

CZEŚĆ IV

POZOSTAŁE METODY INSTRUMENTALNE

2. Metody termoanalityczne

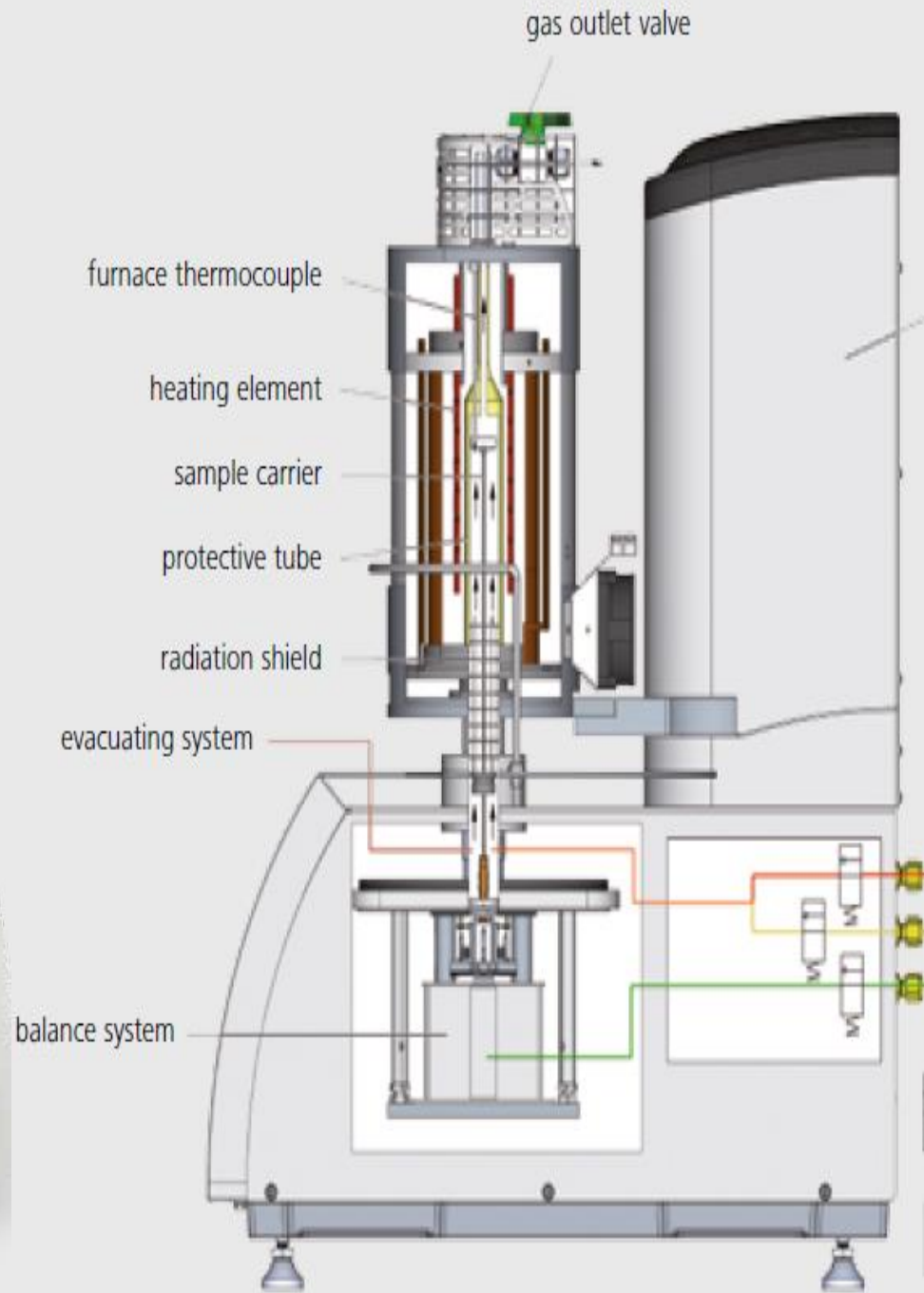
- analiza termogravimetryczna (TG)
- różnicowa analiza termiczna (DTA)
- różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)
- miareczkowanie termometryczne.

analiza termogravimetryczna (TG)

Analiza termogravimetryczna (TG)

służy do badania przemian fazowych za pomocą przyrządu zwanego termowagą. Termowaga pozwala na ciągły zapis masy próbki w procesie jej ogrzewania. Wyniki analizy TG uzyskuje się w postaci krzywych zależności masy próbki od temperatury. Krzywe takie można m.in. wykorzystać do określania najodpowiedniejszych temperatur prażenia lub suszenia substancji i to zarówno w procesach technologicznych, jak i w analizie chemicznej.





Przykłady krzywych TG

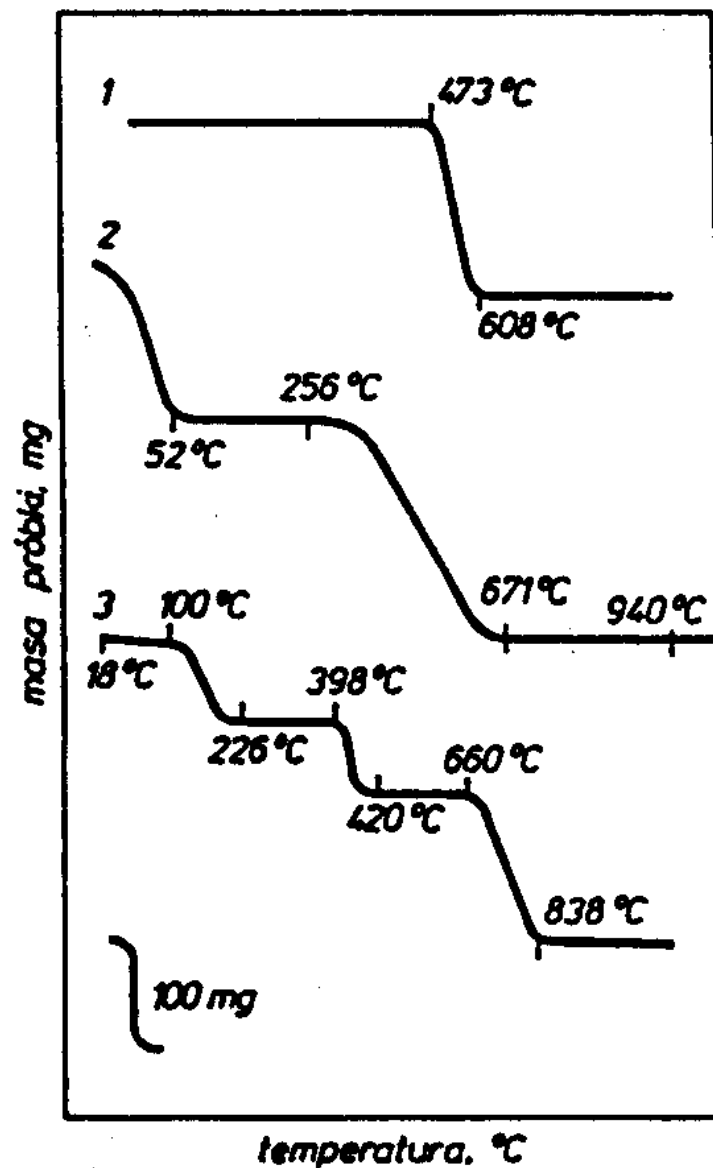
1. AgNO_3 - związek ten jest trwały do temp. 473°C , a następnie rozkłada się z wydzieleniem NO_2 i O_2 . Powyżej temp. 608°C powstaje metaliczne srebro

2. Hg_2CrO_4 - związek ten jest trwały do temp. 256°C , a następnie rozkład się według równania reakcji:

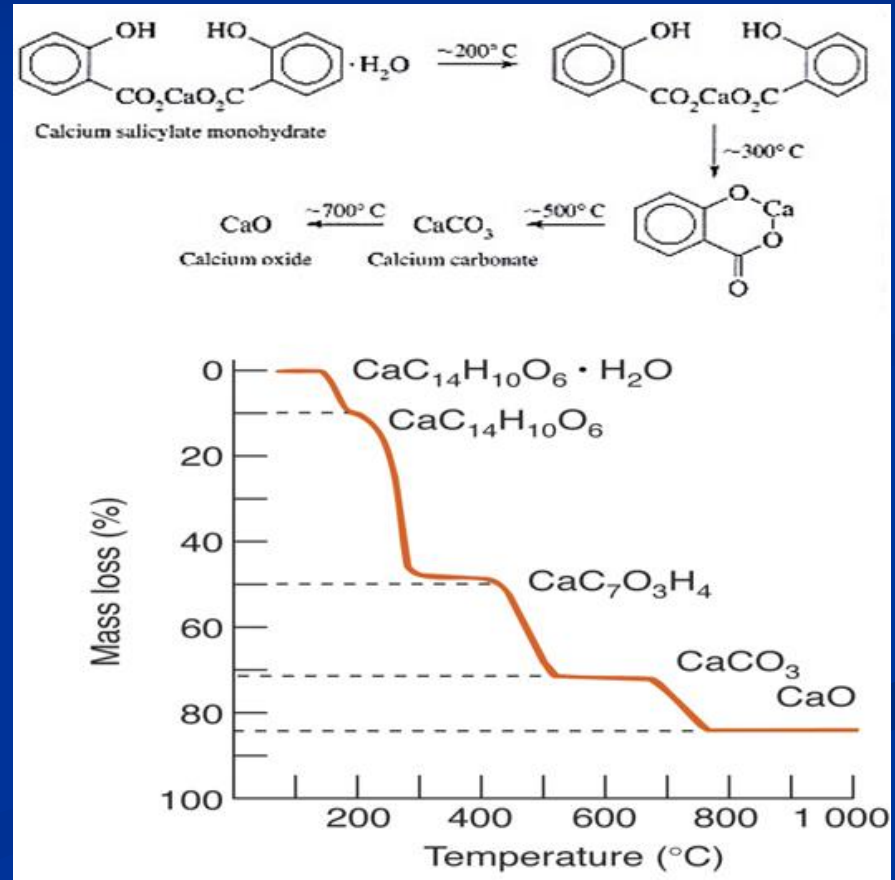


Tlenek rtęciawy sublimuje, a CrO_3 zachowuje stałą masę w temp. od 671 do 940°C

3. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ interpretacja krzywej TG prowadzi do następujących reakcji:



