

THERMOANALYTICAL METHODS IN ANALYSIS OF MATERIALS

A. F. MAIOROVA

Thermoanalytical methods are important for analysis of many materials. They are based on the studies of sample properties under temperature changes under specific conditions. Principles of thermoanalysis have been described along with its application for determination of temperature and specific heat of phase transformation and of a substance purity. Advantages and application limits of these methods have been outlined.

Важную группу методов исследования вещества составляют термоаналитические методы. В их основе лежит изучение свойства образца при изменении температуры в заданных условиях. Рассмотрены принципиальные основы термоанализа и его применение для определения температуры и теплоты фазового превращения, а также чистоты вещества. Проанализированы границы применения и преимущества термоаналитических методов.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

А. Ф. МАЙОРОВА

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Влияние тепла на поведение различных материалов издавна интересовало человечество. Использование огня для приготовления пищи, а льда для ее сохранения, по-видимому, можно считать первыми химическими экспериментами. Навыки, которые приобретало человечество, стараясь укротить огонь, позволили перейти к производству строительных материалов, керамики, металлов. Предполагают, что первые тепловые приборы возникли за 25 веков до нашей эры. В то время все секреты мастерства старались хранить в тайне. Алхимики сделали много открытий, а их эксперименты в области получения и разложения природных и синтетических веществ легли в основу современной химии. Примерно в IX веке н.э. были написаны монографии “Книга о печах” и “Книга о весах” [1]. Однако древние исследователи и не подозревали, что, если проводить нагревание и взвешивание одновременно, можно узнать больше нового и полезного о веществе. Теперь мы понимаем, что исследования вещества одним каким-либо методом часто бывает недостаточно. Для понимания того, что с ним происходит, требуются дополнительные наблюдения. Например, мы не можем узнать, какой газ выделяется при нагревании неизвестной смеси веществ без простого химического анализа или такой физической характеристики, как спектр газа. В настоящее время химик-исследователь не может обойтись без простой аппаратуры, которая может фиксировать температуру, управлять нагревом, измерять цвет, массу, возможно, степень расширения или природу выделяющихся газов. Немаловажную роль играют методы, называемые термическими. В основе этих методов лежит наблюдение за свойствами образца в зависимости от времени или температуры в процессе изменения температуры образца в контролируемой атмосфере. Изменение температуры может быть достигнуто и нагреванием и охлаждением с заданной скоростью либо комбинацией различных режимов.

История развития термических методов началась с термометрии, оформившейся в XVI веке. Разработка термометрических шкал и появление практической калориметрии сначала в работах Блэка (1760 год), затем Вилке, Лавуазье и Лапласа (1780 год) оказались решающими в понимании влияния теплоты на различные процессы, в том числе химические. Это непосредственно привело к работам Фурье по теплопроводности, к экспериментам Джоуля по нагреванию с помощью электрического

тока и к калориметрии. Развитие научного приборостроения в начале XX века позволило создать экспериментальную базу для термических измерений. Так, определение коэффициента термического расширения кварца привело к созданию современного интерферометрического dilatометра [2], а термовесы, созданные Хондой [3], – к современным термогравиметрическим системам. Во второй половине XX века в научный эксперимент прочно вошла микропроцессорная техника.

В настоящее время термические методы анализа широко используются в научных исследованиях. Без них невозможно обойтись ни в химии, ни в геологии, ни в физике, ни в технике, если приходится исследовать новые материалы или вещества, их составляющие. В табл. 1 представлены наиболее известные термоаналитические методы и указаны области их применения.

Существуют еще несколько видов термоанализа, основанных на изучении таких свойств, как звук, магнитная восприимчивость, светоизлучение, однако они являются достаточно экзотическими. Принципиальная схема простейшего термоаналитического устройства представлена на рис. 1. Она используется практически во всех вариантах термоанализа.

