

Termikus analízis

Hunyadi Dávid

david.hunyadi89@gmail.com

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

**Analitikai Kémia II (BIO)
Gyógyszeranalitika (GYV)**

A termikus analízis főbb módszerei

Vizsgált jellemző	Módszer
Tömeg (m), tömegváltozás (Δm), tömegváltozási sebesség (dm/dt)	Termogravimetria (TG) Derivatív termogravimetria (DTG)
Hőszínezet (ΔT), entalpia-változás (ΔH), hőáram (Q)	Differenciális termoanalízis (DTA) Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)
Felszabaduló gázok elemzése	Termogáz-titrimetria (TGT) Fejlődőgáz-detektálás (EGD-FID) Fejlődőgáz-analízis (EGA)
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) Dinamikus termomechanikai analízis (DMA)
Külső megjelenés, morfológia, Elektromos, mágneses, optikai, ill. spektrális tulajdonságok, stb.	Termomikroszkópia, Termoelektrometria, Termomagnetometria, Termooptometria, stb.

Fejlődő gázok detektálása, azonosítása, nyomon követése

- **EGD (evolved gas detection):**

Szerves gőzök detektálása, lángionizációs detektorral (EGD-FID)

- **Termo-gáztitrimetria (TGT):**

Savas, bázikus gőzök elnyeletése és titrálása

- **EGA (evolved gas analysis):**

- FTIR-spektrometriás gázcellával (EGA-FTIR)
- Tömegspektrométerrel (EGA-MS)
- Pirolízis-gázkromatográfia (Py-GC-MS)

EGA (evolved gas analysis)

MS



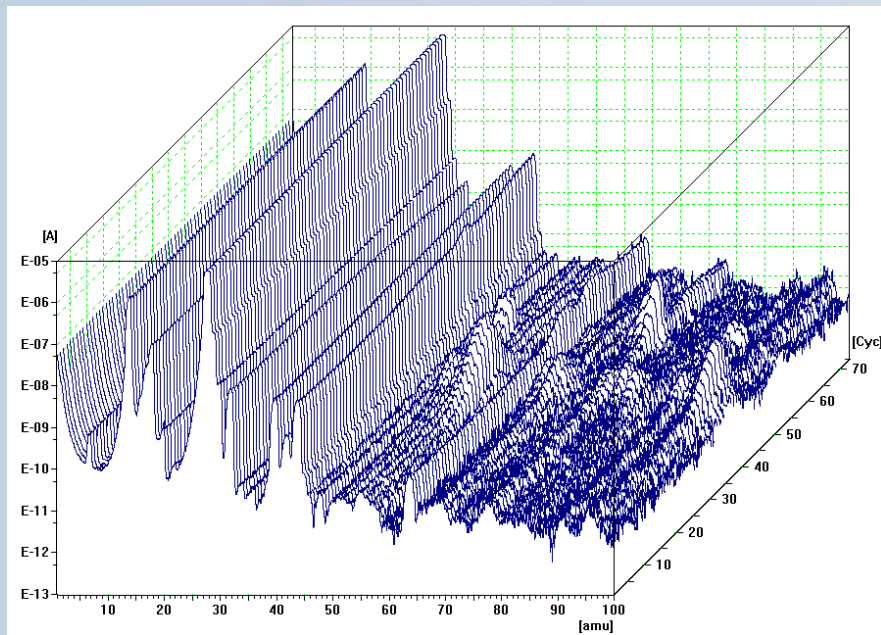
EGA (evolved gas analysis)

MS

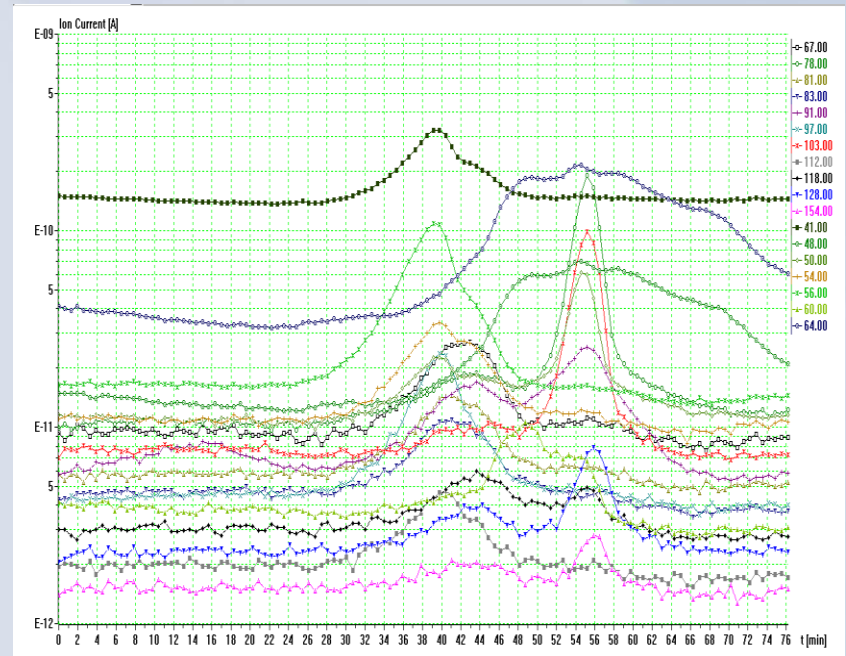
Szervetlen, egyszerű gázok gyors, könnyű azonosítása (tömeg alapján szétválasztás)

pl: H_2O , NH_3 , CO_2 , SO , SO_2 , NO , N_2O ...

Gyengébb felbontású MS-nél gond az átlapolás



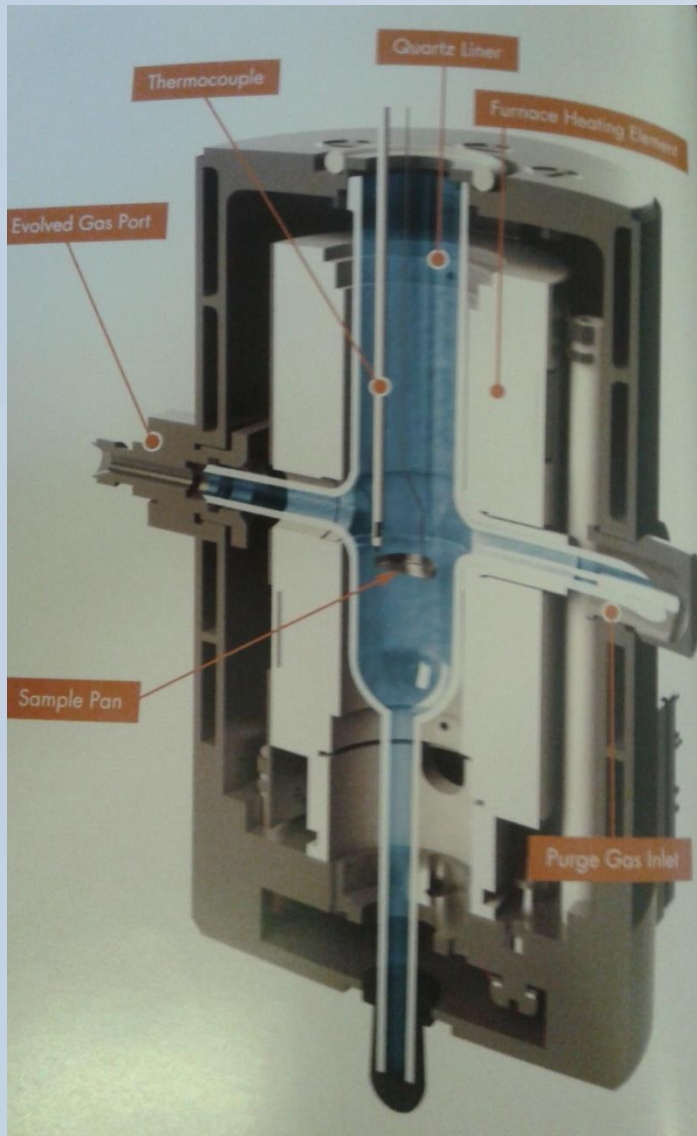
Analóg üzemmód



MID: szelektív ionkövetés

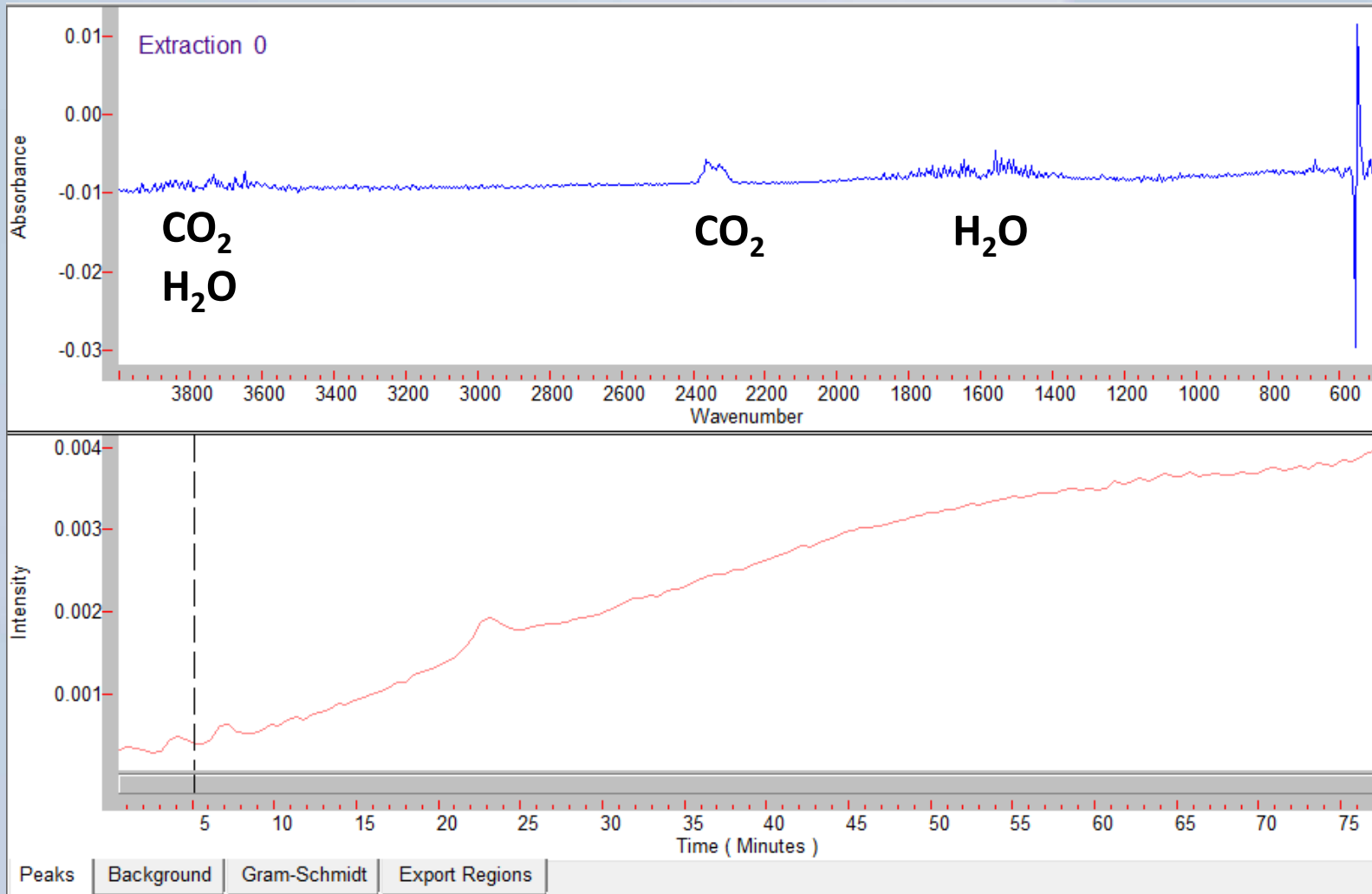
EGA (evolved gas analysis)