Analiza stabilności termicznej salicylanu wapnia



Zalety i wady termograwimetrii

➤ Zalety:

- Mała masa próbki
- Powtarzalność wyników
- Prostota prowadzonych pomiarów
- Niska granica wykrywalności

➤ Wady:

- Metoda destrukcyjna
- Czasochłonna

Zastosowanie termogravimetrii

- Badanie czystości substancji
- Analiza stabilności termicznej substancji
- Badanie rozkładu związków organicznych i nieorganicznych
- Analiza składu mieszanin
- Badanie procesów pirolizy węgla, drewna, itp..
- Badanie kalcynacji minerałów
- Badanie stabilności oksydacyjno-redukcyjnej
- Analiza wilgotności substancji
- Oznaczanie ilości składników lotnych
- Określanie kinetyki procesów chemicznych i fizycznych
- Badanie solwatacji, sorpcji, sublimacji, itp.
- Analiza właściwości termicznych polimerów

Różnicowa analiza termiczna (DTA)

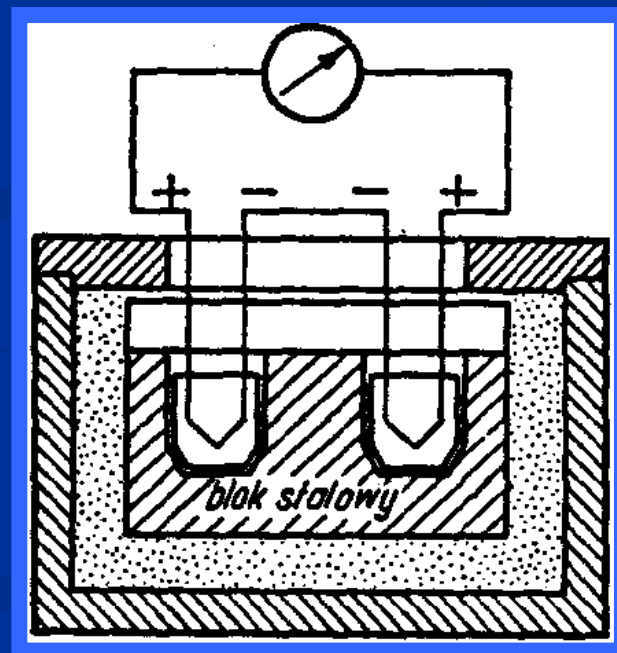
Różnicowa analiza termiczna (DTA)

pozwała na rejestrację efektów energetycznych (endo- i egzotermicznych, występujących w badanej próbce podczas jej ogrzewania oraz do badania zmian strukturalnych w ciałach stałych.

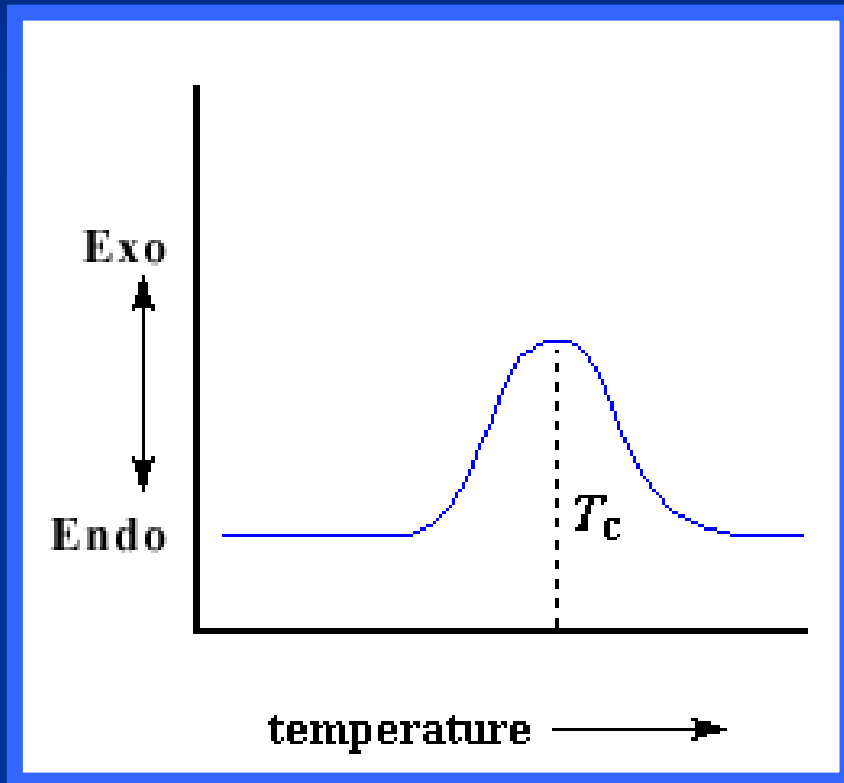
Zasada pomiaru

- W bloku ogrzewczym umieszczone są dwa tygły; w jednym znajduje się substancja badana, a w drugim materiał obojętny (np. Al_2O_3) nie ulegający przemianom termicznym w badanym zakresie temperatur.
- W tyglu odniesienia umieszczone jest jedno spojenie termoogniwa, a w tyglu badanym drugie.
- W miarę ogrzewania przy stałym wzroście temperatury każda przemiana termiczna lub reakcja zachodząca w próbce zostanie zapisana w postaci maksimum (przemiana egzotermiczna) lub minimum (reakcja endotermiczna) na linii prostej.

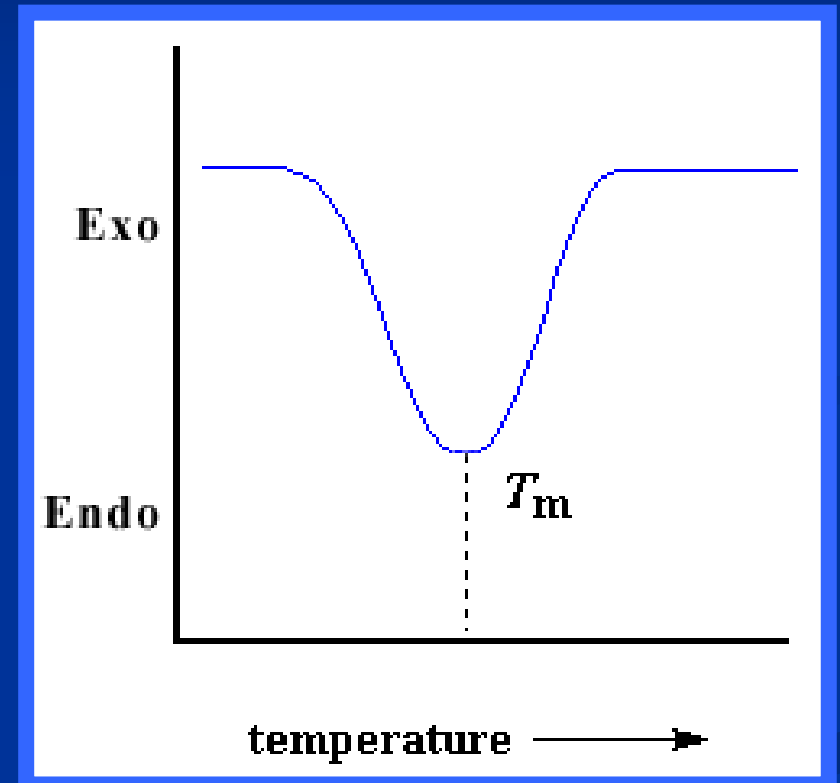
Aparat do badań DTA



Krystalizacja



Topnienie



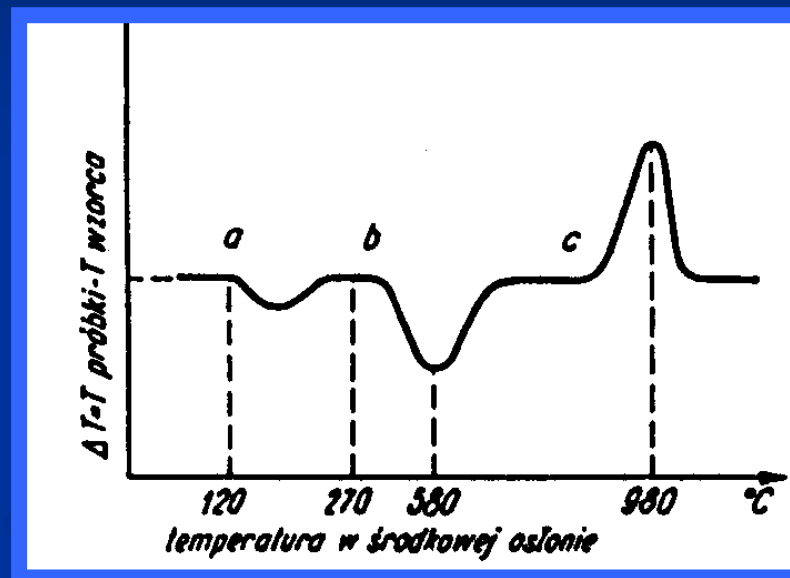
Przykład oznaczeń

a - rozpoczyna się proces odparowywania zaadsorbowanej wody, a pochłaniane ciepło powoduje spadek temperatury spojenia termooigniwa w próbce badanej w stosunku do temperatury spojenia umieszczonego w materiale obojętnym. W wyniku tego procesu na krzywej powstaje pierwsze minimum.

b - Następne minimum na krzywej związane jest ze endotermiczną reakcją rozkładu minerału na Al_2O_3 , SiO_2 i H_2O .

c - Ostre maksimum związane jest z egzotermiczną reakcją krystalizacji Al_2O_3 .

