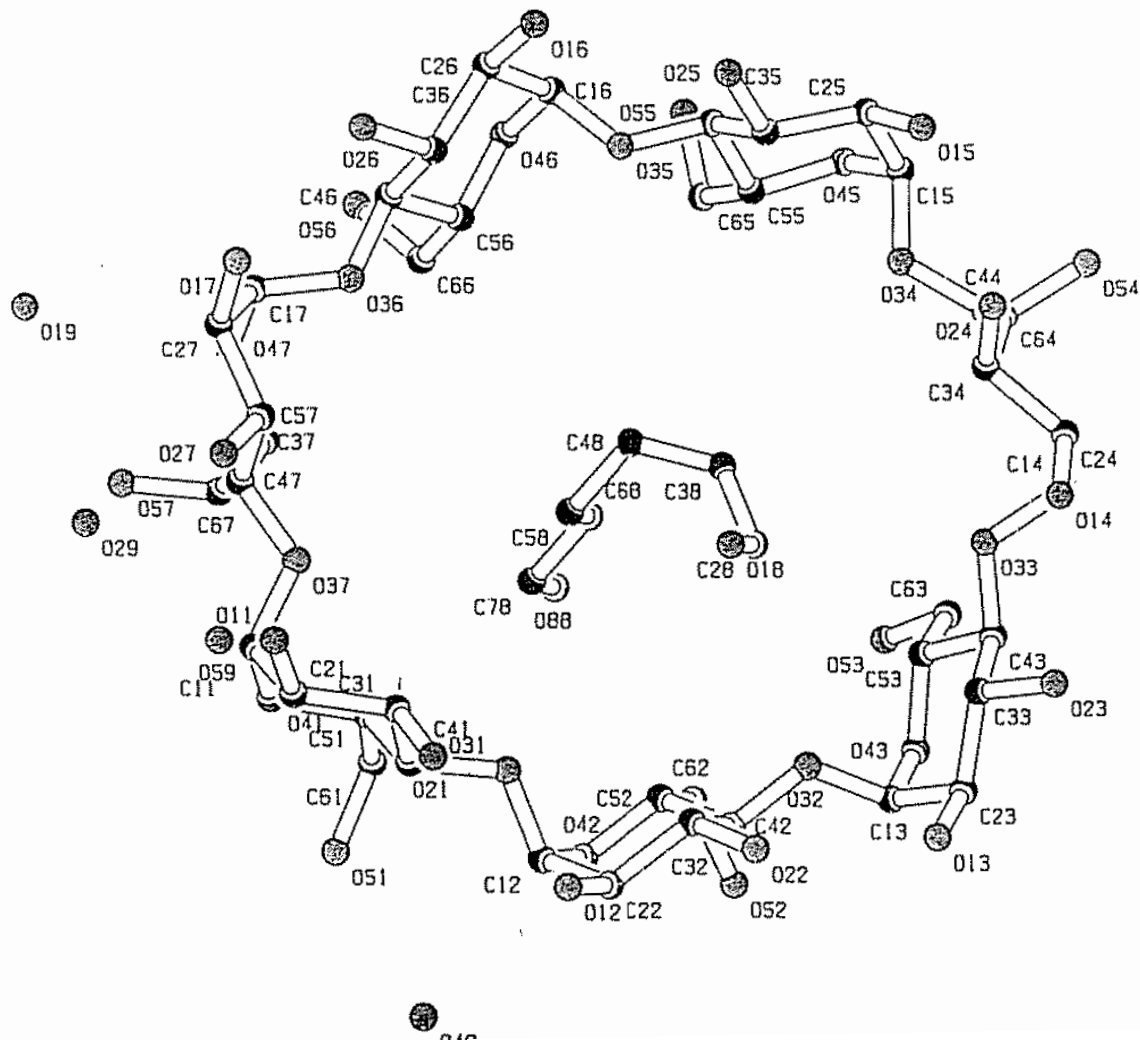
# Lángionizációs detektor (FID) - fejlődő illékony szerves gőzök kimutatása (EGD)

- Diffúziós  
levegő - H<sub>2</sub>-láng:
- H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> gyökös  
láncreakció
- Szerves anyagok  
égése → CHO<sup>•</sup>
- CHO<sup>•</sup> = CHO<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>
- Csak szerves anyagok  
adnak jelet



