

Ово дело је заштићено лиценцом Креативне заједнице Ауторство – некомерцијално – без прерада¹.

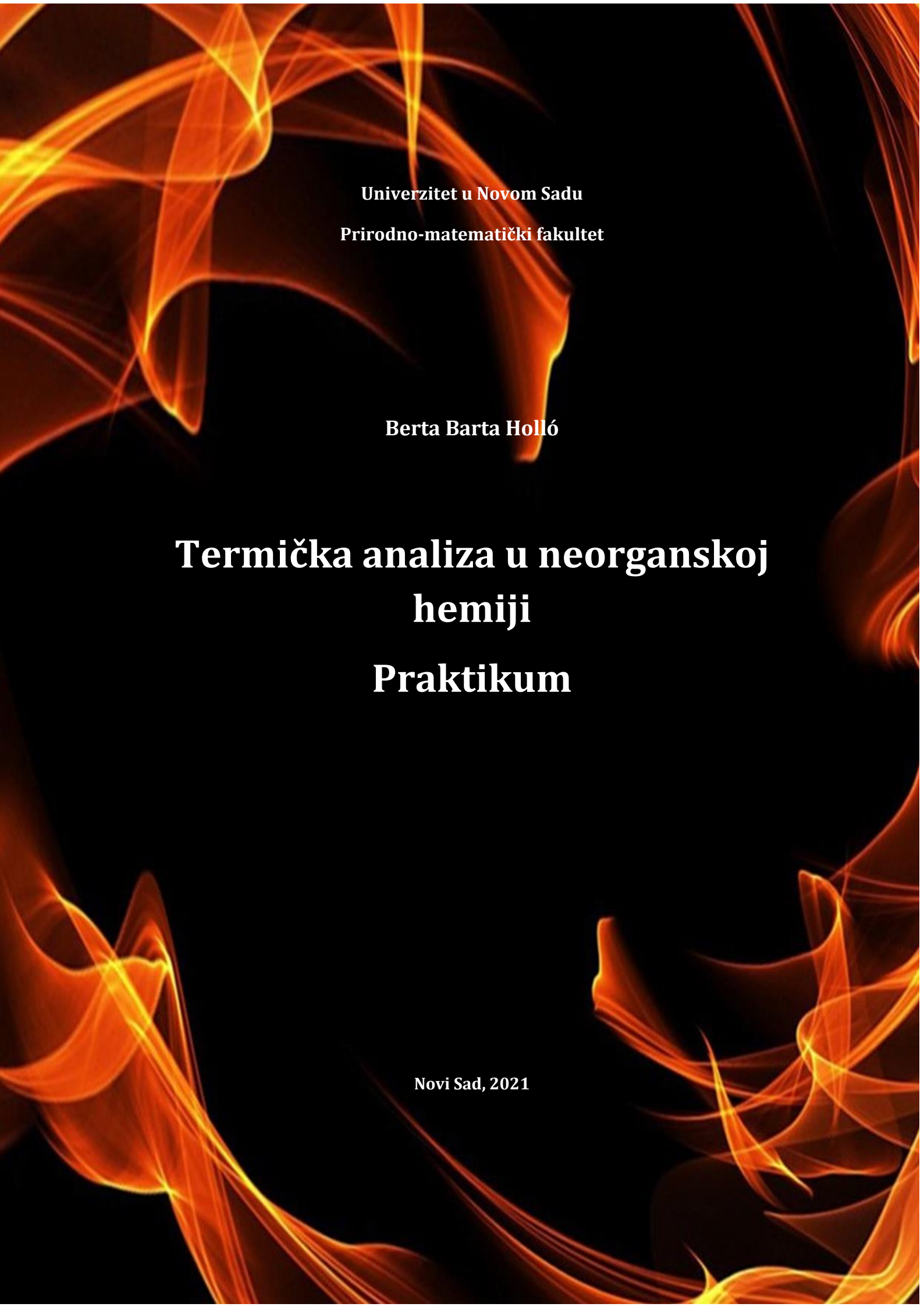
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License.



¹ Опис лиценци Креативне заједнице доступан је на адреси creativecommons.org.rs/?page_id=74.

"Сва права задржава издавач. Забрањена је свака употреба или трансформација електронског документа осим оних који су експлицитно дозвољени Creative Commons лиценцом која је наведена на почетку публикације."

"Sva prava zadržava izdavač. Zabranjena je svaka upotreba ili transformacija elektronskog dokumenta osim onih koji su eksplicitno dozvoljeni Creative Commons licencom koja je navedena na početku publikacije."



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet

Berta Barta Holló

**Termička analiza u neorganskoj
hemiji
Praktikum**

Novi Sad, 2021



**Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet**

Berta Barta Holló

**Termička analiza u neorganskoj
hemiji
Praktikum**

Novi Sad, 2021

Termička analiza u neorganskoj hemiji

Praktikum

ISBN-978-86-7031-600-3

Autor: dr Berta Barta Holló, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Recenzenti: dr Katalin Mészáros Szécsényi, redovni profesor u penziji Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Dr Snežana Vučetić, docent Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

Izdavač: Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

Glavni i odgovorni urednik: prof. Dr Milica Pavkov Hrvojević, dekan Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

Korektor: Anadol Gegić

Korice: dr Berta Barta Holló

Pomoćni udžbenik je odobren za objavljivanje i upotrebu odlukom Nastavno-naučnog veća dekan Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu na 1. sednici održanoj 07.10.2021. godine (rešenje broj 0602-07-355/21-8 od 15. 10. 2021.)

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотеке Матице српске, Нови Сад

546:542.46(075.8)(076)(0.034.2)

БАРТА Холо, Берта, 1984-

Termička analiza u neorganskoj hemiji [Elektronski izvor] : praktikum / Berta Barta Holló.
- Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2021

Način pristupa (URL):

https://www.pmf.uns.ac.rs/studije/epublikacije/hemija/bartahollo_termicka_analiza_u_neorganskoj_hemiji.pdf. - Opis zasnovan na stanju na dan 19.10.2021. - Nasl. s naslovnog ekrana. - Bibliografija.

ISBN 978-86-7031-600-3

a) Неорганска хемија -- Термичка анализа -- Практикуми

COBISS.SR-ID 48662025

Ime i prezime:
Broj indeksa:
Smer:
Fakultet:

Predgovor

Ovaj praktikum namenjen je prvenstveno studentima osnovnih akademskih studija hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu za predmet Termička analiza neorganskih jedinjenja i materijala. Osim toga, delimično pokriva predviđen nastavni program iz predmeta Termoanaliza i Termička analiza kompleksnih jedinjenja na master akademskim studijama hemije na pomenutom fakultetu. Može poslužiti i studentima sličnih studijskih grupa na drugim fakultetima.

Sadržaj praktikuma je podeljen na tri dela.

U delu Teorijske osnove termičke analize su prikazani osnovni principi i instrumenti iz ove oblasti uz kratka objašnjenja u četiri podpoglavlja: Termoanalitički uređaji, Termoanalitičke tehnike, Faktori koji utiču na podatke termičke analize i Obrada rezultata. Ovaj deo je koncipiran tako da daje studentima neophodne teorijske osnove za praktičan rad u termoanalitičkoj laboratoriji.

Eksperimentalni deo praktikuma obuhvata vežbe predviđene nastavnim programom pomenutog predmeta. Svaka vežba se sastoji od kratkog uvoda, detaljnih uputstava za eksperimentalni rad i zadataka.

Na kraju praktikuma su data Pitanja za vežbe, što pored utvrđivanja gradiva omogućuje studentima i proveru znanja.

Ovako koncipiran praktikum će studente podsticati maksimalno na samostalan rad i razmišljanje, što će u velikoj meri doprineti uspešnom savladavanju gradiva i sticanju osnovnih veština za rad pre svega u termoanalitičkoj laboratoriji.

U vezi pisanja ovog praktikuma, za odabir sadržaja i savete oko formiranja izgleda dugujem izuzetnu zahvalnost prof. dr Katalin Mesaroš Sečenji. Takođe joj dugujem zahvalnost i kao recenzentu za kritičko pregledanje i sugestije, kojom je doprinela kvalitetu ovog praktikuma. Dugujem zahvalnost i kolegici dr Snežani Vučetić, docentu Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu na dragocenim savetima za poboljšanje kvaliteta praktikuma.

Novi Sad, 2021

Autor

Sadržaj

UVOD.....	1
TEORIJSKI OSNOVI TERMIČKE ANALIZE.....	2
Termoanalitički uređaji.....	2
Termoanalitičke tehnike:	7
Termogravimetrija (TG ili TGA) i derivativna termogravimetrija (DTG).....	7
Diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC).....	10
Simultane tehnike.....	13
Spregnute tehnike.....	14
Ostale termoanalitičke tehnike	17
Faktori koji utiču na podatke termičke analize.....	21
Obrada rezultata	31
Tumačenje termogravimetrijske (TGA) i derivativne termogravimetrijske (DTG) krive	31
Tumačenje diferencijalne skenirajuće kalorimetrijske (DSC) krive.....	34
EKSPERIMENTALNI DEO	37
1. Upoznavanje sa termoanalitičkom laboratorijom.....	37
2. Kalibracija	40
2.1. Merenje faznih prelaza amonijum-nitrata	44
3. Identifikacija razvijenih gasova pomoću termovage spregnute masenim spektrometrom (TGA-MS).....	44
4. Termička svojstva odabranih prostih, dvojnih i kompleksnih neorganskih jedinjenja i identifikacija proizvoda dekompozicije TGA-MS tehnikom.....	47
4.1. Termička svojstva bakar(II)-sulfata pentahidrata i amonijum-bakar(II)-sulfata heksahidrata	48
4.2. Upoređivanje termičkih svojstava gvožđe-sulfat heptahidrata i Mohrove soli.....	50
4.3. Termička svojstva kalcijum-oksalata.....	53
5. Termička svojstva nekih minerala.....	54
5.1. Termička svojstva gipsa.....	56
5.2. Termička svojstva gline	59
6. Termička svojstva nekih neorganskih materijala	59
6.1. Termička svojstva cementa i kreča	60
PITANJA ZA VEŽBE	61
LITERATURA	64

UVOD

Pod uticajem toplote, supstance trpe fizičke ili hemijske promene. Pod hemijskom promenom se podrazumeva promena sastava uzorka. Te promene su vidljive na temperaturama karakterističnim za supstance.

Termička ili termalna analiza je grupa tehnika kojima se analizuju razna fizička- i/ili hemijska svojstva uzorka u funkciji temperature, dok se uzorak zagreva ili hladi po određenom temperaturnom programu. U cilju dobijanja adekvatnih rezultata neophodno je precizno merenje temperature. Iz tog razloga razvijanje termoanalitičkih tehnika bilo je uslovljeno razvojem dovoljno preciznih instrumenata za merenje temperature i drugih karakteristika supstanci, kao što je promena mase, entalpije (toplote), deformacije, promene dimenzije, električnih i magnetnih svojstava, itd. Za precizno merenje temperature se danas najviše koristi termopar ili termoelement.

Neke pojave uzrokovane zagrevanjem su u izvesnoj meri poznate čovečanstvu od pravremena, kada je otkriveno da žarenjem glinene posude postaju čvršće i otpornije na udar. Kasnije, tokom istorije je čovek primetio da se u žaru iz minerala izdvajaju čisti metali (plemeniti metali kao što je srebro i zlato, pa bakar i gvožđe) koji predstavljaju mnogo bolju sirovinu od kamena i drva za razne alate, kao što su noževi, mačevi, i drugi predmeti za svakodnevni život. Iako se uticaj toplote na minerale i mogućnost dobijanja metala iz njih primenom termičkog tretmana prepoznavao još u pravremena, pravi naučni počeci termičke analize datiraju iz 19. i početka 20. veka. Prve termoanalitičke eksperimente je 1829. izveo Jakob Frederik Emanuel Rudberg. Zagrevao je supstance (olovo, kalaj, cink, itd.) do njihovog topljenja, nakon čega je posudu sa stopljenim metalom postavio u posudu čiju je temperaturu držao konstantno na 0 °C i beležio je vreme potrebno za hlađenje metala na svakih 10 °C. Na ovakav način je merio brzinu hlađenja. Kontrolisani eksperimentalni uslovi su preduslov pravog naučnog eksperimenta. Najduži interval opadanja temperature za 10 °C je odgovarao stvrdnjavanju metala, jer dok se odvija fazni prelaz iz tečnog u čvrsto stanje, nema promene temperature.

TEORIJSKI OSNOVI TERMIČKE ANALIZE

Termoanalitički uređaji

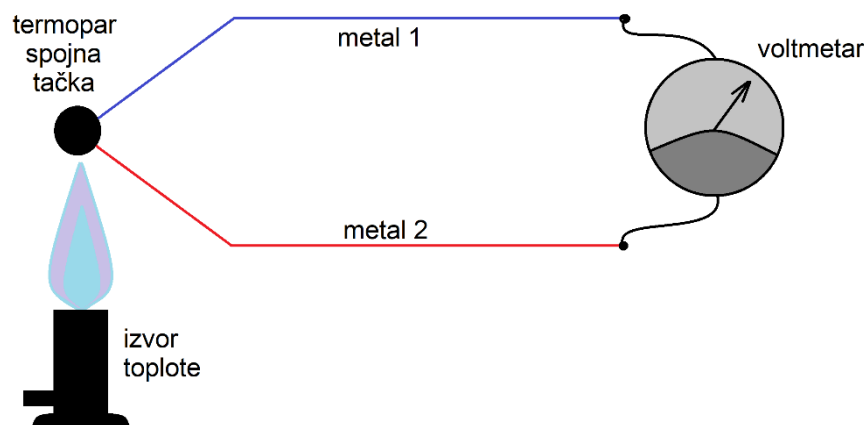
Termoanalitičkim tehnikama se prate fizičke i/ili hemijske transformacije uzorka u funkciji temperature ili vremena. Za veliki broj fizičkih i hemijskih svojstava postoje posebne tehnike, koje su prikazane u tabeli 1 [1]. Tokom eksperimenata navedenim tehnikama temperatura se ili održava na konstantnoj vrednosti (izotermska merenja) ili menja prema odgovarajućem temperaturnom programu (dinamička merenja) pri čemu se prate promene fizičkih ili hemijskih svojstava uzorka. Promene se prikazuju odgovarajućim krivama.

Tabela 1. Najrasprostranjenije termoanalitičke tehnike

Termoanalitičke tehnike	Skraćenice	Kratak opis
Diferencijalna termička analiza	DTA	Ovom tehnikom se meri razlika u temperaturi uzorka i referentnog materijala. Mogu se detektovati fizičke promene bez promene hemijskog sastava uzorka (fazni prelazi: topljenje, mržnjenje, prelazi čvrsto – čvrsto, itd.), kao i toplotni efekti hemijskih reakcija.
Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	DSC	Meri se razlika u protoku toplote između uzorka i referentnog materijala. Pomoću DSC je moguće kvantitativno određivanje količine oslobođene ili utrošene toplotne energije tokom pojedinih fizičkih ili hemijskih procesa.
Termogravimetrija ili Termogravimetrijska analiza	TG TGA	Meri se promena mase uzorka. Npr: isparavanje apsorbovanog ili kristalnog rastvarača ili nekog gasovitog proizvoda tokom dekompozicije uzorka uzrokuje smanjenje mase uzorka. Ponekad reakcijom komponente iz atmosfere merenja i uzorka može prouzrokovati povećanje mase kao što je npr. formiranje oksida, karbonata, itd.
Termomehanička analiza	TMA	Prate se promene dimenzija uzorka u funkciji temperature.
Analiza razvijenih gasova	EGA	Određuje se vrsta i količina razvijenih gasova ili para. Najčešće se kombinuje sa TGA.

Kod svih termoanalitičkih instrumenata zajednički deo je termalna komora ili peč u kojoj se temperatura menja prema odabranom programu. Senzor se bira u zavisnosti od osobine koja se prati promenom temperature. Kada se, na primer, meri promena mase uzorka u funkciji temperature, kao senzor primenjuje se mikrovaga. Ako se meri toplota neke fizičke ili hemijske promene senzor meri razlike temperature između uzorka i referentnog materijala. Takođe, postoje senzori za merenje magnetnih ili električnih svojstava uzoraka. Osim navedenih karakteristika, potrebno je izmeriti i temperaturu uzorka. Međutim, zbog tehničkih prepreka temperatura se ne meri u direktnom kontaktu sa uzorkom, već je senzor za merenje temperature postavljen ispod

čunića sa uzorkom. Prema tome, meri se temperaturna razlika između držača uzorka i peći odnosno referentnog materijala. Ovaj podatak osim za karakterizaciju uzorka služi i za finu regulaciju zagrevanja ili hlađenja u peći. Za merenje temperature se u termičkim instrumentima najčešće koristi termopar. Termopar je 1821. godine otkrio T. J. Zebek (Thomas Johann Seebeck). Radi po sledećem principu: kada se dva provodnika od različitih metala ili legura spoje u dve tačke i ovi čvorovi se nalaze na različitim temperaturama, onda dolazi do protoka struje kroz provodnike. Termopar se sastoji od dva različita metala. Metali su spojeni na jednom kraju (slika 1). Prilikom promene temperature spojne tačke dolazi do razlike potencijala između dva metala na otvorenom kraju. Razlika potencijala zavisi od temperaturnog gradijenta u termoelementu. Preduslov da bi došlo do generisanja napona u termoparu je da se samo spojna tačka zagreva ili hladi. Kod određenih parova metala zavisnost između temperature spojne tačke i razlike napona na krajevima provodnika je linearna u širokom opsegu. Tačan opseg linearnosti napona i temperature zavisi od prirode metala, od kojih je termopar izrađen. Spojna tačka termopara se postavlja tamo gde treba meriti temperaturu, a "slobodni" kraj provodnika se spoji sa meračem napona, koji nakon adekvatne kalibracije pokazuje temperaturu. Termopar služi i za preciznu kontrolu temperature peći. Stoga svaki termoanalitički instrument ima jedan ili više senzora (termopara) za merenje temperature u kontaktu sa uzorkom.



Slika 1. Šema funkcionisanja termopara

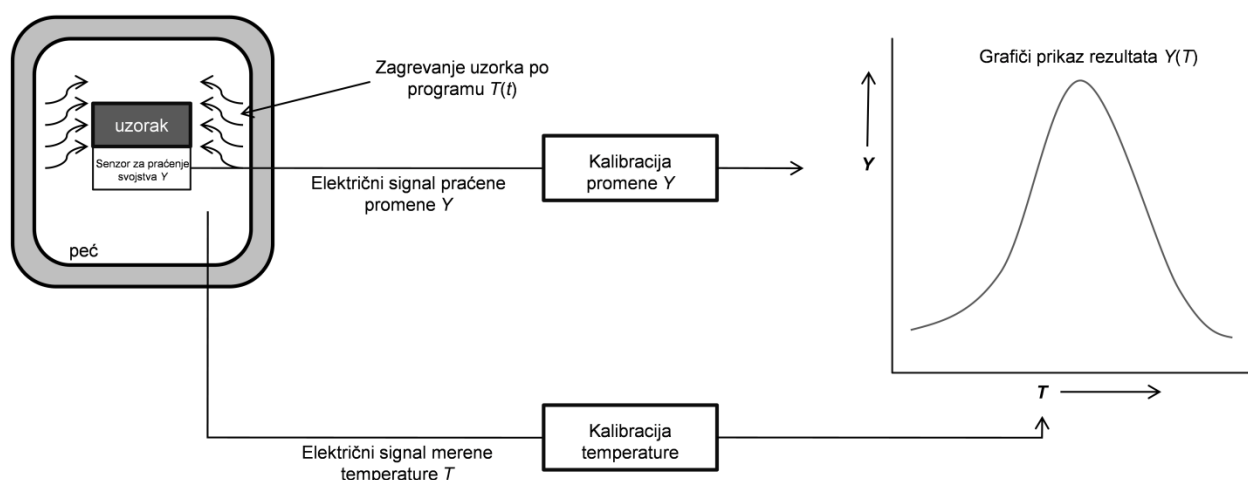
Termoanalitičke peći se izrađuju od materijala otpornog na visoke temperature, tako da reaguju brzo i precizno na promene temperature po programu zagrevanja ili hlađenja. Pored brze promene temperature u pećima je takođe vrlo bitno da one mogu da se drže na konstantnoj temperaturi kada je to potrebno.

Termoanalitička merenja se izvode u statičkoj ili dinamičkoj atmosferi različitih gasova. U novije vreme skoro isključivo se izvode merenja u dinamičkoj atmosferi. Struja gasa štiti i unutrašnju konstrukciju aparata sprečavajući difuziju razvijenih, vrlo često korozivnih gasova u unutrašnjost instrumenta. Dinamičko ispiranje služi kako za obezbeđivanje ravnomernog zagrevanja unutrašnjosti peći tako i za uklanjanje proizvoda termičke razgradnje uzorka. Međutim, gasovi pored zaštite uređaja imaju vrlo značajnu ulogu kod termoanalitičkih merenja. Naime, atmosfera merenja obično u velikoj meri utiče na rezultat merenja. Gasovi koji se koriste za merenja mogu da budu inertni (npr. azot, argon, helijum) ili reaktivni. Reaktivni gasovi mogu biti oksidajući gasovi (obično sintetički vazduh ili kiseonik) ili redukujući (kao vodonik, ili smeša vodonika i nekog

inertnog gasa zbog velike reaktivnosti samog vodonika). Pored toga, u zavisnosti od cilja merenja mogu se primeniti i specijalni gasovi kao što je metan ili amonijak.