Krzywa DTA minerału haloizytu $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



Różnicowa analiza termiczna (DTA) znalazła zastosowanie w chemii polimerów, metalurgii, mineralogii oraz w przemyśle ceramicznym.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

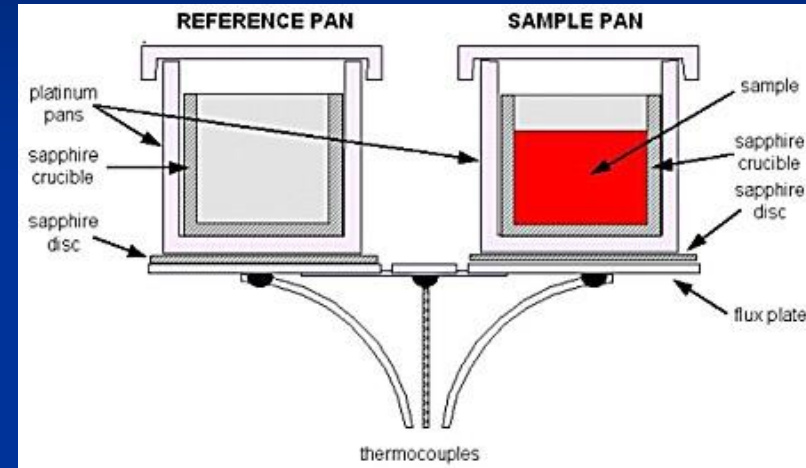
Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

Zasada pomiaru metoda kompensacji mocy

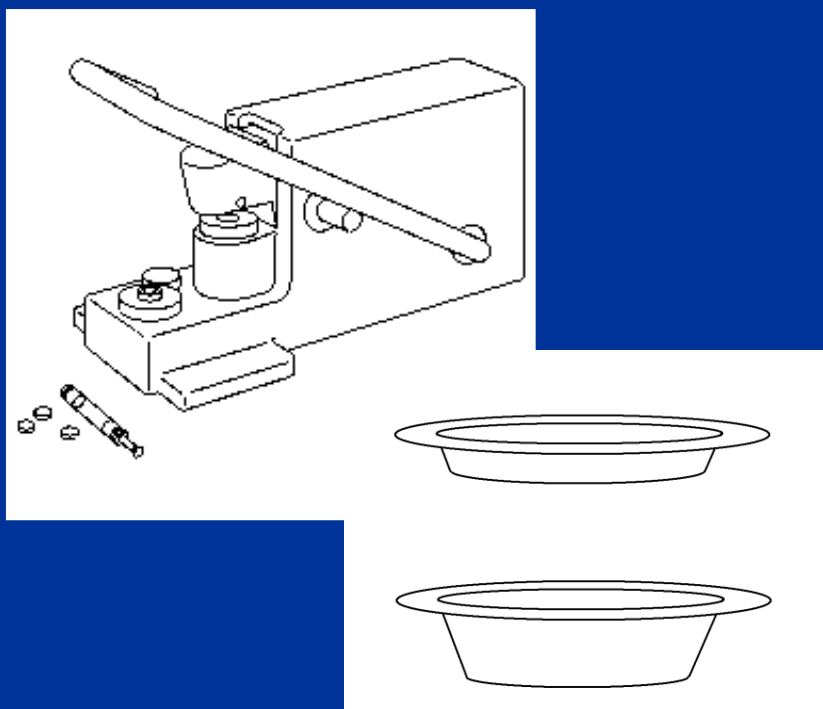
➤ Każdy z tyglików posiada niezależny system podgrzewania; w jednym znajduje się substancja badana, a w drugim materiał obojętny (np. Al_2O_3) nie ulegający przemianom termicznym w badanym zakresie temperatur.

➤ Temperatura w obu tygłach jest rejestrowana za pomocą termopary

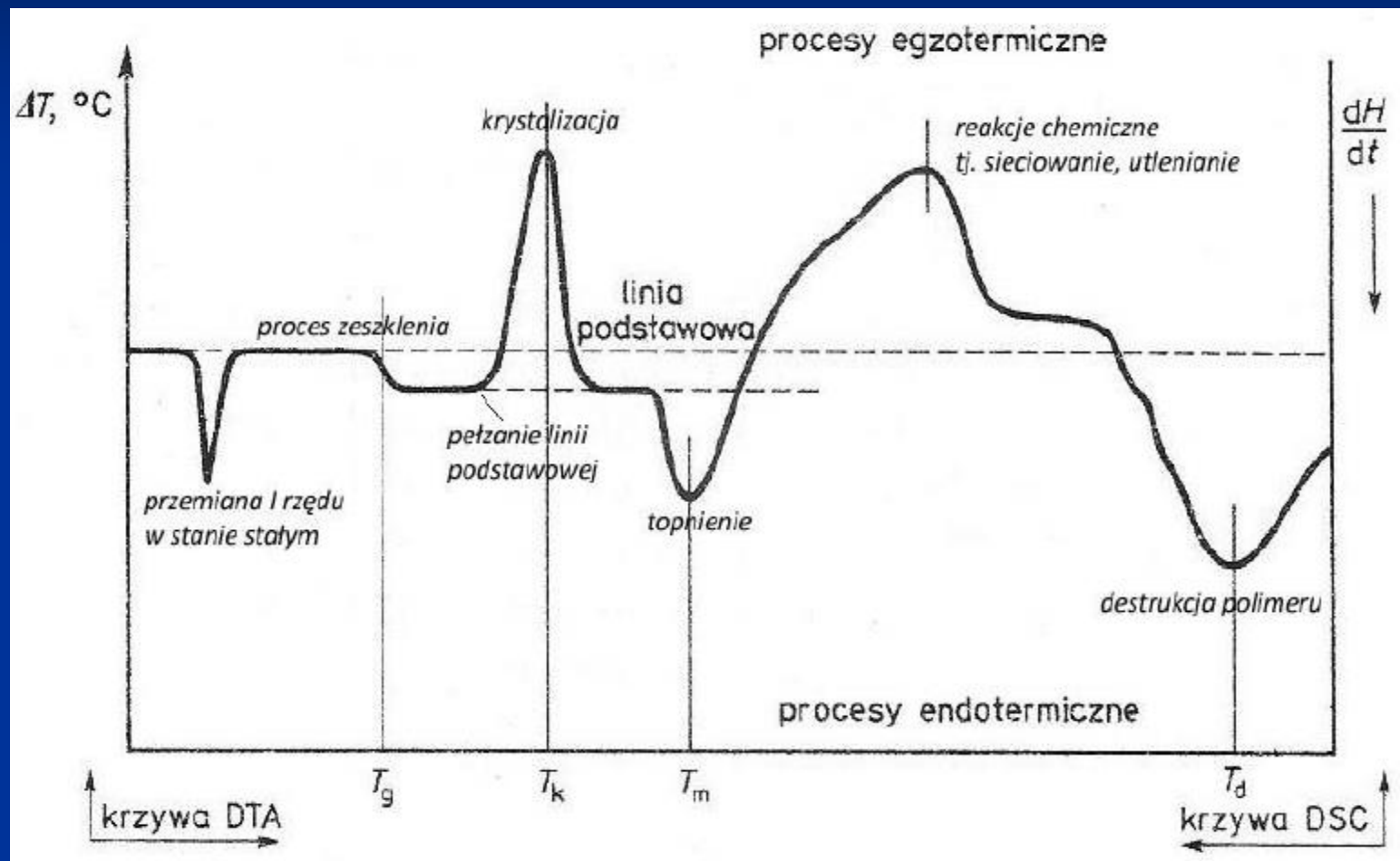
➤ Oba układy są podgrzewane w oparciu o założony algorytm, każda przemiana endo lub egzo termiczna, której podlega analizowana próbka przejawia się spadkiem lub odpowiednio wzrostem temperatury względem odnośnika, system czujników układu grzewczego ma za zadanie regulować dopływ energii do każdego z układów w taki sposób aby utrzymywać równą temperaturę, W wyniku pomiaru otrzymuje się termogram, czyli zależność dostarczonej energii cieplnej (w mW lub W/g) od temperatury lub czasu.



DSC Family (4000/6000/8000/8500)