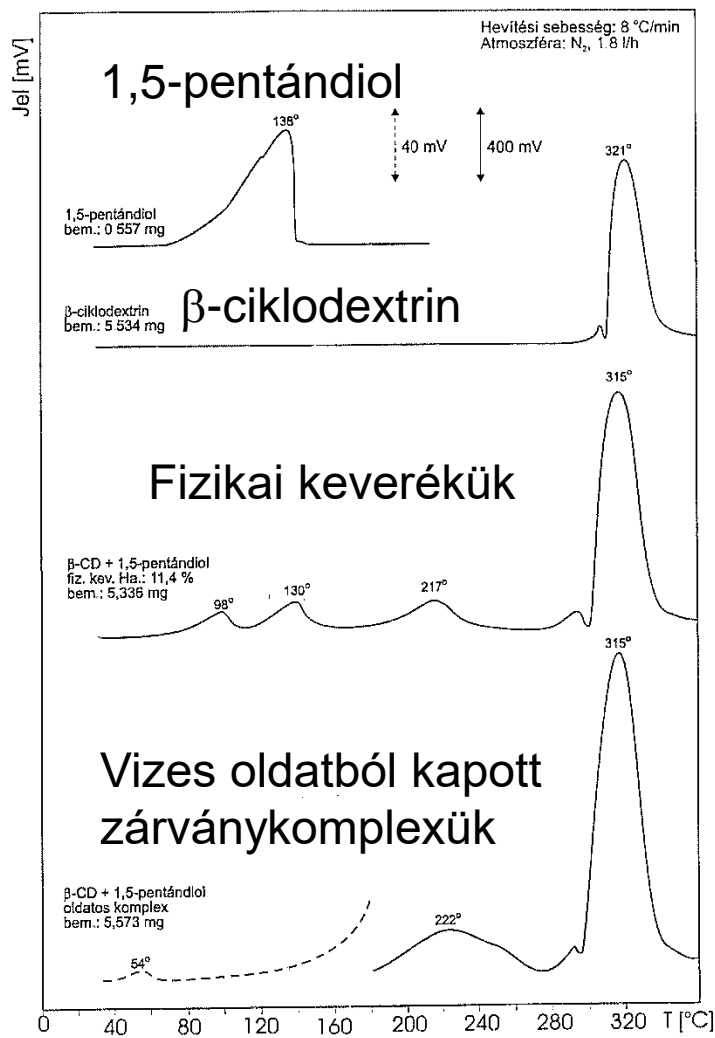
Gőzök a termikus kemencéből  
(N<sub>2</sub>-atmoszféra)

# Ciklodextrin zárványkomplexek vizsgálata szervesgőz-detektálással (EGA-FID)



**$\beta$ -Ciklodextrin – 1,6-hexándiol – 4 H<sub>2</sub>O zárványkomplex**

# Ciklodextrin zárványkomplexek vizsgálata szervesgőz-detektálással (EGA-FID)



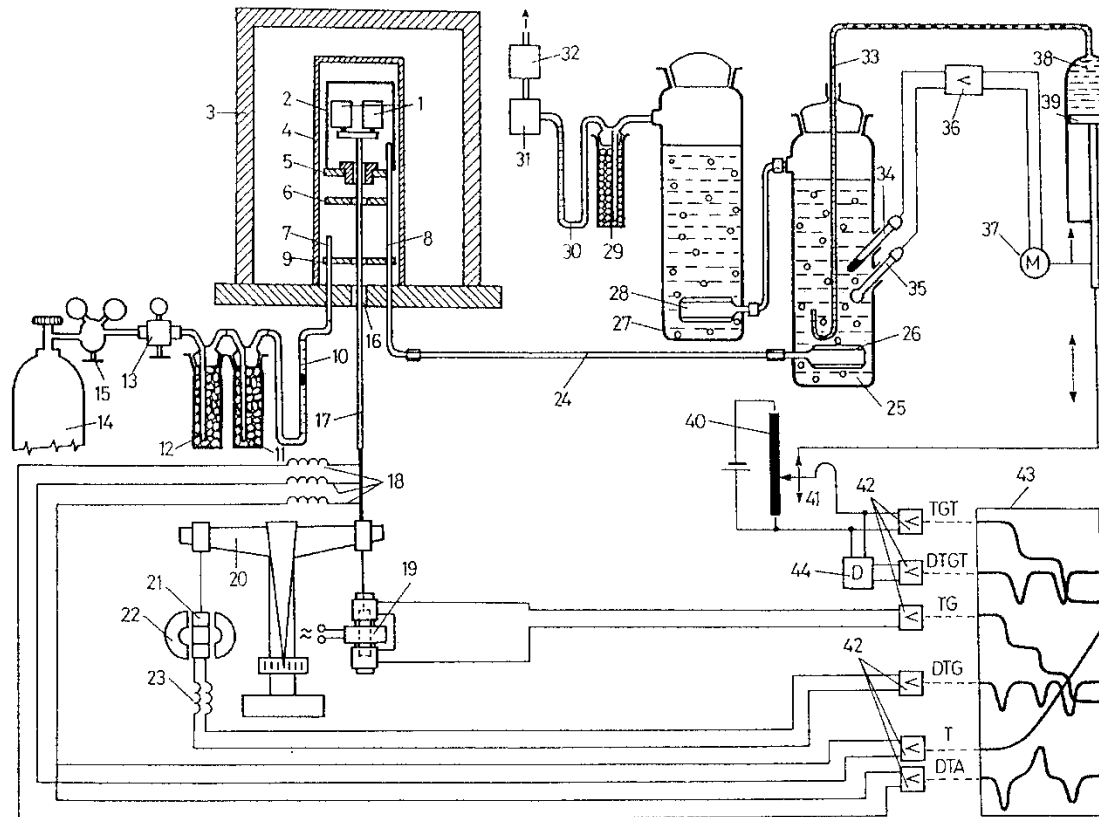
(Szagattott görbe 10x nagyítva)

