

# TERMIČNE METODE: TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA IN DIFERENČNI DINAMIČNI KALORIMETER

Sarah Jurjevec<sup>1</sup>, Matjaž Finšgar<sup>2</sup>

STROKOVNI ČLANEK

<sup>1</sup>Kemijski inštitut, Odsek za polimerno kemijo in tehnologijo, Hajdrihova 19, 1001 Ljubljana

<sup>2</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova ulica 17, 2000 Maribor

## POVZETEK

Termična analiza je skupina metod, pri katerih merimo različne fizikalne in kemijske lastnosti vzorca kot funkcijo temperature oziroma časa ob kontroliranem temperaturnem režimu. Termoanalitski instrumenti merijo izgubo mase, toplotni tok, spremembe velikosti, mehanske spremembe v odvisnosti od temperature ali časa. V nadaljevanju sta opisani dve termični analizi, in sicer termogravimetrična analiza (TGA) in diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC). TGA je tehnika, pri kateri merimo spreminjanje mase vzorca v odvisnosti od temperature ali časa, DSC pa je tehnika, pri kateri določujemo temperaturo in toplotni tok povezano s prehodi materiala kot funkcijo temperature ali časa.

**Ključne besede:** termična analiza, TGA, DSC

## Thermal methods: Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry

### ABSTRACT

Thermal analysis is a group of methods for measuring the various physical and chemical properties of the sample as a function of temperature or time with a controlled temperature regime. TA instruments measure mass loss, heat flow, dimensional change or mechanical properties as a function of temperature or time. In this work, the following two thermal analyses are described: thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA is a technique where mass change of a substance is measured as a function of temperature or time and DSC is a technique that determines the temperature and heat flow associated with material transitions as a function of time or temperature.

**Keywords:** Thermal analysis, TGA, DSC

## 1 UVOD

Analitične metode pogosto vključujejo termično obdelavo vzorca. Termična analiza zajema več različnih metod, pri katerih je temperatura ključni parameter [1].

Korenine termičnih metod segajo vse do srednjega veka oziroma antike, vendar so na splošno to nove metode, saj se je njihov razvoj začel hkrati z razvojem moderne kemije pred nekaj sto leti. Za začetek ter-

mičnih metod lahko imamo delo Lavoisierja in sodelavcev med francosko revolucijo v letih 1789–1799. V tistem času so razvili merilni instrument z zahtevano občutljivostjo, ki je omogočal zaznavanje majhnih sprememb pri termični analizi [1]. Termogravimetrija se je začela z letom 1833, ko je inženir Talabot opremil laboratorij v Lyonu s toplotno občutljivo tehniko za nadzor kakovosti kitajske svile. Kot prvi znanstveni termogravimeter pa sta razvila W. Hermann Nerst in E. H. Riesenfel leta 1903, in sicer tehtanje s kremnovim snopom [1]. Leta 1915 je Kotaro Honda kot prvi uporabil izraz »thermobalance« za njegov instrument [2].

Termična analiza vključuje tehnike, pri katerih je izbrani fizikalni parameter materiala določen kot funkcija temperature ( $\Delta T$ ). Meritve temeljijo na dinamični zvezi med temperaturo in maso, volumnom ter toplotno reakcijo [2].

Poznamo več termičnih metod (**tabela 1**): termogravimetrična analiza (TGA), derivativna termogravimetrična analiza (DTG), diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), diferenčna termična analiza (DTA) in termometrična titracija [3].

## 2 TERMOGRAVIMETRIČNA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je termoanalitska tehnika, s katero merimo spreminjanje mase snovi, medtem ko je le-ta izpostavljena kontroliranemu temperaturnemu programu. Meritve izvajamo pod definirano atmosfero, po navadi v inertnih razmerah ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ), da se izognemo oksidaciji vzorca. Termogravimetrična analiza se uporablja za določevanje termične stabilnosti, preučevanje vplivov na termično stabilnost, spremljanje vsebnosti vlage in aditivov,