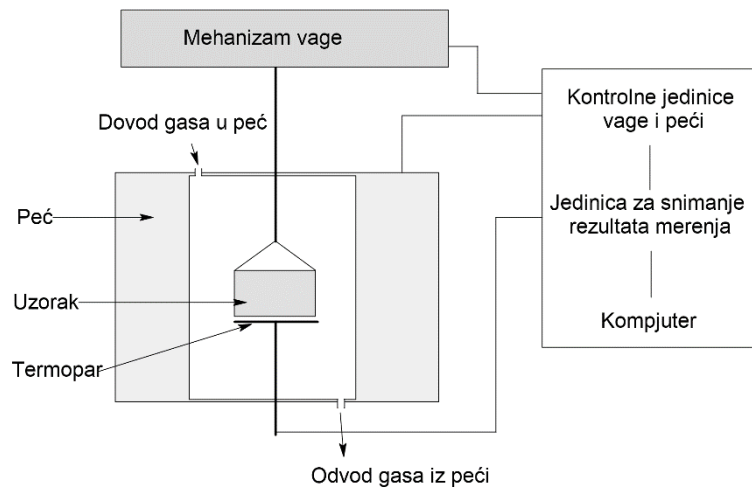
Pošto se osim zagrevanja, termoanalitički eksperimenti izvode i pri hlađenju, uređaji se moraju kontrolisano hladiti. U tu svrhu se koriste dodatni sistemi za hlađenje komprimovanim vazduhom ili nekim gasom pod povišenim pritiskom, tečnim azotom itd.

Na slici 2. je prikazana blok-šema termoanalitičkog instrumenta. Termoanalitički uređaji imaju ugrađeni senzor za merenje temperature i senzor za praćenje odabrane osobine uzorka. U cilju dobijanja preciznih i pouzdanih rezultata analize pre merenja ili u određenim intervalima neophodna je kalibracija i senzora za merenje temperature (nezavisna promenljiva) i senzora za merenje odabranog svojstva (npr. vaga).

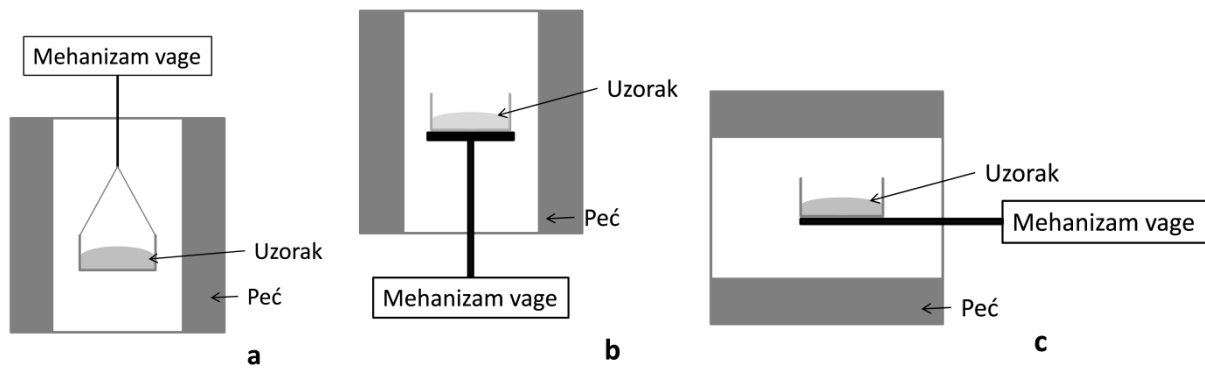


Slika 2. Blok-šema termoanalitičkog instrumenta

Kao što je rečeno, senzori uređaja zavise od toga koji parametar ili svojstvo uzorka se meri u funkciji temperature. Tako, u slučaju termogravimetrije "senzor" je vaga koja je ugrađena u peć uređaja, tj. termovaga. Vaga instrumenta je precizna elektronska vaga kojom se meri promena mase uzorka obično u opsegu od 10^{-4} do 10^{-1} g. Naravno, svaki model vage ima određen opseg merenja što zavisi od tipa uređaja i proizvođača. Krak vage sa držačem uzorka, na koji se postavlja čunić sa uzorkom se nalazi u peći (slika 3). Dok se krak vage sa uzorkom zagreva po unapred definisanom temperaturnom programu, mehanizam vage je dobro izolovan od peći i zaštićen od zagrevanja. Osim toplotne izolacije, mehanizam vage se štiti i protokom gasa koji se koristi tokom merenja. Na osnovu položaja kraka vage u peći razlikuju se tri tipa instrumenta: dve vrste sa vertikalnim i jedan sa horizontalnim krakom (slika 4). Vertikalni modeli se mogu deliti u zavisnosti od toga da li držač uzorka visi sa kraka vage ili leži na njemu. Svaki tip vage ima svoje prednosti i mane. Danas, na tržištu su zastupljena sva tri tipa instrumenta.

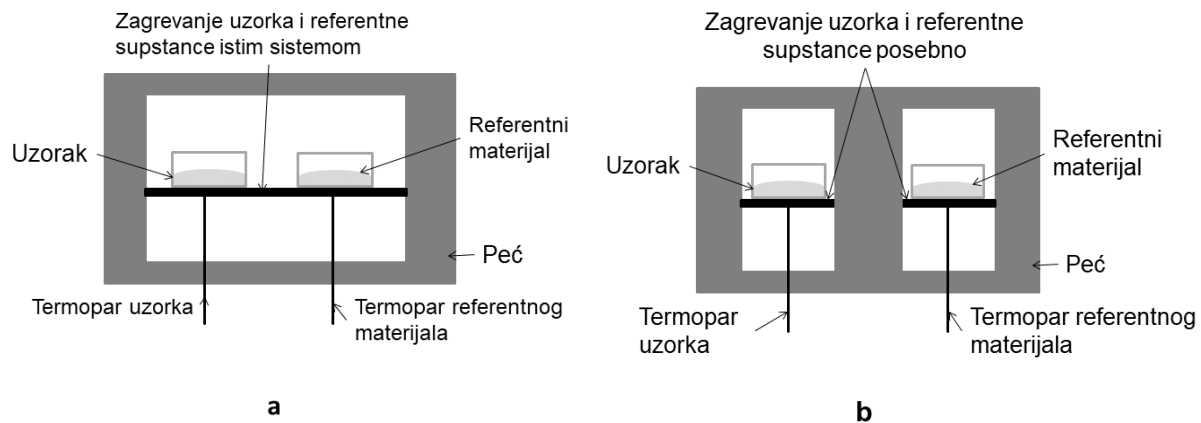


Slika 3. Šema termovage



Slika 4. Odnos položaja peći i mehanizma vage. Mehanizam vage može biti iznad (a), ispod (b) i pored (c) peći

Za skenirajuća kalorimetrijska merenja se koriste instrumenti sa dodatnim temperaturnim sensorima u odnosu na termogravimetriju. Postoje dva tipa DSC uređaja: DSC toplotnim fluksom (eng. *Heat flux DSC*, slika 5a) i DSC kompenzacijom energije (eng. *power compensation DSC*, slika 5b). U slučaju DSC-a toplotnim fluksom, uzorak i referentna supstanca se zagreva istim grejnim elementom. Meri se razlika temperature uzorka i referentnog materijala. Izmerena potencijalna razlika između dva termopara se pretvara u razliku entalpije i koristi se za određivanje kalorimetrijskih karakteristika uzorka. U slučaju DSC-a kompenzacijom energije uzorak i referentni materijal se zagrevaju odvojeno, tako da se razlika njihovih temperatura drži približno na nuli i pri tome se meri razlika energije koja je potrebna za kompenzaciju temperaturne razlike između uzorka i referentnog materijala.

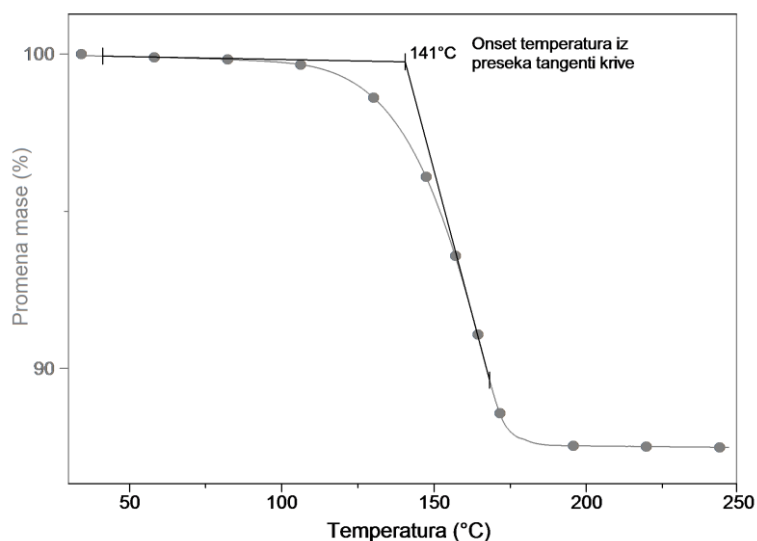


Slika 5. Šematski prikaz DSC-a toplotnim fluksom (a) i kompenzacijom energije (b)

Termoanalitičke tehnike:

Termogravimetrija (TG ili TGA) i derivativna termogravimetrija (DTG)

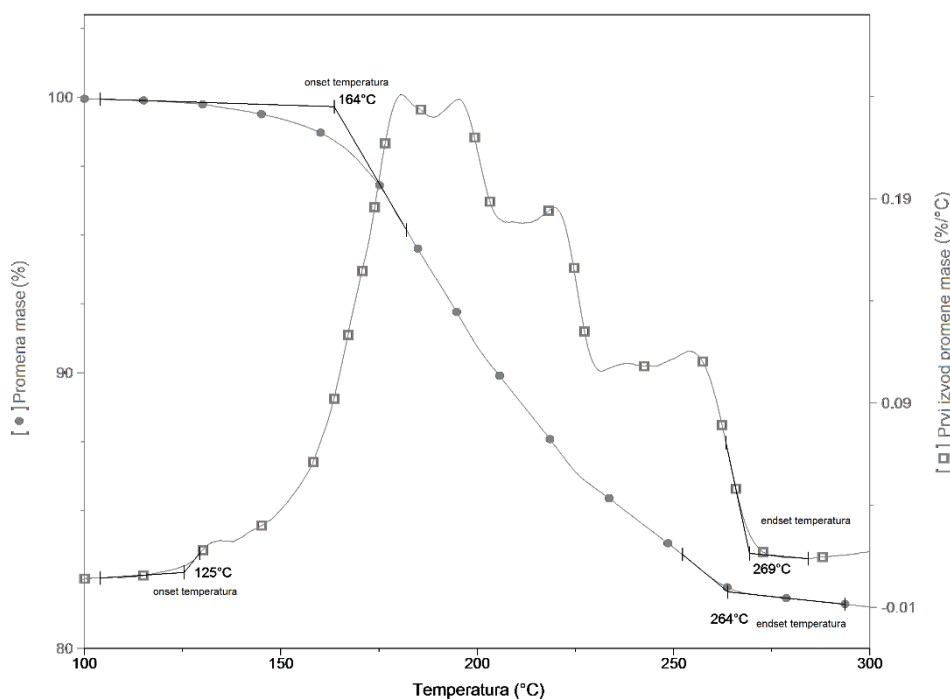
Termogravimetrija je tehnika kojom se registruje promena mase uzorka u funkciji temperature, ređe vremena. Termogravimetrijska (TGA) kriva daje kvantitativne informacije o sastavu uzorka, njegovoj termičkoj stabilnosti i/ili sadržaju adsorbovanih gasova ili lako isparljivih rastvarača (vlage). Prilikom određivanja stabilnosti uzorka prati se TGA kriva, a početak smanjenja ili porasta mase uzorka se smatra temperaturom stabilnosti uzorka ukoliko pre početka promene mase uzorak ne podleže fizičkoj promeni (promena kristalne strukture, topljenje, itd.). S obzirom na to da je TGA kriva obično zaobljenog oblika, kao termička stabilnost nekog jedinjenja ili materijala daje se *onset* temperatura određena kao presek tangenti TGA krive povučene pre početka i u toku smanjenja mase uzorka (slika 6). Temperatura preseka tangenti jeste onset temperatura i služi za prikazivanje termičke stabilnosti uzorka, iako se na slici vidi da razlaganje uzorka počinje na nešto nižoj temperaturi. Termička stabilnost je ona najviša temperatura na kojoj uzorak još ne trpi hemijske promene. Iznad ove temperature počinje razgradnja uzorka što se vidi kao smanjenje mase na TGA krivi i odgovara hemijskim promenama u sastavu uzorka. Što je TGA kriva strmija, odstupanje između stvarne termičke stabilnosti i onset temperature je manje.



Slika 6. TGA kriva sa označenom T_{onset}

Prilikom obrade i analize rezultata koristi se termogravimetrijska (TG ili TGA) kriva, koja predstavlja zavisnost između promene mase uzorka i temperature. Sa TG krive se mogu lako i jednostavno očitati promene mase i odgovarajuće temperature kada su procesi dekompozicije potpuno razdvojeni. Međutim, kod preklapljenih procesa rezolucija TG krive često nije zadovoljavajuća i ne može se odrediti početak ili kraj nekog procesa sa sigurnošću. U takvim situacijama se za analizu rezultata merenja koristi prvi izvod TG krive odnosno, derivativna termogravimetrijska kriva (DTG). Derivativna termogravimetrija predstavlja brzinu promene mase u pojedinim koracima razgradnje. Iz prirode krive proizlazi da je njena rezolucija veća u odnosu na TG krivu. Na njoj se lakše uočavaju preklapljeni procesi (slika 7). Takođe se bolje odredi početak (onset temperatura) i kraj (endset temperatura) pojedinih koraka razgradnje. Na slici 7. vidi se da

se promena mase na oko 125 °C na TGA krivoj jedva primećuje, a da je onset temperatura razgradnje uzorka određena na osnovu TGA krive 164 °C. Za razliku od TGA, na odgovarajućoj DTG krivoj prvi jasan pik se javlja iznad 120 °C i onset temperatura na DTG krivoj je 125 °C usled veće osetljivosti u odnosu na TGA krivu. Na DTG krivoj se takođe vide pikovi nekoliko (najmanje pet) procesa termičke razgradnje uzorka, dok na prikazanoj TGA krivoj se najviše tri koraka mogu uočiti.



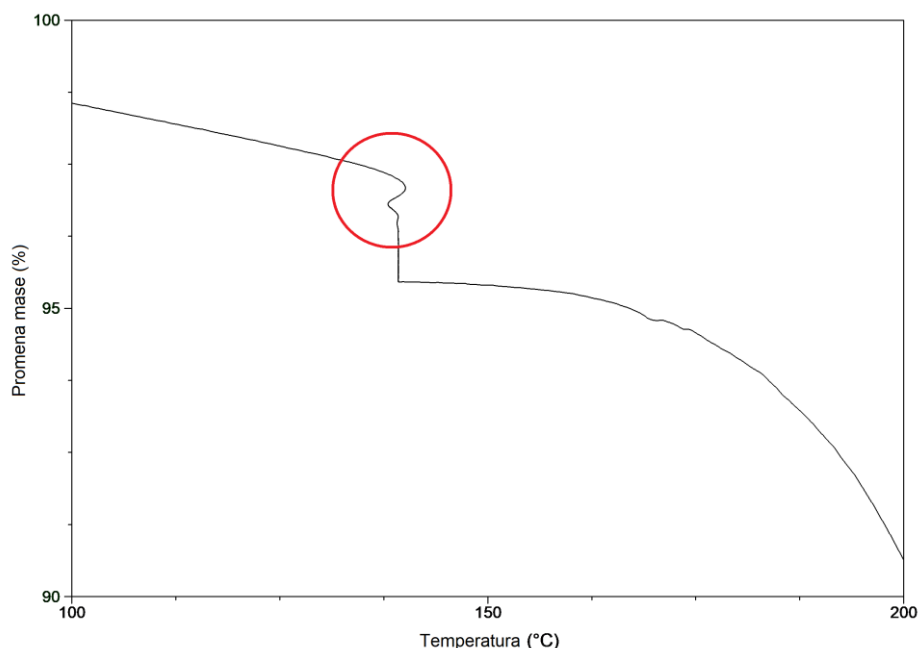
Slika 7. TGA i DTG krive preklopljenih procesa razgradnje

Iz navedenih razloga za analizu rezultata termoanalitičkih merenja, uzimaju se u obzir i TGA i DTG kriva.

Za razdvajanje preklopljenih procesa može da posluži i usporavanje zagrevanja uzorka ili držanje na konstantnoj temperaturi (izotermno merenje). Kod termogravimetrijskog merenja na odabranoj temperaturi postoji problem izbora temperature. Jedno od mogućnosti je da se temperatura bira na odabranom minimumu DTG krive. U tom slučaju, procesi koji se odvijaju na nižoj temperaturi bi mogli biti odvojeni od onih koji se odigravaju na višim temperaturama. Međutim, što je temperatura neke termičke reakcije bliža odabranoj temperaturi brzina reakcije razlaganja je sporija pa bi dužina eksperimenta bila suviše spora, time nepraktična. Ukoliko je brzina razlaganja na određenoj temperaturi veoma mala (mala vrednost DTG krive na minimumu) može se pretpostaviti da nastaje proizvod stehiometrijskog sastava. Tada, zagrevanjem uzorka na nešto nižu temperaturu od temperature minimuma DTG krive može da se izoluje međuprodukt termičkog razlaganja. Sastav i/ili struktura tako izolovanog međuprodukta može da se određuje drugim eksperimentalnim tehnikama kao što je elementalna analiza, FTIR, NMR, itd. Poznat sastav/struktura međuprodukta omogućuje objašnjenje mehanizma termičkog razlaganja ili razradu metode za sintezu novog jedinjenja u čvrstoj fazi.

Radi smanjenja vremena potrebnog za odigravanje reakcije, razvijena je kvaziizotermna metoda (metoda postepenog zagrevanja). Po ICTAC-ovoj* nomenklaturi [2] ova metoda je definisana kao sample-controlled thermogravimetric analysis (SC-TGA) odnosno, termogravimetrijska analiza kontrolisana uzorkom. Kada se pokreće SC-TGA merenje odabere se uobičajena brzina zagrevanja. Eksperiment se odvija ovom brzinom sve dok se ne detektuje smanjenje mase uzorka. Kada masa uzorka počinje da se menja, zagrevanje se zaustavlja i peč se drži na konstantnoj temperaturi sve dok promena mase ne dostigne nivo šuma termovage ili unapred definisanu, malu brzinu razlaganja. Kada se neki od ova dva kriterijuma dostigne, zagrevanje uzorka se nastavlja odabranom brzinom do sledeće promene mase. Na ovakav način dogode se reakcije pri kojima dolazi do promene mase uzorka pri izotermnim uslovima. Zahvaljujući kontinualnom zagrevanju u intervalima bez promene mase, vreme eksperimenta se skraćuje. Dinamički i stacionarni uslovi se menjaju u skladu sa procesima razgradnje uzorka sve dok se termička razgradnja ne završi. Ovom tehnikom neki procesi se mogu potpuno razdvojiti, tj. mogu se izolovati intermedijeri stehiometrijskog sastava mnogo brže nego kod izotermnih merenja kod kojih se temperatura bira manuelno, na osnovu DTG krive. Noviji termoanalitički instrumenti imaju unapred ugrađene programe rada u SC-TGA režimu. Proizvođači uređaja imaju različite nazive za kvaziizotermno merenje kao što je SWI (StepWise Isothermal) kod TA Instruments. Ukoliko je potrebna izolacija određenog međuprodukta zagrevanje uzorka na odabranoj temperaturi je sasvim zadovoljavajuće rešenje. Naime, u celoj količini uzorka se završava nastajanje stabilnog međuproizvoda, a i gasoviti reakcioni produkti imaju dovoljno vremena da difunduju u atmosferu oko uzorka. Međutim, kod složenih procesa dekompozicije, pomoću ove tehnike se razdvajaju grupe procesa, pri čemu se ne mogu izolovati međuprodukti stehiometrijskog sastava. Ako se ovakvo merenje izvodi u hermetički zatvorenoj ćeliji, može da se uspostavi kvaziravnotežno stanje, što može dovesti do zaustavljanja razgradnje. Za krive izotermnih merenja kontrolisanih uzorkom (SC-TGA) karakteristične su stepenice sa ispupčenjem, „kljunom“ (eng. *beak*) (slika 8). Objašnjenje ove pojave je da supstanca nakon prestanka daljeg zagrevanja mora da primi izvesnu količinu energije, što je potrebno da se nukleacija (vidi poglavlje: Faktori koji utiču na podatke termičke analize), odnosno formiranje nove faze započne. S povećanjem temperature ova „dodatna“ energija se smanjuje i za posledicu ima smanjenje kljuna (slika 8).