Megjegyzés:

Tömegváltozási sebesség  
követési módjai:

- 1.) DTG-görbe ( $dm/dt - T$ )
- 2.) MS Teljes ionáram (TIC)
- 3.) FTIR Gram-Smidt-görbe  
(integrált interferometrikus intenzitás)
- 4.) FID (lángionizációs detektor jele)  
Csak szerves gőzöket mutat,  
(H<sub>2</sub>O-t, CO<sub>2</sub>-t, CO-t, SO<sub>2</sub>-t, NH<sub>3</sub>-t,  
sít. nem detektál)

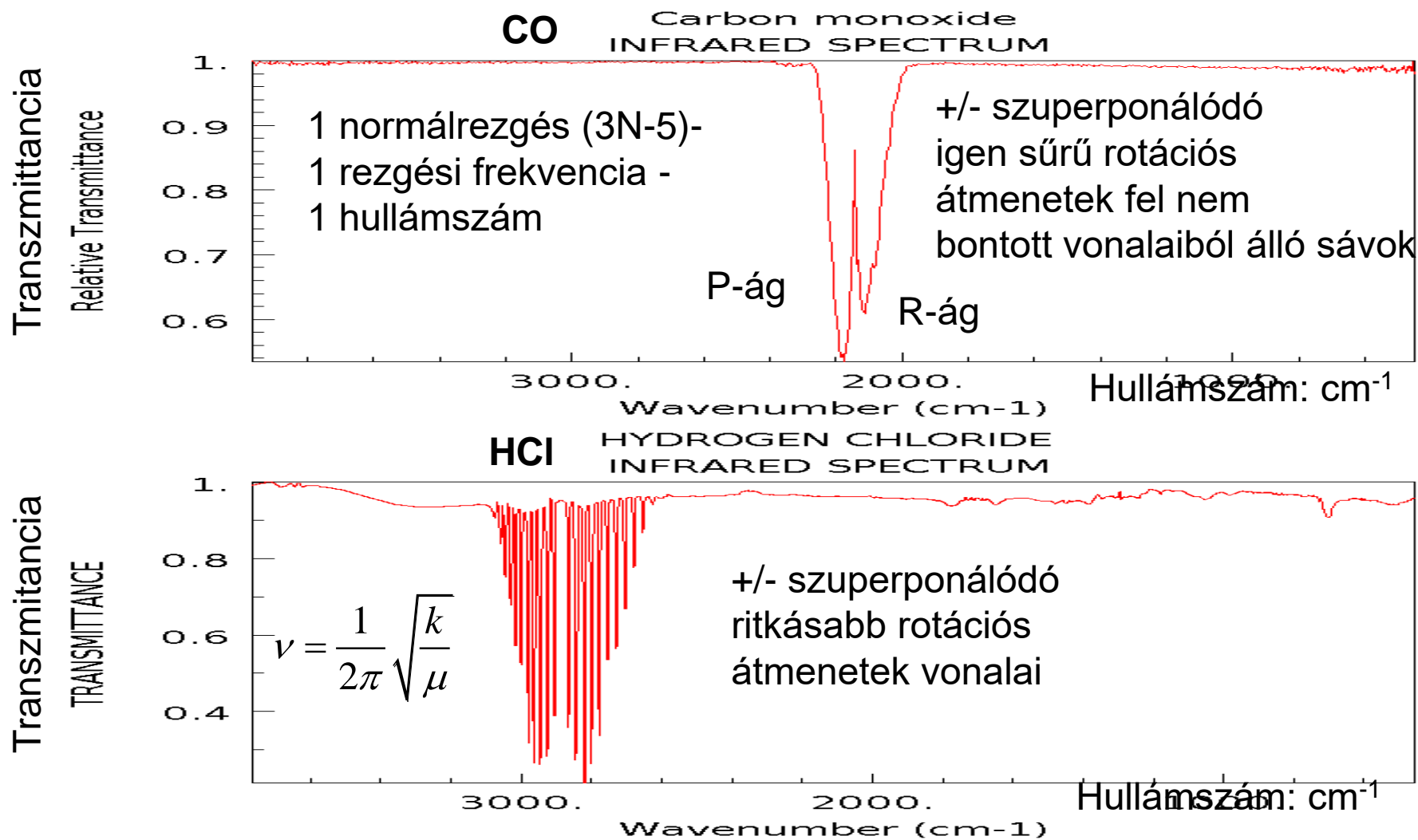
# Kapcsolt technikák: Termogáz-titrimetria (TGT)