**Tabela 1:** Termične metode

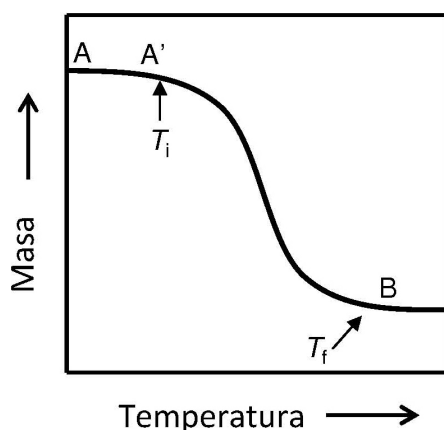
| Analizna tehnika                       | (angl.)                                      | Oznaka | Instrument                  | Merjeni parameter | Graf                     |
|--|--|--------|-----------------------------|-------------------|--------------------------|
| termogravimetrična analiza             | <i>thermogravimetric analysis</i>            | TGA    | toplotno občutljiva tehnika | masa              | $m$ vs. $T$              |
| derivativna termogravimetrična analiza | <i>derivative thermogravimetric analysis</i> | DTG    | toplotno občutljiva tehnika | $dm/dT$           | $dm/dT$ vs. $T$          |
| diferenčna dinamična kalorimetrija     | <i>differential scanning calorimetry</i>     | DSC    | kalorimeter                 | $dH/dt$           | $dH/dt$ vs. $T$          |
| diferenčna termična analiza            | <i>differential thermal analysis</i>         | DTA    | DTA- instrument             | $\Delta T$        | $\Delta T$ vs. $T$       |
| termometrična titracija                | <i>thermometric titration</i>                |        | kalorimeter                 | $T$               | $T$ vs. titriran volumen |

študij kinetike degradacije, direktne kvantitativne analize itd. [3].

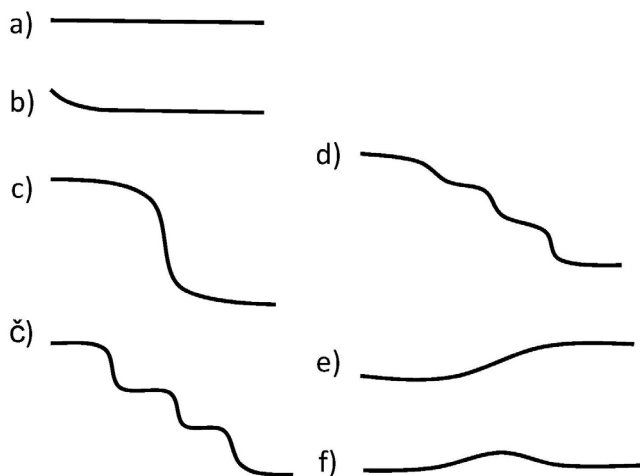
Poznamo tri različne vrste termogravimetrije: (a) dinamična TGA (temperatura se stalno povečuje, pogosto linearno), (b) izotermalna ali statična TGA (vzorec je izpostavljen konstantni temperaturi za neko časovno obdobje), (c) kvazistatična TGA (vzorec se segreva do konstantne mase) [3].

## 2.1 Termogravimetrična krivulja

Instrument za termogravimetrično analizo je natančno programirana tehtnica za uravnavanje temperature (angl. *thermobalance*). Podatki o vzorcu so podani s krivuljo, imenovano termogravimetrična krivulja oziroma termogram, ki opisuje spremembo mase kot funkcijo temperature. TG-krivulja je podana s spremembo mase ( $dm$ ) v odstotkih na y-osi in temperaturo ( $T$ ) ali časom ( $t$ ) na x-osi [3].



Slika 1: Termogravimetrična krivulja. V intervalu A–A' je spojina stabilna, v intervalu A'–B pride do izgube mase.