* ICTAC je skraćena engleskog naziva Međunarodne konfederacije za termičku analizu i kalorimetriju (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*)



Slika 8. Kriva sa kljunom karakteristična za SC-TGA merenje

TGA pruža veoma značajne i neophodne informacije za:

- određivanje termičke stabilnosti supstanci
- analizu desolvatacije, tj. za određivanje količine adsorbovanog i/ili koordinovanog rastvarača koji se isparava na određenoj temperature, odnosno u određenom temperaturnom intervalu
- analizu higroskopnosti (sposobnost vezivanja vode iz atmosfere)
- određivanje toka dekompozicije supstanci
- određivanje temperature sublimacije ili isparavanja
- određivanje oksidacione i redukcione stabilnosti supstanci, odnosno određivanje temperature na kojoj supstanca podleže oksidaciji ili redukciji
- određivanje čistoće na osnovu karakterističnih temperatura
- identifikaciju supstanci na osnovu karakterističnih temperatura.

Diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna termička analiza i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija su pored termogravimetrije najčešće primenjene termoanalitičke tehnike. Pomoću njih se prate promene temperature (DTA) i entalpije (DSC) uzorka u odnosu na referentnu supstancu u funkciji temperature. Što znači da u ovim instrumentima postoje bar dva držača sa odgovarajućim sensorima za merenje temperature uzorka i referentne supstance (slika 5). Preduslov merenja je da referentna supstanca ne trpi nikakve promene u temperaturnom intervalu eksperimenta. U cilju postizanja što sličnijih eksperimentalnih uslova u čuniću uzorka i referentne supstance, njihove mase moraju biti približno iste. Međutim, nije retkost da se kao referentni materijal koristi prazan čunić ako je masa uzorka mala (ispod 3 mg), što je kod novijih DSC uređaja uvek slučaj.

Kako razlikovati DTA i DSC?

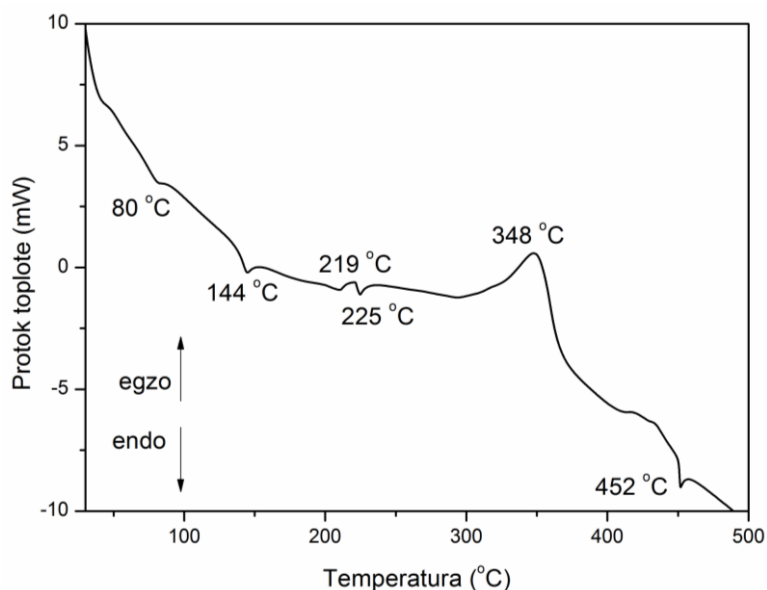
DTA tehnika je ranije razvijena tehnika od DSC i radi po jednostavnijem principu. Prednost DTA je bila veći temperaturni opseg merenja u odnosu na DSC. Međutim, zahvaljujući kompjuterizovanim instrumentima, razlike između DTA, odnosno DSC krivi su samo u načinu obrade rezultata. Ako se određuju karakteristične temperature za maksimume i minimume pojedinih transformacija i da li su one egzotermne ili endotermne, onda se radi DTA. Ako se vrši kvantitativna kalorimetrijska analiza, određivanje entalpije topljenja, isparavanja, ili bilo koje druge transformacije uzorka, onda se radi DSC analiza. Premda, određivanjem površine DTA pika takođe se može izračunati promena entalpije procesa.

Kalibracija instrumenta se radi određivanjem konstante merne ćelije (K) na različitim temperaturama. Kalibrisani instrument služi za kvantitativna određivanja. Na osnovu zavisnosti K u funkciji temperature može se izračunati promena entalpije određenog procesa prema sledećoj jednačini:

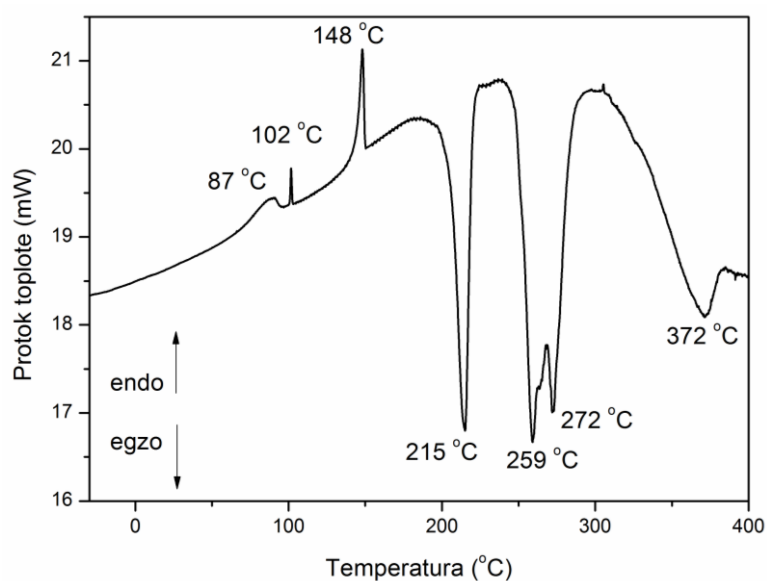
$$m\Delta H = K \int_{T_i}^{T_f} \Delta T \partial t$$

gde je m masa uzorka, ΔH je promena entalpije, K konstanta merne ćelije, T_i je temperatura početka transformacije, a T_f je temperatura završetka transformacije i ΔT je temperaturni interval fizičke ili hemijske transformacije uzorka. Po ovom principu radi DSC sa fluksom toplote (na engleskom je poznat kao *Heat Flux DSC* ili *HF DSC*). Pošto se kod ovog tipa DSC-a meri razlika u temperaturi uzorka i referentne supstance, kao kod DTA, ranije se ova tehnika često zvala i kvantitativnom diferencijalnom termalnom analizom. U uređaju za HF DSC uzorak i referentni materijal se zagrevaju u istom prostoru peći i u istoj atmosferi (slika 5a). Za razliku od njega u drugom tipu, DSC na bazi kompenzacije snage (na engleskom: *Power Compensation DSC* ili *PC DSC*), držač uzorka i referentnog materijala sa odgovarajućim sensorima se nalaze u odvojenim, simetrično raspoređenim prostorima peći (slika 5b). U ovom instrumentu se meri razlika u količini električne energije, koja je potrebna za održavanje temperature uzorka i referentnog materijala na istoj vrednosti tokom eksperimenta.

Rezultati DSC analize se najčešće prikazuju grafički, pri čemu je na X osi temperatura, a na Y osi je promena temperature ili entalpije u zavisnosti od potrebe analize. Pikovi na DSC krivi pokazuju maksimalnu brzinu promene entalpije neke hemijske ili fizičke transformacije. Ako se u toku programiranog zagrevanja u ispitanoj supstanci odigra neki endoterman proces, temperatura merne ćelije koja sadrži uzorak biće niža od temperature referentnog materijala i obrnuto, kod egzotermnih promena temperatura merne ćelije sa uzorkom će biti veća nego temperatura referentne ćelije. Na ovaj način se dobijaju pikovi na krivoj. Po konvenciji $\Delta T = T_{uzorak} - T_{ref. materijal}$, što znači da će se signali endotermnih promena biti ispod, a signali egzotermnih procesa iznad bazne linije (slika 9). Kada se meri razlika u energiji, potrebna za dogrevanje supstance ili referentnog materijala kod merenja koristeći PC DSC, prilikom endotermne promene se troši energija za zagrevanje uzorka, što daje pik iznad bazne linije. U slučaju egzotermne promene referentna ćelija se zagreva i odgovarajući pik se nalazi ispod bazne linije (slika 10). Zbog toga, smer endotermne i egzotermne reakcije na odgovarajućoj DTA odnosno DSC krivoj obavezno treba naznačiti. Na donjim slikama (slika 9 i 10) su prikazane DSC krive uzorka kompleksa srebra snimljene različitim instrumentima.



Slika 9. DSC kriva kompleksa srebra snimljena simultanim TGA-DSC instrumentom, koji radi po principu toplotnog fluksa (heat flux DSC)



Slika 10. DSC kriva kompleksa srebra snimljena diferencijalno skenirajućim kalorimetrom kompenzacijom energije (power compensation DSC)

Na osnovu opisanih principa DTA/DSC uređaja DTA/DSC krive pokazuju koji su procesi tokom merenja endotermni, a koji su egzotermni. Za identifikaciju procesa (uzorka) koriste se karakteristične temperature DTA/DSC krive, tj. *onset* i temperature pika, dok se za kvantitativno određivanje izračunava površina pika koja je srazmerna promeni entalpije datog procesa.

DTA/DSC krive mogu da služe za određivanje čistoće nekog materijala jer već mala količina primesa uzrokuje uočljive promene na krivama ispitane supstance. Zbog toga se u farmaceutskoj industriji DSC najčešće koristi za analizu čistoće supstanci. Na DSC krivoj čiste supstance koja se

tokom zagrevanja topi, javlja se oštar, intenzivan pik na temperaturi topljenja. Van't Hofova (J. H. van't Hoff) relacija pokazuje zavisnost pomeranja tačke topljenja (ΔT) i količine nečistoća u supstanci (x):

$$\Delta T = R \cdot T_0^2 \cdot x / \Delta H.$$

Što je veća količina primesa, temperatura topljenja je niža, a pik je manji i širi. Odgovarajućim softverom na osnovu rezultata merenja se može brzo i jednostavno odrediti stepen čistoće. DTA/DSC metode služe i za identifikaciju prisutnih modifikacija polimornih supstanci, jer se prelaz jedne modifikacije u drugu dešava na karakterističnoj temperaturi uz promenu entalpije koja se određuje na osnovu pika na DTA/DSC krivoj.

DSC tehnika takođe ima široku primenu u medicini, farmaciji i pri proceni opasnosti usled zagrevanja. Na primer, koristi se za analizu topljenja krvne plazme i farmaceutskih lubrikanata, indeksa topljenja čvrstih masti, za analizu raznih lekova (čistoća, razdvajanje polimornih oblika), za ispitivanje denaturacije (termičke stabilnosti) bioloških uzoraka, uglavnom enzima, za analizu kompatibilnosti aktivnih i pomoćnih komponenata lekova i za utvrđivanje temperature bezbednog skladištenja raznih hemikalija [3].

Simultane tehnike

Simultane termoanalitičke tehnike su tehnike sa kojima je moguće praćenje i/ili analiza dva ili više različitih svojstava jednog uzorka u isto vreme. Nazivi i skraćenice simultano korišćenih tehnika se razdvajaju crticom, npr: simultana termogravimetrija-diferencijalno skenirajuća kalorimetrija se označava kao TGA-DSC. Rezultati simultanih merenja su izuzetno značajni jer se različite promene uzrokovane istim procesom mogu direktno uporediti bez dodatne obrade rezultata merenja. Simultanom analizom istog uzorka se eliminišu eventualne razlike koje bi u slučaju dva posebna merenja proisticale iz različitih eksperimentalnih uslova, npr.: veličina i oblik uzorka, materijal čunića, položaj čunića na držaču odnosno, položaj čunića u odnosu na toplotni senzor, položaj uzorka u čuniću i sl. Takođe, skraćuje se vreme analize jer se dve analize odvijaju istovremeno, a smanjuje se i potrošnja uzorka. Treba znati da su prilikom konstruisanja simultanih instrumenata, primenjena i neka kompromisna rešenja. Usled toga, iako su današnji simultani instrumenti izuzetno precizni i osetljivi, oni će po svojoj preciznosti i osetljivosti uvek zaostajati za instrumentima predviđenim za samo jednu tehniku.

Kombinacija TGA i DSC za simultanu analizu je najčešće primenjena tehnika jer predstavlja kombinaciju dve najstarije i vrlo zastupljene tehnike termičke analize. Pomoću TGA-DSC je moguće istovremeno merenje promene mase i promene entalpije uzorka koje se odigravaju usled njegovog termičkog tretmana. Kako bi se obezbedio izlazak gasovitih proizvoda termičke dekompozicije tokom zagrevanja uzorka, kompromisno rešenje u ovom slučaju je najčešće korišćenje otvorenog čunića, iako se klasična DSC analiza izvodi u zatvorenom čuniću. Termogravimetrijska merenja mogu da se izvode u zatvorenim čunićima, ali se oblik TG krive značajno razlikuje od onog koji se dobija tokom merenja u otvorenim čunićima zbog stvaranja "sopstvene atmosfere" (self-generated atmosphere) i uspostavljanja prividne ravnoteže sistema. Da bi se mogle pratiti toplotne promene uzorka i referentnog materijala, ispod držača čunića za uzorak i referentnog materijala (obično prazan čunić) su ugrađeni toplotni senzori. Za termogravimetriju je dovoljan jedan krak vage sa jednim držačem uzorka. Međutim, DSC je diferencijalna tehnika, odnosno zahteva praćenje uzorka paralelno sa referentnim materijalom. Stoga je neophodno da instrument za simultano merenje ima dve pozicije za merenje toplotnih karakteristika. Pošto se i uzorak i referentni čunić nalaze u istoj peći, princip rada DSC dela simultanih instrumenata je na bazi fluksa toplote. Simultano merenje

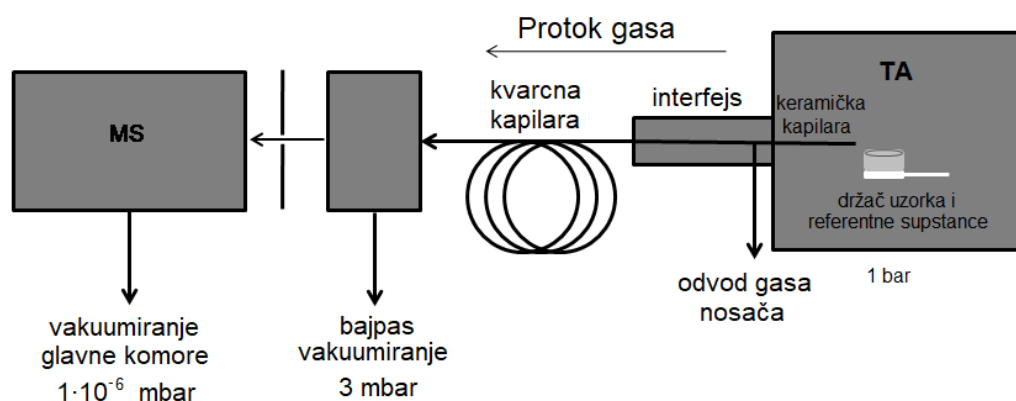
promene mase i promene entalpije omogućuje razlikovanje procesa termičke dekompozicije od fizičkih procesa koji nisu praćeni promenom mase kao što je topljenje, promena kristalne strukture, i nekih drugi strukturnih promena uzorka. Rezultati simultanih TGA-DSC merenja omogućuju pouzdanije tumačenje procesa koji se odigravaju tokom termičkog tretmana uzorka. Prikupljajući podatke o promeni mase i entalpije uzorka mogu se dobiti vrlo korisni podaci, slično termogravimetrijskoj i diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetrijskoj analizi. Međutim, simultana TGA-DSC merenja daju podatke i o promenama, o kojima pojedinačne tehnike ne mogu da daju dovoljno informacija. Takva situacija je na primer, termičko razlaganje uzorka uz topljenje, pri čemu se uzorak paralelno topi i razlaže.

Spregnute tehnike

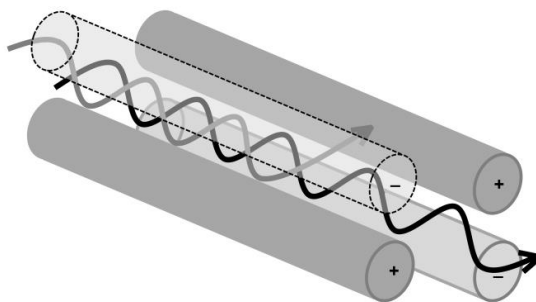
Kao što se vidi iz izloženog, pomoću TGA se određuje promena mase uzorka, a pomoću DTA/DSC promena entalpije. Na osnovu samo ovih podataka uglavnom nije moguće objasniti mehanizam dekompozicije ispitanog uzorka. Mehanizam i sastav/struktura intermedijera su često od velikog značaja za praktičnu primenu uzoraka, usled čega ih je neophodno identifikovati. Ova vrsta merenja se često radi u *ex situ*, uzimanjem uzoraka na određenoj temperaturi, u zavisnosti od oblika TGA/DTG ili DTA/DSC krive u skladu sa ciljem termičke analize. Za identifikaciju izolovanog međuproizvoda se koriste mnoge spektroskopske metode, kao što je infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), takođe i difrakcija X-zraka na praškastom uzorku. Kako se tokom termičkog tretmana uzorka oslobađaju gasoviti proizvodi, njihova kontinualna analiza takođe daje dragocene podatke za razjašnjenje termičkih procesa. Analiza oslobođenih gasova (*evolved gas analysis, EGA*) se izvodi tako da oslobođeni gasoviti proizvodi kontinualno prelaze u drugi instrument koji je pogodan za njihovu kvalitativnu (ređe i kvantitativnu) analizu. Pri tome gasoviti proizvodi, sa gasom nosačem odlaze iz termičkog uređaja u drugi instrument, koji je najčešće maseni ili infracrveni spektrometar. Takođe, postoje rešenja za sklop TGA-GC-MS. Iako zbog prirode gasne hromatografije (GC) nije moguće kontinualno praćenje oslobođenih gasova, razrađena su rešenja da se uzorkovanje oslobođenih gasova radi tokom trajanja termičke analize u vrlo malim vremenskim intervalima kako bi sastav gasova što više odgovarao stvarnom sastavu izdvojenih gasova. Neki instrumenti prikupljaju oslobođene gasove sve vreme u istim intervalima, dok drugi prikupljaju oslobođene gasove samo kada dolazi do promene mase u izuzetno kratkim intervalima. Zbog jednostavnosti i znatno niže cene, rasprostranjeniji je sklop termoanalitičkog instrumenta i masenog spektrometra (TGA-MS), kao i sklop sa infracrvenim spektrometrom (TGA-FTIR).