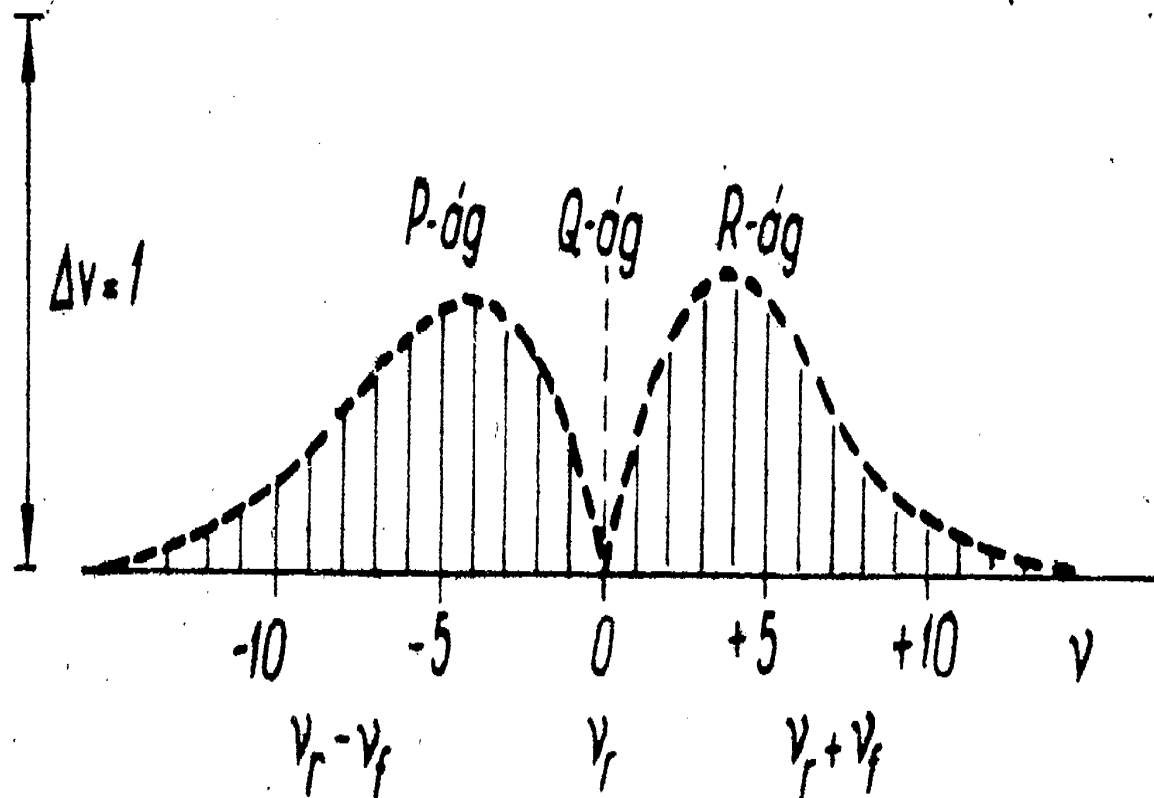
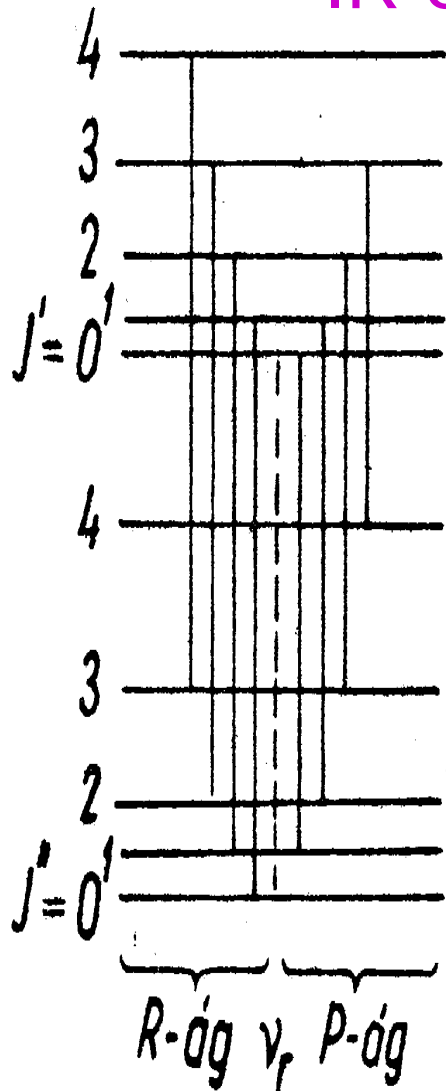
**Fig. 6.2.1** Derivatograph for recording TG, DTG, DTA, TGT and DTGT curves simultaneously.