Charakterystyka krzywej DTA/DSC



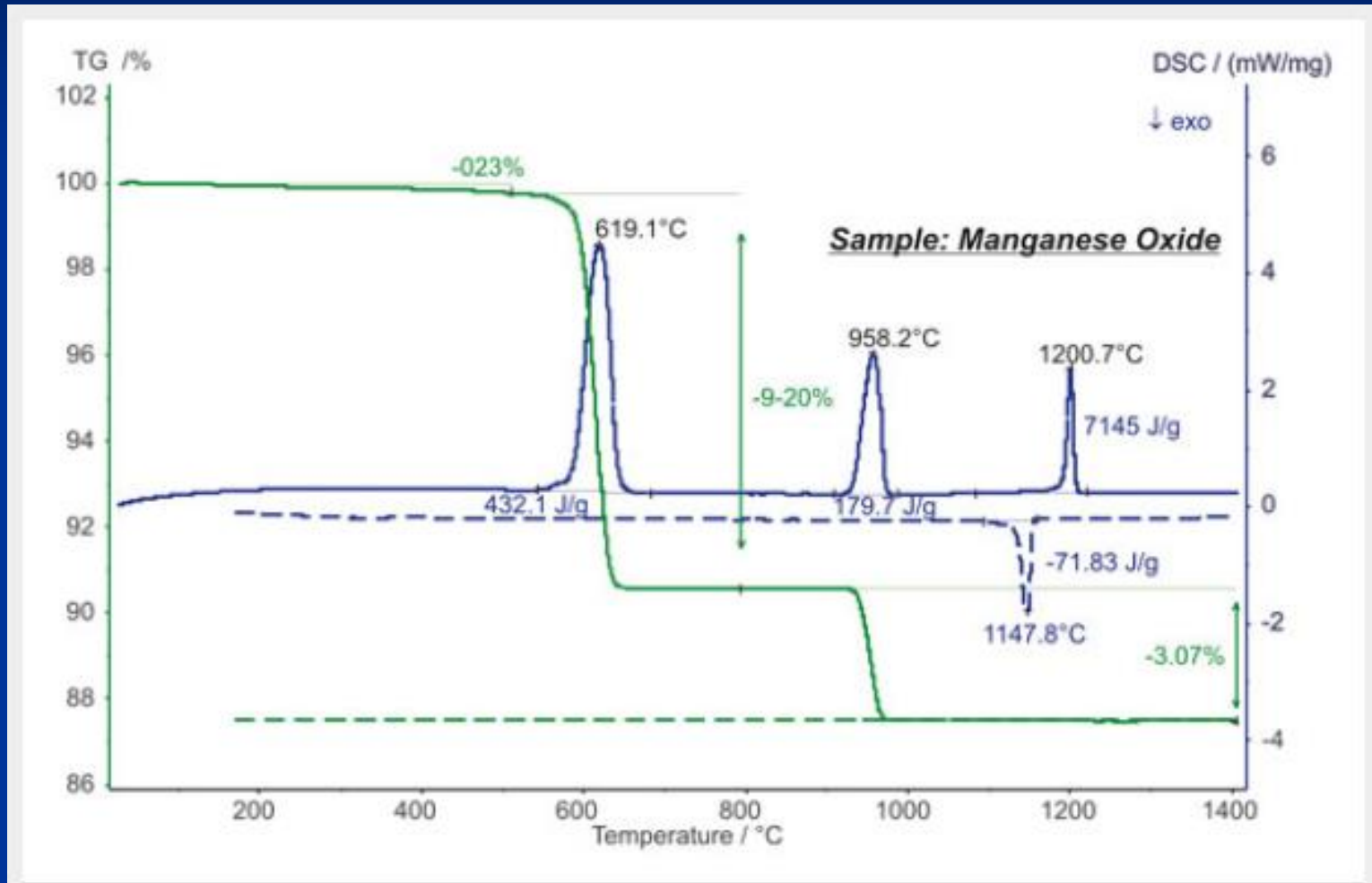
Zastosowanie DSC

- Badanie efektów cieplnych towarzyszących przemianom analizowanych substancji
- Wyznaczanie ciepła reakcji lub przemiany fazowej
- Wyznaczanie pojemności cieplnej
- Identyfikacja i badanie związków organicznych oraz nieorganicznych
- Wyznaczania temperatur zeszklenia krystalizacji i topnienia polimerów
- Badanie kinetyki rozpadu oraz polimorfizmu leków
- Badanie kinetyki rozpadu materiałów wybuchowych
- Badania czystości leków

Połączone techniki pomiarowe

TG - DSC

Redukcja Tlenku manganu [MnO₂]



Derywatografia

jednoczesne otrzymanie krzywych:

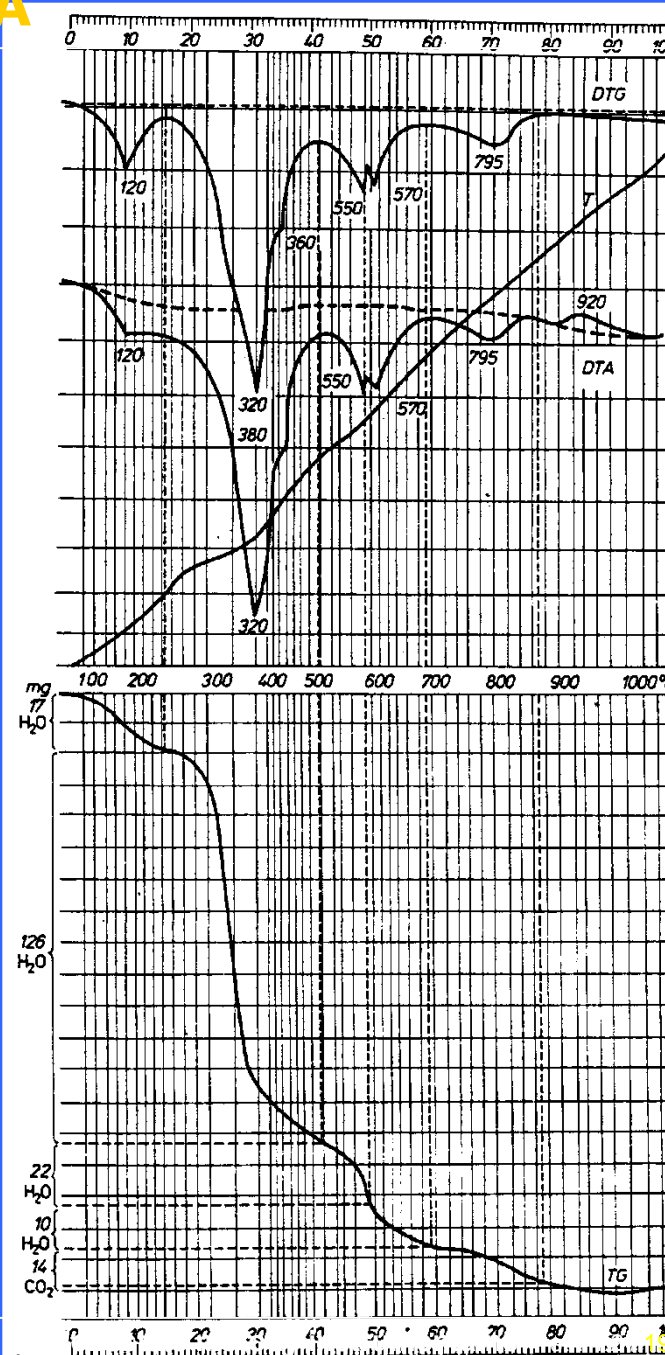
- 1) termograwimetrycznej (TG)
- 2) różnicowej (DTG) - pochodnej krzywej TG
- 3) różnicowej krzywej termicznej (DATA)

Wymienione krzywe, a także krzywa T, wskazująca temperaturę układu, wykreślane są przez aparat na specjalnym papierze fotograficznym.

Przykład derywatogramu

-W dolnej części wykresu przedstawiona jest krzywa TG, przedstawiająca ilościową zmianę masy substancji (w mg, w odniesieniu do 1 g substancji wzorcowej - Al_2O_3) w zależności od temperatury. Z krzywej tej można obliczyć wielkość ubytku masy, a tym samym ilość składników lotnych w danej substancji.

- W górnej części derywatogramu wykreślone są: krzywa DTA obrazująca charakter przemian energetycznych (endo- lub egzotermicznych) w próbce i krzywa DTG wskazująca maksima ubytku masy.

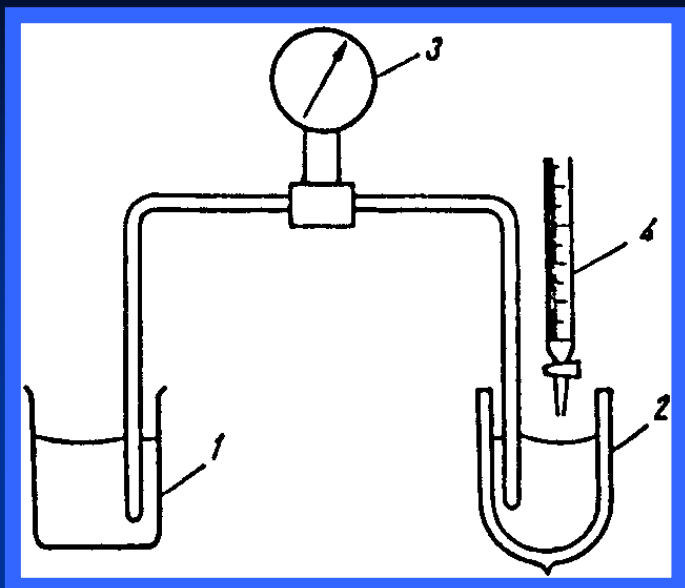


Miareczkowanie termooanalityczne

Miareczkowanie termometryczne

- Miareczkowanie termometryczne jest to metoda analizy objętościowej, w której do określenia punktu końcowego miareczkowania wykorzystano efekty termiczne reakcji.
- Ponieważ praktycznie wszystkim reakcjom chemicznym towarzyszy efekt cieplny, możliwe jest śledzenie przebiegu reakcji na podstawie obserwacji wydzielonego ciepła.
- Miareczkowanie takie można przeprowadzić w małym naczynku Dewara, Temperaturę odczytuje się za pomocą dokładnego termometru, termoogniwa lub termometru oporowego.
- Wychylenie galwanometru jest tu proporcjonalne do różnicy temperatur między ramionami termoogniwa. Detektorem jest najczęściej mostek termistorowy.