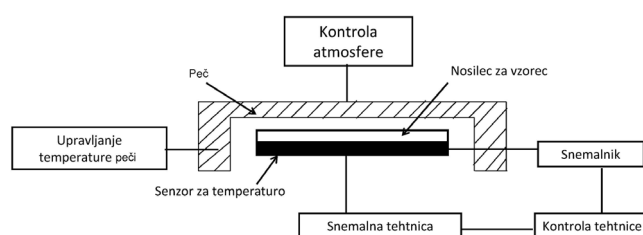
Slika 2: TG-krivulje: a) plato, brez spremembe mase, b) desorpcija/sušenje, c) enostopenjski razkroj ( $T_i$  in  $T_f$ ), č) večstopenjski razkroj, d) večstopenjski razkroj, brez intermediatov ali prehitro ogrevanje, e) atmosferka reakcija in f) atmosferka reakcija, razkroj pri višji temperaturi [3]

Temperatura  $T_i$  je začetna temperatura, ki pomeni najnižjo temperaturo, pri kateri se začne sprememba mase vzorca, temperatura  $T_f$  pa je končna temperatura, pri kateri se proces razgradnje konča. Razliko med  $T_i$  in  $T_f$  imenujemo reakcijski interval (slika 1).

Termogravimetrične krivulje uvrščamo glede na njihovo obliko v več tipov (prikazano na sliki 2).

## 2.2 Instrument

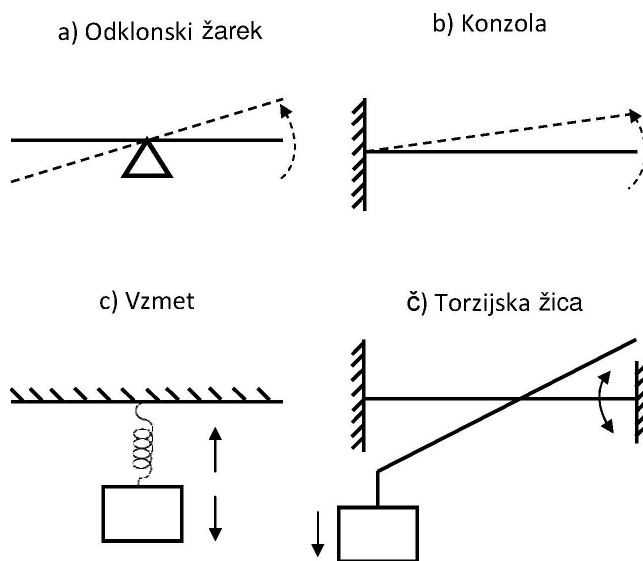
Z uporabo toplotno občutljive tehtnice dobimo končno sliko termogravimetrične krivulje. Tehtnica je sestavljena iz elektronske mikrotehtnice, peči, programa za uravnavanje temperature in instrumenta, ki je povezan s tehtnico za merjenje krivulj (slika 3) [4].



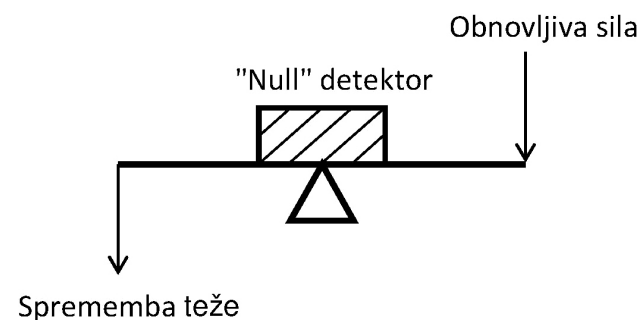
Slika 3: Toplotno občutljiva tehtnica

## Mikrotehtnica

Mikrotehtnice so najpomembnejši sestavni del, saj z njimi spremljamo spremembo mase vzorca. Številne tehtnice, ki so komercialno dostopne, so sposobne zagotavljati kvantitativno informacijo o vzorcu v razponu od 1 mg do 100 g. Nekatere tehtnice zaznajo spremembo mase že za  $0,1 \mu\text{g}$ . Idealne tehtnice naj bi podajale natančne in točne informacije o spremembi mase vzorca v širokem temperaturnem območju v različnih atmosferskih razmerah [5].



Slika 4: Različni tipi odklonskih tehtnic



Slika 5: »Null« tip tehtnica

Poznamo dva različna tipa tehtnic: odklonska tehtnica in »null« tip tehtnica [6].