FTIR



EGA (evolved gas analysis)

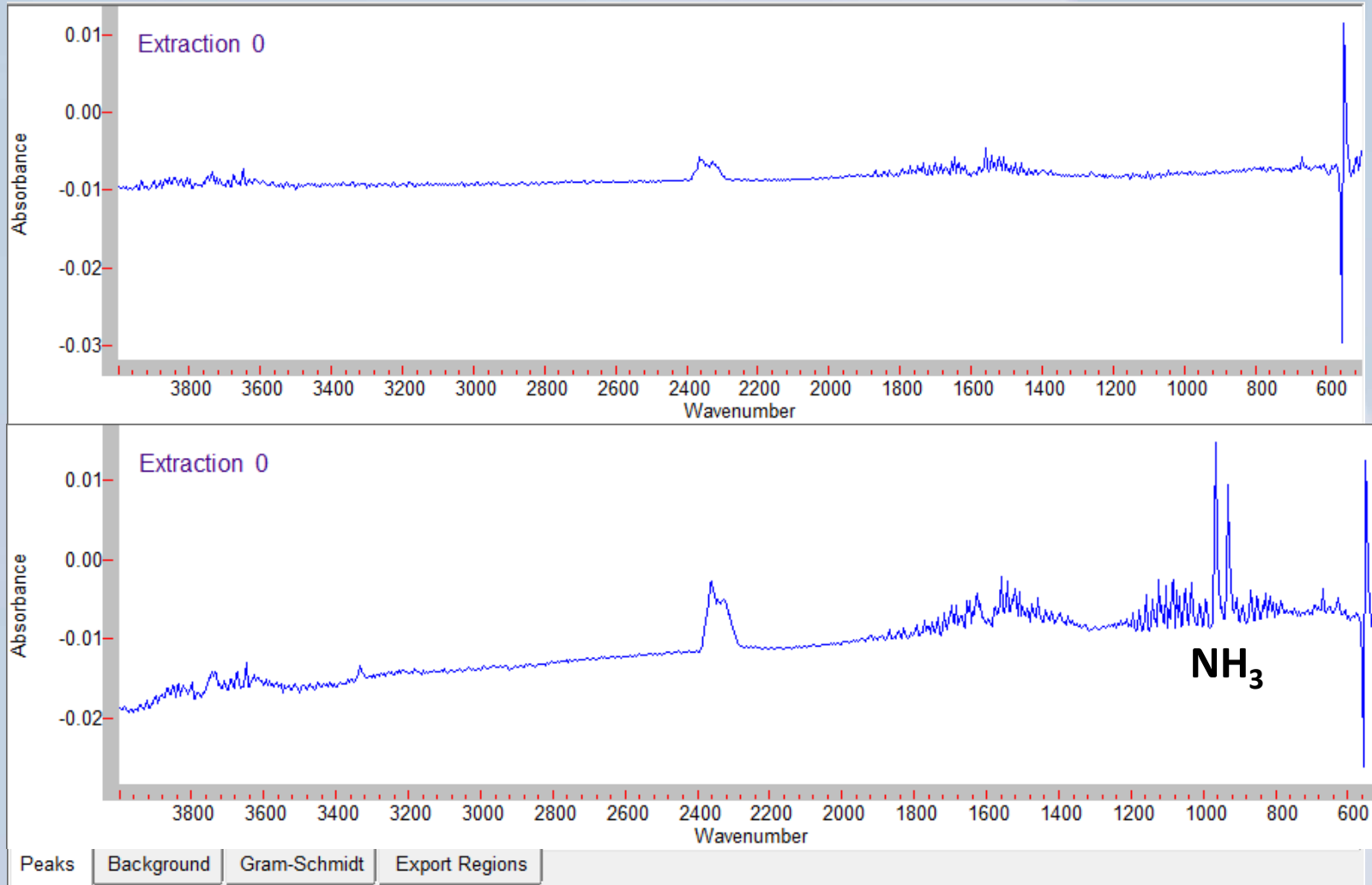
FTIR



Bonyolultabb szerves gázok/fragmensek azonosítására is alkalmas (spektrumkönyvtár)

EGA (evolved gas analysis)

FTIR



EGA (evolved gas analysis)

MS vs FTIR

Egymást kiegészítő módszerek

pl. NH^+ vs CH_3^+ : MS nem tudja megkülönböztetni

Megoldás: FTIR (spektrum különböző), vagy nagyfelbontású MS

CO vs N_2 tömeg ua, FTIR: N_2 nincs spektruma

Felhasználás

• Gyógyszeripar

- Tisztaság vizsgálat: DSC (szennyezések hatására op csökkenés)
- Termikus stabilitás: TG/DTA (milyen T-n bomlik, bomlástermékek összetétele)
- Diasztereomer összetétel vizsgálata: DSC (olvadáspont függ az összetételtől, fázisdiagram)
- Polimorfok vizsgálata: DSC mérések

Ugyanazon hatóanyag különböző módosulatai (polimorfok), egyes polimorfok hatása különböző, egymásba átalakíthatók a T, nedvességtartalom szabályozásával, szabadalommal levédhetőek külön-külön

• Műanyagok

- Fázisátmenetek vizsgálata: DSC
- Termikus stabilitás vizsgálata: TG
- Üvegesedési T meghat.: DSC (alapvonal eltolódás), DMA (csúcs)
- Polimer tulajdonságainak vizsgálata: TD (méret, megnyúlás), TMA, DMA (mechanikai tulajdonságok)

Felhasználás

- **Kalorimetria**

- Reakciók hő színezetének vizsgálata: DSC, DTA
- Reakcióhők, aktiválási energiák kiszámolása: DSC

- **Élelmiszeripar**

- Eltarthatósági vizsgálatok: TG/DTA
- Sajt érés nyomon követése: TG (sajt víztartalma változik érés során)

- **Biomassza, bioüzemanyagok**

- Égés, égéstermékek vizsgálata: Py-GC-MS

- **Szervetlen anyagok**

- Kristályvíz tartalom: TG

- **Volfrámipar**

- Központi alapanyaga az ammónium paravolframát (APT), a különböző termékeket az APT hevítésével készítik, a termék minősége függ a hevítés körülményeitől

Felhasználás

Volfrám-oxid
 WO_3

- Katalízis
- Fotokatalízis
- Gázszenzorok

← Hevítés
levegőben



→ **Ammónium-metavolframát (AMT)**
 $(NH_4)_6[H_6W_{12}O_{40}] \cdot 4H_2O$

- Katalízis
- Vegyszerek alapanyaga

Ammónium-paravolframát (APT)
 $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4H_2O$

↓ Hevítés
hidrogénben

Kék volfrám-oxid (TBO)
 WO_{3-x}

Volfrám

Volfrám-karbidok

- Fémkohászat (nemesacél-ötvözetek)
- Fényforrásipar (izzószálak)
- Sportszerek
- Orvosi eszközök
- Elektronika (elektróda, fűtőelem)



- Keményfém-gyártás (fűrők, vágóeszközök)
- Hadiipar (alkatrészek, lövedékek)



↓
Heteropoli savak
• Katalízis

Felhasználás

- **Sebészeti minták**

- pl zsírszövetek vizsgálata DSC-vel

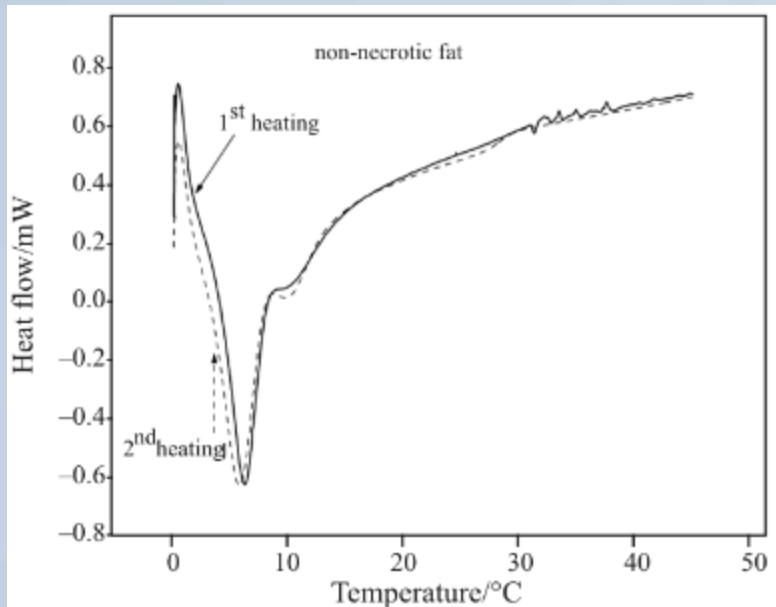


Fig. 2a Characteristic DSC heating curve of control sample (heating: 0–100°C)