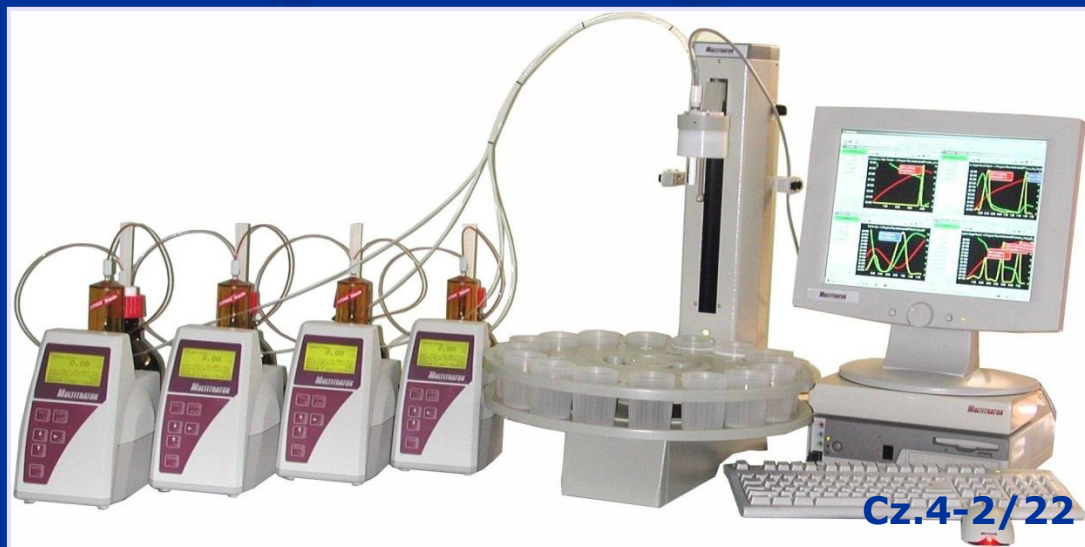
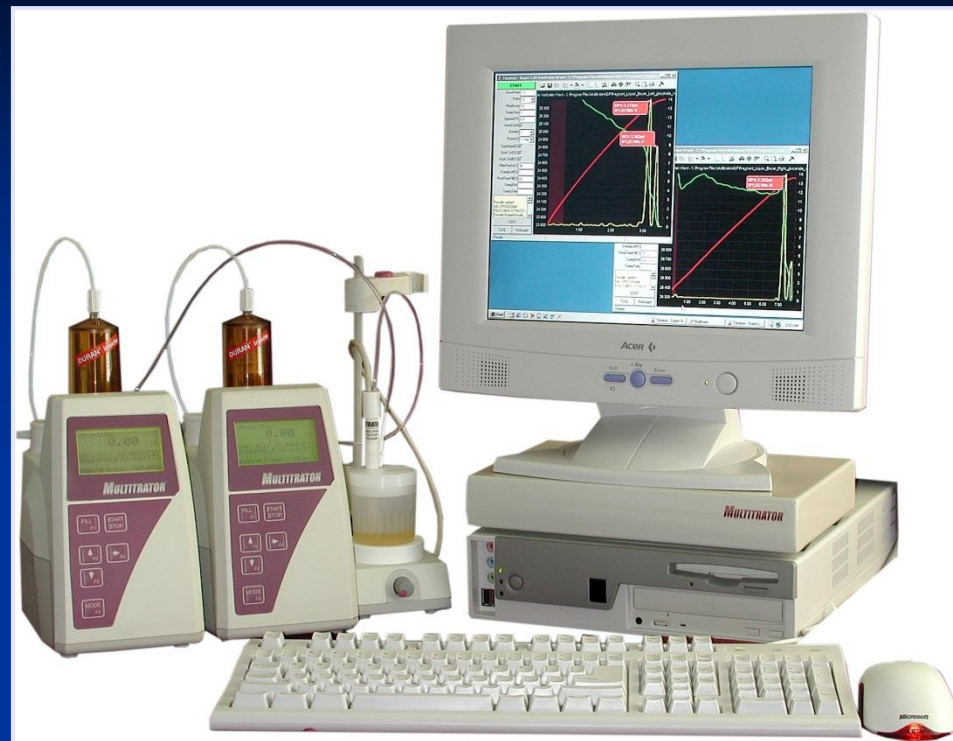
METODY ROZDZIELCZE – TERMOANALIZA



Układ do miareczkowania termometrycznego z zastosowaniem wielospojeniowego termoogniwa:

- 1 - spojenie porównawcze
- 2 - naczynie Dewara
- 3 - miernik
- 4 - biureta

termistor

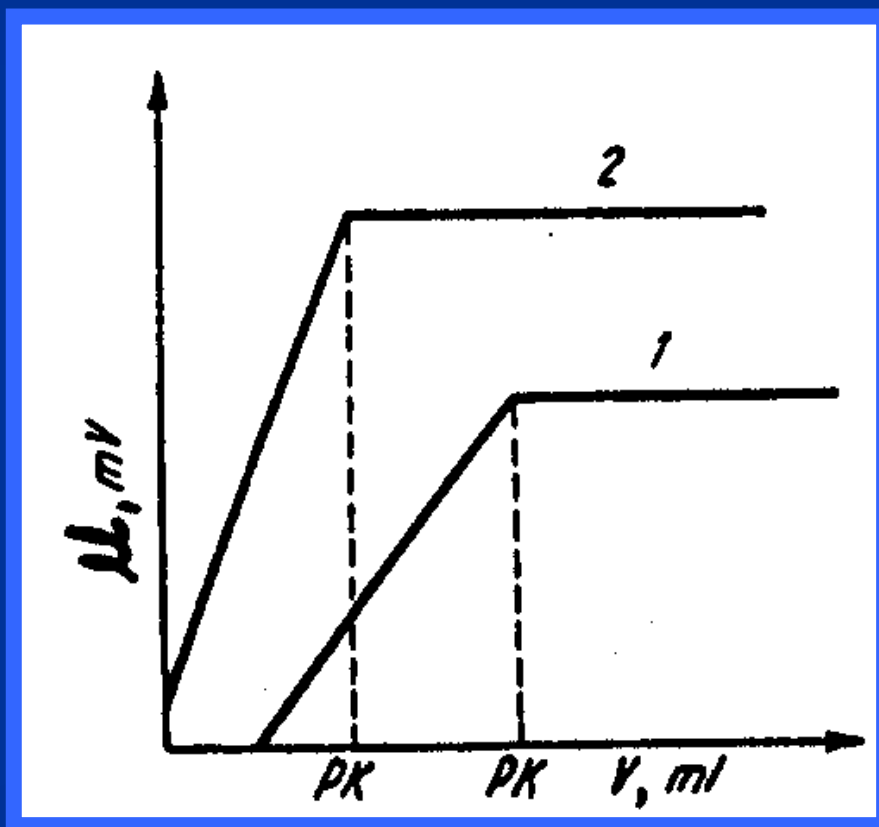


Przykład miareczkowania termometrycznego

krzywe miareczkowania HCl za pomocą NaOH oraz Fe^{2+} za pomocą $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

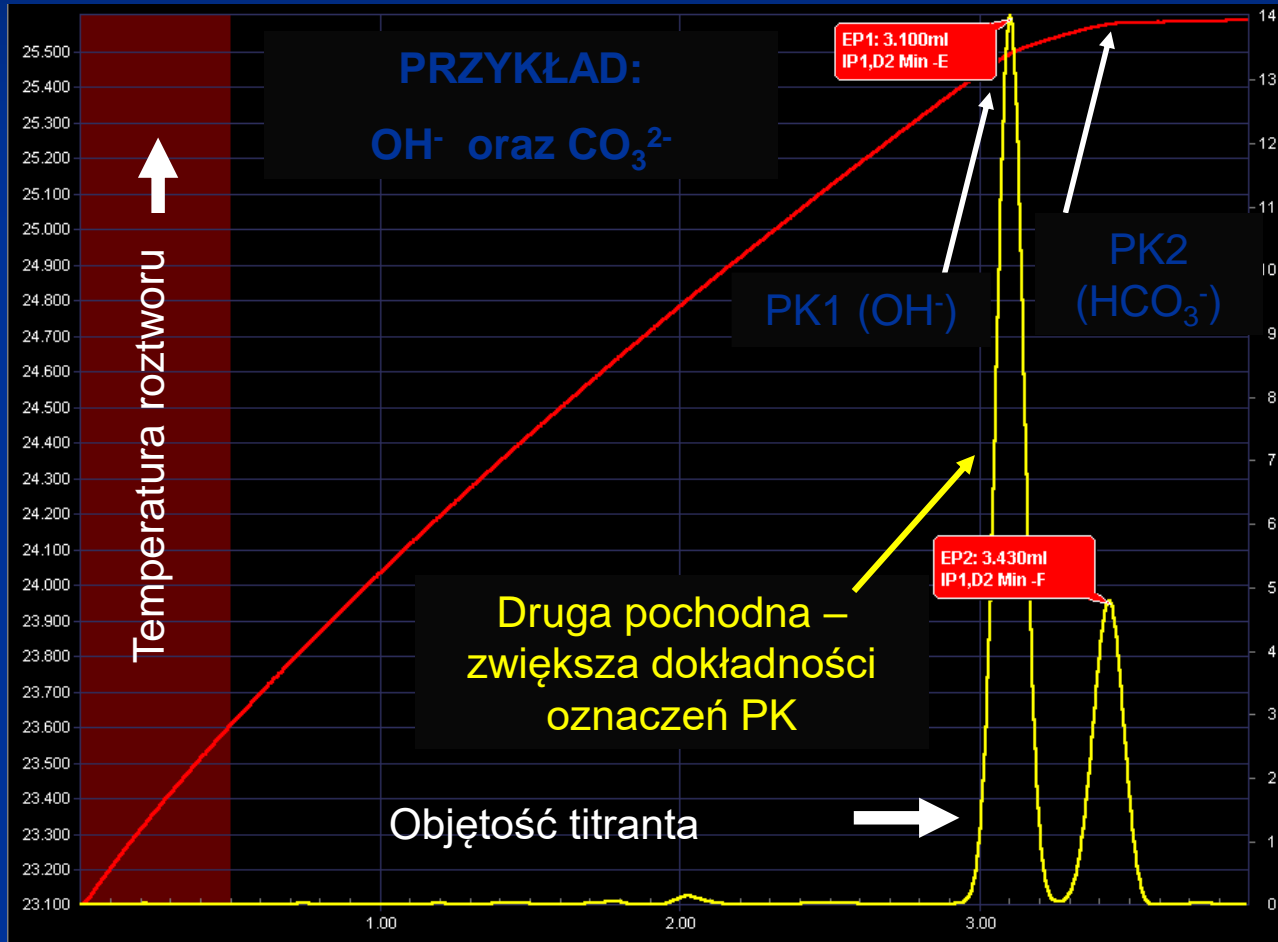
Do punktu końcowego miareczkowania temperatura wzrasta, a po jego przekroczeniu utrzymuje się na stałym poziomie.

Krzywe miareczkowania:
1- HCl za pomocą NaOH.