U slučaju TGA-MS merenja, analizator i detektor oslobođenih gasova je maseni spektrometar (MS) (slika 11). MS je analitički instrument velike osetljivosti, koji detektuje molekule i molekulske fragmente uglavnom malih molarnih masa. Princip rada masenog spektrometra je razdvajanje molekulskih jona na osnovu odnosa njihove mase i naelektrisanja (m/z). Uzorak za MS merenje (u slučaju spregnute TGA-MS tehnike gasoviti proizvodi desolvatacije i/ili dekompozicije) se pomoću vakuuma usisava u jonizator, gde se čestice jonizuju bombardovanjem elektronima (najčešće), fotonima ili jonima. Iz jonizatora naelektrisani fragmenti se pomoću vakuuma dalje uvode u analizator koji ih na osnovu odnosa njihove mase i naelektrisanja (m/z) razdvaja. Postoji nekoliko vrsta masenih analizatora kao što je *TOF* (*time of flight*, u električnom polju se meri vreme potrebno da pojedini molekulski joni stignu do detektora), *IT* (*ion trap*, jonska zamka, koja variranjem frekvence elektromagnetnog polja oslobađa odgovarajuće jone) i kvadrupolni maseni analizator (slika 12). Pošto se u sklopu sa termovagom najčešće koristi kvadrupolni MS (*QMS*), ovde će biti

detaljnije prikazan samo njegov princip rada. Kvadrupolni maseni analizator se sastoji od četiri paralelno postavljene elektrode u obliku šipke (slika 12). Suprotno postavljene elektrode su električno povezane u parove. Svaka elektroda u paru ima istu šaržu, a dva para imaju suprotnu šaržu. Između ovako raspoređenih elektroda se indukuje radiofrekventno elektromagnetno (kvadrupolno) polje koje selektivno stabilizuje i destabilizuje put molekulskih jona različitih m/z vrednosti, prema detektoru. Na ovakav način samo određeni joni stižu do detektora u unapred definisanom kratkom vremenu (mereno u milisekundama, ms). Kvadrupolno polje se menja u funkciji m/z vrednosti jona odabranih za analizu. Dužina jednog MS ciklusa, odnosno trajanje jedne stabilizacije putanja svih odabranih fragmenata zavisi od broja fragmenata. U slučaju skeniranja u većem masenom intervalu vreme stabilizacije za pojedine jone je kraće i rezultati su manje precizni. Kada se prate tačno definisane m/z vrednosti (*multiple ion detection, MID*), usled manjeg broja jona, vreme stabilizacije pojedinih jona je duže i rezultati su precizniji. Generalno, kvadrupolni maseni spektrometri su dovoljno osetljivi da odvojeno detektuju jone sa razlikom u m/z vrednosti od 1. Takođe su dovoljno brzi da prate dinamičke promene prilikom termoanalize. Za detekciju i određivanje neorganskih fragmenata male molekulske mase dovoljan je kvadrupolni MS instrument sa gornjom granicom merenja od ~ 200 m/z , dok prilikom analize velikih organskih fragmenata često dolazi do razgradnje molekula na dosta nižim temperaturama u odnosu na neorganske supstance. Pri tom se oslobađaju gasoviti proizvodi malih molekulskih masa i vrlo često je dovoljno pratiti proizvode razgradnje do $m/z = 100$. Mana ovog sklopa je visoka cena povezivanja termovage i masenog spektrometra. Pošto termoanalitički instrumenti obično rade pri atmosferskom, eventualno pri povišenom pritisku u širokom temperaturnom intervalu, a maseni spektrometri rade pod vakuumom na sobnoj temperaturi, potreban je specijalan spoj, odnosno interfejs za njihovo povezivanje. Uloga interfejsa je da obezbedi brz transport gasova iz peći termoanalitičkog instrumenta u jonizator masenog spektrometra. U tu svrhu se koristi zagrejana kvarcna kapilara ili sistem prigušnica (*orifice system*). Češći oblik povezivanja instrumenata je preko kapilare. Prednost ovog interfejsa je da instrumenti po potrebi mogu i da se rasklope. Međutim, nedostatak kapilare kao interfejsa je da gasovi kroz nju putuju duže u odnosu na prigušnice, pa može doći do njihove kondenzacije jer se kapilara može podgrevati samo do oko 300 °C u zavisnosti od tehničkih rešenja proizvođača.



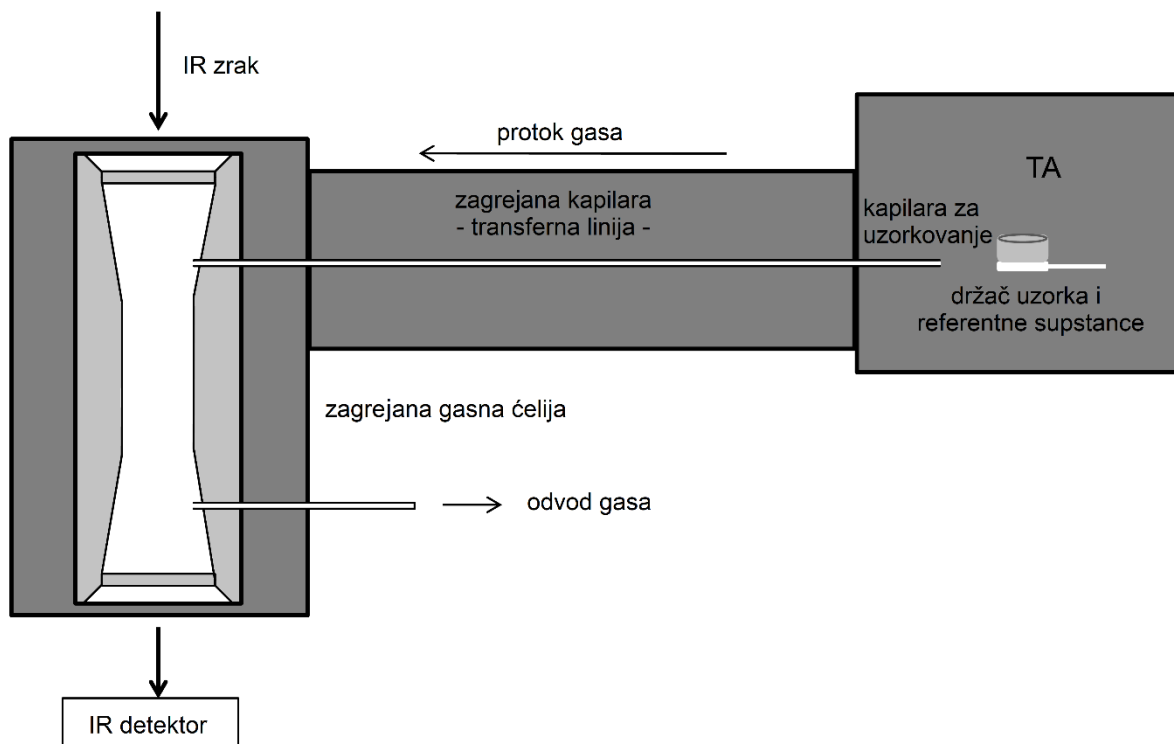
Slika 11. Šema TGA-MS sklopa



Slika 12. Kvadrupolni maseni analizator

Rezultati MS analize razvijenih gasova se predstavljaju u grafičkoj formi, krivama jačine struje pojedinih jona u funkciji vremena ili temperature. U cilju što lakšeg povezivanja termičkih promena sa detektovanim fragmentima dekompozicije, najčešće se simultano snimljene krive jonskih struja i TGA/DTG krive prikazuju na istom grafikonu.

Za razliku od TGA-MS sklopa, povezivanje TA uređaja i IR spektrofotometra se vrši na atmosferskom pritisku (slika 13). Cela količina razvijenih gasova se prikupi i preko zagrejjane cevi se uvodi u zagrejjanu gasnu ćeliju IR spektrometra. Nije potreban vakuum, ni kapilara za povezivanje dva instrumenta. Spektroskopsko snimanje može da se obavlja kontinualno tokom celog termoanalitičkog merenja. To znači da čim se završi skeniranje sadržaja gasne ćelije FTIR spektrometra, počinje sledeći ciklus skeniranja. Na ovakav način se dobija veliki broj spektara i u kratkim uzastopnim intervalima biva ispitan sastav razvijenih gasova. Druga mogućnost je da se skenira samo kada dolazi do smanjenja mase, ali i u tom slučaju se radi po istom principu, uzastopnim skeniranjem i kratkim ciklusima snimanja spektara razvijenih gasova. Iz tako dobijenih IR spektara se mogu videti karakteristične organske funkcionalne grupe složenijih molekula, kao i jednostavni i mali organski i neorganski heteroatomni molekuli. Opšte je poznato da je IR spektrometrom nemoguće detektovati homopolarne molekule kao što je O_2 ili N_2 , takođe je nemoguće razlikovati strukturno vrlo slične molekule. Međutim, prednost je da se mogu razlikovati molekuli i fragmenti iste molekulske mase, kao što su N_2 i CO, koji se pomoću MS ne mogu razlikovati. Naime, u IR spektru samo CO daje karakteristične trake, dok N_2 nije aktivan pod uticajem IR iradijacije.



Slika 13. Šema TGA-FTIR sklopa

IR spektri snimljeni tokom TGA-FTIR merenja se predstavljaju na isti način kao IR spektri dobijeni direktnim snimanjem uzorka, tj. apsorbancu ili transmittancu u funkciji talasnih brojeva infracrvenog zračenja. Razlika je u tome da se snima veći broj spektara tokom termičkog merenja. Tako dobijene spektre je pogodno prikazati zajedno u obliku 3D grafikona u cilju demonstracije razlika u sastavu razvijenih gasova tokom merenja. Reprezentativan primer 3D grafikona je publikovan u dodatku rada [4].

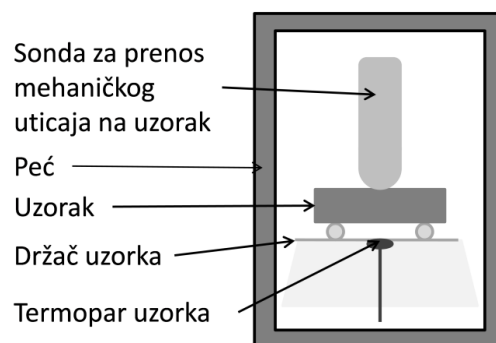
Ostale termoanalitičke tehnike

Postoje brojne termoanalitičke tehnike od kojih su samo najpoznatije navedene u Tabeli 1. Osim tih treba još pomenuti i termomehaničke i termooptičke tehnike. Postoje razne spektroskopske tehnike u funkciji promene temperature, kao i vizuelno posmatranje uzorka tokom termoanalitičkog merenja. Vrlo rasprostranjena tehnika iz ove grupe je termomikroskopija (posmatranje sa ili bez mogućnosti registrovanja vizuelnih promena uzorka kamerom), zatim termospektroskopija (FTIR u bliskom, srednjem i dalekom opsegu i Raman spektroskopija). Pored termooptičkih tehnika vrlo je značajna termodifraktometrija, koja služi za simultano ispitivanje strukture i termičkih svojstava supstanci.

TERMOMEHANIČKA ANALIZA (TMA)

Kod termomehaničkih tehnika se prate promene dimenzije uzorka u funkciji temperature. Ove tehnike služe uglavnom za karakterizaciju elastičnih materijala. Ako ne deluje spoljašnja sila na uzorak tokom zagrevanja, odnosno promena dimenzije uzorka se odigrava samo usled njegovog zagrevanja, onda je reč o termodilatometriji (TD). Drugim rečima, meri se spontana dilatacija

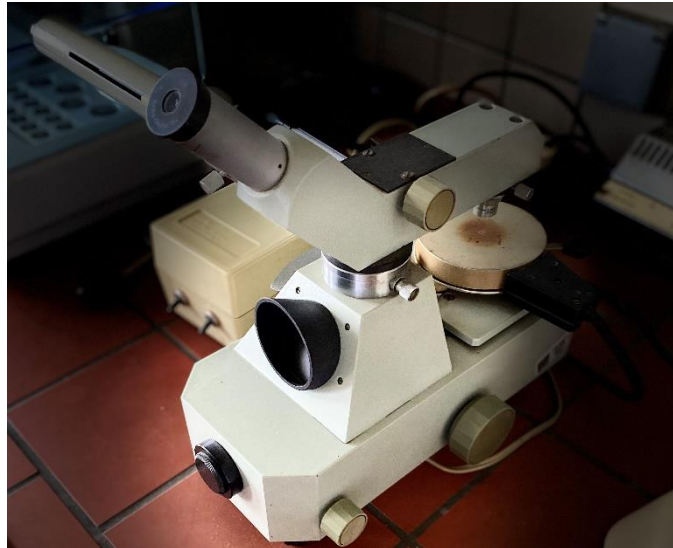
(spontano širenje) materijala u funkciji temperature. Ako ipak deluje spoljašnja sila na uzorak tokom zagrevanja, onda je reč o termomehaničkoj analizi (TMA) ili dinamičko-mehaničkoj analizi (DMA). Razlikuju se po tome što kod TMA na uzorak deluje konstantna sila i uzrokuje njegovu deformaciju, dok u slučaju DMA deluje periodično promenljiva sila. Termomehaničkom analizom se ispituje deformacija, uglavnom širenje uzorka pod konstantnim pritiskom mehaničke sonde u funkciji temperature (slika 14). Dinamičko-mehaničkom analizom se ispituje elastičnost materijala, odnosno energija akumulirana u materijalu i viskoznost, odnosno gubitak energije materijala u funkciji temperature. Odnos viskoznosti i elastičnosti predstavlja tangens gubitaka koji se koristi za karakterizaciju materijala. Značaj ovih tehnika je izuzetan u hemiji organskih polimera.



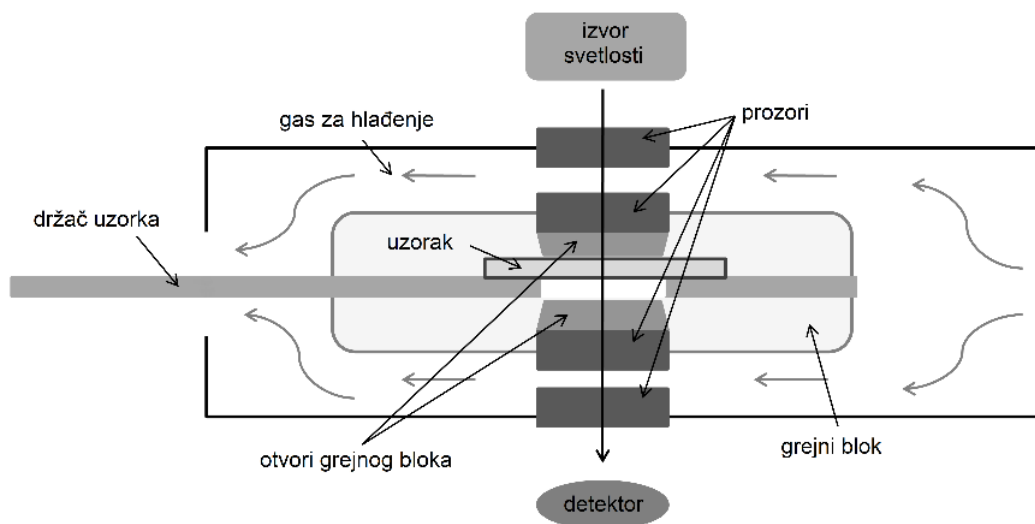
Slika 14. Šematski prikaz termomehaničkog analizatora

TERMOMIKROSKOPIJA

Ova tehnika predstavlja vizuelno praćenje promene nekih svojstava (topljenje, promene boje i sl.) suspcanci pod mikroskopom u funkciji termperautre pri zagrevanju ili hlađenju. Termomikroskopija je starija termoanalitička tehnika. Kod prvih termomikroskopa se koristila grejna podloga (engleski *Hot stage*) postavljena na klasičan optički mikroskop. Pomoću tih uređaja optičke promene uzorka su se mogle vizuelno pratiti bez mogućnosti preciznog merenja temperature uzorka. Primer klasičnog termomikroskopa je Koflerov aparat za određivanje tačke topljenja (slika 15). Uređaj se sastoji od optičkog dela za posmatranje uzorka, grejnog tela i lampe za osvetljenje uzorka. U cilju osvetljenja uzorka u sredini grejne ploče se nalazi mali otvor. Iznad ovog otvora se postavlja uzorak između dva mikroskopska stakla. Kako bi se mogle videti čestice uzorka i uočiti njihovo topljenje, uzorak se mora naneti na staklo u vrlo tankom (monočestičnom) sloju. Nakon postavljanja uzorka i uključivanja grejanja grejne ploče se paraleleno posmatra uzorak i termometar kroz okular (u istom vidnom polju podeljeno na dva dela), da bi se temperatura topljenja što preciznije očitala. Nedostatak ove tehnike je da se ne može znati da li dolazi do razgradnje uzorka pre ili istovremeno sa njegovim topljenjem. Razvijanjem termomikroskopa postalo je moguće snimanje vizuelnih promena uzorka kao i precizno merenje njegove temperature. Vrlo često su savremeni termomikroskopi opremljeni mikroDSC ćelijom (slika 16). Savremeni instrumenti se sastoje od mikroDSC ploča i mikroskopa sa mogućnošću snimanja slika ili videa o površinskim promenama uzorka. Ova tehnika se naziva fotovizuelni DSC.



Slika 15. Instrument po Kofleru za određivanje tačke topljenja

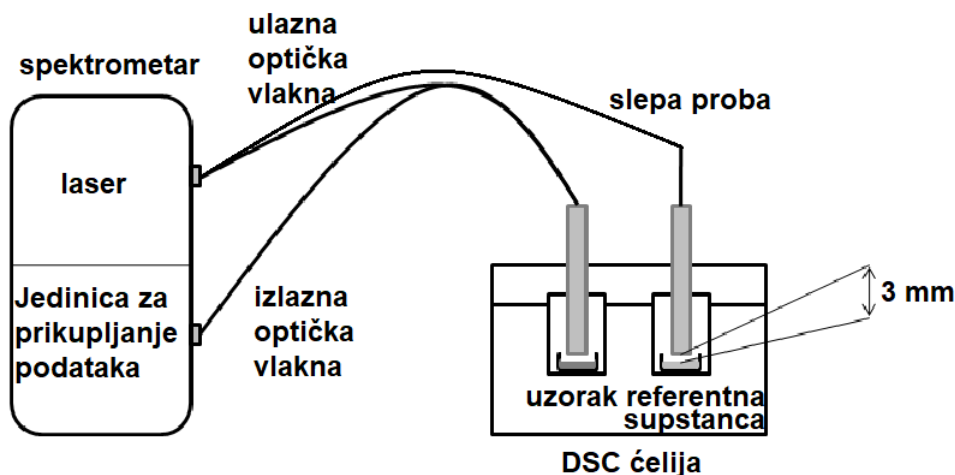


Slika 16. Šematski prikaz mikroDSC ćelije sa optičkim otvorima za termomikroskopska ispitivanja

TERMOSPEKTROKOPIJA

Termospektroskopija je grupa tehnika u kojima se simultano vrši FTIR, Raman ili UV-Vis spektroskopska i DSC analiza uzorka. Princip navedenih tehnika je isti i razvili su se iz termomikroskopije. Naime, prve termospektroskopske analize su se radile u DSC ćelijama razvijenim za termomikroskope. Ove ćelije su imale optičke otvore, kroz kojih je uzorak ozračen i detektovani su odgovarajući zraci reflektovani sa površine uzorka. Ćelije se mogu postaviti na FTIR ili Raman mikroskope. U nekim laboratorijama su još i danas u upotrebi. Kod savremenih instrumenata pomoću sonde od optičkih vlakana se ozračuju i prikupljaju reflektovani zraci. Optičke sonde se kroz odgovarajući otvor spuštaju u DSC ćeliju u kojoj se nalaze čunići sa uzorkom i referentnim materijalom. Čunići su otvoreni ili zatvoreni poklopcem, koji propušta odgovarajuće

zračenje. Sonde se nalaze neposredno iznad čunića. Kako bi se eliminisalo zagrevanje uzorka usled ozračivanja, uzorak i referentni materijal se ozračuju istovremeno (slika 17). Na ovakav način se simultano prikupljaju kalorimetrijski i spektroskopski podaci o uzorku. Princip merenja je isti kod FTIR, Raman i UV-Vis spektroskopije.



Slika 17. Šema savremenih instrumenata za termospektroskopska ispitivanja

TERMODIFRAKTOMETRIJA

Ovom tehnikom se meri difrakcija X-zraka* sa uzorka u funkciji temperature. Koristi se za praćenje promena u kristalnoj strukturi uzorka tokom grejanja ili hlađenja. Obično se snimi difraktogram uzorka, koji se zatim zagreva na određenu temperaturu, na kojoj se drži u izotermnom režimu i ponovo se snima difraktogram, pa se nastavlja zagrevanje do sledeće definisane temperature, na kojoj se ponovo snima difraktogram. Ciklus zagrevanja i snimanja difraktograma se ponavlja po unapred definisanom programu eksperimenta do maksimalne temperature. Uzorak se zagreva postepeno, a ne kontinualno, kao kod prethodnih tehnika. Na ovakav način se mogu odrediti fazni prelazi, a takođe se mogu ispitati reakcije koje se događaju u čvrstoj fazi uz određivanje njihovih karakterističnih temperatura.

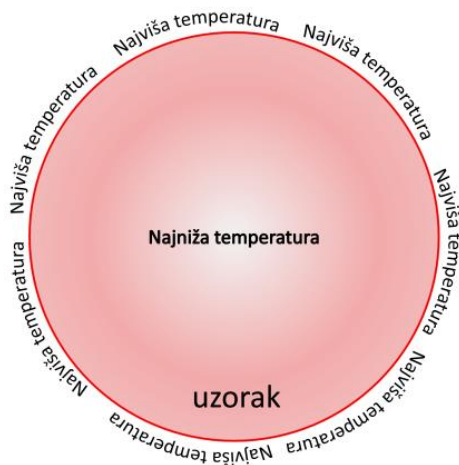
* Difrakcija X-zraka na prahu je tehnika za ispitivanje strukture kristalnih supstanci, određivanje faze i određivanje dimenzija elementarne ćelije kristalne rešetke. Razlikuje se od difrakcije X-zraka na monokristalu po tome što ovom tehnikom nije moguće određivanje egzaktnih molekulske, već samo kristalne strukture jedinjenja.