Pri odklonskih tehtnicah poznamo štiri različne principe tehtanja: a) s pretvorbo odklonskih žarkov, b) s konzolo (angl. *cantilever*), c) z raztezanjem ali krčenjem vzmeti in č) z uporabo torzijske žice (slika 4).

»Null« tip tehtnica je sestavljena iz senzorja, ki zazna odmike od ničelne točke in tako obnovi ravnotežje od ničelne točke s povratno silo (slika 5).

### Peč

Peči za termogravimetrijo dosežejo do 1000 °C, nekatere tudi do 1600 °C. Hitrost segrevanja je mogoče izbirati od 0,1 °C/min in vse do 100 °C/min, nekatere peči pa so zmožne segrevati tudi do 200 °C/min. Za prepričevanje peči se uporablja dušik in argon za preprečevanje oksidacije vzorca [5].

Za umerjanje temperaturne osi se uporabljajo tališni standardi (angl. *melting point standard*) ali snovi z znano Curiejevo temperaturo ali Curiejevo točko. To je temperatura, pri kateri feromagnetne snovi postanejo paramagnetne. Feromagnetna snov je izpostavljena močnemu magnetnemu polju. Ko se snov segreje in doseže Curiejevo temperaturo, magnetne lastnosti izginejo. Posledica zmanjšane privlačnosti magneta je sprememba mase vzorca [5].

### Nosilec vzorca

Vzorec za termogravimetrično analizo postavimo na nosilec oziroma lonček, ki je pritrjen na tehtalno ročico. Poznamo več različnih lončkov za uporabo, ki se med sabo razlikujejo tako po obliki in velikosti kot tudi materialu (narejeni so lahko iz platine, aluminija, aluminijevega oksida, kremena, grafita, nerjavnega jekla itd). Lončki morajo imeti vsaj za 100 K višjo temperaturo obstojnosti, kot je temperatura območja eksperimenta, in morajo enakomerno prenesti toploto na vzorec. Njihova oblika, toplotna prevodnost in toplotna kapaciteta so pomembni, saj glede na maso oziroma naravo vzorca in temperaturno območje eksperimenta izbiramo med ustreznimi lončki [4].

## 2.3 Kvalitativna analiza – TGA/FTIR, TGA/MS

Za identifikacijo vzorca, ki se je pri določeni temperaturi degradiral, uporabljamo spektrometer, na katerega je vezan termogravimetričen analizator. Kot spektrometer lahko uporabljamo tehniko infrardeče spektroskopije s Fourierjevo transformacijo (FTIR, angl. *Fourier transform infrared*) ali masni spektrometer (MS) [5].

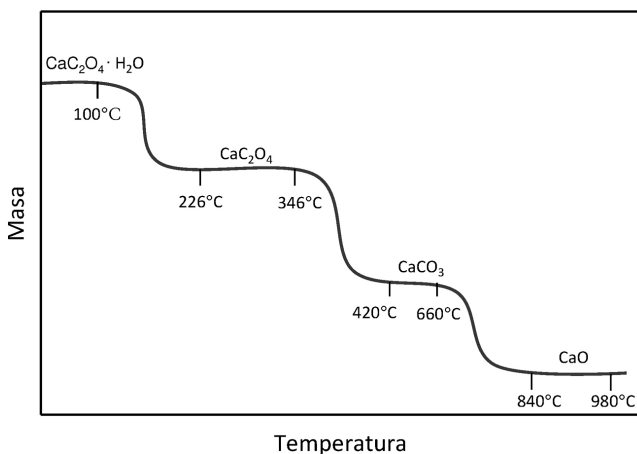
### TGA visoke ločljivosti (angl. *high-resolution TGA*)

Pri termogravimetrični analizi visoke ločljivosti se hitrost segrevanja vzorca dinamično in neprekinjeno spreminja glede na stopnjo hitrosti razkroja vzorca. Kadar ni zaznane spremembe mase vzorca, stopnja ogrevanja ostaja enaka. Pri določeni spremembi mase glede na čas, se hitrost segrevanja zmanjša. Z uporabo TGA visoke ločljivosti je ločljivost prekrivajočih korakov izgube mase pogosto dovolj visoka, da se omogoči ločitev v neodvisne korake. Pri navadnem načinu TGA-analize je v takšnem primeru viden samo en korak [7].