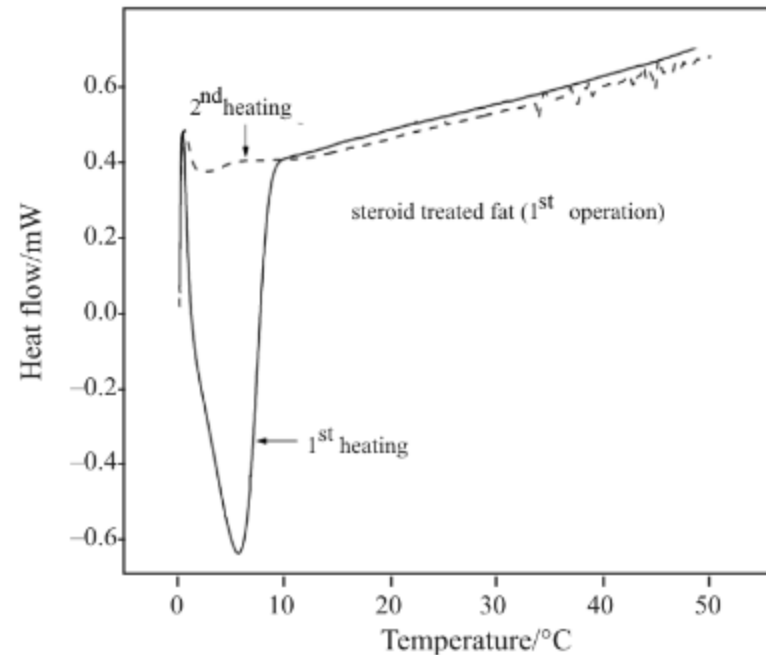


Fig. 3a Typical DSC heating curve of sample from steroid treated patient (heating 0–100°C)

Hőmérsékletmérés

- **Termoelempár**

pontszerű/lokális hőmérsékletmérés, kontaktpotenciál

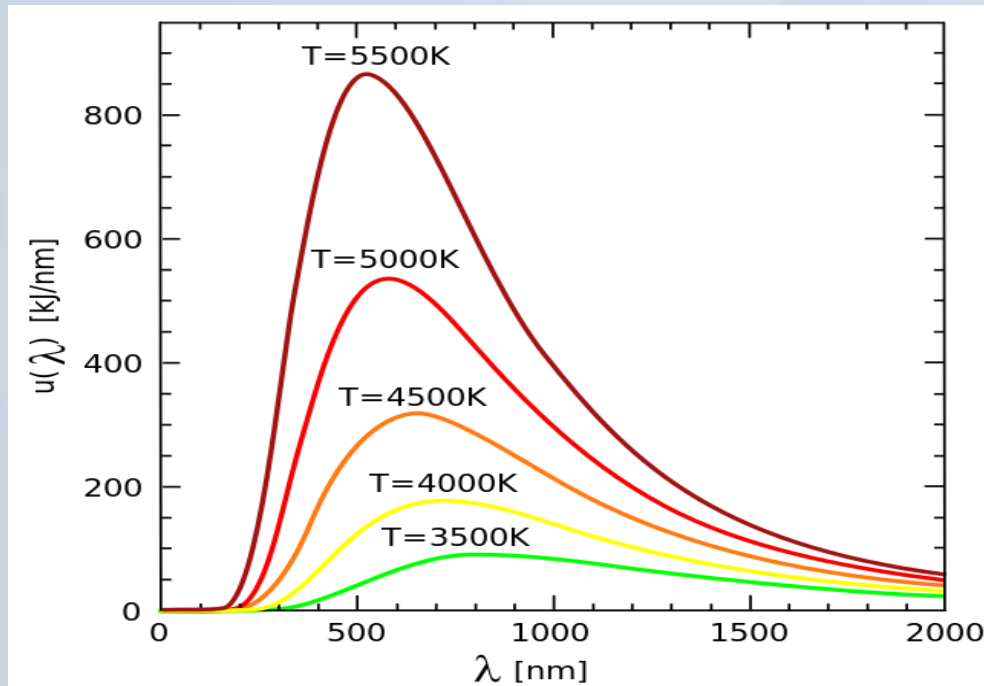
- **Ellenálláshőmérő**

nagyobb hőtehetetlenség, átlaghőfok)

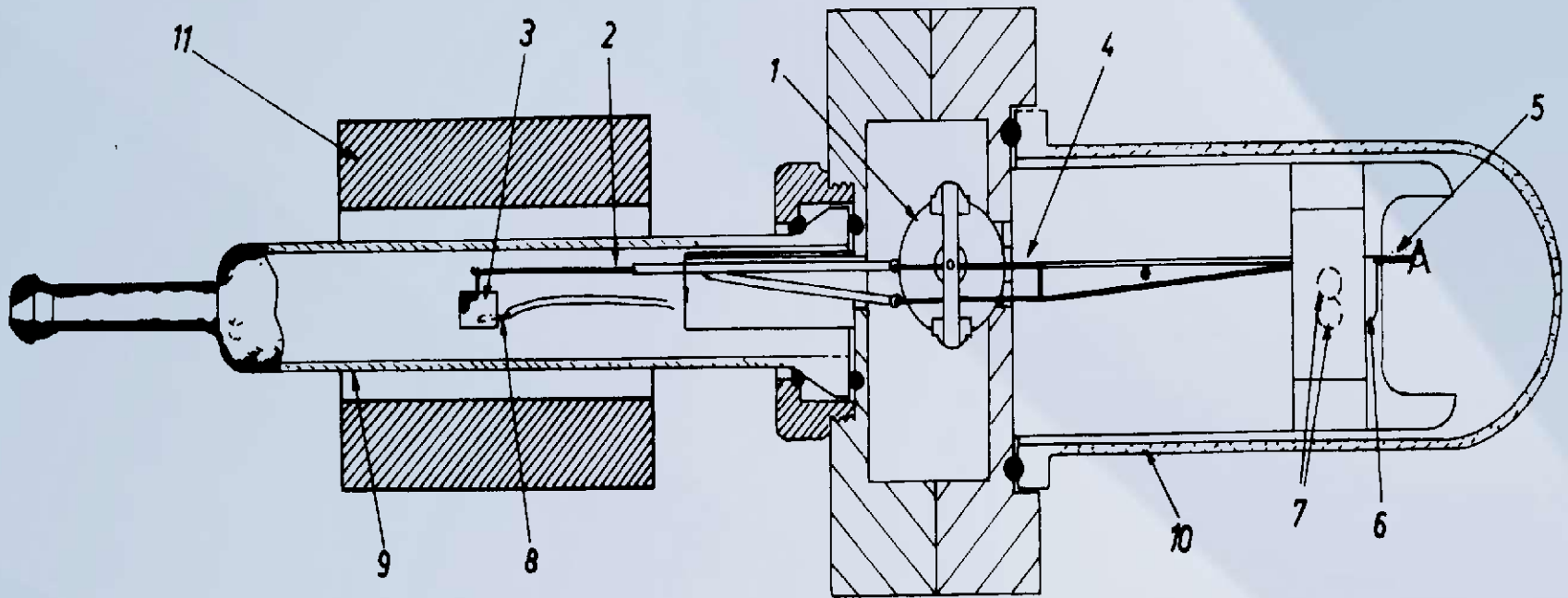
$r = r_0 (1 + \alpha \Delta T)$, az ellenállása a hőmérséklettel együtt nő

- **Optikai pirométer**

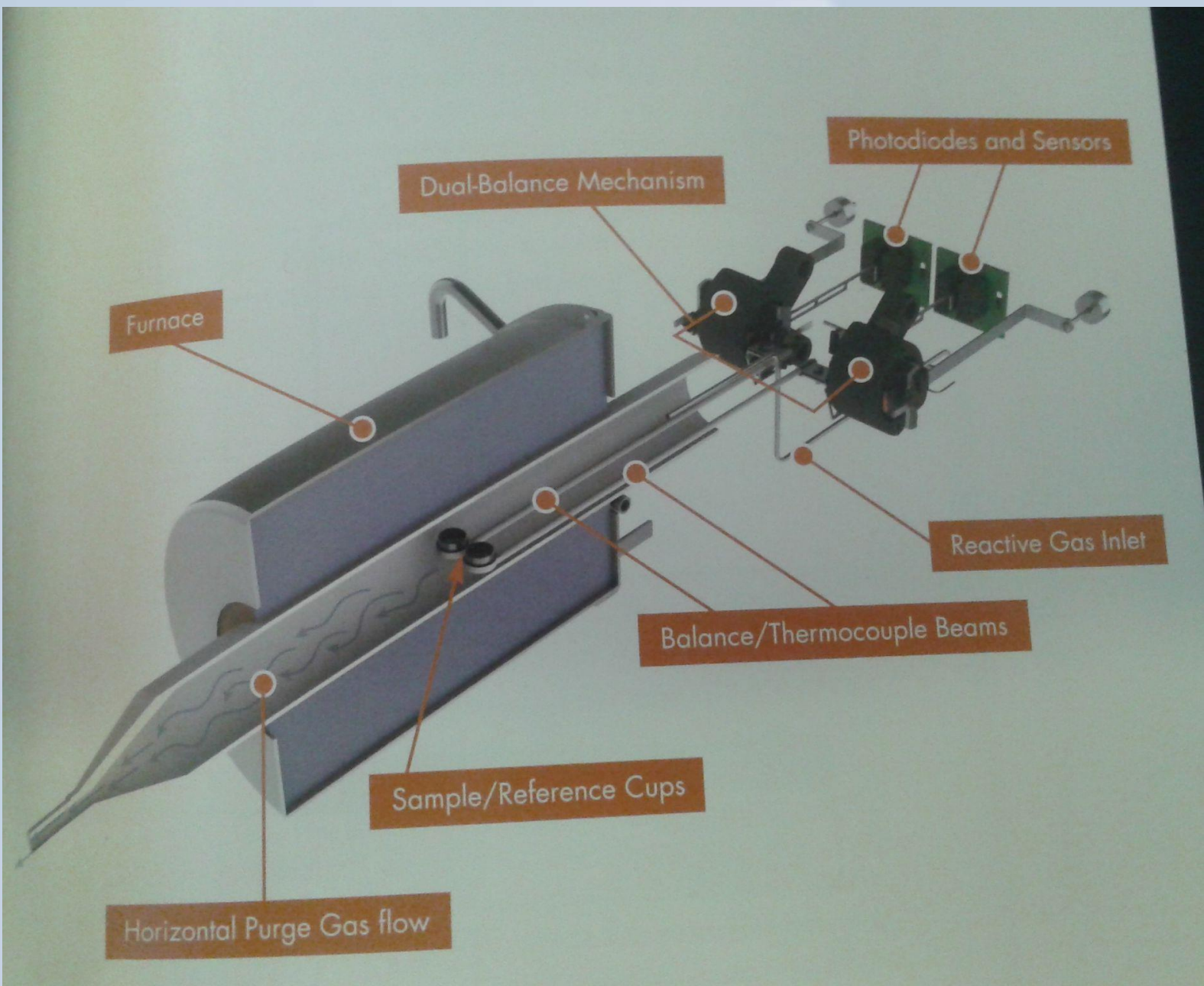
(1500°C felett) színképmaximum alapján (Wien-tv.)