Faktori koji utiču na podatke termičke analize

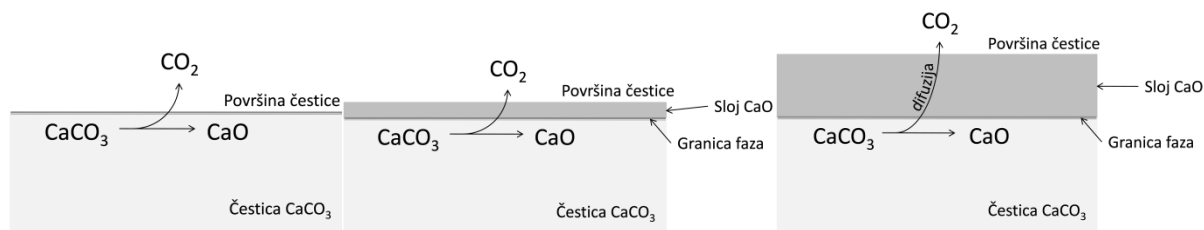
Uzorci za termoanalitička merenja su najčešće čvrste supstance, a ređe su tečnosti. Tokom zagrevanja dolazi do faznih promena i/ili hemijskih reakcija u uzorku. Na dobijene rezultate pored fizičkih i hemijskih svojstava uzorka (struktura, morfologija, sastav) utiču i eksperimentalni uslovi (brzina zagrevanja, veličina i količina uzorka, sastav gasa u okolini uzorka, veličina i vrsta čunića, itd.). Da bi se bolje razumeli procesi koji se odigravaju u uzorku tokom zagrevanja [5] potrebno je poznavati te procese. Na Šemi 1. [6] su prikazani procesi koji određuju brzinu i mehanizam razlaganja uzoraka. Mogu podeliti u tri grupe: difuzioni procesi, formiranje nove faze i prenos toplote.

1. Difuzioni procesi

Jedan od vrlo važnih procesa tokom razlaganja je **difuzija**. Predstavlja spontani transport materije pod uticajem odgovarajućeg gradijenta koncentracije iz zone više u zonu niže koncentracije. Brzina difuzije eksponencijalno raste sa povećanjem temperature. Kao i mnogi spontani procesi, difuzija je entropijski vođen proces u kojem se materija koja difunduje uniformno raspoređuje u raspoloživom prostoru podižući time entropiju sistema. Brzina difuzije je izuzetno važan parametar u termičkoj dekompoziciji uzorka, jer je u većini slučajeva to najsporiji proces, stoga određuje ukupnu brzinu razgradnje. Odlazeći fragmenti prvo napuštaju površinu čestica pri čemu se stvara sloj intermedijera, koji se u većini slučajeva ne može izolovati. Fragmenti iz sledećeg sloja uzorka moraju da difunduju kroz novostvoreni intermedijerni sloj koji tokom reakcije postaje sve deblji. Ovo se može objasniti na primeru dekompozicije kalcijum-karbonata na sledeći način. Temperatura uzorka tokom zagrevanja opada od površine ka unutrašnjosti čestica (slika 18). Zbog toga će molekuli CaCO_3 koji se razlaže na CaO i CO_2 postići temperaturu razlaganja najpre na površini čestice. Pri tome se razvija CO_2 i na površini čestice formira se nova čvrsta faza CaO . Kako temperatura raste, počinje razlaganje sledećeg sloja molekula CaCO_3 . Nakon toga CO_2 se razvija ispod sloja CaO , koji je tek počeo da se formira. Kako reakcija protiče, sve deblji i deblji sloj CaO se formira (slika 19) i **sve duže će molekuli CO_2 difundovati kroz njega dok ne dođu do površine čestice** da bi isparili.

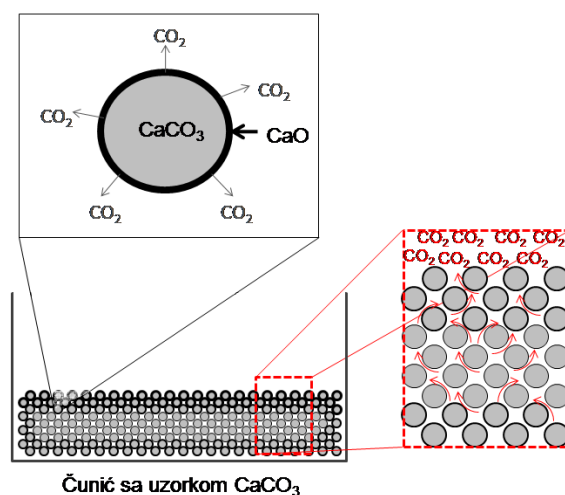


Slika 18. Temperaturna razlika unutar uzorka



Slika 19. Formiranje nove faze i difuzija gasovitog proizvoda reakcije (CO_2) kroz tu fazu.

Drugi proces vođen difuzijom je kretanje razvijenih gasova između čestice uzorka do površine uzorka (slika 20). Koncentracija gasova između čestica je najmanja pri površini uzorka. Što su čestice udaljenije od površine uzorka, koncentracija razvijenih gasova između njih je sve veća. Ovaj gradijent koncentracije usmerava difuziju gasova prema površini uzorka.

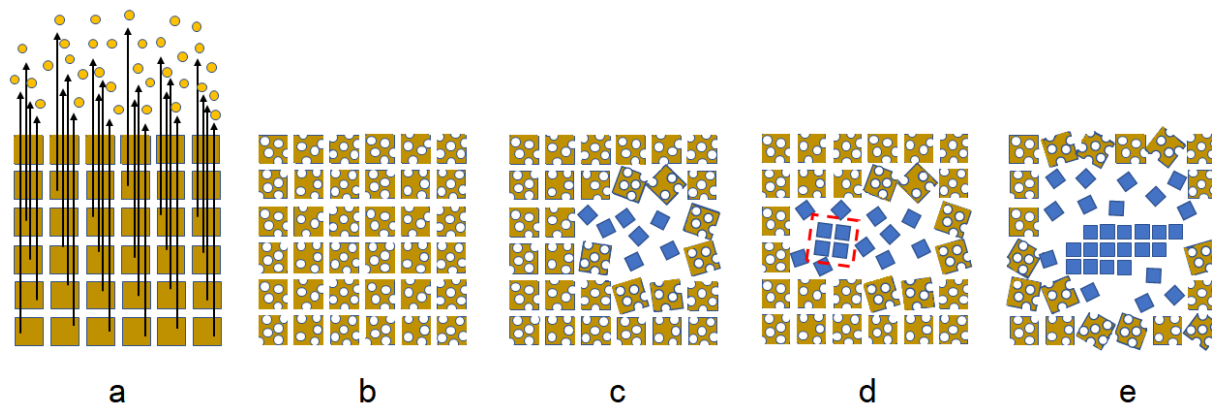


Slika 20. Procesi difuzije iz čestice (gore) i između čestice (desno) do površine uzorka

2. Formiranje nove faze

Pored difuzije na brzinu termičke dekompozicije može da utiče i **brzina formiranja nove faze**. Prilikom termičke razgradnje nekog jedinjenja obično se pored gasovitog/ih formira i proizvod u čvrstoj fazi. Brzina njegovog formiranja zavisi od brzine nukleacije, odnosno formiranja prvih molekula proizvoda i nukleusa kristala nove faze. Prilikom razlaganja neke čvrste supstance prvo će doći do reakcije na površini čestica u površinskom sloju uzorka. Ovo znači da prvo podležu transformaciji čestice koje se nalaze u graničnom sloju uzorka prema atmosferi peći. Ako se uzima jedna čestica uzorka, posmatra se ceo proces na molekularnom nivou. Na primer, zagrevanjem kalcijum-karbonata prvo će doći do reakcije razgradnje u površinskom sloju kristala čestice. Naime, iz površinskog sloja isparava CO_2 i u kristalnoj rešetki ostaje samo Ca^{2+} i O^{2-} . Posle površinskog sloja kristala CaO, CO_2 odlazi iz sledećeg sloja i tako redom dok se cela čestica kalcijum-karbonata ne razloži. Odlaskom CO_2 narušava se originalna kristalna struktura, joni kalcijuma i kiseonika mogu da se intenzivnije kreću. **Usled intenzivnijeg kretanja ovi joni mogu da se približe jedni drugima i stvaraju aglomerate, odnosno nukleuse (klice) za formiranje novih kristala kalcijum-oksida** (slika 21). Ovaj proces naziva se nukleacija. Nakon nukleacije sledi rast kristala. I

jedan i drugi proces je spor i može da određuje ukupnu brzinu termičke dekompozicije. U nekim slučajevima tokom reakcije se formira manje stabilan kristalni oblik novog jedinjenja koji se spontano ili promenom nekih faktora lako transformiše u drugi kristalni oblik tokom termičke dekompozicije.



Slika 21. Faze formiranja nove čvrste faze: početno stanje i isparavanje CO_2 (a i b), nastanak klica nove supstance (c), nastajanje nukleusa nove faze (d) i nastajanje nove faze rastom nukleusa (e)

3. Prenos toplote

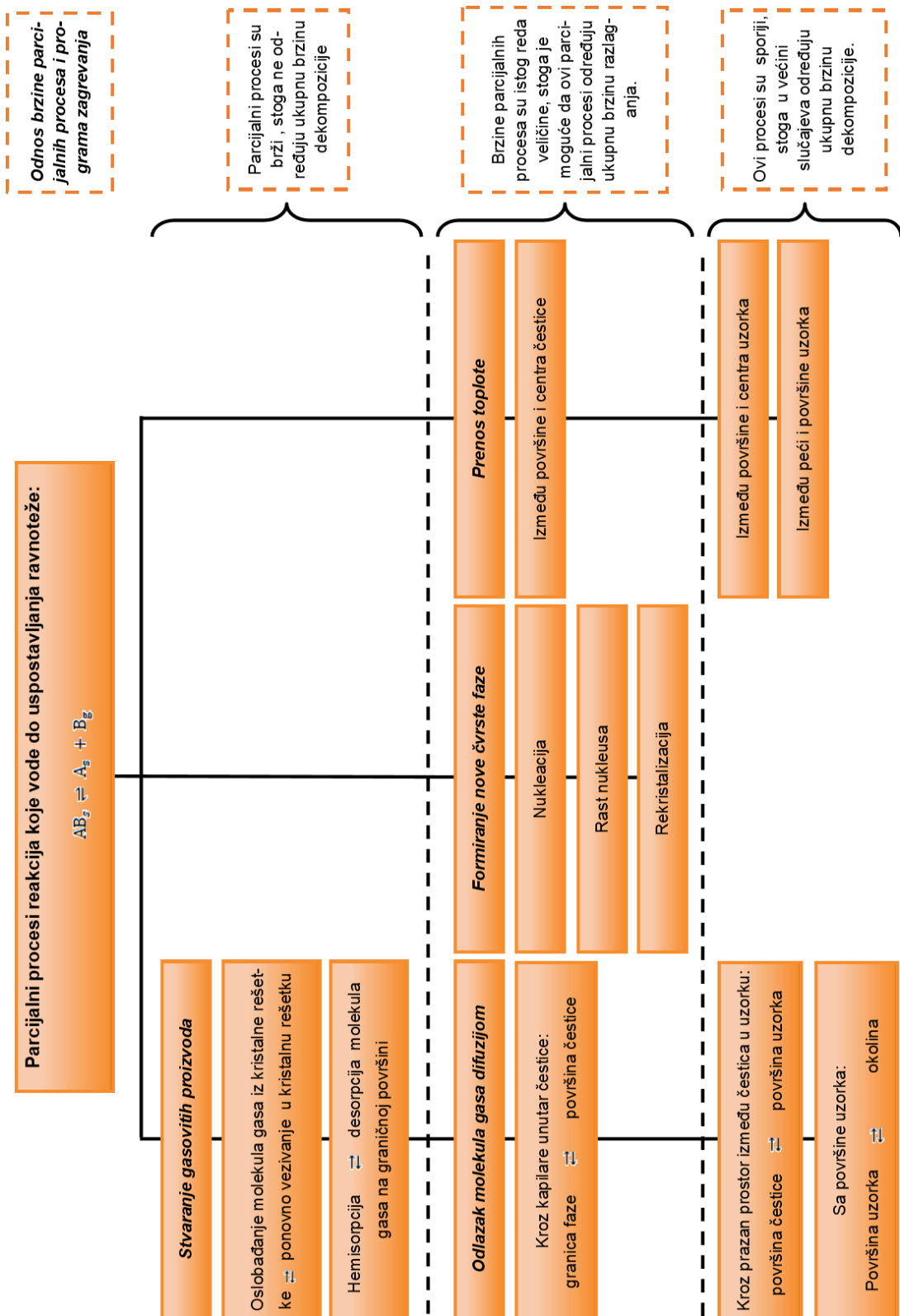
Prenos toplote se ostvaruje u tri procesa: toplotne kondukcije, konvekcije i radijacije (slika 22). **Kondukcija, odnosno provođenje toplote se odigrava unutar čestice uzorka bez kretanja materije.** Toplota sa toplijeg dela čestice se provodi do dela čestice niže temperature odnosno, ako od dve susedne čestice jedna ima višu temperaturu, onda spontano predaje deo svoje toplotne energije svom susedu niže temperature. Ovakav vid prenosa toplote pri izotermičkim uslovima se odigrava sve do potpunog izjednačenja temperature u celoj zapremini čestice, odnosno uzorka. Drugačije, prenos toplote se odigrava analogno difuziji, tj. širi se iz dela uzorka više toplotne energije (temperature) u deo niže energije (temperature), ali bez kretanja čestica. Iz prirode ovog načina prenosa toplote proizlazi da se sporije uspostavlja temperaturna homogenost uzorka ako je njegova količina veća. Prenos toplote unutar čestice uzorka su F. Paulik i J. Paulik (šema 1) [6] svrstali među procesima čije su brzine istog reda veličine kao i ukupna brzina dekompozicije. Kada se posmatra ceo uzorak, prenos toplote se odigrava u pravcu od površinskih čestica ka centru uzorka. Ovaj proces je sporiji od prenosa toplote unutar jedne čestice uzorka. Prenos toplote koji se odvija između peći i uzorka takođe spada među sporije procese koji se odigravaju tokom termičkog tretmana uzorka. U tom slučaju sam prenos se odvija i radijacijom i konvekcijom. **Radijacijom** odnosno, elektromagnetnim zračenjem toplota se prenosi na sledeći način: toplije telo emituje elektromagnetne zrake (svako telo ih emituje na $T > 0$ K) usled toplotnog kretanja njegovih čestica, a hladnije telo apsorbuje te zrake usled čega njegova temperatura raste. Posmatrajući termoanalitičku peć, unutrašnji zid peći i delovi vage koji se nalaze u unutrašnjosti peći deo toplotne energije prenose na uzorak toplotnim zračenjem. Drugi deo toplotne energije prenosi konvekcijom pomoću gasa nosača. **Konvekcija** se naziva još i transferom toplote. Ovom vidu prenosa toplote je potreban prenosni medijum toplote. U termoanalitičkim instrumentima prenosni medijum je gas nosač, koji kontinualno prolazi kroz peć, odnosno peć se ispira gasom nosačem. Čestice gasa preuzimaju izvesnu količinu toplotne energije od unutrašnjeg zida peći tokom kretanja prema odvodu gasa iz peći. Tokom svog kretanja ka izlazu iz peći, stignu do hladnijih delova, predaju deo

transportovane toplotne energije, koju su dobili u kontaktu sa unutrašnjim zidom peći, hladnijim česticama. Hladnije čestice mogu biti čestice gasa, koje nisu dodirivale zid peći, a mogu biti i čestice čunića ili površine uzorka. Količina toplote, koju može preuzeti čestica gasa nosača od peći i predati uzorku zavisi od karakteristika gasa nosača.



Slika 22. Načini prenosa toplote

Međusobni odnos brzine difuzije, nukleacije i prenosa toplote tokom termičkih transformacija supstanci je prikazan na šemi 1.

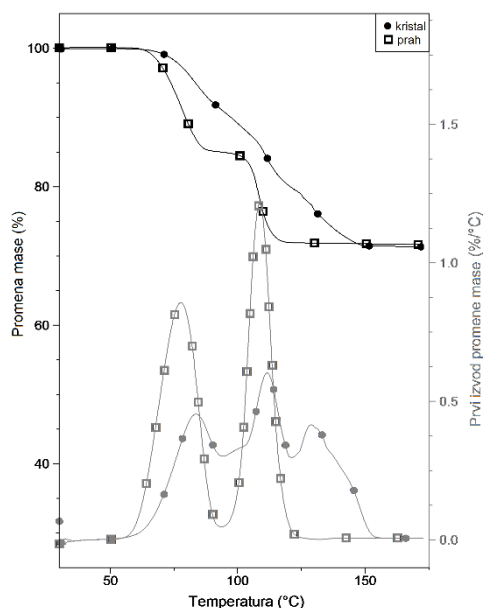


Šema 1. Međusobni odnos brzine parcijalnih procesa termičke dekompozicije [6]

Uticaj navedenih procesa na rezultat merenja ispoljava se kroz veličine čestica i količine uzorka, uticaja atmosfere merenja, čunića i brzine zagrevanja.

1. Uticaj veličine čestica

Veličina čestice ispitivanog materijala bitno utiče na brzinu dekompozicije. Zapaženo je da termička stabilnost supstanci i materijala u velikoj meri zavisi od reaktivne površine uzorka. Naime, reakcije se odigravaju na granici faze i usled difuzije se lagano šire prema unutrašnjosti čestica. S obzirom na to da nastali gasoviti proizvodi razgradnje difunduju kroz novonastali sloj čvrstog proizvoda, jasno je da što je sloj čvrstog proizvoda deblji, i difuzija traje duže. Ako se uzorak sastoji od jednog ili svega nekoliko većih čestica, razlaganje se odigrava sporije, jer gasoviti proizvodi moraju da difunduju kroz deblji sloj čvrstog proizvoda koji se formira na krupnoj čestici uzorka. Ukoliko se uzorak sastoji od većeg broja sitnih čestica, razlaganje se odigrava paralelno u svim česticama i debljina novonastalog sloja čvrstog proizvoda kroz koji difunduju gasoviti proizvodi, po čestici je znatno manja u odnosu na krupne čestice. Stoga je brzina razgradnje veća ukoliko su čestice uzorka sitnije. TGA i DTG krive razlaganja $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ su prikazane na slici 23. Kristalni uzorak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gubi kristalnu vodu sporije i procesi deaktivacije se više preklapaju nego u slučaju spraćenog uzorka iste supstance. Gubitak ~30 % vode se završava na oko 150 °C (računat sadržaj vode je 36,08 %). Za razliku od kristalnog uzorka, spraćeni plavi kamen gubi kristalnu vodu u dva jasno odvojena koraka i proces se završava na oko 130 °C. Treba istaći da su u ovom procesu procenti smanjenja mase vrlo bliski. To nije uvek slučaj.

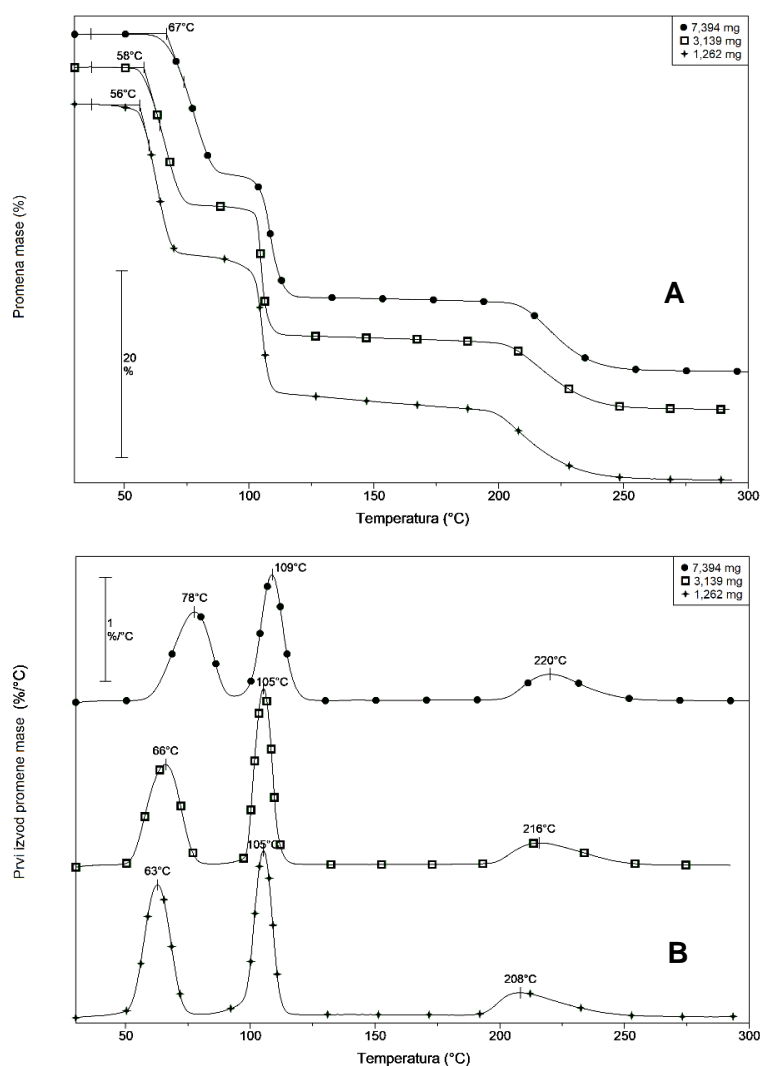


Slika 23. TGA (crna) i DTG (siva) krive kristalnog i spraćenog $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

2. Uticaj količine uzorka

Količina uzorka ne utiče na brzinu i temperaturu pojedinih procesa termičke razgradnje, ali produžava vreme difuzije, kao i vreme postizanja temperaturne homogenosti (slika 24). Za veću količinu uzorka je potrebno duže vreme za postizanje temperaturne homogenosti (ravnomernog zagrevanja celog uzorka) pri izotermnim uslovima. Pri dinamičkim uslovima temperatura uzorka prati temperaturu peći. U idealnom slučaju temperatura uzorka u celoj svojoj

zapremeni je identična sa temperaturom peći. Međutim, realno to nije slučaj, ali se teži da temperaturna razlika između peći i uzorka, kao i unutar uzorka bude što je moguće manja. Ovo se postiže odmeravanjem male količine uzorka. Masu uzorka u konkretnom slučaju određuje vrsta uzorka, termoanalitička tehnika, i cilj merenja. Na primer, od potencijalno eksplozivne supstance treba odmeriti najmanju masu koju je još moguće adekvatno analizirati odabranom termoanalitičkom tehnikom, tj. očekivani rezultat je iznad granice osetljivosti instrumenta (može da se detektuje). Ako nije moguće izvesti termoanalitičko merenje sa bezbednom količinom eksplozivnog uzorka, treba dodati neku inertnu supstancu, koja ne trpi nikakve promene u temperaturnom intervalu analize. Dodatkom inertne supstance (npr. Al_2O_3 , SiO_2), eksplozivnom uzorku, eksplozija se prigušuje. Povećana ukupna masa supstanci u čuniću doprinese osetljivijoj detekciji promene mase. Prigušivanjem eksplozije se dobija termoanalitička kriva pogodna za dalju analizu. Ako ipak dođe do male eksplozije uzorka tokom merenja, eksperiment je neophodno ponoviti, jer dobijeni rezultati nisu pogodni za kvantitativnu analizu. Naime, zbog burne termičke razgradnje uzorka dolazi do izletanja čestica iz čunića, što uzrokuje nerealno veliki gubitak mase.