1) Crucibles for sample and reference material; 2) corundum cup; 3) electric furnace; 4) corundum bell; 5, 6 and 9) diaphragm disks; 7) gas inlet tube; 8) gas outlet tube; 10 and 30) gas flowmeters; 11 and 29) bottles filled with silica gel; 12) bottle filled with natron asbestos; 13) valve for controlling carrier gas; 14) gas cylinder; 15) reducer valve of gas cylinder; 16) boring of furnace stand; 17) corundum tube to hold thermocouples; 18) thermocouples; 19) differential transformer; 20) balance arm; 21) coil; 22) magnet; 23) flexible conductor; 24) capillary tube; 25 and 27) absorption vessels; 26 and 28) glass filters; 31) control unit for gas flow; 32) vacuum pump; 33) inlet tube for titrant; 34) calomel reference electrode; 35) glass electrode; 36) pH-meter switch; 37) servomotor; 38) cylinder and 39) piston of automatic burette; 40) potentiometer; 41) slide of potentiometer; 42) recorder; 43) chart; 44) deriving device

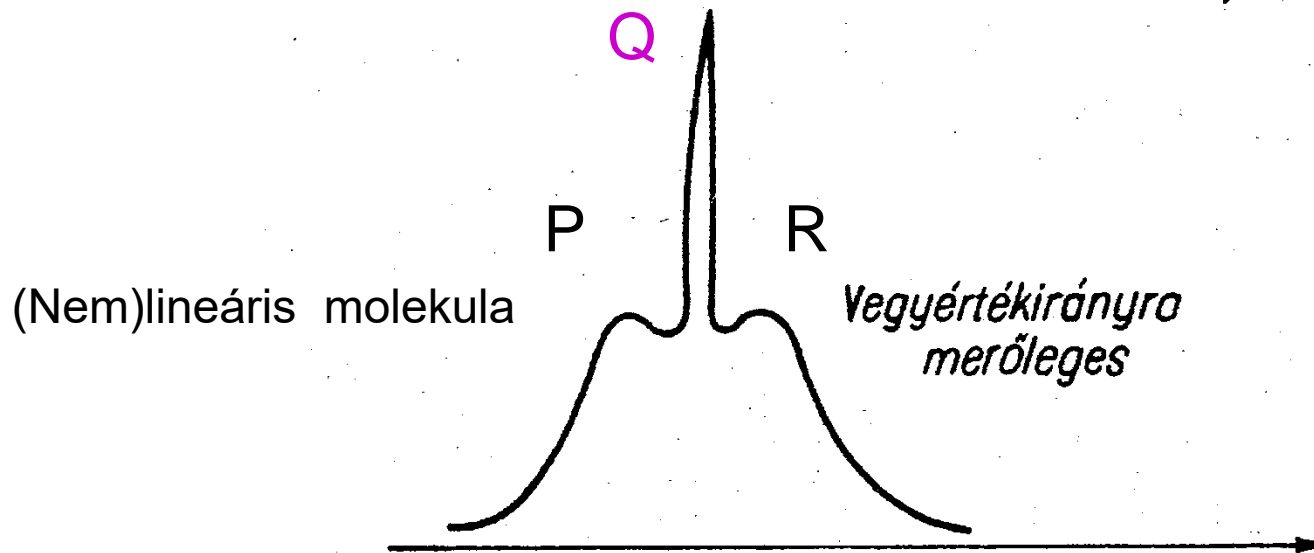
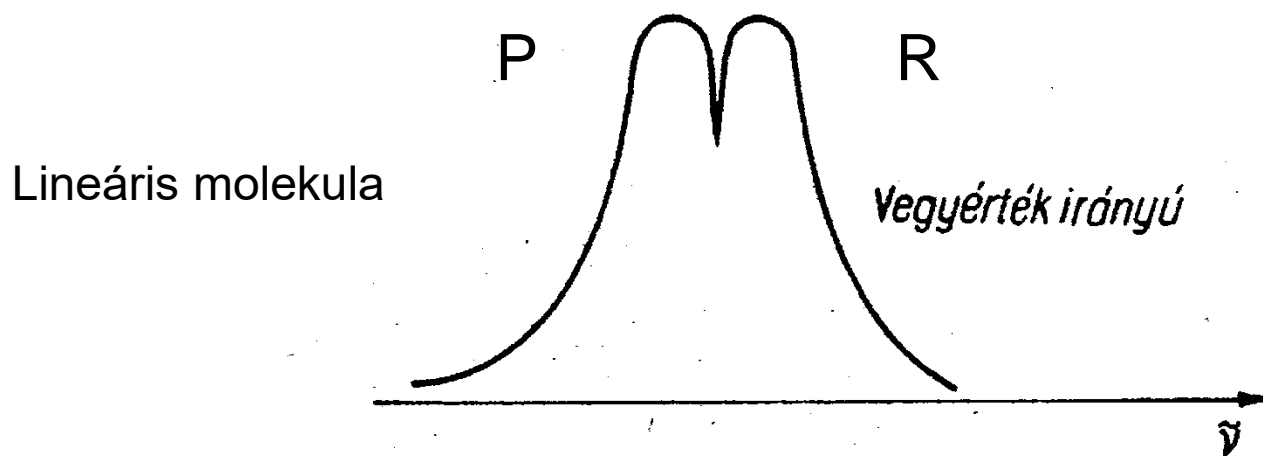
# Kétatomos (lineáris) gázok rezgési (+forgási) Fourier-transzformációs (FT-) IR-referenciaspektrumai