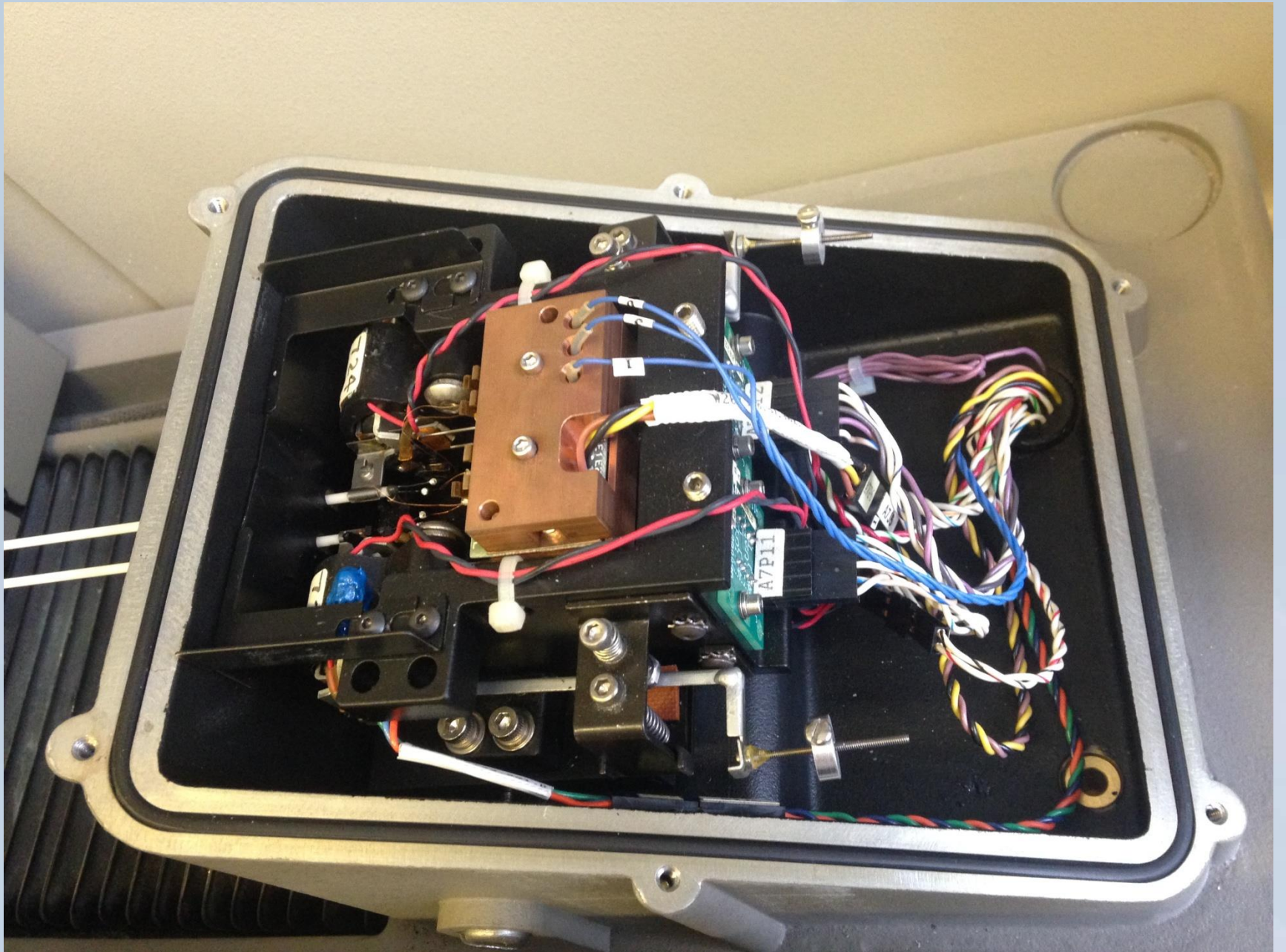
Termogravimetria (TG) – tömegváltozás mérése termomérleggel (elektromos null-kompenzáció)



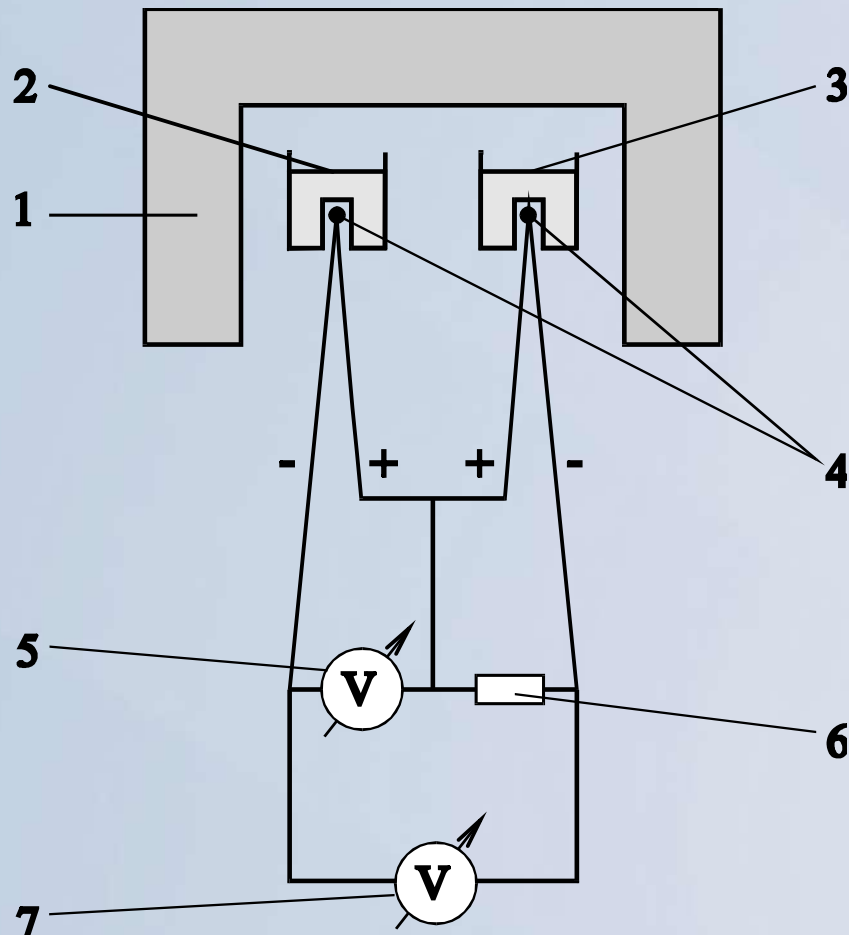
- 1 - tekercs, 2 - kvarc rúd, 3 - mintatartó, 4 - hideg mérlegkar,
- 5 - ellensúly, 6 - a mérlegkarra szerelt zászló, réssel, 7 - fotóérzékelők,
- 8 - minta termoelem, 9 - kvarc cső, 10 - üvegbura, 11 - kemence





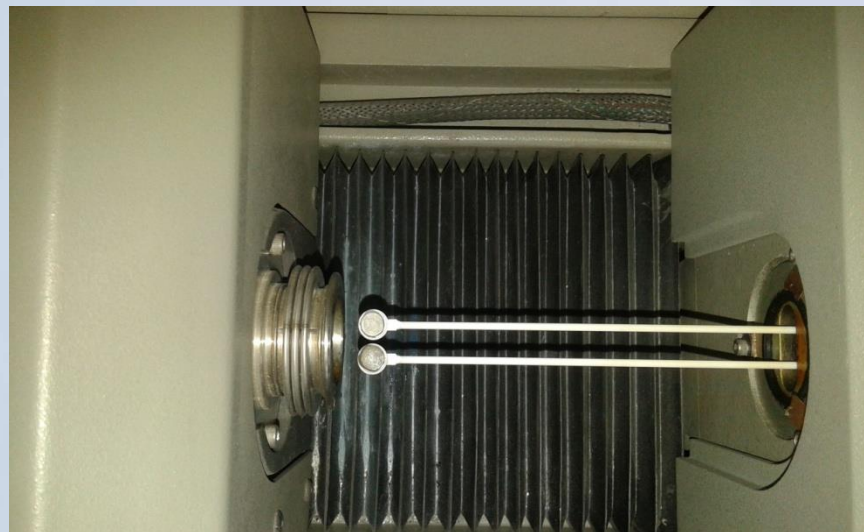
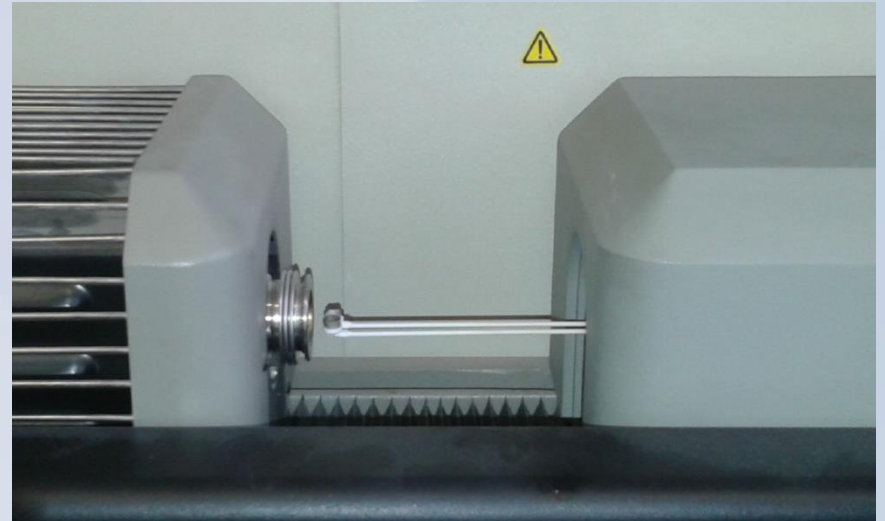