В большинстве случаев образец находится внутри контейнера или тигля, который, в свою очередь, находится в контакте с сенсором, измеряющим соответствующее свойство. При этом датчик фиксирует температуру в течение всего процесса в непосредственной близости от образца. Система датчиков с образцом (ячейка) находится внутри печи в заданной атмосфере. Управление печью осуществляется с помощью программатора температур, и в зависимости от требований экспериментатора температуру печи можно увеличивать, уменьшать или поддерживать постоянной.

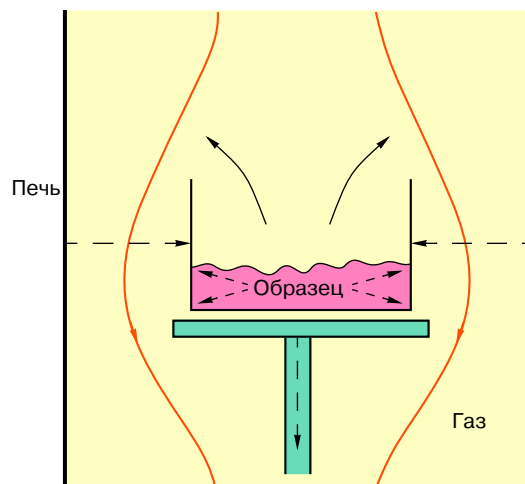


Рис. 1. Термоаналитическая ячейка [4]

Зависимость измеренного свойства от температуры, записанная датчиками, после обработки выводится на экран компьютера и представляет собой термоаналитическую кривую.

Рассмотрим подробнее принципиальные основы дифференциального термоанализа. Использование слова “дифференциальный” в названиях термических методов следует понимать как измерение разности каких-либо свойств исследуемого образца и вещества, свойства которого известны и которое, таким образом, принято за некоторый стандарт. Итак, в печь дифференциального термоанализатора помещают не одну систему термодатчиков с исследуемым образцом, а две, причем вторая аналогична первой, но содержит стандартный образец. Другими словами, такая ячейка имеет симметричную двоякую конструкцию. При нагревании ячейки

Таблица 1. Термические методы [4]

Метод	Измеряемое свойство	Область применения
Термогравиметрия	Масса	Распад фазы, дегидратация, окисление
Дифференциальный термический анализ и сканирующая калориметрия	Температурная разность между стандартным и исследуемым веществами	Температуры и теплоты фазовых переходов и химических реакций, теплоемкость
Термомеханический анализ	Деформации	Механические изменения, деформации
Анализ газовой фазы	Состав газовой фазы	Разложение, катализ и поверхностные реакции
Термооптометрия	Оптические свойства	Фазовые изменения, поверхностные реакции, цветовые изменения
Диэлектрический термический анализ	Диэлектрическая проницаемость	Фазовые изменения, изменения в полимерах
Особые методы		
Синхронный термоанализ	Объединены два или более методов изучения образца одновременно	
Термоанализ с заданной скоростью процесса	Скорость изменения свойства поддерживается постоянной	

температура контейнера с образцом всегда будет меньше, чем температура нагревателя, однако выше, чем температура самого образца благодаря явлению теплопереноса. Разница температуры $\Delta T = T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}}$ в стационарном состоянии будет определять тепловой поток \dot{Q} между нагревателем и датчиком-измерителем:

$$\dot{Q} = \frac{A}{X} \lambda(T) (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}}),$$

где A – площадь сечения теплового потока, X – длина пути теплового потока, $\lambda(T)$ – коэффициент теплопроводности.