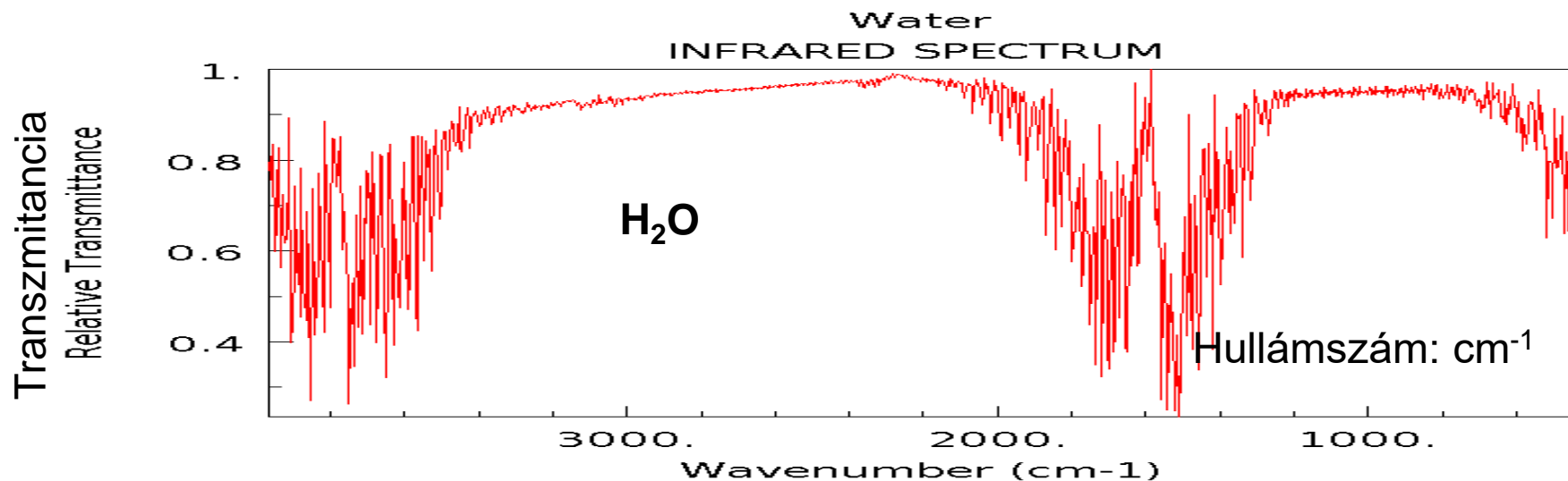
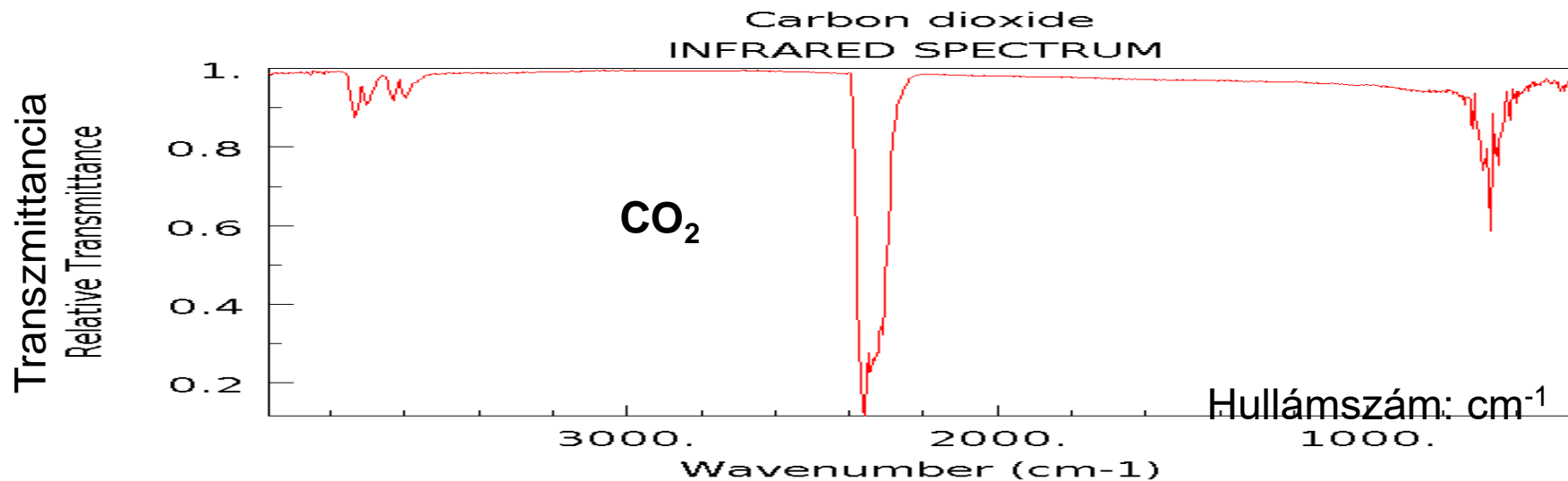
# Rezgési és forgási átmenetek - (lineáris molekulák kötésnyújtási rezgései esetén) IR-elnyelési sávok származtatása