Differenciális termoanalízis (DTA) – hő színezet, entalpiamérés

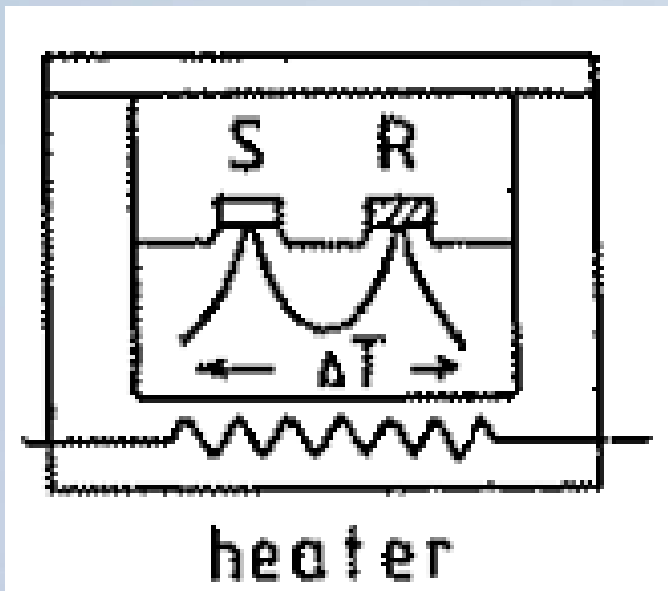


- 1 - kemence
- 2 - mintatartó a mintával
- 3 - mintatartó a referencia anyaggal
- 4 - termoelemek érintkezési pontjai
- 5 - minta hőmérséklet mérése
- 6 - kiegyenlítő ellenállás
- 7 - a DTA jel mérése

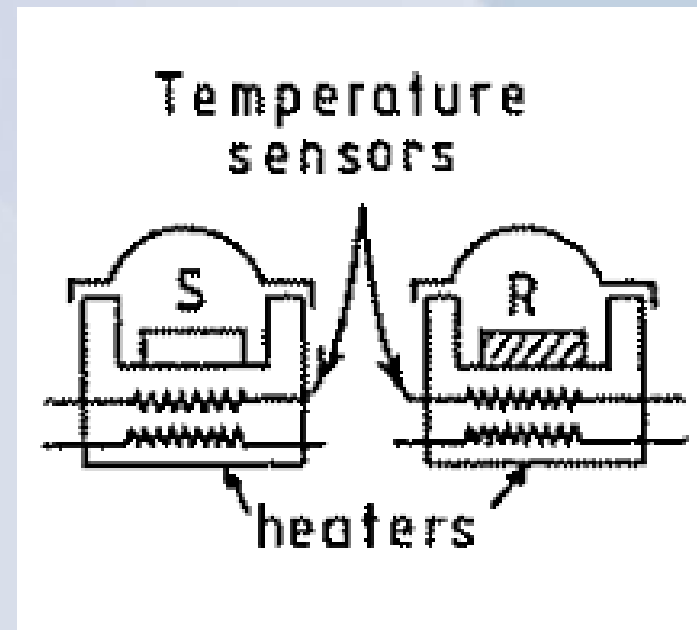
Szimultán TG/DTA



Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

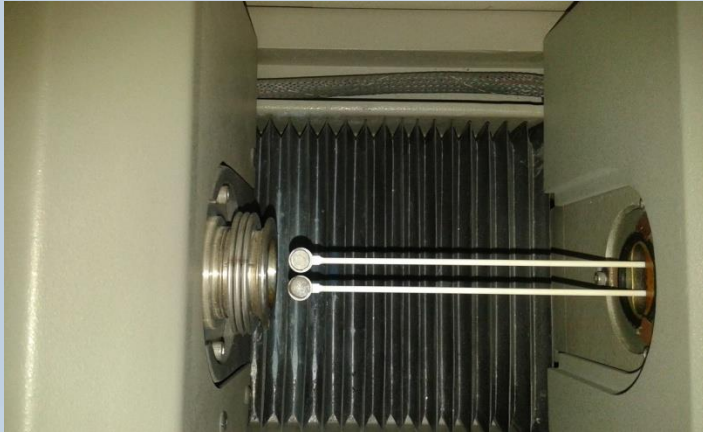


Hőáram DSC



Teljesítménykompenzációs DSC

DTA vs DSC



Hőátadás (áramló/álló gáz)
Hővezetés (mintatartó, mérlegkar)
Hősugárzás (kemence)



Hőátadás (áramló/álló gáz)
Hővezetés (fémkorong)
Hősugárzás (kemence)

Jelerősítés:

1-2 mg minta is elég



TMA



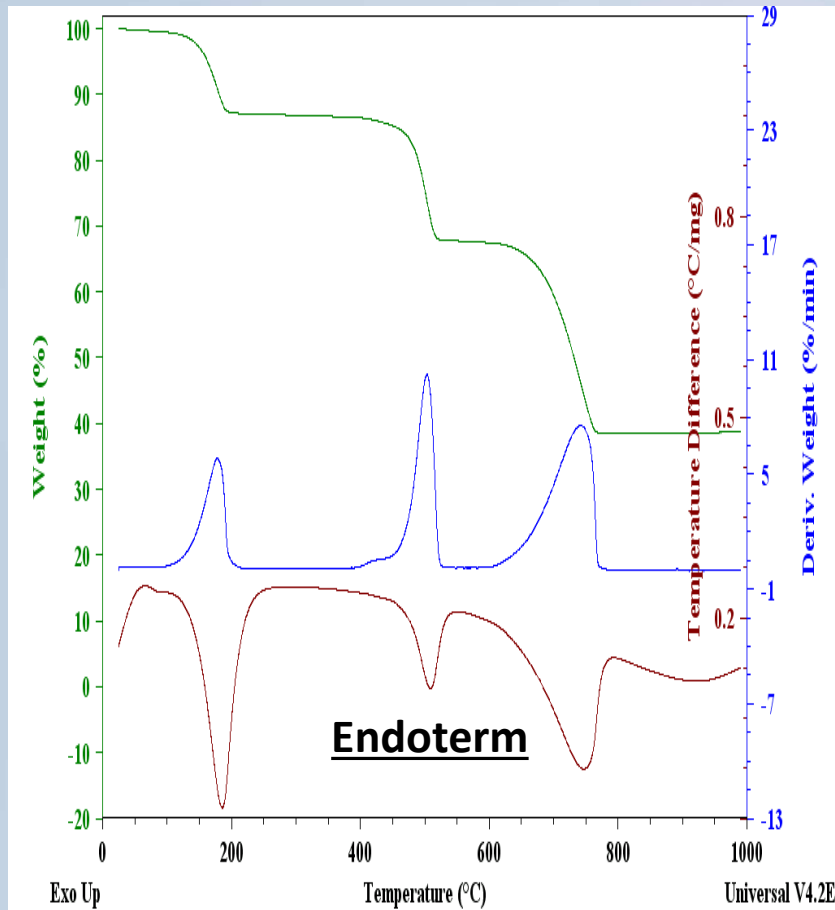
Kísérleti körülmények hatása

Atmoszféra

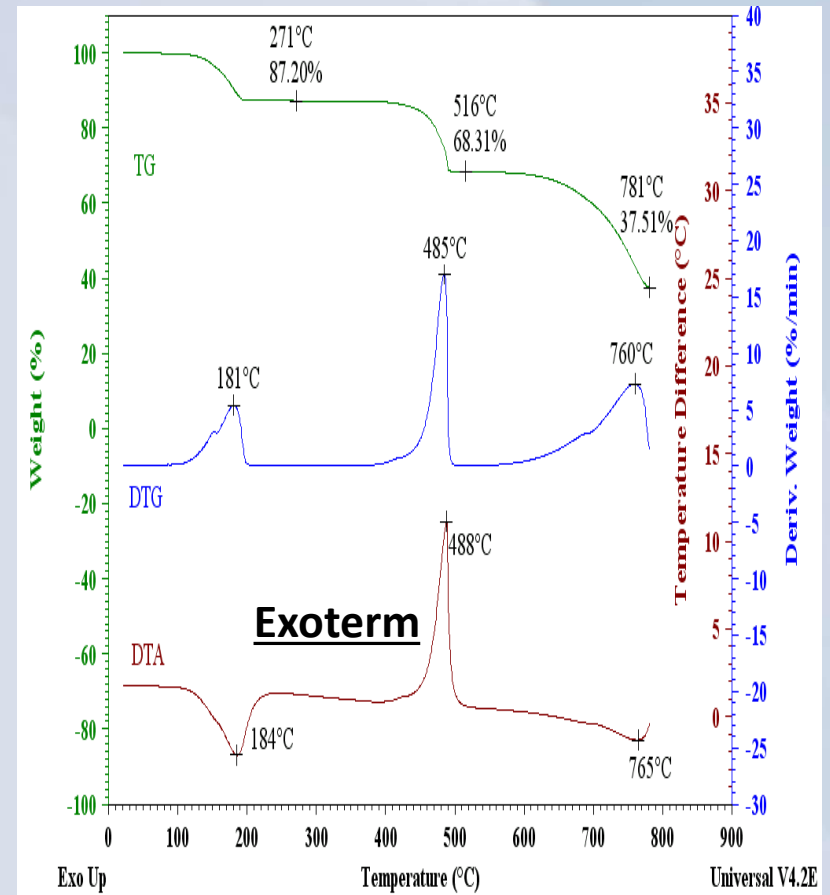
Kálcium-oxalát monohidrát $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bomlása