Slika 24. TGA (a) i DTG (b) krive dehidratacije uzorka $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ različitih masa

Ukoliko je cilj merenja određivanje mehanizma dekompozicije pomoću neke spregnute tehnike za analizu razvijenih gasova, potrebna je veća masa uzorka (poželjno je bar 3-5 mg), kako bi se dobila adekvatna količina gasova za dalju analizu. Međutim, ako je masa prevelika, reakcije transformacije su sporije, postizanje temperaturne homogenosti uzorka je teže i traje duže, kao i procesi difuzije gasovitih proizvoda termičke razgradnje kroz uzorak do njegove površine.

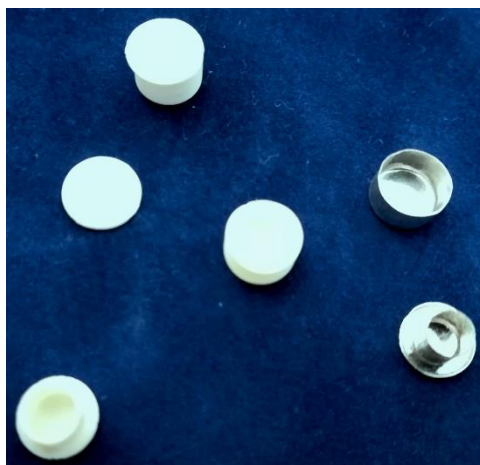
3. Uticaj atmosfere

U cilju ravnomernog prenosa toplote sa grejnog elementa peći na uzorak uvedena je **dinamična atmosfera** umesto stacionarne odnosno, kontinualno ispiranje cele zapremine peći nekim gasom. Na taj način se dostiže temperaturna homogenost atmosfere oko uzorka, a istovremeno se štiti i sam uređaj od difuzije korozivnih gasova koji su razvijeni tokom razgradnje, u mehanizam instrumenta. Kontinualnim ispiranjem peći se takođe sprečava lokalno zasićenje atmosfere iznad uzorka njegovim gasovitim proizvodima razgradnje. Termoanalitički eksperiment može da se izvede u nekom inertnom (azot, argon), oksidativnom (kiseonik, sintetički vazduh) ili reaktivnom gasu (CO_2 , Cl_2 , H_2 u He nosaču). Prilikom izbora gasa pored njegove prirode uzima se u obzir i njegov toplotni kapacitet [1]. U cilju praćenja različitih procesa termičke dekompozicije u toku istog eksperimenta mogu da se kombinuju različiti gasovi. Na primer, pri određivanju sadržaja ugljenika u uzorku gume i polimera do ugljenisanja uzorka meri se u inertnoj atmosferi, kako se ugljenik ne bi oksidovao. Zatim se atmosfera menja na oksidativnu, u kojoj nastaje CO_2 , koji se može dalje analizirati pomoću neke EGA tehnike. Supstance, koje podležu burnoj oksidaciji, obično se mere u inertnoj atmosferi radi sprečavanja eksplozije. Najčešće su korišćeni azot i argon od inertnih, a kiseonik i sintetički vazduh od oksidativnih gasova. Merenja u reaktivnim atmosferama se ređe izvode.

4. Uticaj posude za merenje

Karakteristike **posuda za merenje (čunić)** takođe utiču na rezultate termoanalitičkih merenja. Tu spada veličina, oblik i materijal posude korišćene tokom merenja. Postoje čunići od platine, korunda (Al_2O_3), aluminijuma, zlata, itd. Za termogravimetrijska merenja se najčešće koriste čunići od korunda i platine (slika 25), dok se za DSC više koriste čunići od aluminijuma na nižim temperaturama, a na višim čunići od zlata i platine. Materijal čunića zavisi od uzorka i cilja analize. Kada se radi TGA neke organske supstance, pogodno je raditi u keramičkom čuniću (korund), jer platinski zbog prirode metalne platine može da se ponaša kao katalizator tokom termičke dekompozicije ispitivane supstance. Ukoliko postoji opasnost da porozni korund apsorbuje neke od proizvoda dekompozicije, bolje je izabrati platinski čunić, koji neće apsorbovati proizvode reakcije. Osim materijala i oblik čunića je bitan parametar kod termogravimetrijskih merenja. Radi povećanja dodirne površine uzorak-atmosfera koriste se plitki čunići većeg prečnika. Kod simultanih merenja pokazali su se pogodnijim dublji čunići manjeg prečnika. Kada postoji mogućnost da zapremina uzorka tokom analize značajno poraste i stoga premašuje kapacitet čunića, meri se u čuniću sa kragnom (slika 25) radi sprečavanja zaprljanja držača uzorka i senzora. Prilikom DSC merenja na nižim temperaturama (do oko 600 °C) se obično bira aluminijumski čunić pre svega zbog znatno niže cene u odnosu na plemenite metale. Dalje, kada se radi iznad 600 °C, mora se birati čunić od drugog materijala, jer se aluminijum topi na ~660 °C. Mora se istaći da se čunići za DSC analizu u većini slučajeva ne mogu više puta koristiti. Sledeća bitna karakteristika čunića je da li je zatvoren hermetički, nehermetički ili je otvoren. Hermetički zatvoreni (presovani) čunići se obično koriste prilikom DSC analize, ali je takođe moguće izvesti ova merenja i u čunićima sa probušenim poklopcem i u otvorenim čunićima, što zavisi od prirode uzorka. U hermetički zatvorenim posudama eventualno razvijeni gasovi ne mogu da odlaze, odnosno procesi se odvijaju u sopstvenoj atmosferi. Dakle, prilikom

zatvaranja čunića zaostaje mala količina vazduha u čuniću, ali razvijanjem gasova iz uzorka zaostali vazduh iznad uzorka se zasiti tim gasovima. Ovo usporava dalji tok hemijske transformacije uzorka, pomera ka višim temperaturama i pikovi se bolje razdvajaju. Sopstvena atmosfera ponekad može i da zaustavi transformaciju usled uspostavljanja hemijske ravnoteže. Ukoliko se tokom termoanalitičkog eksperimenta oslobodi velika količina gasova, čunić se ne sme hermetički zatvoriti. U takvim okolnostima se koriste nehermetički zatvoreni ili otvoreni čunići. Radi usporenog otpuštanja gasovitih proizvoda dekompozicije poklopci presovanih DSC čunića se neretko probuše iglom. Napravi se mala rupa na poklopcu i izbegava se preveliki pritisak nastalih gasova u čuniću. Postoji mogućnost da se i TGA merenje izvodi u zatvorenom čuniću. Čunići od korunda imaju poklopac takođe od korunda. Jasno je, korund se ne presuje, poklopac leži samo svojom težinom na čuniću. Ako se razvije dovoljno velika količina gasa, može da podigne poklopac i da napušta čunić. U takvoj situaciji se neminovno pojavljuje “treskanje” na TGA krivoj. U otvorenoj posudi fragmenti lako odlaze iz uzorka i ceo tok analize je brži u odnosu na TGA i DSC sa zatvorenim posudama ali se teže razdvajaju pojedini procesi razgradnje.



Slika 25. Različiti čunići od korunda i platine

5. Uticaj brzine zagrevanja

Prilikom razmatranja faktora koji utiču na termoanalitičke krive kod dinamičnih metoda treba uzeti u obzir da prenos toplote sa grejnog elementa (peći) na uzorak i od površine do unutrašnjosti uzorka mora da bude brz i ravnomeran. Temperatura uzorka treba da prati temperaturu peći da bi se dobila realna korelacija između promene fizičkih ili hemijskih svojstava uzorka i istovremeno zabeležene temperature. U slučaju velike **brzine zagrevanja** uzorak nema dovoljno vremena da se na određenoj temperaturi transformiše u potpunosti, stoga upoređivanjem termoanalitičkih krivih iste supstance snimljene pri različitim brzinama zagrevanja, može se uočiti da se pri većim brzinama isti proces dešava na višoj temperaturi (slika 26). Pri većim brzinama zagrevanja temperaturno bliske transformacije mogu da se preklope i ne mogu se razlikovati na osnovu termičkih krivih. Ovo se dešava jer dok uzorak postigne temperaturu potrebnu za transformaciju, temperatura sistema već postiže višu temperaturu na kojoj dolazi do sledeće transformacije. Uzorak ne stigne da izreaguje na nižoj temperaturi, ali kada postigne višu, veći broj reakcija se odigrava istovremeno što povećava intenzitet merenog signala. Zbog toga se osetljivost merenja za reakcije koje se odigravaju na bliskim temperaturama sa povećanjem brzine zagrevanja povećava. Ukoliko se uzorak zagreva sporije, lakše će temperatura uzorka sustići temperaturu peći i ima vremena da se odigra i odgovarajuća hemijska

transformacija. Stoga se procesi na nižim temperaturama pri manjim brzinama zagrevanja, bolje razdvajaju. Prema tome, rezolucija merenja (razlaganje signala) sa smanjenjem brzine zagrevanja se povećava za grupu reakcija koje se odigravaju u uskom temperaturnom intervalu. Promenom brzine zagrevanja može se izučavati mehanizam razlaganja uzoraka, jer se pri adekvatno odabranoj brzini zagrevanja mogu razdvojiti procesi termičke dekompozicije. Na osnovu ovih činjenica, izbor adekvatne brzine zagrevanja jeste vrlo važan parametar za dobijanje termoanalitičkih podataka koji najbolje opisuju termičko ponašanje uzoraka. Najčešće primenjene brzine zagrevanja su 5, 10 i 20 °C/min. U cilju određivanja kinetičkih parametara (red reakcije, energija aktivacije) razlaganja supstance potrebno je izvesti merenja sa više različitih brzina zagrevanja, obično u rasponu 2-50 °C/min.

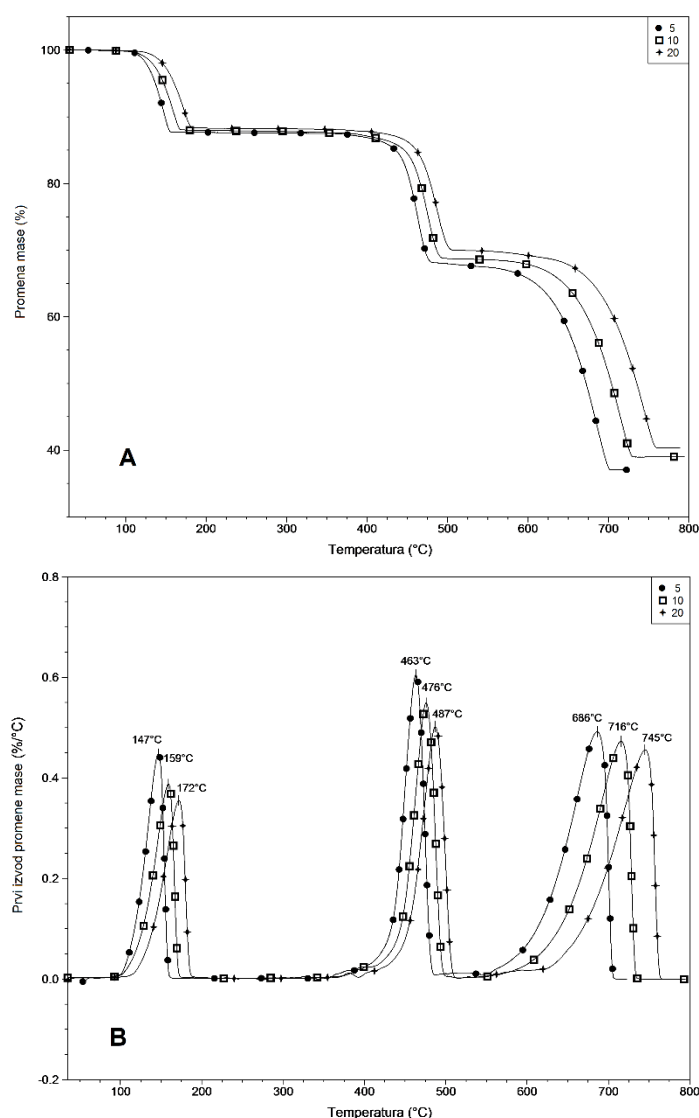


Fig 26. TGA i DTG krive kalcijum-oksalata pri brzini zagrevanja od 5, 10 i 20 °C/min

Budući da su u ispitivanju neorganskih jedinjenja korišćene termogravimetrija, diferencijalna termogravimetrija, diferencijalna termička analiza i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, o njima će ovde biti više reči.

Obrada rezultata

Rezultati termoanalitičkih merenja se prikazuju odgovarajućim krivama pomoću softvera termoanalitičkog instrumenta. Promene supstanci se prikazuju u funkciji temperature, određivanjem karakterističnih temperatura ili temperaturnih opsega, pri kojima se te promene odvijaju. Prilikom prikazivanja termoanalitičkih rezultata potrebno je dati i eksperimentalne uslove, jer, kao što je u prethodnom poglavlju opisano, oni značajno utiču i kvalitativno i kvantitativno na rezultate merenja.

Da bi termoanalitička merenja dala što preciznije i tačnije rezultate, pre svega se moraju prikupiti neke informacije o uzorku. Ove informacije podrazumevaju sledeće:

- Priroda i približan sastav uzorka – u velikoj meri olakšava posao analitičara ako zna da li ispituje neko jedinjenje ili mešavinu više jedinjenja, kao što su npr. građevinski materijali. Takođe je bitno razlikovati neorganske i organske uzorke, polimere i monomere, itd.
- Ako je u pitanju novo jedinjenje ili materijal, obično termičke karaktersitike nisu poznate, ali ako se ispituje neka već poznata supstanca, dobijene vrednosti (temperatura topljenja, sublimacije, opseg dehidratacije, itd.) se upoređuju sa literaturnim podacima. Za adekvatnu analizu termoanalitičkih rezultata neophodno je uzeti u obzir sve moguće informacije o uzorku, kao što su, npr. strukturna, spektroskopska svojstva, hemijski sastav, itd.

Prilikom obrade rezultata merenja treba uzeti u obzir prirodu/sastav i uslove čuvanja/transporta uzorka pored uslova merenja kao što su atmosfera merenja, brzina protoka gasa nosača, veličinu uzorka, prirodu atmosfere merenja, brzinu protoka gasa, veličinu uzorka, brzinu zagrevanja, materijal i oblik čunića za merenje, itd, tj. sve parametre koji mogu uticati na rezultat. Naravno, kod opisa termičkog ponašanja uzorka svi ti detalji moraju biti navedeni. Prilikom ispitivanja sadržaja rastvarača od velikog je značaja i procedura dobijanja i čuvanja ili eventualnog ranijeg tretmana ispitane supstance.

Rezultati se obrađuju pomoću softvera instrumenta, koji sadrži odgovarajuće funkcije za određivanje karakterističnih veličina, kao i alatke za obradu i analizu termičkih krivih.

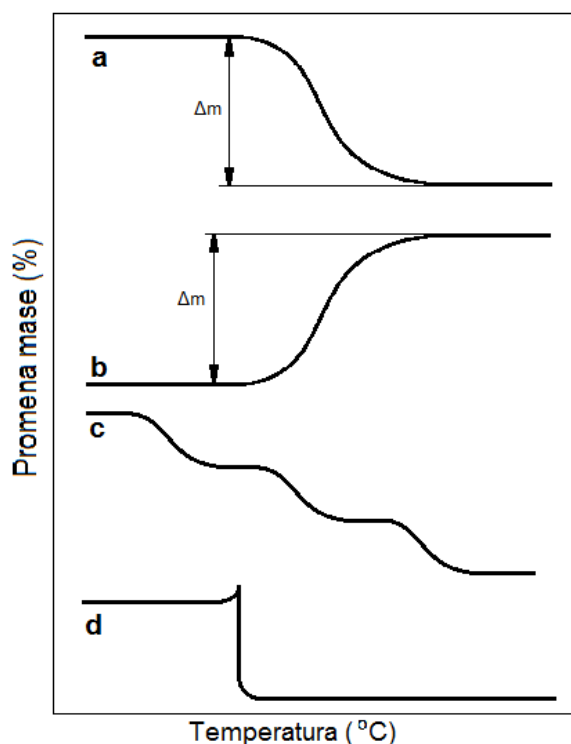
Tumačenje termogravimetrijske (TGA) i derivativne termogravimetrijske (DTG) krive

Termogravimetrijska kriva pokazuje promenu mase koje uzorak trpi tokom analize u funkciji temperature. Promena mase je razlika mase pre i mase posle hemijske promene koje uzorak trpi tokom zagrevanja:

$$\Delta m = |m_1 - m_2|$$

Pošto je prilikom TG analize bitno koliko se menja masa uzorka, uzima se apsolutna vrednost promene. Predznak promene ukazuje na pravac promene, odnosno da li dolazi do smanjenja ili povećanja mase uzorka. Posmatranjem TGA krive se odmah može ustanoviti pravac promene bez ikakvog računanja. Kada TGA kriva pokazuje opadajuću tendenciju (slika 27 a i c), to znači smanjenje mase. To je i najčešća pojava tokom termogravimetrijske analize. Može biti posledica isparavanja ili sublimacije jedinjenja malih molekulskih masa kao što je voda, etanol, metanol, aceton ili neki drugi rastvarač. Takođe može da dođe do razgradnje uzorka pri čemu se formiraju isparljiva jedinjenja male molekulske mase, koje se lako isparavaju i doprinose smanjenju mase uzorka. Suprotno prethodnom, kada vrednost TGA krive raste (slika 27 b), reč je

o porastu mase uzorka. To može biti posledica adsorpcije gasa nosača ili nekog gasovitog proizvoda termičkog razlaganja. Kada se ispituje uticaj atmosfere na termičku stabilnost uzoraka, merenje se izvodi u oksidativnoj ili reduktivnoj atmosferi (reaktivna atmosfera) masa uzorka takođe može da se povećava ili smanjuje. Vrlo često termička transformacija supstanci se ne odigra odjedanput, već u nekoliko uzastopnih koraka, koji su manje ili više preklopljeni (slika 27 c). Takođe, postoji mogućnost da supstanca tokom termičke analize eksplodira, što uzrokuje prividno povećanje mase na TGA krivoj neposredno pred naglog gubitka mase (slika 27 d). U takvoj situaciji je poželjno ponoviti merenje sa manjom masom uzorka i/ili uzorkom razblaženim aluminijum-oksidiom ili nekim drugim inertnim materijalom, koji je stabilan u temperaturnom opsegu merenja.