# Rezgési-forgási átmenetek - (kettőnél többatomos molekulák rezgései esetén) IR-elnyelési sávok származtatása



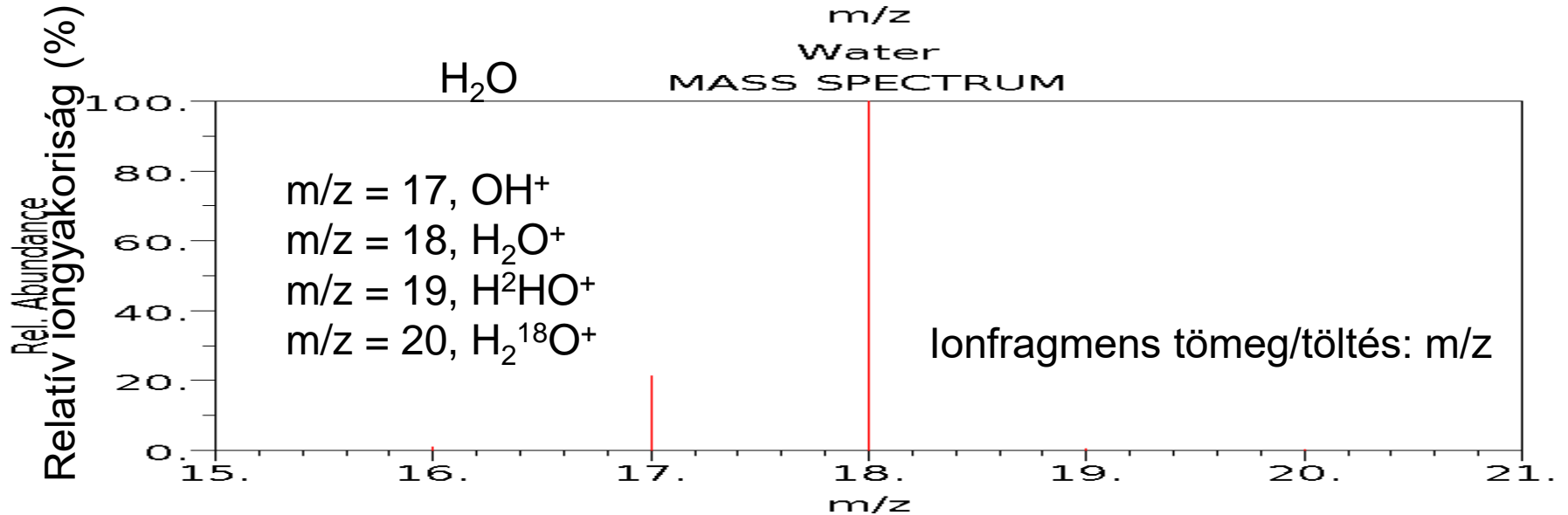
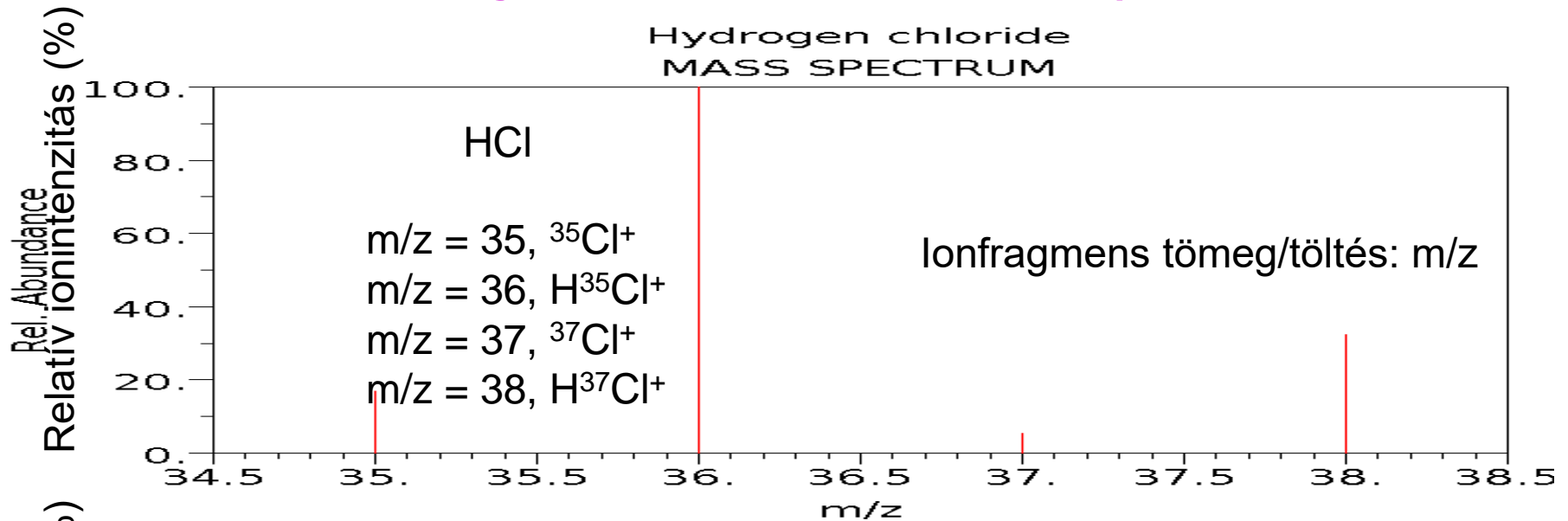
# Többatomos gázok kifelbontású FTIR-referenciaspektrumai