Если бы удалось создать идеально симметричную систему, то для нее при использовании общего нагревателя площадь сечения теплового потока и длина его пути для обоих образцов были бы равны между собой и, следовательно,

$$\left. \frac{A}{X} \right|_{\text{обр}} = \left. \frac{A}{X} \right|_{\text{станд}} = \frac{A}{X},$$

а также были бы равны коэффициенты теплопроводности $\lambda(T)_{\text{обр}} = \lambda(T)_{\text{станд}} = \lambda(T)$. Тогда разница тепловых потоков зависела бы только от природы двух сравниваемых веществ: образца и стандарта. Действительно, так как

$$\dot{Q}_{\text{обр}} = \frac{A}{X} \left|_{\text{обр}} \lambda(T)_{\text{обр}} (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}})_{\text{обр}},$$

$$\dot{Q}_{\text{станд}} = \frac{A}{X} \left|_{\text{станд}} \lambda(T)_{\text{станд}} (T_{\text{нагр}} - T_{\text{изм}})_{\text{станд}}$$

и

$$T_{\text{нагр.обр}} = T_{\text{нагр.станд}},$$

то можно записать

$$\dot{Q}_{\text{станд}} - \dot{Q}_{\text{обр}} = \frac{A}{X} \lambda(T) (T_{\text{изм.обр}} - T_{\text{изм.станд}})$$

или более кратко

$$\Delta \dot{Q} = f(T) \Delta T. \quad (1)$$

Итак, разница между тепловыми потоками от двух датчиков (образца и стандарта) пропорциональна фиксируемой разнице температуры. Коэффициент пропорциональности $f(T)$, называемый обычно коэффициентом чувствительности, зависит от температуры в широкой области температур, и поэтому в большинстве случаев его необходимо определять экспериментально.

Различие между дифференциальным термическим анализом (ДТА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) состоит в применении различных типов термочувствительных датчиков. Если в ДТА используют, как правило, одну термопа-

ру, то в ДСК это целая батарея термопар. Применение ДТА- и ДСК-методов позволяет решать такие проблемы, как определение температур и теплот фазовых превращений, определение теплоемкости веществ, определение содержания примесей в веществе, а также иногда определение кинетических параметров химической реакции. Рассмотрим несколько подробнее, как же определяют температуру и теплоту фазового превращения. Пусть в образце при некоторой температуре имеет место фазовое превращение, например плавление при $T_{\text{пл}}$ с тепловой теплотой плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ (рис. 2, а), сопровождающееся теплопоглощением. При изменении температуры T со скоростью a град/мин через t минут ($T = T_{\text{нач}} + a \cdot t$) начнется плавление, которое будет происходить в течение определенного периода времени, и его можно будет зафиксировать в виде возмущения (пика) на графике зависимости сигнала ДСК от времени нагрева в диапазоне $t_1 - t_2$ или температуры (рис. 2, б). Величина этого возмущения (пика) зависит от того, как осуществляется теплоперенос между нагревателем и измерителем температуры, другими словами, от используемой аппаратуры, материала контейнеров, среды. В соответствии с уравнением (1) площадь пика, заключенная между наблюдаемой кривой $\Delta Q(t)$ и кривой, которая записывалась бы, если бы не было фазового превращения (так

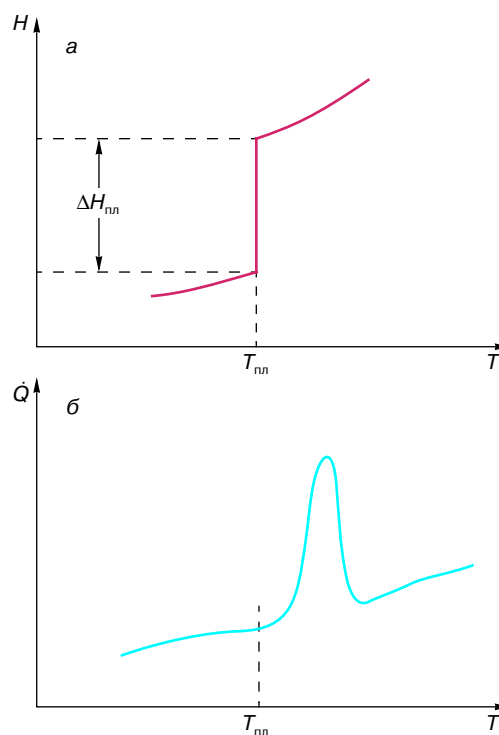


Рис. 2. Теплота фазового превращения (а) и тепловой поток при фазовом превращении (б) [5]

называемая базовая линия), пропорциональна теплоте фазового превращения:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta \dot{Q} dt = f \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt.$$

Это соотношение можно использовать, если коэффициент чувствительности принять постоянным в небольшой области температур. Определение коэффициента чувствительности производят в ходе предварительных экспериментов с известными сертифицированными веществами в тех же условиях, что и опыт с исследуемым веществом.