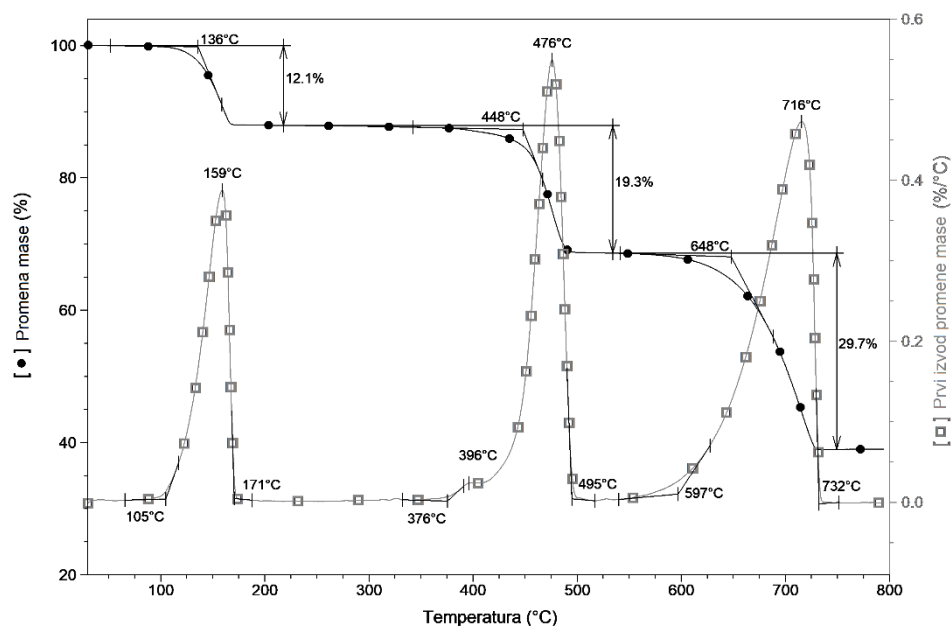
Slika 27. Tipovi termogravimetrijskih krivih

Termogravimetrijske krive se obično prikazuju i analiziraju zajedno sa derivativnim termogravimetrijskim (DTG) krivama. DTG krive predstavljaju brzinu promene mase uzorka. Karakteristični podaci koji se mogu očitati sa DTG krivih su *onset* temperatura (kao kod TGA krivih), temperatura pika DTG krive (nema kod TGA) i završna ili *endset* temperatura koja označava završetak određenog procesa. Zbog veće osetljivosti, DTG kriva je od velikog značaja pri analizi delimično preklopljenih procesa. Osim što se sa nje može očitati niža vrednost *onset* temperature promene mase u odnosu na TG krivu, što je bliže stvarnom početku razgradnje uzorka, lakše se određuje temperaturni opseg pojedinih procesa razgradnje kada su oni delimično preklopljeni. Pik između dva minimuma odgovara jednom ili više potpuno preklopljenih procesa. Stoga, kada je na osnovu TG krive teško odrediti kraj jednog i početak sledećeg koraka razgradnje, smanjenje mase se očitava sa TG krive u temperaturnom intervalu između dva minimuma oko odabranog DTG pika. Maksimalna temperatura pika se određuje pomoću softvera uređaja, dok

temperaturu minimalne vrednosti DTG krive pre i posle odabranog pika daju *onset*, odnosno *endset* temperature, koje se takođe određuju pomoću softvera.

Smanjenje ili porast mase se kvantitativno određuje tako što se očita razlika između dva vodoravna dela TGA krive sa *Y* ose. U temperaturnom intervalu gde su TGA krive vodoravne, pod uslovom da je vrednost odgovarajuće DTG krive nula, uzorak ne trpi nikakve promene mase, odnosno ima stehiometrijski sastav. Sa *X* ose (temperaturna osa) se očita temperatura početka i temperatura završetka promene mase uzorka kao presek tangenti TGA krive. Kako je i naglašeno, početna temperatura promene se naziva *onset* temperatura, a završna temperatura reakcije *endset* temperatura. Karakteristične veličine, koje se prikazuju na TGA krivama su *onset* i *endset* temperature početka i završetka promene mase kao i same promene mase. Na DTG krivama se prikazuju *onset*, *endset*, kao i maksimalne temperature pikova. Zbog veće osetljivosti DTG krive, stoga tačnijeg određivanja i niže vrednosti *onset* temperatura, preporučljivo je za određivanje početka razgradnje koristiti *onset* temperaturu, očitanu sa DTG krive.

Primer koji se najčešće koristi za objašnjenje termogravimetrijske analize je kalcijum-oksalat monohidrat. Ova supstanca daje jasno odvojene korake smanjenja mase prilikom zagrevanja i stabilne intermedijere. TGA kriva prikazana na slici 28. počinje ravnim delom koji označava da je supstanca stabilna na početku merenja. Njena razgradnja počinje na 105 °C, *onset*, određeno na osnovu DTG krive. Zatim, u prvom koraku gubi 12,1 % mase, što odgovara isparavanju kristalne vode (računati maseni udeo vode u jedinjenju je 12,33 %) i završava se na 171 °C, *endset*. Nakon odlaska kristalne vode sledi plato, koji označava konstantnu masu uzorka do 376 °C (*onset* temperatura sledećeg koraka na DTG krivoj). U ovom temperaturnom opsegu je bezvodni kalcijum-oksalat (CaC_2O_4) stabilan. Razgradnja bezvodnog CaC_2O_4 počinje na 376 °C, *onset* i završava se na 495 °C, *endset*. Smanjenje mase od 19,3 %, odgovara gubitku CO po reakciji $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ (računati gubitak mase je 19,17 %). Dobijeni CaCO_3 je stabilan do 597 °C, *onset* (plato), kada počinje njegovo razlaganje na CaO i CO_2 . U ovom koraku gubitak mase je 29,7 %, što se dobro slaže sa računatom vrednošću od 30,14 %.



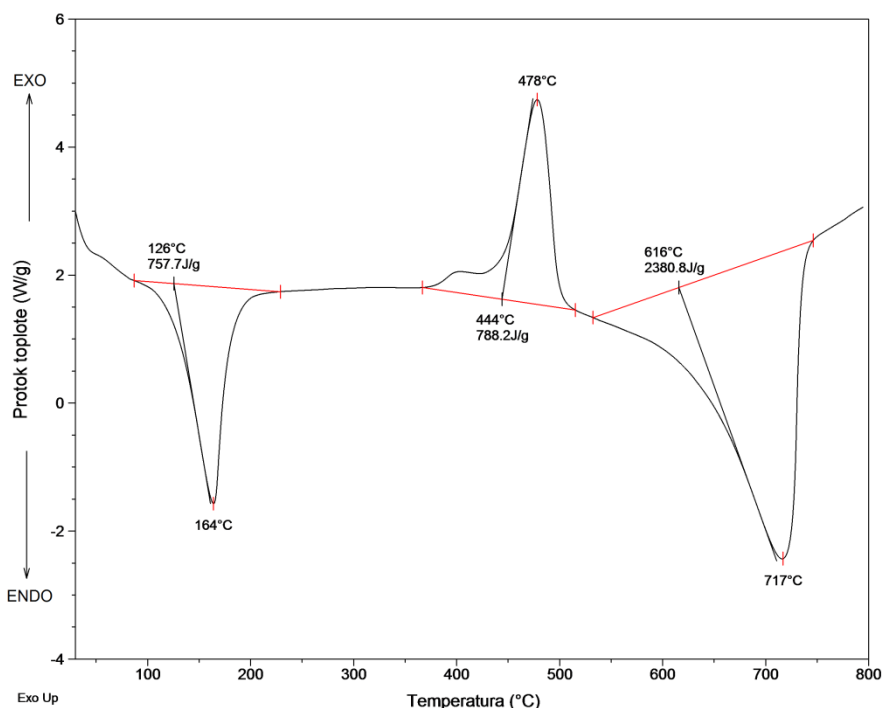
Slika 28. TGA (crna) i DTG (siva) krive kalcijum-oksalata snimljene u vazduhu brzinom zagrevanja od 10 °C/min

S obzirom na to da se fizičke i fizičko-hemijske promene materijala pri istim uslovima odigravaju na istim temperaturama, termičke krive mogu da se koriste i u kvalitativne svrhe. Pri identičnim uslovima merenja krive iste supstance imaju isti oblik i koriste se kao „otisci prstiju“. Ova svojstva termičkih krivi omogućuju analizu sastava uzorka [7]. Takođe je moguće izolovanje komponenata smeše na osnovu termogravimetrijskih podataka, ako su razlike u temperaturama karakterističnih promena mase pojedinih komponenata dovoljno velike. To se postiže tako što se uzorak zagreva do temperature gde je $DTG = 0$.

Tumačenje diferencijalne skenirajuće kalorimetrijske (DSC) krive

Slično termogravimetriji, i na rezultate DSC merenja utiče brzina zagrevanja, atmosfera merenja, čunić, itd. Ali treba znati da su zbog prirode merenja navedeni uticaji na rezultate DSC merenja različiti u odnosu na TGA. Izuzetak je brzina zagrevanja jer ona utiče na proces i brzinu transformacije uzorka u slučaju staklastog prelaza, međutim na temperature ostalih faznih prelaza ne utiče. U otvorenom čuniću može da utiče gas nosač na rezultate u značajnoj meri. Tada, slično termogravimetriji, gas nosač može da reaguje sa uzorkom (O_2 , sintetički vazduh, CO_2 , H_2 u He). Kada je potrebno izbegavati reakciju uzorka sa gasom nosačem merenja se izvode u inertnoj atmosferi (N_2 , Ar, He). Ukoliko se merenje izvodi u hermetički zatvorenoj posudi, priroda atmosfere peći uglavnom ne utiče na rezultate merenja. U takvom slučaju transformacija se odvija u vazduhu, koji ostaje zarobljen u čuniću prilikom presovanja ili u sopstvenoj atmosferi uzorka, ako se on razlaže tokom merenja. Oblik i materijal čunića može takođe uticati na rezultate. DSC merenja se najčešće izvode u zatvorenim čunićima. Ukoliko je potrebno uraditi DSC eksperiment i na temperaturama višim od termičke stabilnosti neke supstance, merenje se izvodi u otvorenom ili nehermetički zatvorenom čuniću. Često se probuši poklopac hermetički zatvorenog (presovanog) čunića kako bi odlazak gasovitih proizvoda dekompozicije bio moguć. S obzirom na to da se prilikom termičke razgradnje supstanci, neki proizvodi dekompozicije oslobađaju u gasovitoj formi, u hermetički zatvorenom čuniću oni ostanu zarobljeni. Porastom ukupne količine gasa u čuniću i porastom temperature raste i pritisak atmosfere u čuniću, što može dovesti do pucanja čunića i dati rezultate merenja sa velikom greškom. Bušenjem rupe u poklopac čunića gasoviti proizvodi mogu da odlaze iz sistema, ali usporeno u odnosu na otvoreni čunić. U ovom slučaju atmosfera merne ćelije može uticati na rezultate merenja, ali mogućnost da dopre u čunić prilikom dekompozicije uzorka je relativno mala.

Prilikom obrade rezultata DSC merenja prikazuje se kriva promene protoka toplote u funkciji temperature ili vremena. Za fizičke i/ili fizičko-hemijske promene je karakteristična *onset* (početna) temperatura, koja se određuje po istom principu kao i na TGA i DTG krivoj, zatim temperatura pika i utrošena ili oslobođena toplotna energija. Da li će se promene prikazati kao pikovi prema dole ili gore u zavisnosti od svog endo- odnosno, egzotermnog karaktera, zavisi i od tipa instrumenta, kao i pripadajućeg softvera za obradu eksperimentalnih podataka. Pošto ovo nije univerzalno kod svih DSC uređaja, prilikom grafičkog prikazivanja rezultata DSC analize je neophodno prikazati pravac endo- i egzotermnih promena (Slika 29).



Slika 29. DSC kriva kalcijum-oksalata snimljena u vazduhu pri brzini zagrevanja od 10 °C/min u čuniću od korunda

DSC pikovi se analiziraju u odnosu na baznu liniju, dobijenu kalibracijom instrumenta. Tokom analize pojedinih pikova treba vrlo pažljivo posmatrati da li se može uočiti neki mali pik ili prelom u piku, koji ukazuje na preklapanje procesa praćenih toplotnim efektima tokom promene. Vizuelna obrada krivih “peglanjem”, odnosno korišćenjem proseka izmerenih vrednosti nije preporučljiva jer se mali pikovi mogu lako izgubiti. Zbog toga, kao kod svih analitičkih određivanja, merenje treba ponoviti pri istim uslovima. Ako je oblik krive nepromenjen, pojava pika nije eksperimentalna greška već je svojstvo uzorka i prilikom tumačenja rezultata potrebno je uzeti u obzir.

Kako bi analiza i tumačenje rezultata bili adekvatni, potrebno je prikupiti što je moguće više informacija o uzorku [8]. Takve informacije podrazumevaju:

- Od čega se uzorak sastoji? Kakav je hemijski sastav uzorka?
- Kakve promene mogu da se javljaju?
- Koji temperaturni opseg je od značaja za termičku karakterizaciju uzorka?
- Da li su rađene još neke analize uzorka i koje?

Kako pri analizi ostalih termoanalitičkih podataka, tako i tokom analize izmerenih DSC podataka je neophodno uzeti u obzir svaku dostupnu informaciju o uzorku. Tokom analize DSC krivih potrebno je odrediti da li je detektovana promena egzo- ili endotermna, široka ili oštra, da li zavisi od atmosfere, ima isti oblik pika tokom merenja u zatvorenom i otvorenom čuniću, da li su rezultati reproduktivni. Opšte smernice za tumačenje DSC krivih:

- Veliki, oštar pik može ukazati na topljenje čistih supstanci.
- Endotermne promene su sva isparavanja (gubitak vlage, kristalnog ili koordinanog rastvarača). Takođe su endotermne neke reakcije razlaganja. Ove promene, za razliku od topljenja čistog uzorka vrlo često su razvučene jer su praćene difuzijom oslobođenih gasova.

- Oštri egzotermni pikovi su često posledice kristalizacije uzorka ili promene kristalne strukture uzorka. Neke reakcije razlaganja takođe mogu biti egzotermne, naročito na visokim temperaturama i/ili u oksidativnoj atmosferi. Pikovi koji su posledica hemijske promene u uzorku isto mogu biti razvučene i različitog intenziteta.

Uzimajući u obzir ove faktore, u slučaju DSC analize, kao i kod ostalih termoanalitičkih metoda, prilikom analize rezultata treba navesti i eksperimentalne uslove, kao što su masa uzorka, atmosfera merenja, brzina protoka gasa, brzina zagrevanja, da li je čunić otvoren ili zatvoren, od kog je materijala, itd. DSC merenja se u praksi izvode bez korišćenja referentnog materijala. Kao referentni materijal se koristi prazan čunić, identičan sa čunićem za uzorak. Međutim, ukoliko je intenzitet promene mase koju treba odrediti mnogo mala, za merenje je neophodno koristiti veliku masu uzorka. U takvim slučajevima, naročito ako uzorak ima veliki toplotni kapacitet, potrebno je koristiti referentni materijal čiji je toplotni kapacitet sličan uzorku.

EKSPERIMENTALNI DEO

1. Upoznavanje sa termoanalitičkom laboratorijom

U termoanalitičkim laboratorijama se pored termoanalitičkog instrumenta nalazi i specifičan prateći pribor i oprema. Za izvođenje termogravimetrijske analize je potrebna oprema za čišćenje i pripremu čunića za merenje, kao i za pripremu uzoraka. Da bi se instrument pripremio za merenje potrebni su čisti čunići. U skladu sa protokolom rada na instrumentu, prazni čunići se smeštaju na krak termovage, koja se zatim tarira. Priprema uzorka zavisi od prirode i faznog stanja uzorka. Uzorci za TGA su najčešće čvrste, ređe tečne supstance. Tečne supstance se kapalicom ili mikropipetom ukapavaju u čunić, dok u slučaju čvrstih supstanci po potrebi se supstanca sitni, zatim se potrebna količina stavlja u čunić. Ako je supstanca praškasta ili mikrokristalna, može se bez dodatne pripreme odmeriti. Ako su čestice (kristali ili aglomerati) veće, treba ih prvo usitniti i tek onda odmeriti potrebnu količinu. Ponekad može biti interesantno uporediti termičke osobine monokristala i njegovog sprasnenog oblika. Ako je uzorak u obliku većeg komada, treba ga što bolje usitniti, homogenizovati, zatim uzeti odgovarajuću količinu za merenje. U cilju pripreme DSC merenja uzorci se pripreme na isti način kao za TGA, s tim da se prazni čunići mere prvo na mikrovagi, zatim se odmeri uzorak, stavlja se poklopac čunića i na kraju se presuje. Kod simultanih TGA-DSC uređaja se koriste otvoreni čunići, kao za TGA, ali pored merenja mase njihovi držači su opremljeni i senzorima za registraciju toplotnih promena uzorka i referentne supstance. Nakon odmeravanja i postavljanja uzorka, pokrene se merenje po unapred definisanom programu zagrevanja. Nakon završene analize instrument se hladi ventilacijom vazduha ili posebnim sistemom za hlađenje. U cilju izbegavanja deformacija delova termovage usled naglih temperaturnih promena, peć termoanalitičkog instrumenta je poželjno otvoriti nakon njegovog hlađenja do ispod 100 °C. Nakon otvaranja peći na osnovu izgleda čunića, može se utvrditi da li ima čvrstog ostatka nakon analize i koje su njegove fizičke karakteristike. Ako je potrebno, čvrst ostatak se može podvrgnuti daljim analizama, kao što je difrakcija X zraka na prahu (PXRD), infracrvena-, raman- i UV-vidljiva spektroskopija (FTIR*, raman, UV-Vis), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), itd. Sledeći korak zavisi od vrste korišćenog čunića. Ukoliko je čunić za jednokratnu upotrebu, što je obično slučaj kod DSC, on se odlaže za ponovljenu ili dalju analizu (zajedno sa uzorkom). Ako je čunić za višekratnu upotrebu, mora da se očisti. Za TGA najčešće se koriste čunići od korunda i platine, koji su za višekratnu upotrebu, dok se za DSC koriste aluminijumski čunići, jer se merenja obično izvode do oko 500 °C. Usled presovanja, ovi čunići se ne mogu ponovo koristiti. Čišćenje termoanalitičkih čunića se radi njihovim žarenjem u plamenu gasne grejalice. Naime, nakon uklanjanja čvrstog ostatka iz čunića, on se pomoću pincete ili platinske igle (u slučaju platinskih čunića) drži u vrhu plamena 1-2 minuta nakon postizanja crvenog usijanja. Potom se čunić spusti na azbestnu mrežu da bi se ohladio. Nakon hlađenja se može utvrditi da li je čunić čist ili je potrebno ponoviti prethodni postupak. Potpuno ohlađen čunić se može odlagati na svoje mesto ili ako se nastavlja eksperimentalni rad, vraća se u mernu ćeliju instrumenta, tarira se instrument i može se nastaviti eksperimentalni rad. Ukoliko je laboratorija opremljena sa više različitih uređaja, u cilju prikupljanja što više i što pouzdanijih informacija o uzorku, pre svega treba metodološki odrediti redosled analiza. Zato je potrebno upoznati se sa pojedinim instrumentima, principom i uslovima njihovog rada, kao i mogućnostima primene prikupljenih rezultata. Budući da se u termoanalitičkoj laboratoriji

* FTIR je skraćena za infracrvenu spektroskopiju sa Furijeovom transformacijom.

koriste veoma male količine supstanci, i pribor je malih dimenzija. Za praškaste i kristalne čvrste supstance se koriste mikrošpatule (slika 30 a), za hvatanje komadića čvrste supstance se koriste pincete sa preciznim vrhom (slika 30 b), veći komadi materijala se mogu seći skalpelom ili makazama. Sav pribor u skladu sa opštim pravilima dobre analitičke prakse treba da bude besprekorno čist i suv.



Slika 30. Mikrošpatula (a) i precizna pinceta (b)

Na rezultate pojedinih TA tehnika utiče nekoliko faktora, koje se moraju uzeti u obzir prilikom određivanja parametara merenja. Bez obzira o kojoj tehnici se radi, treba odrediti brzinu zagrevanja, atmosferu merenja i brzinu gasa nosača. Kod TGA i DSC merenja je takođe bitan faktor materijal i oblik čunića. S obzirom na to da rezultati merenja u velikoj meri zavise ne samo od prirode supstance već i od eksperimentalnih uslova, prilikom prezentacije rezultata treba navesti: vrstu uzorka, u kojoj atmosferi je izveden eksperiment, da li je atmosfera statična ili dinamična, protok gasa za ispiranje merne ćelije, materijal i vrsta čunića, početna masa uzorka, tip instrumenta, proizvođač, brzina i program zagrevanja.

Cilj sledećih pitanja je lakše upoznavanje sa termoanalitičkim instrumentom, koji će se koristiti u okviru laboratorijskih vežbi.

Zadaci i pitanja

1. Opisati termoanalitički instrument koji se nalazi u laboratoriji.

2. Koji je temperaturni opseg merenja ovog instrumenta?

3. Od kog materijala su čunići?

4. Koja merenja se mogu izvesti pomoću ovog uređaja?

5. Koje informacije se mogu dobiti o uzorku neorganskog jedinjenja ili materijala analizom pomoću ovog instrumenta.

6. Sastaviti primer za protokol merenja, ako se supstanca prvi put podvrgne termičkoj analizi.

Ime uzorka i opis:

Odvaga:

Temperaturni program:

Atmosfera i protok gasa:

Tip čunića:

7. Kako utiče priroda atmosfere merenja na tok eksperimenta?

8. Koje su reduktivne, inertne i oksidativne atmosfere? Kada i zašto ih odabrati?

9. Kako utiče brzina zagrevanja na tok termičke dekompozicije supstanci?

10. Neka navodno čista supstanca je podvrgnuta termogravimetrijskim merenjima. Iako se očekivalo da ovi eksperimenti daju približno iste rezultate, dobijene TG krive se značajno razlikuju. Navesti moguće razloge i eventualne korekcije postupka rada.