Inert gáz (N_2 , Ar, He) atmoszférában



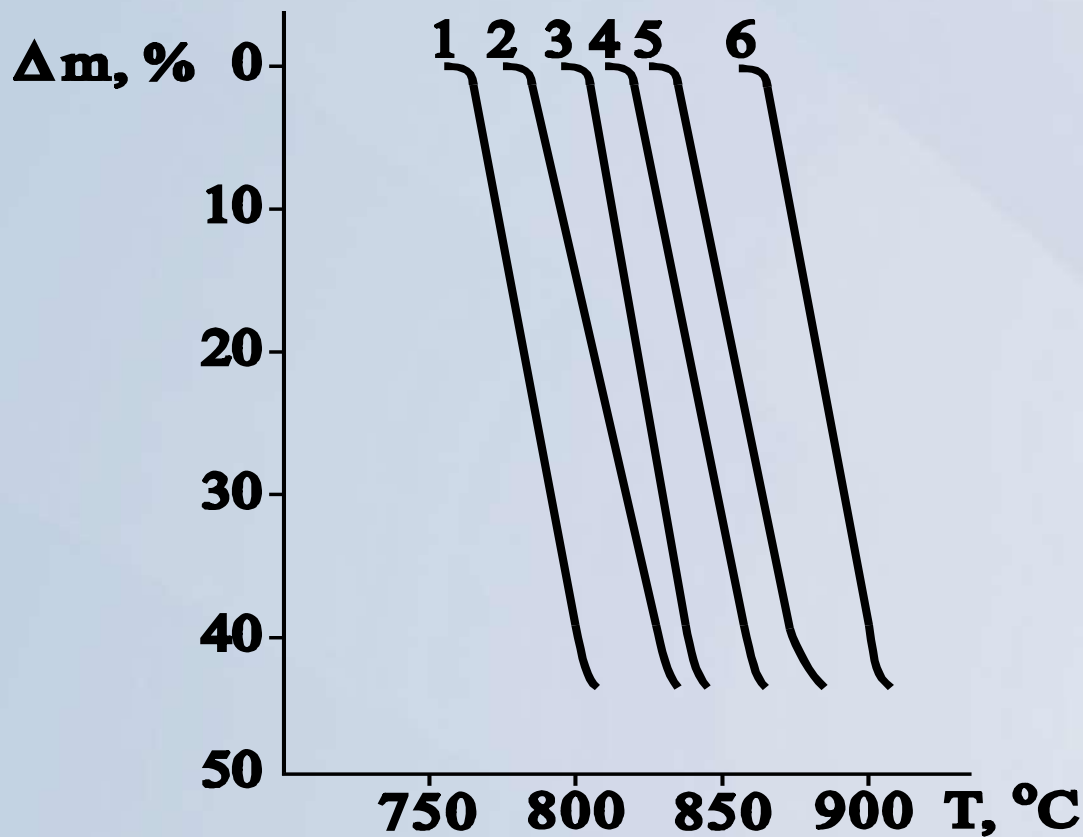
Oxidáló (levegő, O₂) atmoszférában



Kísérleti körülmények hatása

Saját atmoszféra

Kalcium-karbonát bomlása szén-dioxid atmoszférában, különböző nyomásokon

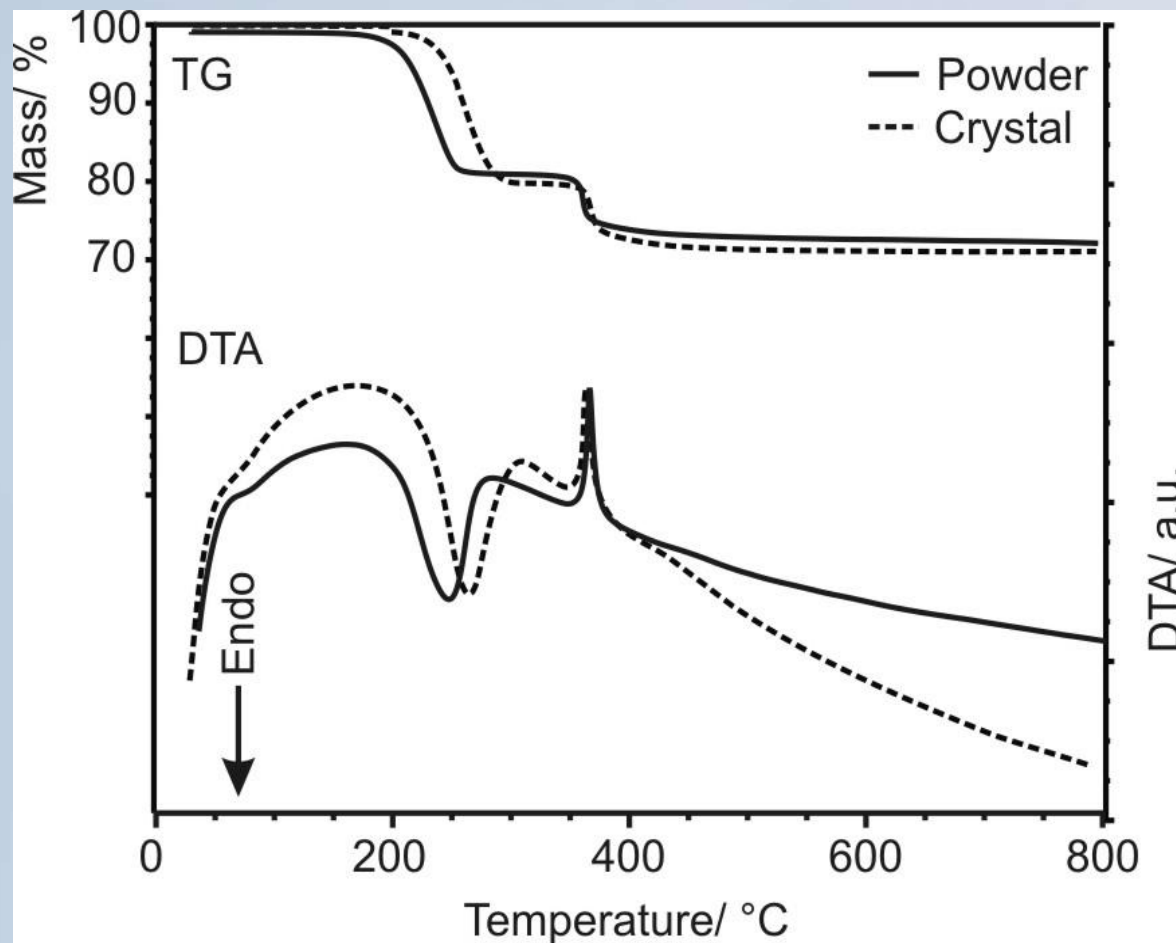


- 1 - 5.3 kPa
- 2 - 11.7 kPa
- 3 - 16.0 kPa
- 4 - 24.5 kPa
- 5 - 33.1 kPa
- 6 - 64.0 kPa

A minta tömege kb. 50 mg
Fűtési sebesség: 2.2 K/min

Kísérleti körülmények hatása

Szemcseméret

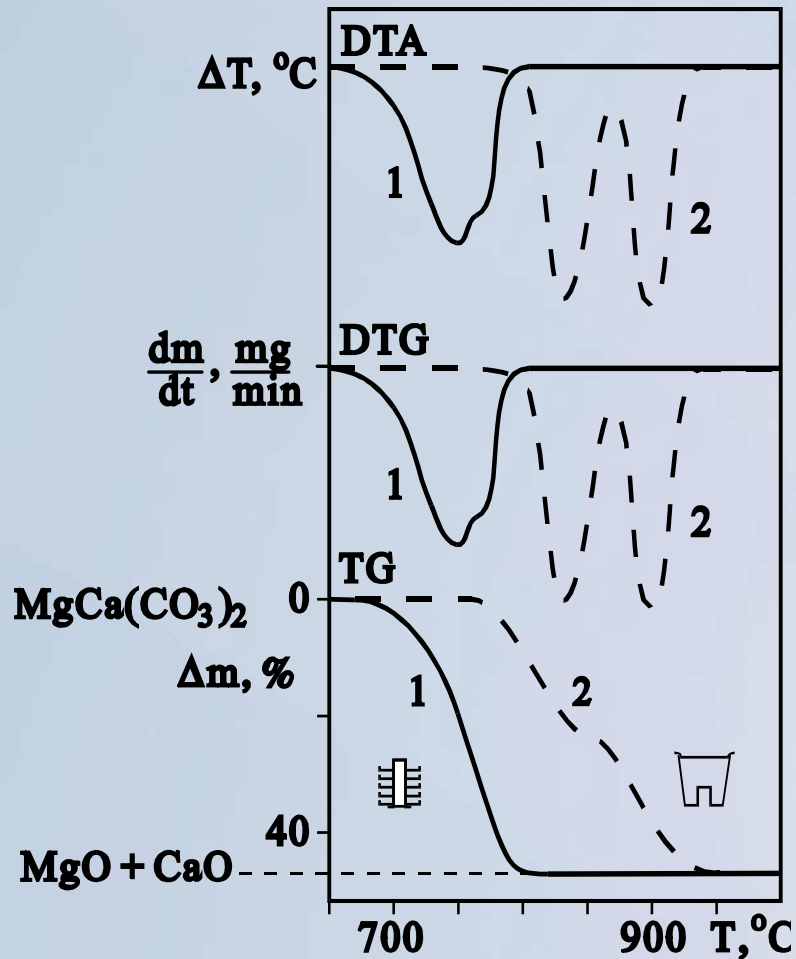


por, 0,5-3 μm
kristályok, 200-500 μm

A minta tömege: kb. 50 mg

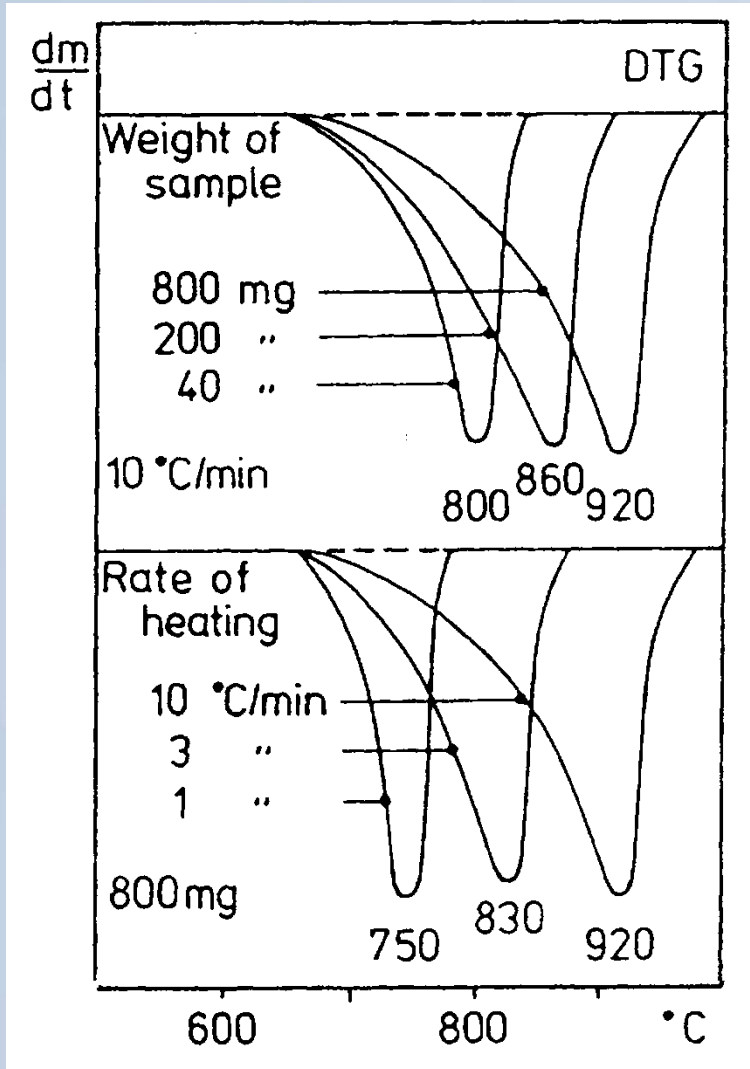
Kísérleti körülmények hatása

Mintatartó geometriája



- 1 – tányérkás mintatartó
- 2 – lazán lefedett tégely

Kísérleti körülmények hatása



Mintatömeg

Fűtési sebesség

Nagyobb tömeg

Gyorsabb fűtés



Szélesebb DTA csúcs

Ok:

Mintán belül rosszabb a hőtranszport mint a minta és a kemence között

Derivatograph: az első sorozatban gyártott szimultán TA berendezés

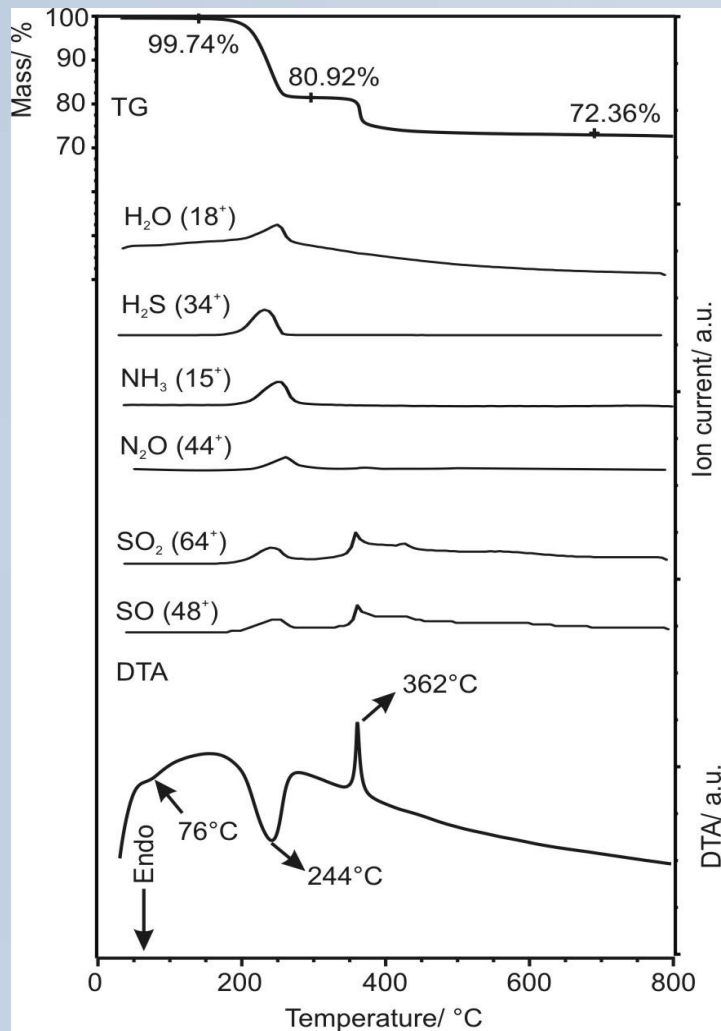


- Laboratóriumi modell: 1954
- Gyengeáramú Műszergyártó Szövetkezet Művek (MOM): 1962-92
- A különböző modellekből kb. 4000 (!) példány készült
- A magyar termoanalitikai nemzetközi közlöny szerkesztőbizottságának tagja, magyar központtal, szerkesztőkkel

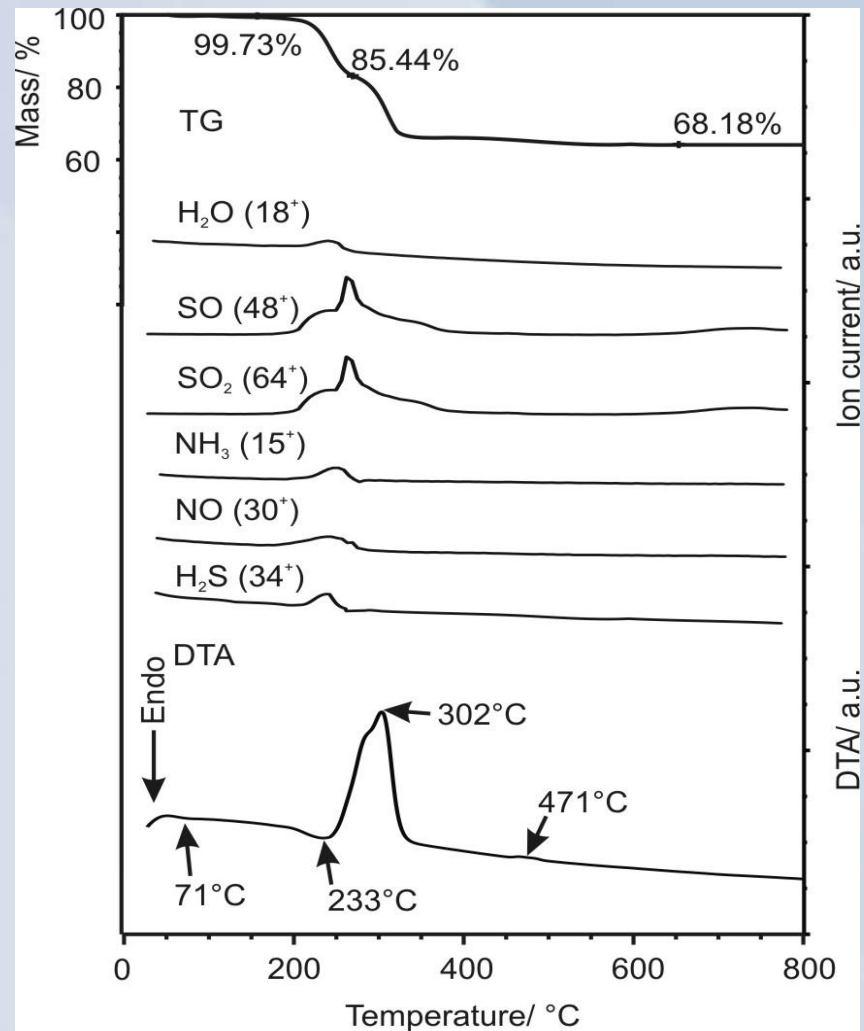
Termikus bomlás vizsgálata

Ammónium tiovolframát (ATT) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$

Nitrogénben



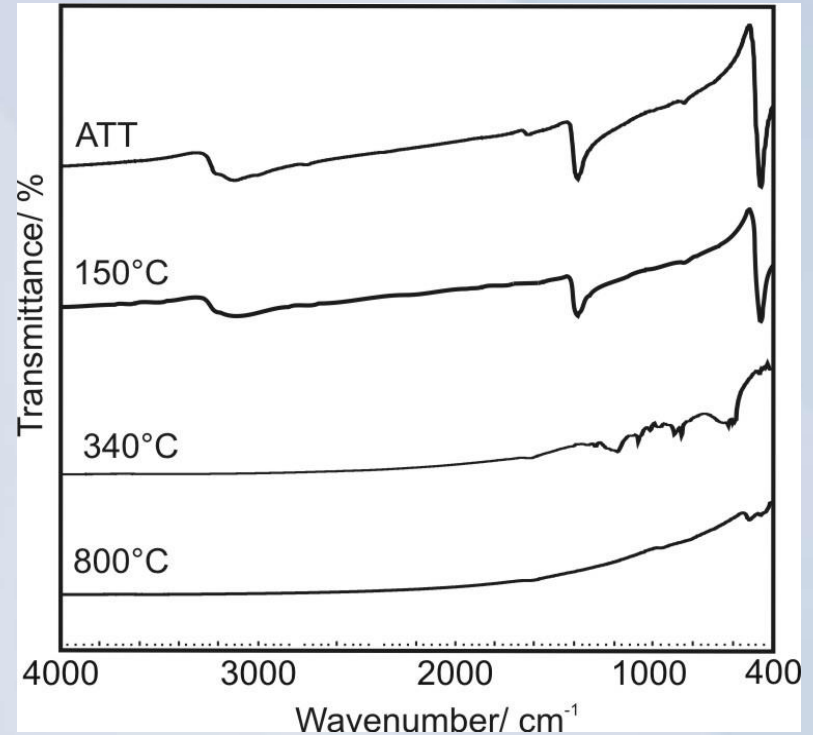
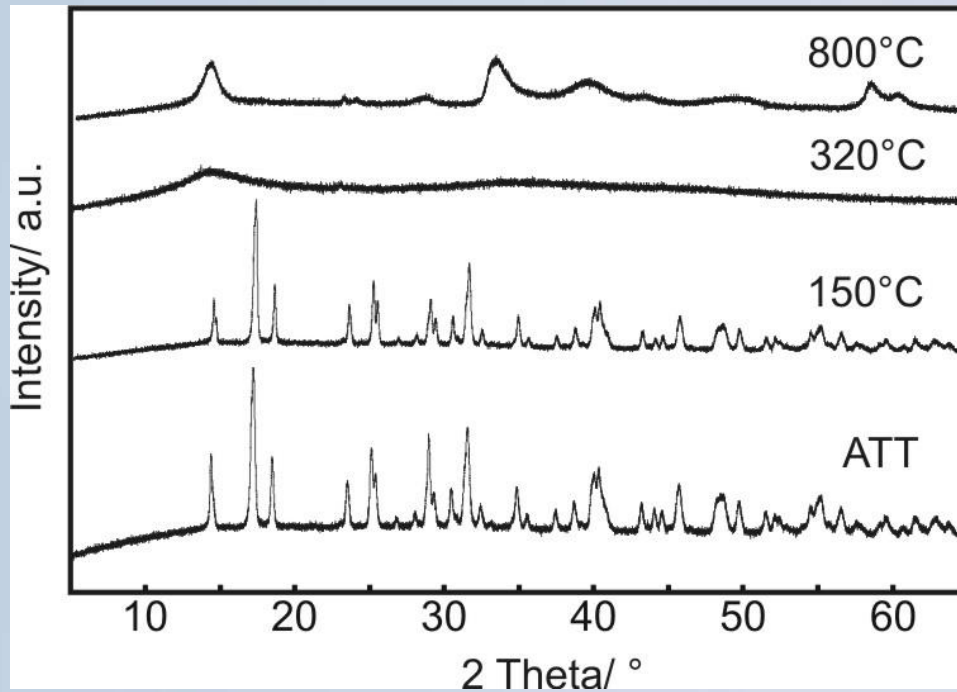
Levegőben