В последние десятилетия метод ДСК также нашел широкое применение в фармакопее для характеристики чистоты физиологически активных веществ. В основе такого его использования лежит уравнение Вант-Гоффа, устанавливающее связь между понижением температуры начала затвердевания раствора и его концентрацией, выраженной через мольную долю x , если последняя невелика:

$$T_0 - T_x = \frac{RT_0^2 x}{\Delta H},$$

ΔH – теплота плавления чистого вещества, которая принимается равной теплоте плавления загрязненного вещества, так как $x \ll 1$; T_0 – температура плавления чистого вещества; T_x – температура плавления загрязненного вещества; R – универсальная газовая постоянная.

Пусть в момент времени t , $t_1 < t < t_2$, достигнута температура $T_x < T_t < T_0$, при этом расплавилась n_t -я часть вещества, поглотив $n_t \Delta H$ теплоты, тогда можно переписать уравнение Вант-Гоффа в виде

$$T_t = T_0 - \frac{RT_0^2 x}{\Delta H} \cdot \frac{1}{n_t},$$

где $n_t = \frac{S_t}{S}$ – отношение площади (S_t) сегмента пика, заключенного между температурами T_x и T_t , к общей площади (S) пика плавления. Затем, обработав кривую зависимости сигнала ДСК от времени при заданной скорости нагрева (то есть построив график зависимости T_t от $\frac{1}{n_t}$, которая является линейной), можно определить значения величин T_0 – свободный член линейной зависимости и $\frac{RT_0^2 x}{\Delta H}$ – коэффициент перед аргументом линейной зависимости, а ΔH легко узнать, проинтегрировав площадь под кривой ДСК по всему периоду фазового превращения с учетом коэффициента чувствительности. Таким образом, скомбинировав рассчитанные величины, находят концентрацию примеси x . На современных заводах тонкой химии такие приборы, оснащенные компьютерными системами, позволя-

ют проводить анализы по определению количества примесей всего за несколько минут.

Однако, как и всякие экспериментальные методы, термоаналитические не свободны от некоторых недостатков. Вообще говоря, все экспериментальные методы изучения свойств веществ можно условно разделить на методы, результаты которых определяются только свойствами изучаемых соединений, и на методы, на результаты которых влияют также условия проведения эксперимента. Термоаналитические методы относятся как раз ко второй группе методов, и связано это главным образом с динамической природой рассматриваемых методов. Сигнал, вырабатываемый датчиком, зависит от степени протекания и скорости происходящего процесса. На скорость процесса влияют способ подвода теплоты и состояние окружающей среды. Поэтому при описании термоаналитического эксперимента очень важно указать все подробности его проведения. В первую очередь это касается таких моментов, как предыстория образца, его пористость, химический состав и наличие примесей, последнее особенно важно при изучении каталитического распада образца. Геометрия и материал контейнера из-за различной теплопроводности могут не только изменить перенос тепла, но и повлиять на скорость процесса в образце, оказывая каталитическое действие на протекающие реакции.