## 2.4 Uporaba

S termogravimetrično analizo spremljamo spremembo mase vzorca z višanjem temperature. S kvantitativno informacijo, ki jo dobimo, lahko določujemo termično stabilnost vzorca, kinetiko razpada, oksidacijske reakcije, fizikalne procese (uparjevanje, sublimacija, desorpcija) itd. Med pomembnejšimi aplikacijami TGA sta analiza sestave in razgradni profil večkomponentnih sistemov. Pri študiji polimerov nam termogrami podajo informacijo o mehanizmu razgradnje za različne polimere. Vzorca razgradnje so značilni za posamezne polimere, ki so uporabni pri identifikaciji polimerov.

Na sliki 6 je prikazan termogram razpada kalcijevega oksalata monohidrata, ki se uporablja kot standard pri preverjanju termogravimetrične analize.

Slika 6: Termogram razpada  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  v inertni atmosferi

Krivulja prikazuje izgubo treh mas, in sicer izgubo vode, ogljikovega monoksida in ogljikovega dioksida [5].

### 3 DIFERENČNI DINAMIČNI KALORIMETER (DSC)

#### 3.1 Osnove

Kalorimetrija je primarna tehnika za merjenje termičnih lastnosti materiala za vzpostavitev povezave med temperaturo in specifičnimi fizikalnimi lastnostmi vzorca. Metoda se najpogosteje uporablja v kemiji, biokemiji, biotehnologiji, farmakologiji in nedavno tudi v nanoznanosti za določitev termodinamskih lastnosti [8].

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, angl. *differential scanning calorimetry*) je najbolj razširjena termična tehnika, ki zagotavlja hiter in enostaven način pridobivanja informacij o fizikalnih spremembah vzorca kot funkcijo temperature. DSC-instrument meri količino toplote, ki jo vzorec absorbira oziroma oddaja, na podlagi temperaturne razlike med vzorcem in praznim lončkom, kot referenco [8].

DSC lahko delimo na tri različne tipe glede na mehanizem delovanja [5]:

- delovanje po principu toplotnega toka (angl. *heat flux*),
- delovanje s kompenzirano močjo (angl. *power-compensation*),
- moduliran DSC (MDSC).

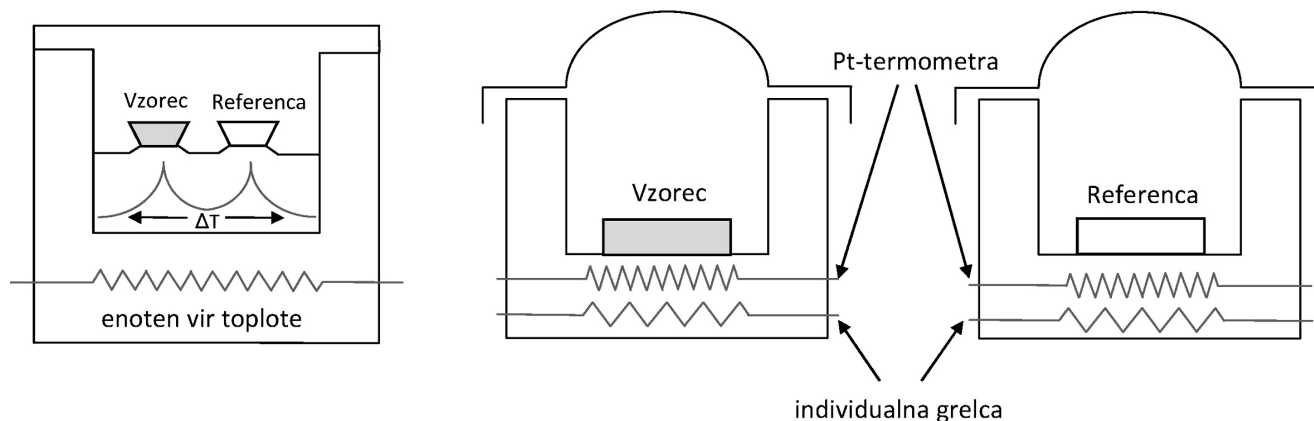
Za delovanje po principu toplotnega toka vzorec in referenco segrevamo z linearnim povečanjem temperature v isti peči, kjer se toplota prenese preko elektronsko segrevanega termoelektričnega diska na lonček z vzorcem in lonček z referenco. Zaradi toplotne kapacitete ( $C_p$ ) vzorca, ki jo merimo s termoelementi, nastane temperaturna razlika med vzorcem in referenčnim lončkom. Toplotni tok  $dH/dt$  lahko zapišemo:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (1)$$