Przykład miareczkowania termometrycznego

krzywe miareczkowania jonów CO_3^{2-} za pomocą NaOH



UWAGA: Miareczkowanie potencjometryczne (pH) jest kontrolowane przez wartość entalpii swobodnej:

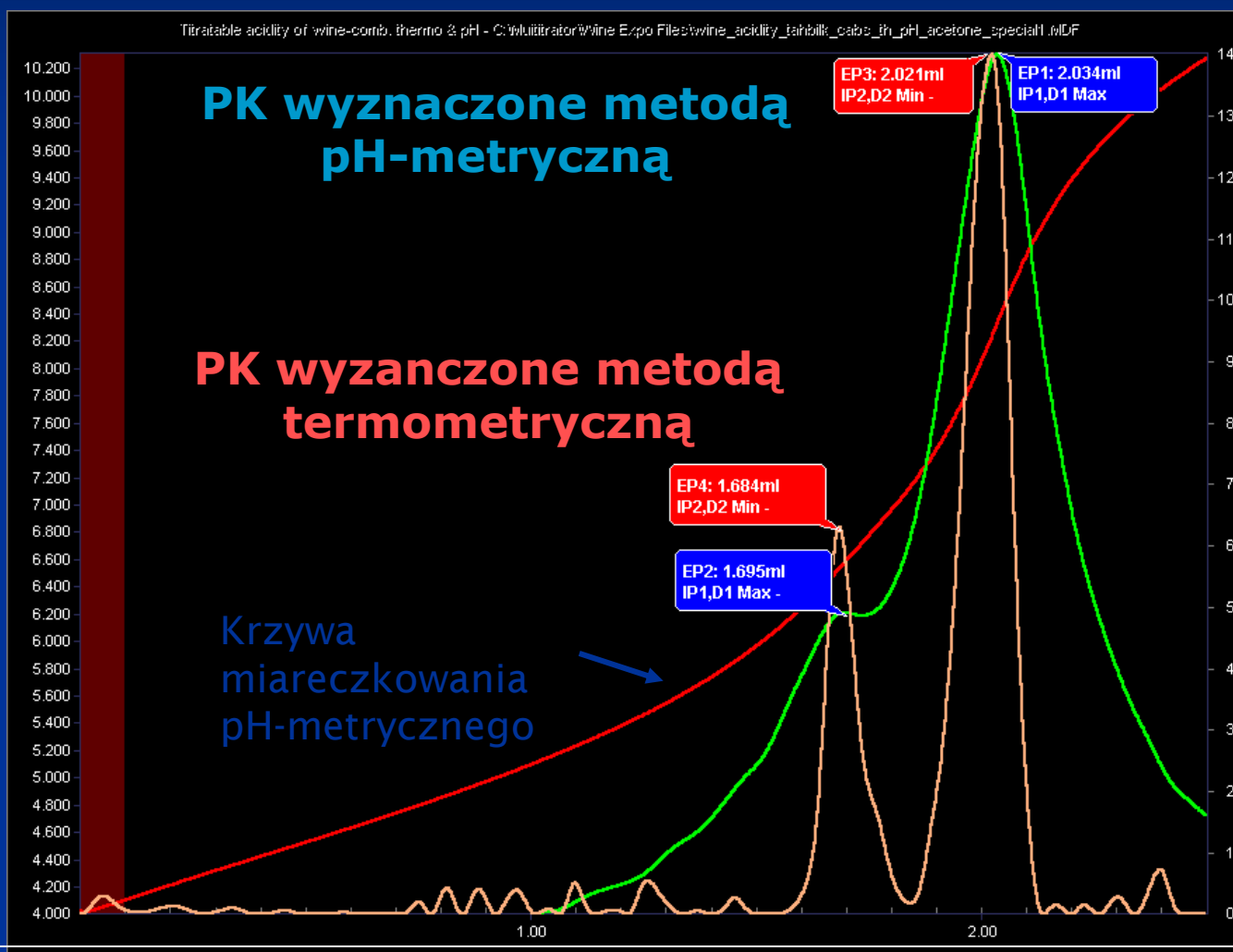
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Miareczkowanie termometryczne jest kontrolowane przez zmiany entalpii

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ}$$

- W każdej reakcji, dla której efekty entropowe są małe, miareczkowanie termometryczne oraz potencjometryczne prowadzą do tych samych rezultatów, jednak miareczkowanie termometryczne daje ostrzejsze PK.
- Miareczkowanie termometryczne jest techniką wykorzystującą liniową zależność sygnału od ilości przereagowanych substratów.
- Miareczkowanie potencjometryczne jest technika wykorzystującą logarytmiczną zależność sygnału od zmian stężenia. Wartość stałej równowagi decyduje o wielkości stężenia.
- W przypadkach małych wartości stałych równowagi metoda termometryczna jest znacznie bardziej dokładna.

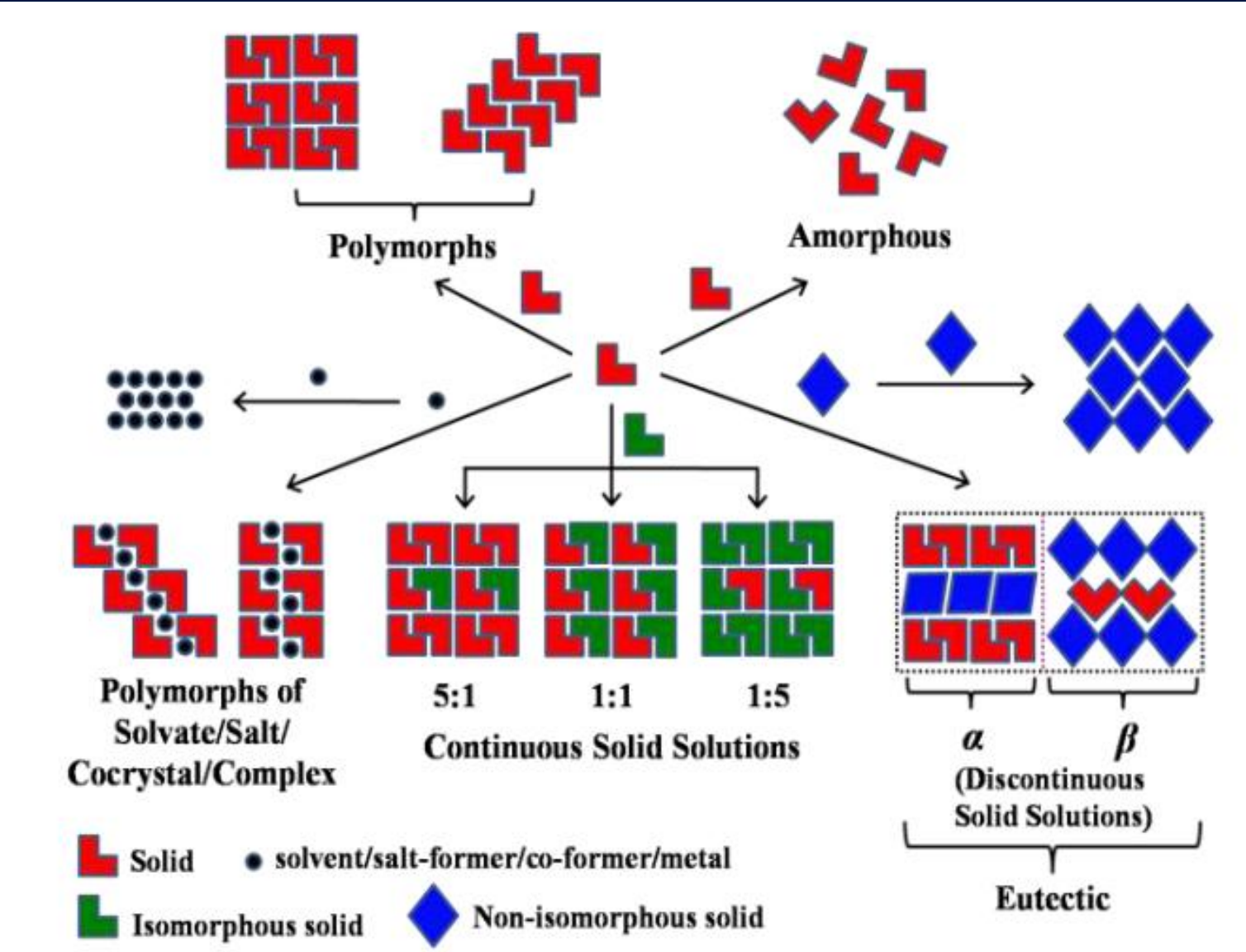
Krzywe miareczkowania termometrycznego oraz potencjometrycznego wyznaczone jednocześnie



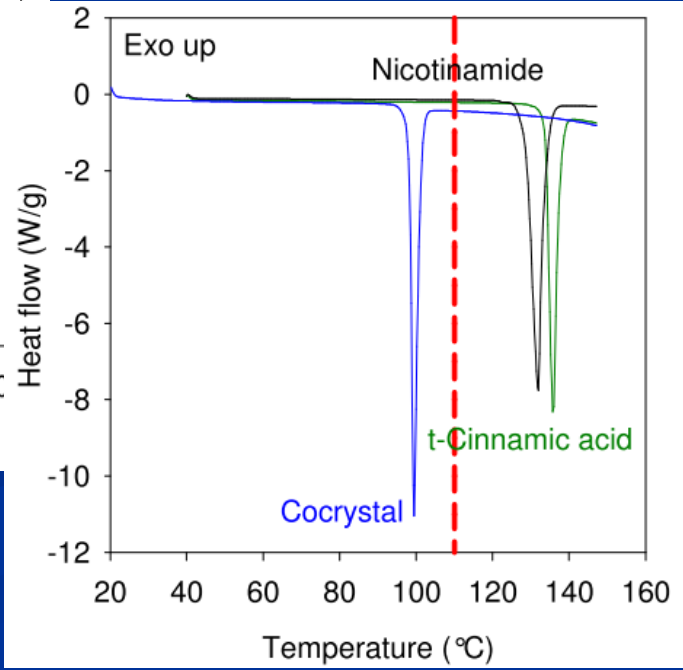
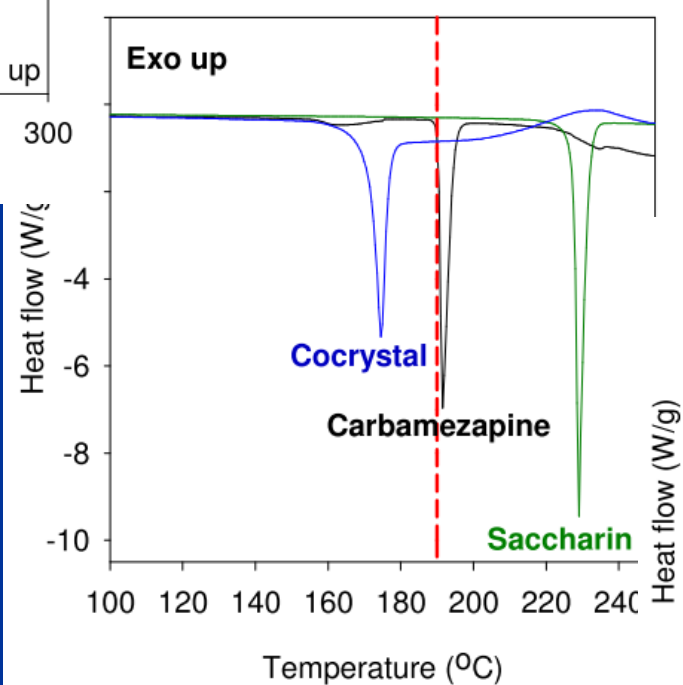
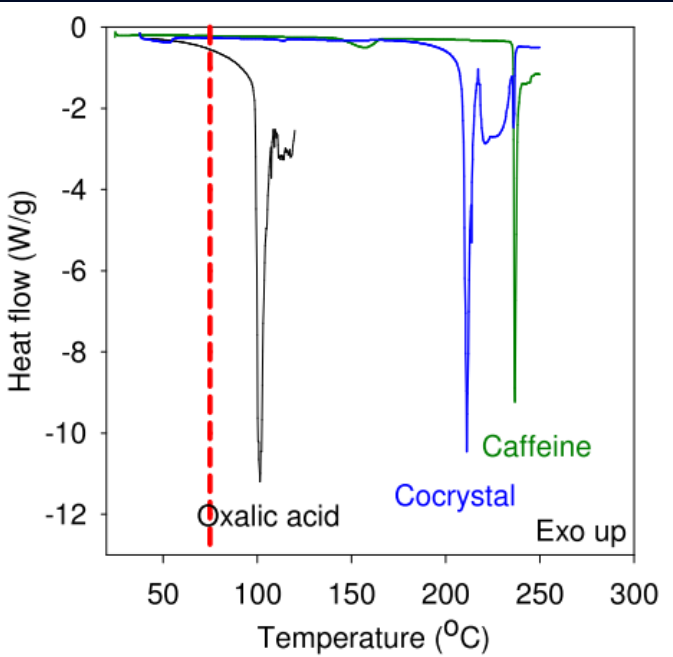
Zastosowanie analizy termometrycznej do charakterystyki materiałów o znaczeniu farmaceutycznym i biomedycznym