Termikus bomlás vizsgálata

Ammónium tiovolframát (ATT) $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$

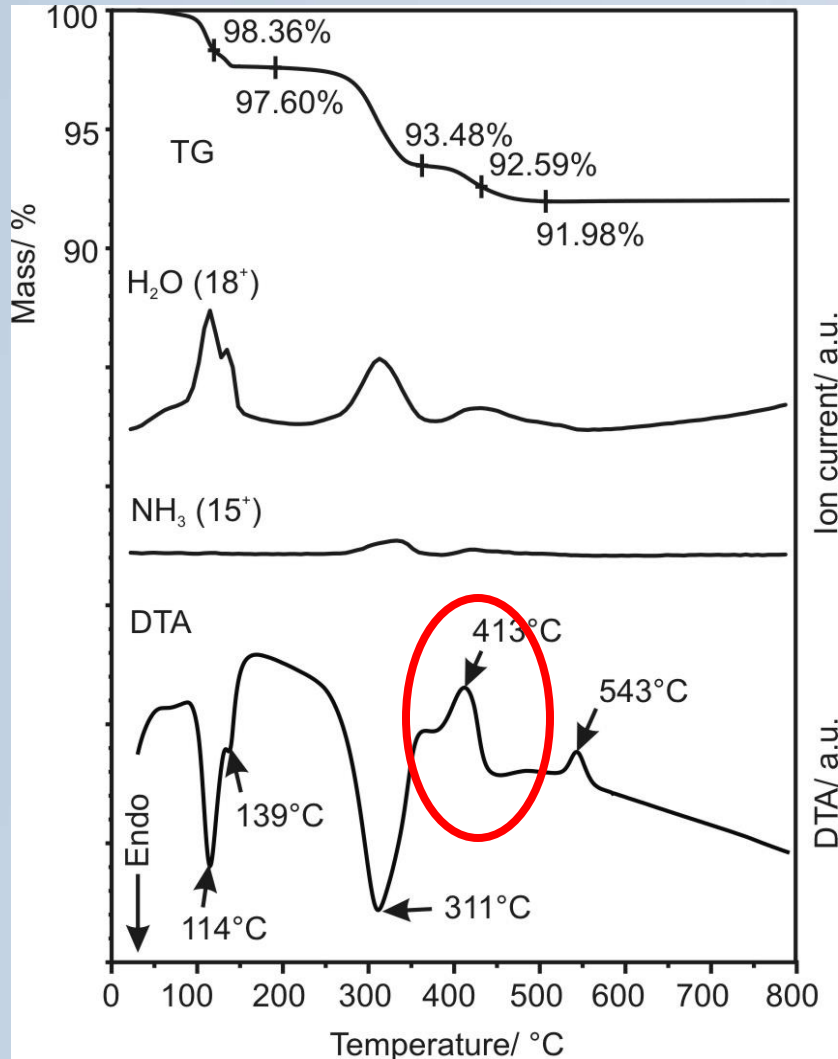
Nitrogénben



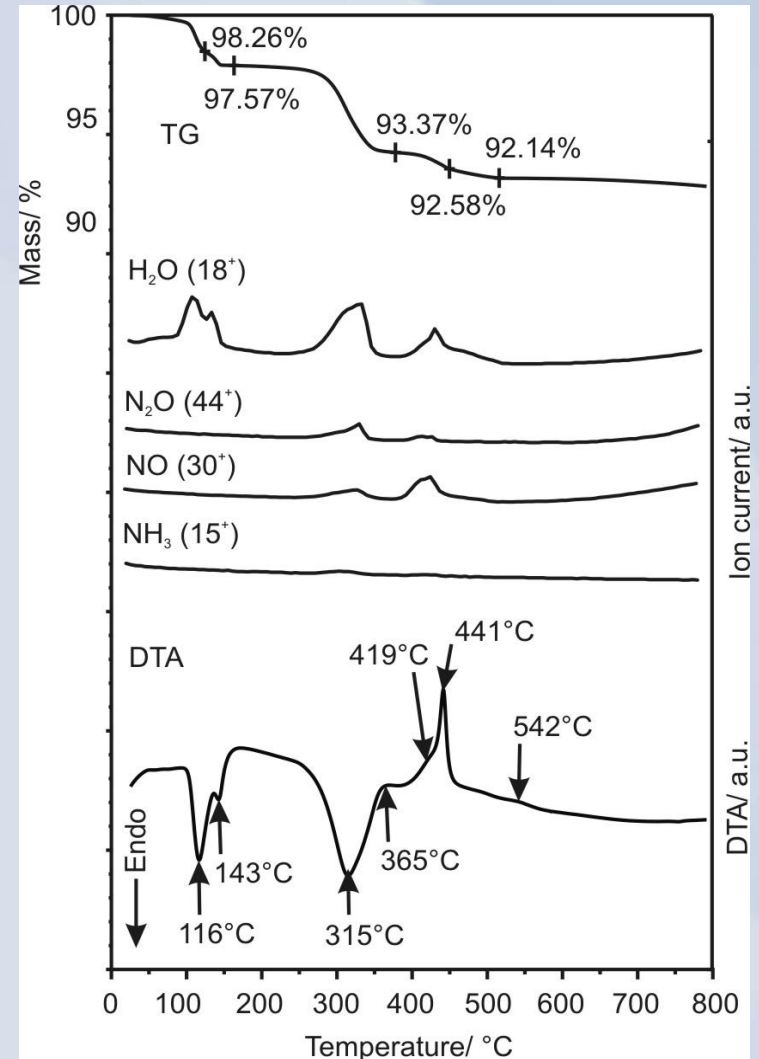
Termikus bomlás vizsgálata

Ammónium metavolframát (AMT), $(\text{NH}_4)_6[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nitrogénben



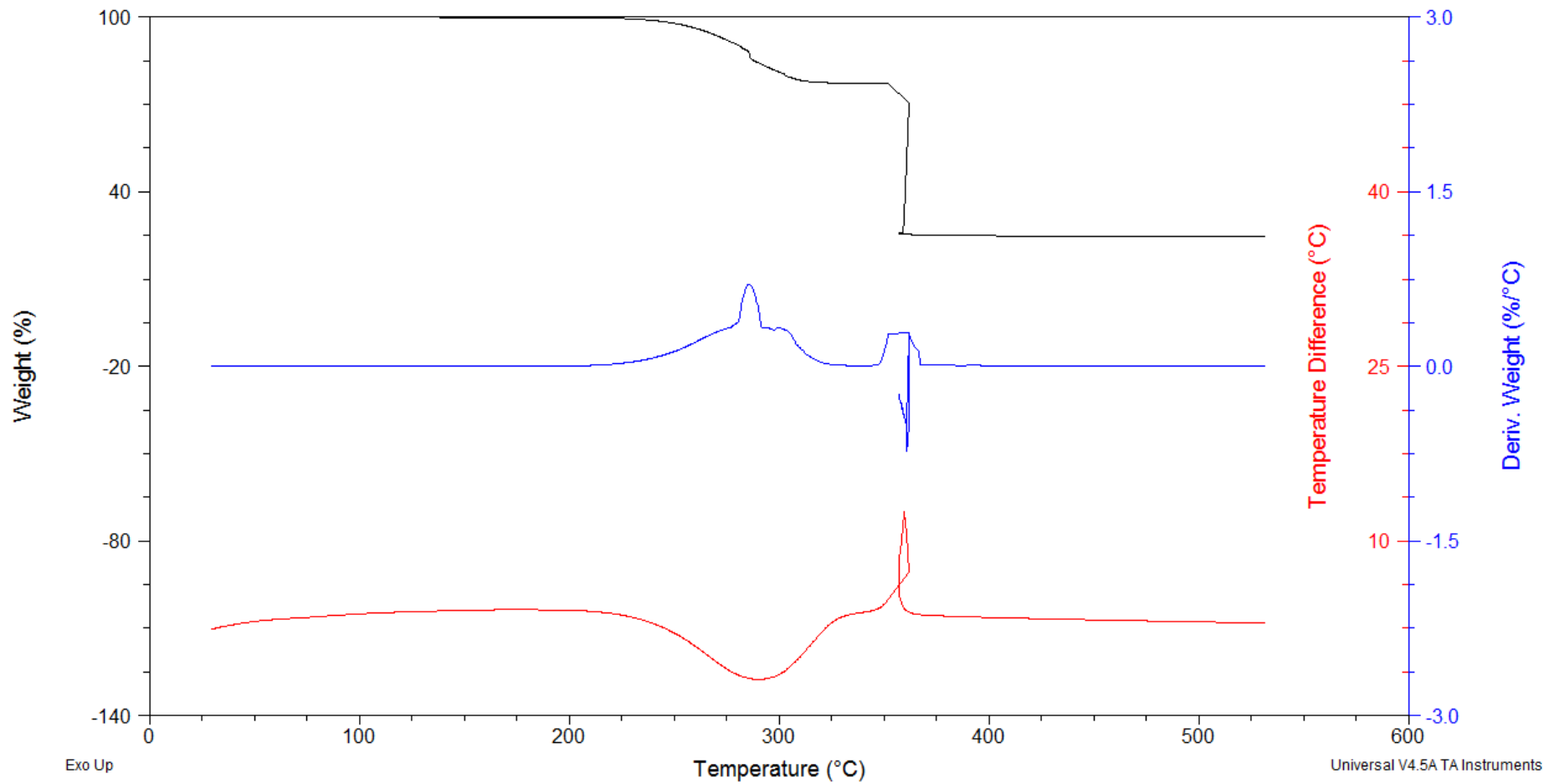
Levegőben



Sample: ATT
Size: 60.1321 mg
Method: 10°C/min 800°C

TGA-DTA

File: D:\...TG-DTA-MSIATT_800N2.001
Operator: ALVMR
Run Date: 14-Apr-2014 14:27
Instrument: 2960 SDT V2.3B



Exo Up

Universal V4.5A TA Instruments