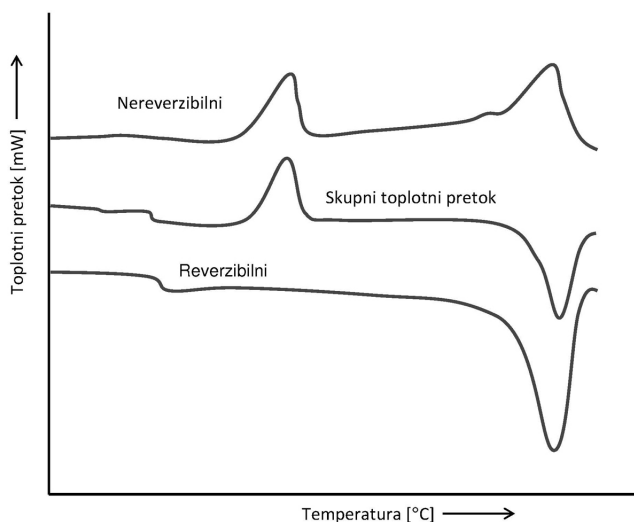
s  $H$  označujemo entalpijo ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $C_p$  toplotno kapaciteto ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $f(T, t)$  kot kinetični odziv vzorca v  $\text{J mol}^{-1}$ ). Celotni toplotni tok je odvisen od dveh pogojev, in sicer od toplotne kapacitete vzorca in kinetičnega odziva [5].

Za delovanje DSC s kompenzirano močjo (angl. *power-compensated DSC*) uporabljamo dve ločeni peči z ločenima grelcema za lonček z vzorcem in prazen lonček kot referenco, ki ju vzdržujemo pri enaki temperaturi. Za konstantno spremljanje temperature materiala se uporabljajo platinski termometri. Merimo razliko toplotne moči, ki je potrebna za vzdrževanje vzorca in praznega lončka pri enaki temperaturi kot funkcijo temperature ali časa [8]. DSC s kompenzirano močjo ima manjšo občutljivost kot DSC po principu toplotnega toka, vendar je odzivni čas hitrejši in je ravno zato primernejši za študij kinetike [5].

MDSC se uporablja za preučevanje enakih lastnosti materiala kot s toplotnim tokom, vključno s prehodnimi temperaturami, taljenjem in kristalizacijo ter toplotno kapaciteto. Vendar MDSC omogoča večjo količino informacij, s čimer se izboljša kakovost interpretacije termograma. Zmožljivosti MDSC so merjenje toplotne kapacitete in toplotnega toka v enem poskusu, ločitev kompleksnih prehodov, povečana občutljivost za odkrivanje šibkejših prehodov, povečana točnost pri merjenju kristaliničnosti polimerov, neposredna določitev toplotne prevodnosti itd. Pri MDSC-tehniki se uporablja drugačen profil ogrevanja (temperaturni režim), kot se uporablja pri navadnem DSC. Linearni režim segrevanja se tako pri metodi MDSC prekriva s sinusno funkcijo (nihanje), ki jo definirata frekvenca in amplituda za nastanek temperature v obliki sinusnega vala glede na časovno funkcijo. Z uporabo Fourierjeve transformacije se celotni signal razdeli na reverzibilni in nereverzibilni signal toplotnega pretoka. Reverzibilni signal je



Slika 7: DSC po principu toplotnega toka in DSC s kompenzirano močjo



Slika 8: MDSC-termogram

povezan s toplotno kapaciteto komponent, medtem ko je nereverzibilni povezan s kinetičnimi procesi (slika 8) [5].