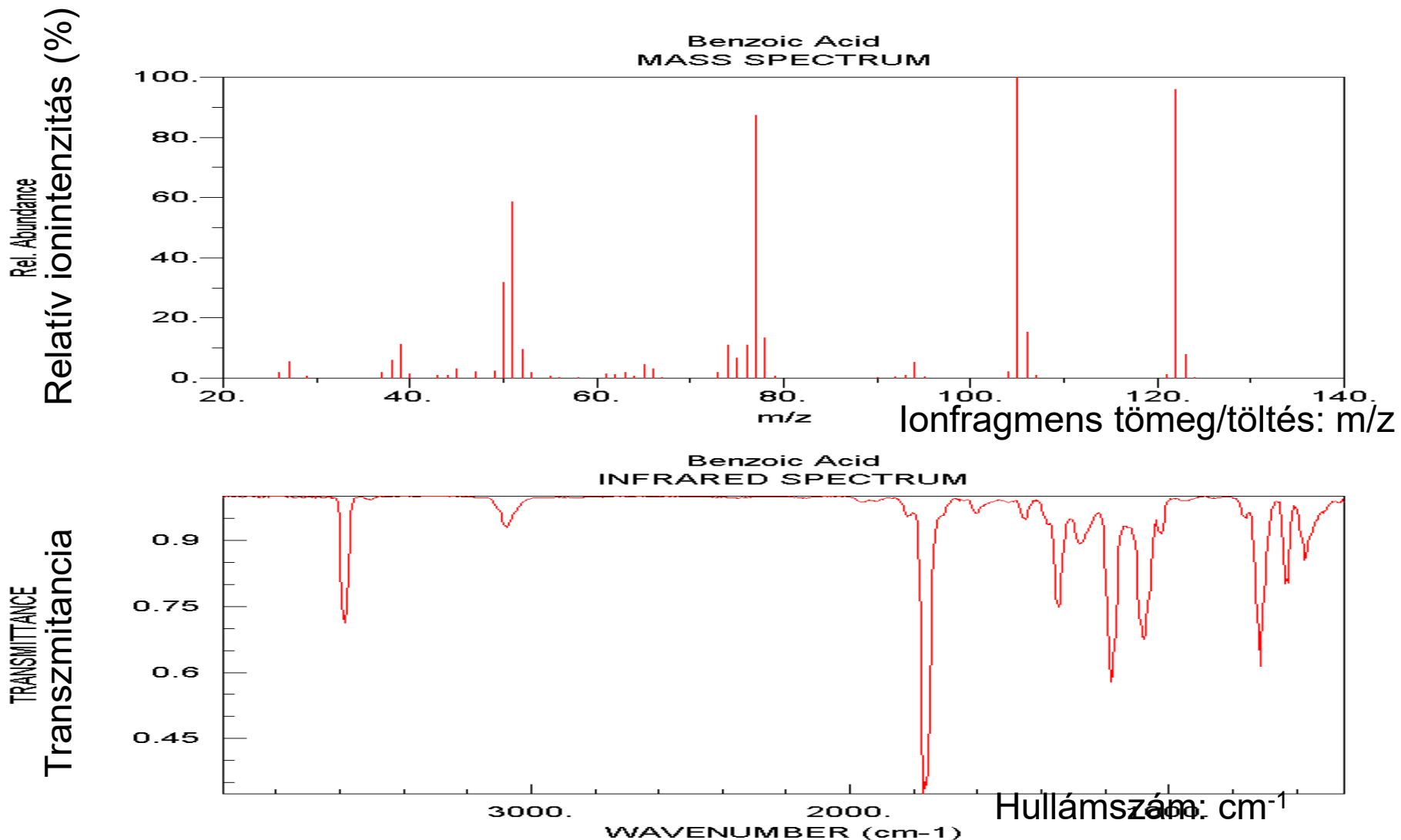
(NIST/EPA) <http://webbook.nist.gov/chemistry>



# Szervetlen gázok MS-referenciaspektrumai



# Szerves gőzök MS- és FTIR-referenciaspektrumai



<http://webbook.nist.gov/chemistry>

# Egy „levegős kemencelégtér” tömegspektruma kvadrupól MS-sel ( $N_2$ , $O_2$ , Ar, $H_2O$ , $CO_2$ )

Ionáram (A) logaritmikus léptékben