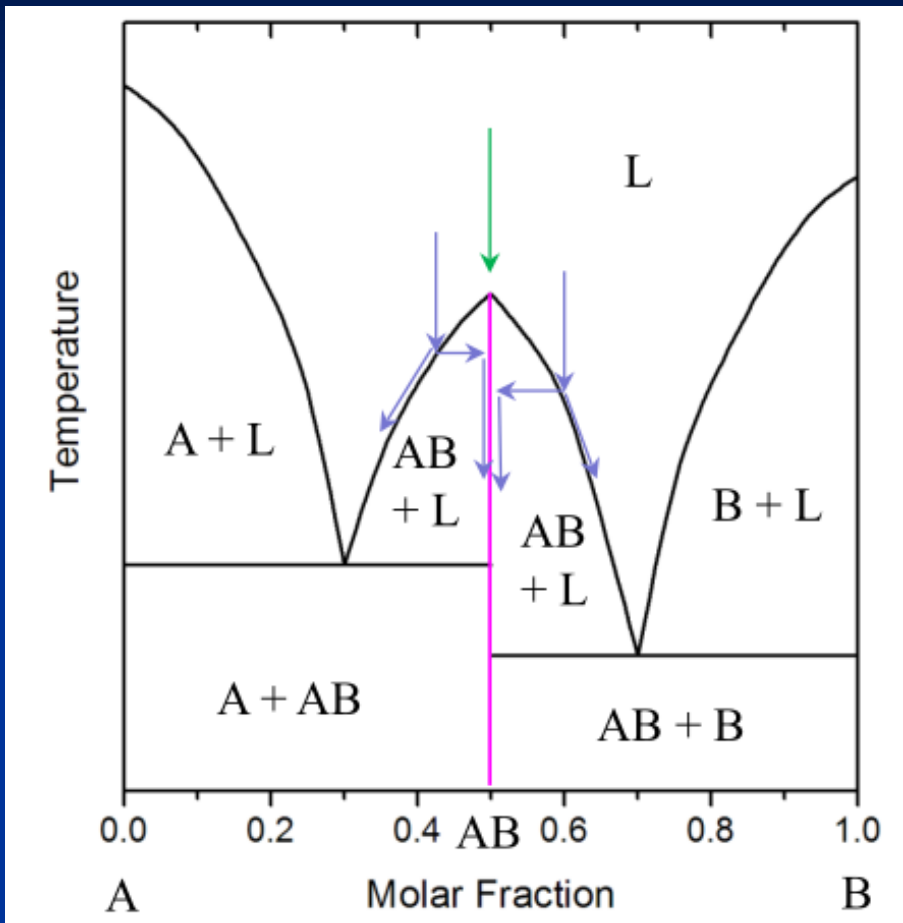
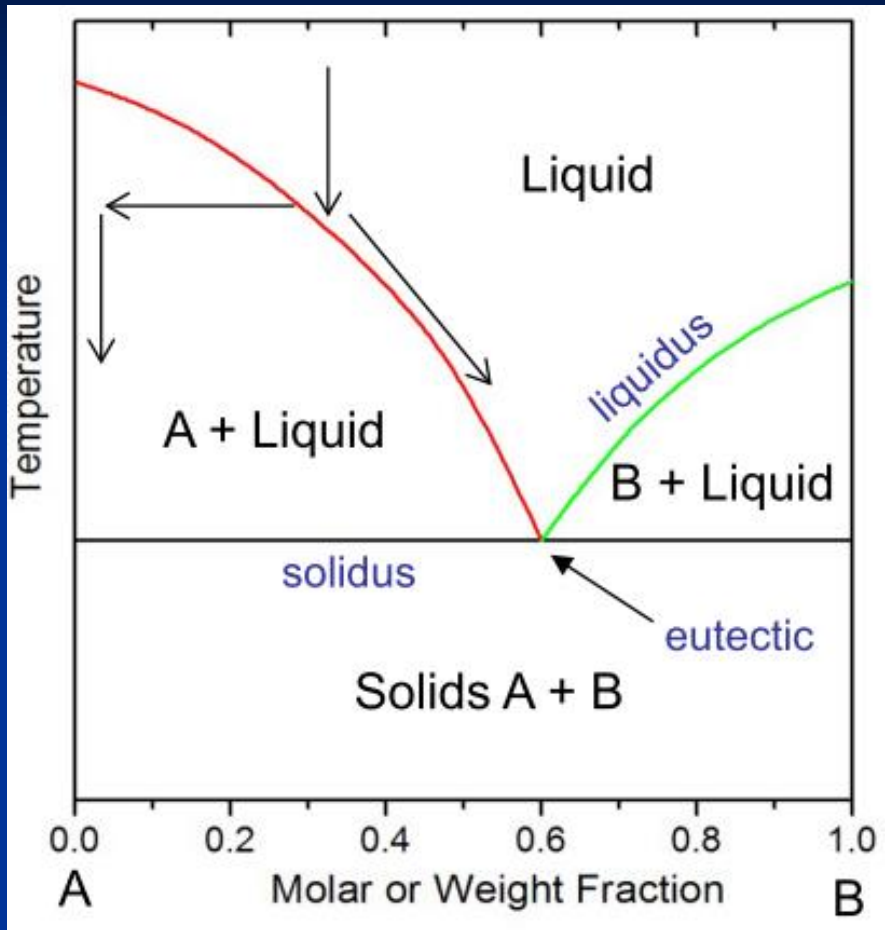
Zastosowanie analizy termometrycznej do charakterystyki materiałów