Существенную роль играет скорость изменения температуры. В принципе современная аппаратура позволяет варьировать ее от 0 К/мин (статический процесс или термостатирование) до 100 К/мин (обычно используют для инициирования сгорания либо желая сохранить состав образца при его охлаждении). Поскольку перенос тепла от печи к образцам не является мгновенным, то существует некоторое термическое запаздывание в прогреве различных частей аппаратуры, причем, чем выше скорость нагрева, тем больше запаздывание. Подчас с помощью быстрого нагрева удается проплавить вещество до его распада, в то время как при медленном нагреве вещество распадается до плавления. Чтобы приблизиться к равновесным условиям, следует нагревать как можно медленнее. Кроме того, варьируя скорость нагрева, можно добиться разделения двух явлений, температуры которых близки. Например, недавно предложена методика термоанализа [6], которая позволяет быстро (за 20 мин) отличить натуральное сливочное масло от маргарина, состоящего из рекомбинированных растительных жиров, молочного порошка и воды. Дело в том, что сливочное масло содержит белковые молекулы, свернутые в глобулы, которые при нагревании раскручиваются, поглощая теплоту. Плавление и масла и маргарина – сложный многостадийный процесс, протекающий в одном и том же диапазоне температур. Однако при правильно подобранных условиях проведения эксперимента (то есть таких, при которых пики отдельных стадий разделяются) на термограммах

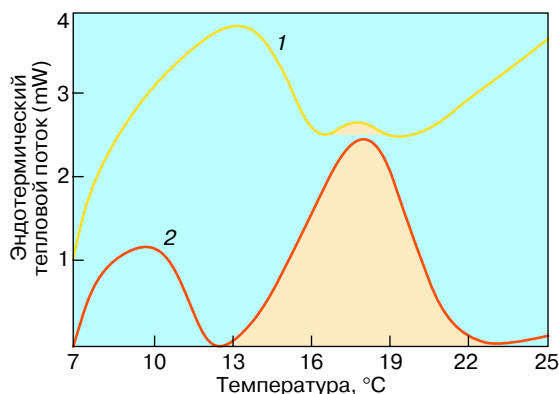


Рис. 3. Термограмма плавления маргарина (1) и сливочного масла (2). Рассматриваемый пик закрашен

плавления у маргарина площадь пика, отвечающего раскручиванию белка, примерно в 100 раз меньше, чем у масла (рис. 3).

Перенос тепла и собственно сами процессы, происходящие в образце, также существенно зависят от атмосферы печи: состава газовой среды и давления (принцип Ле-Шателье). Современные термоаналитические установки позволяют проводить эксперименты в разных газовых средах, включая агрессивные.

Для надежного использования нового материала, будь то новая техническая деталь, лекарство или заменитель природного вещества, мы должны знать о нем как можно больше и уметь предвидеть его поведение в разных условиях. В этом смысле с точки зрения научного эксперимента наиболее важными становятся методы одновременного (синхронного) комплексного изучения свойств вещества. Не в стороне от этого и термоаналитические методы. Синхронные термоанализаторы все шире внедряются в

практику. Называют такие приборы по их аббревиатуре. Например, ТГ-ДСК позволяет одновременно в заданных условиях изучать зависимость изменения массы от температуры (термогравиметрия) и определять теплоты и температуры происходящих превращений (дифференциальная сканирующая калориметрия), а ДСК-термооптометр позволяет еще и наблюдать за нагревающимся образцом в микроскоп.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Holmyard E.J.* Alchemy. L.: Pelican Books, 1957.
2. *Kato R.* // *Thermochim. acta.* 1988. Vol. 134. P. 383.
3. *Honda K.* // *Sci.Repts Tohoku Univ.* 1915. Vol. 4. P. 97.
4. *Haines P.J.* Thermal Methods of Analysis. L.: Blackie Acad. and Profes., 1995.
5. *Hemminger W., Hohne G.* Calorimetry. Weinheim etc.: Chemie, 1984.
6. *Tunick M.H., Smith P.W., Holsinger V.H.* // *J. Thermal Anal.* 1997. Vol. 49. P. 795.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Уэндланд У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
2. *Шестак Я.* Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 455 с.
3. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.

* * *

Алла Федоровна Майорова, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: термоанализ и калориметрия, в особенности фазовые превращения в многокомпонентных системах, содержащих соединения с особыми свойствами. Соавтор более 40 научных публикаций и одной книги.