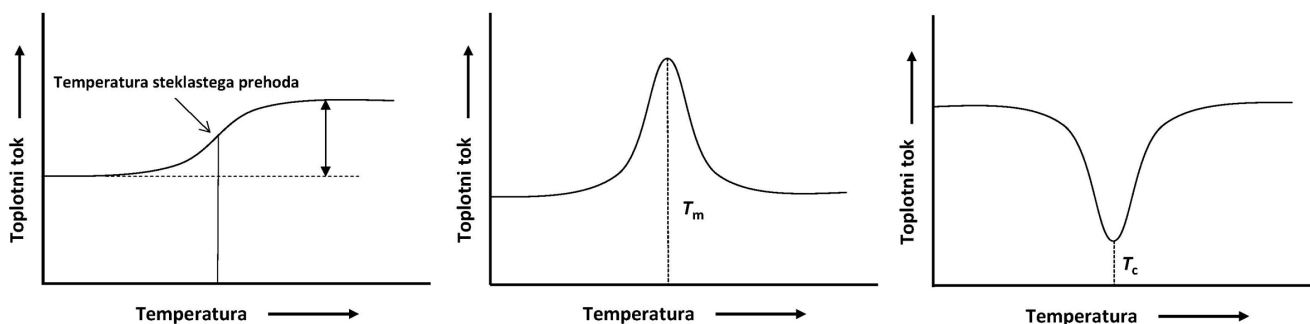
Enačba (2) opisuje toplotni tok, na kateri koli točki v eksperimentu, kjer je  $\beta$  hitrost ogrevanja.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \beta + f(T, t) \quad (2)$$

Skupni toplotni tok, ki je izmerjen z DSC, je sestavljen iz dveh komponent. Ena komponenta je funkcija toplotne kapacitete vzorca in hitrosti spremembe temperature, druga komponenta pa je funkcija absolutne temperature in časa [9].

### Termični efekti

Na sliki 9 so prikazane različne faze DSC-termograma. Temperatura steklastega prehoda je prehod iz trdnega v manj viskozno stanje in je endotermni proces. Taljenje je prehod iz urejenega stanja v neurejeno in je prav tako endotermni proces. Kristalizacija je prehod iz neurejenega v urejeno stanje in je ekso-termni proces. Pri tej fazi pa določimo temperaturo kristalizacije ( $T_c$ ) [3].



Slika 9: Različne faze DSC-krivulj

### 3.2 Instrument

Pri izvedbi DSC-eksperimenta je treba najprej stehtati prazno vzorčno posodo, ki je lahko iz aluminija, zlata, platine, aluminijevega oksida itd. Uporabljajo se posode, ki jih lahko neprodušno zapremo. Po dodanem vzorcu v posodo se le-ta zopet stehta, zapre in postavi na nosilec poleg referenčne posode. Za prepričevanje sta največkrat v uporabi helij in dušik, za ugotavljanje oksidacijskih procesov pa uporabljamo zrak oziroma kisik [5].

### Umerjanje

Sistem DSC umerjamo na več različnih načinov. Pri umerjanju bazne linije merimo naklon in odmik v želenem temperaturnem območju. Računalniški sistem te vrednosti shrani in jih odšteje od merjenega vzorca. Umerjanju bazne linije sledi umerjanje toplotnega pretoka s taljenjem znane količine materiala z znano talilno toploto. Za umerjanje toplotnega toka se uporabljajo standardi, ki so čisti, imajo znano vrednost talilne toplote, so termično in svetlobno stabilni in niso higroskopni. Največkrat uporabljen standard je indij. Območje temperature tališča je povezano s poznano talilno toploto s kalibracijskim faktorjem, imenovanim konstanta celice. S tem postopkom umerjanja lahko umerjamo tudi temperaturno os z znano temperaturo tališča indija, vendar je za umerjanje temperaturne osi treba uporabiti več standardov za širše temperaturno območje [5].