Zastosowanie analizy termometrycznej do charakterystyki materiałów

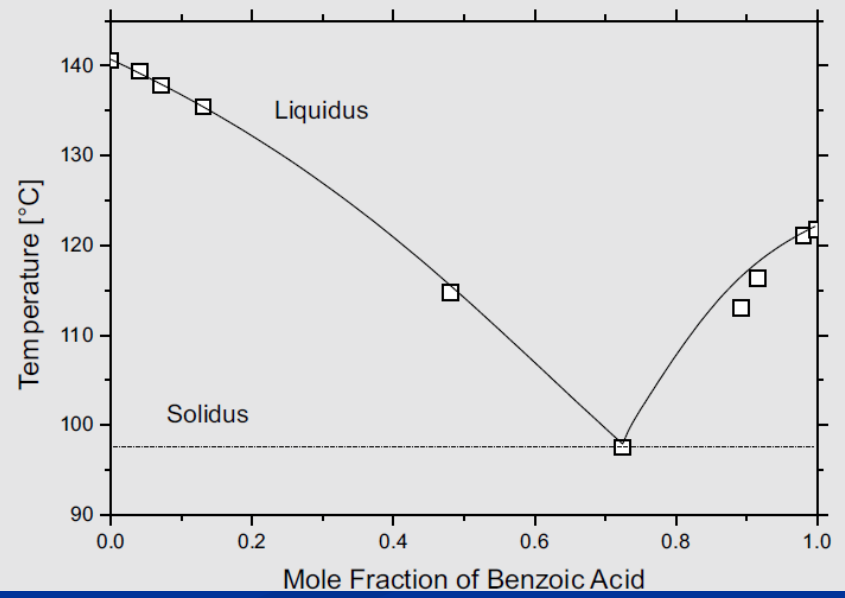
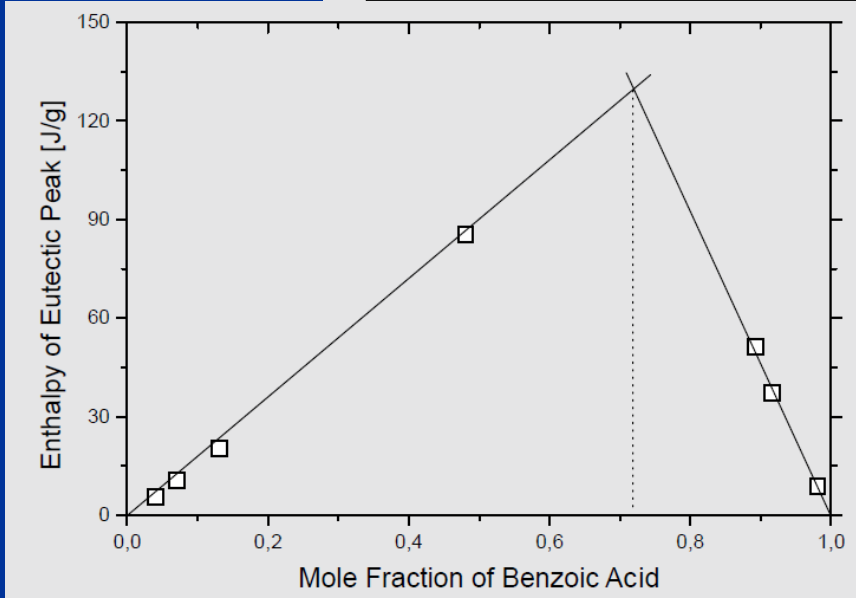
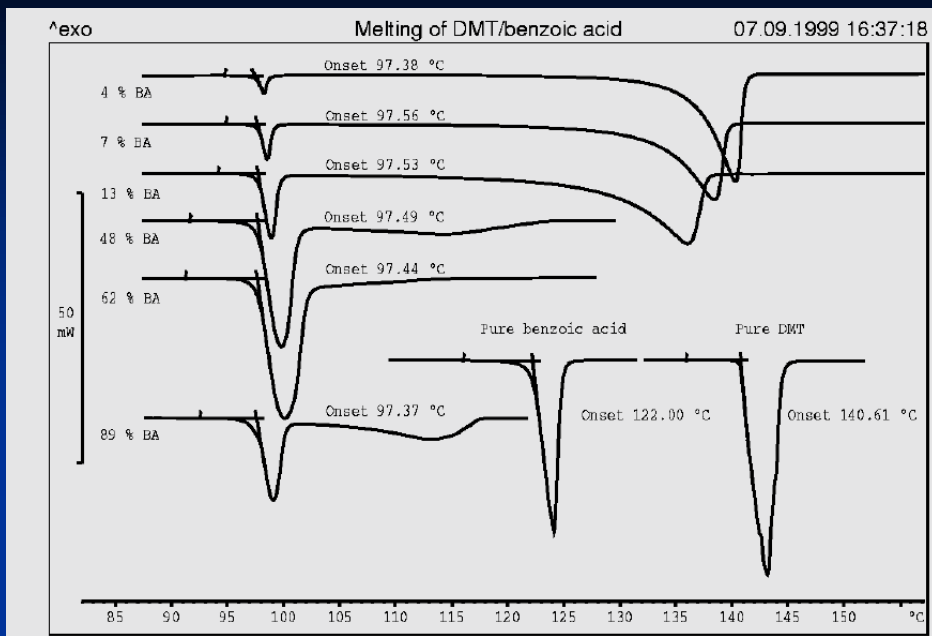


Zastosowanie analizy termometrycznej do charakterystyki materiałów



POZOSTAŁE METODY – TERMOANALIZA

Kwas benzoesowy
+
aspiryna



PRZYKŁAD: Zastosowanie analizy termometrycznej do charakterystyki materiałów

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2018) 133:785–795

<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6858-3>

DSC as a screening tool for rapid co-crystal detection in binary mixtures of benzodiazepines with co-formers

Patrycja Saganowska¹ · Marek Wesolowski¹

Szczegółowe porównanie skanów DSC mieszanin względem skanom izolowanych składników pozwala na określenie natury zjawisk towarzyszącym mieszanii w próbkach. Pojawienie się dodatkowego endotermicznego lub egzotermicznego pików w trakcie topnienia lub krystalizacji sugeruje tworzenie potencjalnych kokryształów (związków międzymolekularnych). Metoda DSC może być stosowana jako narzędzie do przesiewowych badań poszukiwania i wykrywania kokryształów.

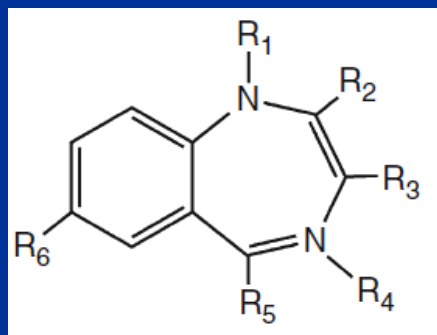

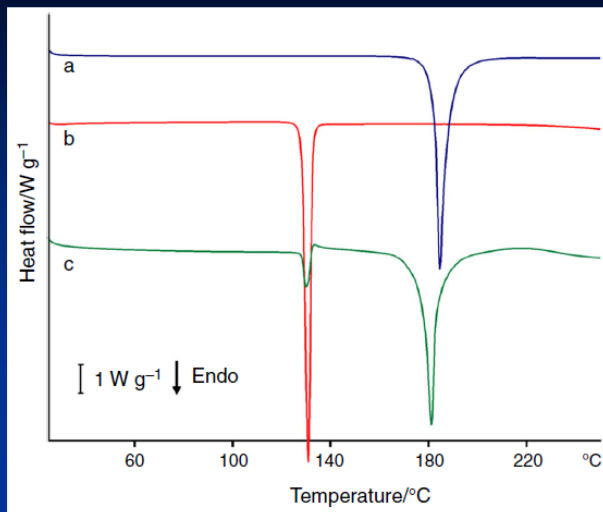
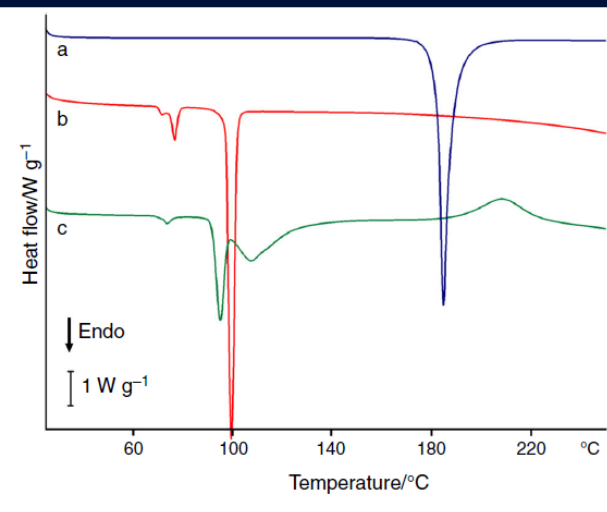


Table 1 Substituents R₁–R₆ at the core structure of benzodiazepines—1,4-benzodiazepine ring

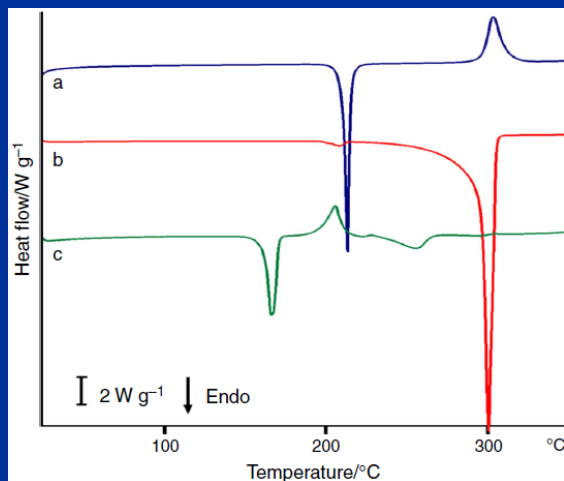
Benzodiazepines	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
Diazepam	–CH ₃	=O	–H	–	–C ₆ H ₅	–Cl
Temazepam	–CH ₃	=O	–OH	–	–C ₆ H ₅	–Cl
Oxazepam	–H	=O	–OH	–	–C ₆ H ₅	–Cl
Lometazepam	–CH ₃	=O	–OH	–	–C ₆ H ₄ Cl	–Cl
Lorazepam	–H	=O	–OH	–	–C ₆ H ₄ Cl	–Cl
Clonazepam	–H	=O	–H	–	–C ₆ H ₄ Cl	–NO ₂
Estazolam			–H	–	–C ₆ H ₅	–Cl
						
Chlordiazepoxide	–	–NHCH ₃	–H	oxide	–C ₆ H ₅	–Cl



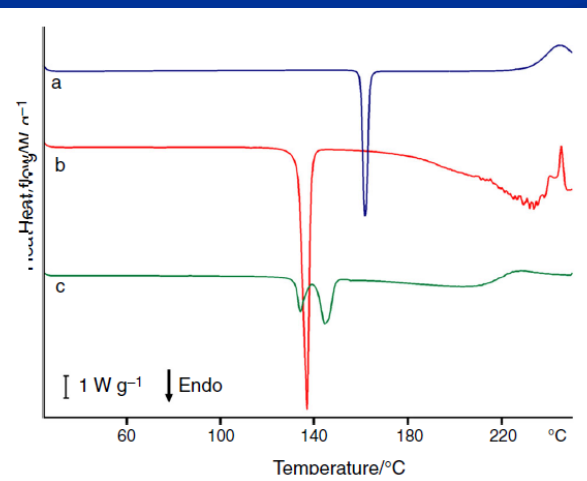
Skany DSC: (a) lorazepamu, (b) nikotynamidu, (c) mieszanka fizyczna



Skany DSC: (a) lorazepamu, (b) kwasu glutarowego, (c) mieszanka fizyczna



Skany DSC: (a) oksazepamu, (b) kwasu fumarowego, (c) mieszanka fizyczna



Skany DSC: (a) temazepam, (b) mocznika, (c) fizycznych mieszanina



Enhancement of a $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ based material for thermochemical energy storage

Yolanda A. Criado*, Mónica Alonso, J. Carlos Abanades

Typowe zmiany masy w funkcji czasu mierzone w TG dla powtarzanej liczby cykli uwodnienia/odwodnienia (pod czystą parą odpowiednio w 450°C i 550°C) z wyjątkiem dwóch okresów wysokiej temperatury na początku termogramu: czysty CO_2 w temperaturze 880°C jest stosowany w pierwszym okresie tworzenia krzemianów i powietrze w temperaturze 850°C podczas kalcynacji.