### 3.3 Uporaba

Diferenčna dinamična kalorimetrija je najpogosteje uporabljena termično analitska metoda. Z DSC-analizo lahko določimo skoraj vsak energijski učinek, ki se pojavlja v trdem ali tekočem stanju med termično obdelavo. Mogoče je analizirati specifično toplotno kapaciteto ( $c_p$ ), temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ), temperaturo tališča ( $T_m$ ), talilno toploto ( $\Delta H_m$ ), stopnjo kristaliničnosti, oksidativno stabilnost, čistost spojin, študij kinetike.

DSC-analiza je uporabna tehnika pri preučevanju polimerih materialov za določanje temperaturnih pre-

hodov. Ti prehodi se uporabljajo za primerjavo materialov, čeprav prehodi ne identificirajo enake sestave. Sestavo neznanih materialov lahko določimo z uporabo dopolnilne tehnike, kot je IR-spektroskopija.

Določitev temperature steklastega prehoda  $T_g$  in določitev stopnje kristaliničnosti sta pomembnejši aplikaciji DSC. Pri steklastem prehodu prehaja polimer iz steklastega stanja v visokoelastično (gumijasto), pri čemer nastanejo spremembe specifičnega volumna in specifične toplote materiala. Določitev stopnje kristaliničnosti je pomemben faktor za določitev polimernih lastnosti. Z merjenjem talilne toplote vzorca ( $\Delta H_v$ ) in primerjanjem le-te s talilno toploto popolnoma kristaliničnega materiala ( $\Delta H_0$ ) dobimo stopnjo kristaliničnosti ( $X$ ) [5]:

$$X = \frac{\Delta H_v}{\Delta H_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

#### 4 SKLEP

Zaradi številnih prednosti je termična analiza pomembna analizna metoda v kemiji in farmaciji, npr. fizikalno-kemijske lastnosti vzorca lahko merimo v različnih temperaturnih območjih, vzorec je lahko v različnih agregatnih stanjih, za meritev zadostuje že majhna količina vzorca itd.

Termogravimetrična analiza (TGA) je metoda, pri kateri merimo spremembo mase kot funkcijo temperature. TGA lahko uporabimo za določevanje relativne

termične stabilnosti, preučevanje vplivov na termično stabilnost, spremljanje vsebnosti vlage in aditivov ali študij kinetike razgradnje. Diferenčni dinamični kalorimeter (DSC) je med najbolj uporabljenimi termoanalitskimi tehnikami. Metoda meri razliko količine toplote, ki je potrebna za povečanje temperature vzorca in praznega lončka, reference, kot funkcijo temperature. Z DSC določujemo temperaturo steklastega prehoda, tališče, kristaliničnost, specifično toplotno kapaciteto in čistost spojine.

#### 5 LITERATURA

- [1] E. Robens, S. A. A. Jayaweera, Some aspects on the history of thermal analysis, 67 (2012), 1–29
- [2] K. Honda, On a Thermobalance. Science Reports of the Tôhoku University, Sendai Serie 1, 4 (1915), 97
- [3] S. Nirav, Thermal Methods of Analysis, *Mod. Appl. Pharm. Pharmacol.*, India, 2017
- [4] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science: Thermogravimetry, 2. izdaja, *John Wiley and Sons*, 1999
- [5] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 6. izdaja, *Thomson*, Belmont, 2007
- [6] G. R. Chatwal, S. K. Anand, Instrumental Methods of Chemical Analysis: Thermal Methods, 5. izdaja, *Himalaya Publishing House*, 2002
- [7] N. Gonzales, A. Mugica, M. J. Fernandez-Berridi, Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins, *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006), 629–633
- [8] P. Gill, T. T. Moghadam, B. Ranjbar, Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience, *Journal of Biomolecular Techniques*, 21 (2010), 167–193
- [9] dostopno na svetovnem spletu: TA Instruments, Thermal Analysis & Rheology, [www.tainstruments.com/pdf/literature/MDSC.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/literature/MDSC.pdf)