11. Snimiti TGA krivu odabrane supstance sa 2-3 različite (2, 5, 10, 20 °C/min) brzine i uporediti ih. Konstruisati odgovarajuće DTG krive za prethodni zadatak i uporediti njihov oblik.

Datum:

Overa asistenta:

2. Kalibracija

Moderni instrumenti promene praćenih svojstava supstanci registruju indirektno pomoću senzora i pretvaraju ih u električne signale. Da bi tako dobijene informacije mogle služiti za kvantitativna određivanja, potrebna je kalibracija, odnosno, potrebno je odrediti električni signal koji odgovara odabranoj promeni neke standardne supstance. Standardne supstance su obično elementi ili jedinjenja velike čistoće koji imaju tačno određene termičke karakteristike.

U praksi kalibracija signala predstavlja skup postupaka sprovedenih radi uspostavljanja odnosa između vrednosti prikazanih na instrumentu i standardnih odnosno, referentnih vrednosti za tu vrstu merenja. Ako je uređaj namenjen za merenje više različitih parametara, on se mora kalibrisati za sve vrste merenja. U skladu s tim, termovaga se mora kalibrisati za merenje temperature i mase; DSC pored temperature i za promenu entalpije. Ako se radi na simultanom instrumentu, potrebna je kalibracija temperature, mase i promene entalpije.

Standardne supstance su referentni materijali čije su karakteristike dobro poznate, određeni parametri se lako i reproduktivno mogu dobiti merenjem čak i na različitim instrumentima. Takve supstance su pogodne za kalibraciju instrumenata i validaciju procedure.

U cilju kalibracije mase izvodi se merenje u modu za kalibraciju sa kalibrantima vrlo precizno definisane mase, koje ne trpe nikakve promene u temperaturnom intervalu kalibracije.

Pošto se u slučaju TGA i DSC temperatura uzorka meri bez direktnog kontakta termopara sa uzorkom, postoji izvesna mala razlika između izmerene i realne vrednosti temperature uzorka. Ova razlika može da varira sa porastom temperature, sa promenom brzine zagrevanja, sa promenom atmosfere, itd. Zbog navedenih razloga je potrebno kalibrisati i temperaturu u ovim instrumentima pri uslovima, pri kojima će instrument biti kasnije korišćen. Međunarodna konfederacija za termičku analizu i kalorimetriju (ICTAC) je odredila da za kalibraciju temperature najviše odgovaraju oštre fizičke promene supstanci, kao što je gubitak feromagnetizma čistih metala i legura na njihovoj Kirijevoj temperaturi (T_c). U praksi se ovaj način kalibracije izvodi postavljanjem magneta ispod držača uzorka. Zbog feromagnetizma metala u čuniću, postavljenog na držač uzorka, njegova prividna masa je veća od realne. U Kirijevoj tački (karakteristična temperatura za svaku vrstu feromagnetnih metala) metal naglo gubi svoja feromagnetna svojstva i njegova prividna masa se naglo smanjuje. Kirijeva tačka odgovara infleksionoj tački na TGA krivoj koji se manifestuje prividnom smanjenju mase metala usled gubitka feromagnetizma.

Temperaturna kalibracija DSC-a je malo drugačija u odnosu na TGA. Snima se kalorimetrijska kriva najmanje tri metala poznate tačke topljenja u temperaturnom opsegu, čija gornja granica premašuje tačku topljenja snimljenog metala. Topljenje metala daje oštru endotermnu promenu na DSC krivoj. Onset temperatura (slika 30) ovako dobijenog DSC pika je temperatura topljenja. Tako određene temperature se uporede sa literaturnim podacima i po potrebi se računa korekcionni faktor.

Kalorimetrijska kalibracija je zapravo kalibracija kalorimetrijske osetljivosti DSC-a (K). Za ovu svrhu se koriste DSC krive, koje se dobijaju prilikom temperaturne kalibracije kalorimetra (opisane gore), integracijom se dobija površina pika topljenja, iz čega se određuje K pomoću jednačine $K = \Delta H_s \cdot m_s / A_s$, gde je ΔH_s entalpija topljenja supstance, m_s je masa supstance, a A_s je površina pika topljenja.

Protokol kalibracije zavisi od tipa instrumenta i zbog toga je obično uz instrument obezbeđen i materijal sa uputstvom i smernicama za pravilnu kalibraciju od strane proizvođača. Takođe se mogu nabaviti setovi standardnih supstanci potrebnih za kalibraciju.

Ova vežba je namenjena upoznavanju metodologije i pojedinih koraka kalibracije, kao i standardnih supstanci.

Zadaci i pitanja

1. Definisati standardnu supstancu.

2. Navesti korake kalibracije u redosledu izvođenja.

3. Obrazložiti redosled eksperimenata tokom kalibracije.

4. Navesti standarde za kalibraciju termoanalitičkih instrumenata i veličine, koje se pomoću njih kalibrišu.

5. Nakon završenih kalibracionih merenja odrediti konstantu DSC ćelije. Pre početka eksperimenta za konstantu ćelije zadati vrednost 1,000. Nakon toga podesiti sledeće parametre: Mode: standard, Test: custom ili ramp, procedure: ramp 320-470 °C, 20 °C/min i pokrenuti test merenje cinka. Nakon završenog merenja otvoriti DSC fajl u programu za obradu podataka i odrediti entalpiju topljenja cinka. Izračunati konstantu ćelije pomoću formule: *Konstanta ćelije* = $H_f(\text{Zn})_{\text{lit}}/H_f(\text{Zn})_{\text{mereno}}$. Dobijenu vrednost upisati u odgovarajuću rubriku softvera.

Datum:

Overa asistenta:

2.1. Merenje faznih prelaza amonijum-nitrata

Amonijum-nitrat je jedan od najčešće analiziranih supstanci termoanalitičkim tehnikama jer od pet različitih kristalnih modifikacija četiri su stabilne od sobne temperature do oko 170 °C. Iznad ove temperature amonijum-nitrat se topi i prelazi u tečnu fazu.

Zadaci i pitanja

1. Uzimajući u obzir reaktivnost amonijum-nitrata, sastaviti plan eksperimenta za njegovu simultanu TGA-DSC analizu. Predložiti približno masu uzorka, brzinu zagrevanja, temperaturni opseg merenja, gas za ispiranje peći i brzinu protoka gasa.

2. Pokrenuti eksperiment. Nakon završenog eksperimenta analizirati dobijene TA krive. Da li je moguće odrediti fazne prelaze u temperaturnom opsegu merenja na osnovu DSC krivih, snimljenih simultanim TGA-DSC instrumentom? Da li je došlo do promene mase i kolika je?

Datum:

Overa asistenta:

3. Identifikacija razvijenih gasova pomoću termovage spregnute masenim spektrometrom (TGA-MS)

Kao što je opisano u teorijskom delu, kod spregnute TGA-MS tehnike maseni spektrometar služi kao detektor za gasovite proizvode termičkog razlaganja supstanci na osnovu odnosa njihove mase i šarže. Prilikom planiranja TGA-MS eksperimenta treba uzeti u obzir sastav uzorka sa mogućim fragmentima i na osnovu toga odrediti opseg skeniranja. U tome mogu pomoći maseni spektri supstanci u raznim bazama podataka. Kada se koriste baze masenih spektara treba imati na umu da se mehanizam fragmentacije jedinjenja prilikom termičke razgradnje razlikuje u odnosu na fragmentaciju istih jedinjenja bez termičkog tretmana. Tokom TGA-MS merenja gasoviti proizvodi desolvatacije i/ili dekompozicije supstanci preko kvarcne kapilare stižu do jonizatora, koji ih pretvori u naelektrisane čestice. Postoje različiti jonizatori u masenim spektrometrima. Jonizatori u masenim spektrometrima koji se najčešće povezuju sa termovagom rade na principu jonizacije elektronskim topom pri čemu od gasovitih produkata termičke dekompozicije nastaju uglavnom monovalentni katjoni. Tako dobijene čestice prolaze kroz analizator i stižu do detektora. U slučaju kvadrupolnog masenog spektrometra kvadrupolni elektromagnet je analizator, koji menjanjem električnog napona naizmenično stabilizuje putanju odabranih jona (m/z) između četiri elektromagnetnih šipki (slika 12), dok se ostali joni „izgube“ u analizatoru i ne stižu do detektora.

U slučaju analize rastvarača u nekoj supstanci, kao referenca se mogu koristiti maseni spektri tih rastvarača iz baza podataka jer se oni ispare na relativno niskim temperaturama bez promene sastava. Međutim, u slučaju termičke razgradnje supstanci, od početnog uzorka po pravilu nastaju fragmenti malih molekulskih masa. Da bi se lakše indentifikovali proizvodi desolvatacije i dekompozicije supstanci TGA-MS analizom, po pravilu je prilikom prvog merenja maseni spektrometar podešen za skeniranje određenog masenog opsega. Na osnovu rezultata skeniranja odaberu se fragmenti određene m/z vrednosti koji su karakteristični za uzorak. U sledećem TGA-MS eksperimentu se skeniraju samo ti odabrani joni u Multiple Ion Detection (MID, detekcija više jona) modu, koja je osetljivija i daje preciznije rezultate i za manju količinu uzorka. Rezultati ovakvog merenja služe za određivanje mehanizma desolvatacije, odnosno termičke dekompozicije. Najčešći joni koji nastaju tokom termičke dekompozicije su prikazani u Tabeli 2.

Tabela 2. Najčešći joni, proizvodi termičke dekompozicije sa karakterističnim m/z vrednostima:

Joni	m/z
H ⁺	1
C ⁺	12
N ⁺	14
NH ⁺	15
O ⁺	16
NH ₃ ⁺ /NH ₂ ⁺	17/16
H ₂ O ⁺ /OH ⁺	18/17
N ₂ ⁺	28
CO ⁺	28
NO ⁺	30
O ₂ ⁺	32
Cl ⁺	35/37
HCl ⁺	36/38
C ₂ H ₅ OH ⁺ (EtOH)	31/45/29/27
CH ₃ OH ⁺ (MeOH)	31/32/29
CO ₂ ⁺	44
N ₂ O ⁺	44
NO ₂ ⁺	46
SO ₂ ⁺	64

U cilju TGA-MS merenja treba podesiti parametre MS merenja i po mogućnosti podesiti termovagu da šalje signal masenom spektrometru za pokretanje i zaustavljanje snimanja spektara. Nakon podešavanja instrumenata i usklađivanja mernih procedura se može pristupiti merenju.

Zadaci i pitanja

1. Navesti postupke kod rutinskih TGA-MS eksperimenata (protokol) uzimajući u obzir mogućnost komunikacije između termovage i masenog spektrometra.

2. Pokrenuti merenje na osnovu sastavljenog protokola. Nakon završenog merenja utvrditi korake razgradnje uzorka (onset temperatura, temperatura DTG maksimuma i promena mase u %) i odgovarajuće fragmente (m/z vrednosti). Na osnovu nađenih m/z vrednosti i gornje tabele dati moguće fragmente imajući na umu hemijski sastav uzorka.

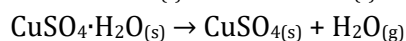
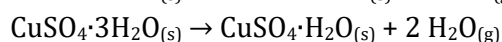
Datum:

Overa asistenta:

4. Termička svojstva odabranih prostih, dvojnih i kompleksnih neorganskih jedinjenja i identifikacija proizvoda dekompozicije TGA-MS tehnikom

4.1. Termička svojstva bakar(II)-sulfata pentahidrata i amonijum-bakar(II)-sulfata heksahidrata

Prilikom upoznavanja sa novom metodom karakterizacije supstanci najlakše je razumeti principe i mogućnosti metode kroz primere dobro okarakterisanih supstanci jednostavnog sastava. Jedan od njih je bakar-sulfat pentahidrat poznat kao plavi kamen ili plava galica. Upotrebljava se kako za jednostavne školske eksperimente, tako i u zaštiti biljaka, npr. za tretman loze. Takođe se koristi i kao mineralna boja za keramiku. Po hemijskom sastavu je kristalohidrat binarne soli. Prilikom termičke dehidratacije plavog kamena molekuli vode odlaze u tri stepena, što se objašnjava različitim jačinama veza i interakcija između molekula vode i CuSO_4 . Naime, molekuli vode iz unutrašnjosti kristalne rešetke treba da prolaze kroz pore čvrste komponente. Tokom prolaska dolazi do raznih interakcija između molekula vode i čvrstog ostatka, npr. mogu da nastaju vodonične veze između sulfatnih jona i vodonika iz vode. Difuzija gasovitih proizvoda iz uzorka zbog toga je obično usporena i zavisi od mnogo faktora, između ostalog i od stepena dekompozicije. Izračunavanjem gubitka mase na osnovu sledećih jednačina reakcija i upoređivanjem sa vrednostima nađenim termogravimetrijskom analizom se može odrediti mehanizam desolvatacije plavog kamena.

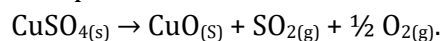


Zadaci i pitanja

1. Uzimajući u obzir molekulsku formulu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ izračunati molarnu masu jedinjenja kao i procenat isparene vode pri gubitku 1, 2, 3, itd. molekula vode po molekulu kristalohidrata.

2. Izračunati maseni procenat suvog bakar-sulfata u kristalohidratu.

3. Izračunati maseni procenat CuO koji nastaje zagrevanjem jednog mola kristalohidrata ako se bakar-sulfat pentahidrat nakon dehidratacije razlaže po jednačini:



4. Nakon izračunavanja očekivanih promena mase pokrenuti eksperiment za termogravimetrijsku analizu bakar-sulfat pentahidrata.

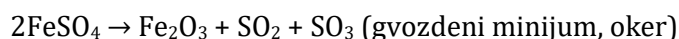
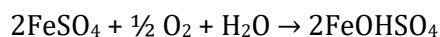
- 1– Odrediti temperaturni opseg merenja, atmosferu i brzinu zagrevanja. Sačuvati podatke.
- 2– Pripremiti čunić i postaviti na krak vage, zatim tarirati instrument.
- 3– Odmeriti 1-3 mg kristalohidrata (po potrebi usitniti kristale) i započeti merenje.
- 4– Nakon završenog eksperimenta otvoriti odgovarajući fajl sa rezultatima merenja u odgovarajućem programu i uraditi analizu rezultata. Odrediti korake razgradnje na osnovu smanjenja mase.
- 5– Na osnovu eksperimentalnih podataka i računatih molarnih masa odrediti reakcije dekompozicije uzorka.

Datum:

Overa asistenta:

4.2. Upoređivanje termičkih svojstava gvožđe-sulfat heptahidrata i Mohrove soli

Gvožđe-sulfat heptahidrat je slično plavom kamenu hidratizirani sulfat gvožđa(II) zelene boje. Stoga se trivijalno naziva i kao zelena galica. Zahvaljujući svojem jednostavnom sastavu i jasnim promjenama boje tokom hemijskih reakcija, pogodan je za demonstraciju određenih pravilnosti prilikom oksido-redukcionih procesa, termičke dekompozicije itd. Slično $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se može koristiti kao mineralna boja za bojenje keramike.



Zbog spontane oksidacije Fe(II) u prostim solima gvožđa(II) u Fe(III), vrlo često, kada je potrebno stabilnije jedinjenje Fe(II), koristi se Mohrova so formule $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koja je znatno stabilnija od $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nakon termoanalitičke karakterizacije obe soli gvožđa(II), moguće je odrediti i uporediti njihovu termičku stabilnost.

Zadaci i pitanja

1. Iz molekulske formule $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ izračunati molarnu masu jedinjenja kao i procenat vode pri gubitku 1, 2, 3, itd. molekula po molekulu kristalohidrata.

2. Izračunati maseni procenat suvog gvožđe-sulfata u kristalohidratu.

3. Izračunati maseni procenat Fe_2O_3 koji nastaje zagrevanjem jednog mola kristalohidrata.

4. Odrediti moguće fragmente i proizvode termičke dekompozicije $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i pripremiti MS merenje spregnuto za TGA u cilju analize razvijenih gasova.

5. Ponoviti proračune za $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

6. Nakon izračunavanja očekivanih promena mase pokrenuti eksperiment za termogravimetrijsku analizu gvožđe-sulfata heptahidrata.
 - 1- Odrediti temperaturni opseg merenja i brzinu zagrevanja. Sačuvati podatke.
 - 2- Očišćeni čunić postaviti na krak vage i tarirati instrument.
 - 3- Odmeriti 1-3 mg kristalohidrata, započeti merenje.
 - 4- Nakon završenog eksperimenta analizirati dobijene krive u odgovarajućem programu za obradu podataka.
 - 5- Odrediti korake razgradnje na osnovu smanjenja mase.
 - 6- Identifikovati fragmente na osnovu rezultata MS eksperimenta. Na osnovu eksperimentalnih podataka i računatih molarnih masa odrediti reakcije dekompozicije uzorka.

7. Ponoviti eksperiment sa $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

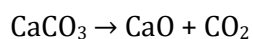
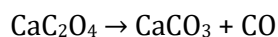
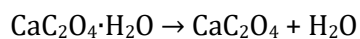
8. Uporediti dobijene termičke krive, dati kratak opis i zapažanja. Uporediti krive $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sa krivama $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i dati kratak opis.

Datum:

Overa asistenta:

4.3. Termička svojstva kalcijum-oksalata

Kalcijum-oksalat je standardna supstanca u termičkoj analizi sa dobro opisanim i jasno odvojenim procesima razgradnje. Pored kalibracije služi i kao primer za demonstraciju i objašnjenje reakcija termičke razgradnje supstanci. Reakcije degradacije kalcijum-oksalata tokom termičkog tretmana su sledeće:



Zadaci i pitanja

1. Na osnovu reakcija razgradnje kalcijum-oksalata izračunati gubitak mase u svakom koraku kao i masu čvrstog ostatka nakon završetka razgradnje.

2. Sastaviti plan i protokol merenja kalcijum-oksalata u inertnoj i oksidativnoj atmosferi.

3. Pokrenuti eksperiment za termogravimetrijsku analizu kalcijum oksalata u inertnoj atmosferi. Sačuvati krive. Odrediti korake razgradnje na osnovu smanjenja mase. Na osnovu eksperimentalnih podataka i izračunatih molarnih masa odrediti mehanizam dekompozicije uzorka.

4. Merenje ponoviti u oksidativnoj atmosferi. Uporediti krive snimljene tokom ova dva merenja i utvrditi razlike.

Datum:

Overa asistenta:

5. Termička svojstva nekih minerala

Mineral se definiše kao čvrsta materija prirodnog porekla definisanog hemijskog sastava, strukture i fizičkih svojstava, formirana u zemljinoj kori pri određenim fizičkim, hemijskim i termodinamičkim uslovima. Hemijski sastav minerala se može opisati hemijskom formulom. Minerale obično karakteriše složeni sastav. Pošto se često formiraju kristali minerala od izomorfničkih čestica, neki se ponašaju kao smese, odnosno nemaju oštru tačku topljenja. Drugi izraz vezan za minerale je stena. Predstavlja agregat minerala. Može se sastojati od jednog (monomineralna) ili više minerala (polimineralna). Stena nema stalan hemijski sastav. Kod polimineralnih stena varira međusobni odnos pojedinih vrsta minerala. Takođe varira i količina jalovine. Rude su minerali kristalnog ili amorfno-karakteriziranog karaktera iz kojih se dobijaju čiste supstance, uglavnom metali, tokom njihove obrade. Polazeći od navedenih definicija, boksit, pirit, smitsonit, malahit, itd. se mogu svrstati među minerale, dok glina, krečnjak, itd. predstavljaju stene.

Diferencijalna termička analiza (DTA) i diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) u mineralogiji služe za identifikaciju i proučavanje sastava stene. Identifikacija komponenata minerala pomoću termoanalitičkih tehnika, pre svega DSC-om i DTA-om je moguća samo ako komponente minerala trpe neke karakteristične promene, koje se mogu detektovati ovim tehnikama. Takve promene su dehidratacija, disocijacija, fazni prelazi, procesi oksidacije i redukcije. Svaki od navedenih procesa je praćen karakterističnim toplotnim efektom, npr: dehidratacija je uvek endotermna, disocijacija je uglavnom endotermna, dok fazni prelazi mogu biti i endo- i egzotermni u zavisnosti od prirode procesa. Termalna karakterizacija je posebno bitna u slučaju industrijski važnih minerala i stena, koji služe za dobijanje raznih čistih supstanci i njihove mešavine za dalje korišćenje. Po hemijskom sastavu najznačajnije grupe minerala su: silikati, karbonati, oksidi i hidroksidi, sulfidi i mineralne soli. Iako po ranije datoj mineraloškoj definiciji mnogi od navedenih materijala nisu minerali, već stene, zbog njihovog industrijskog značaja, načina obrade i iskorišćavanja biće obrađeni zajedno sa mineralima.

Značaj silikatnih minerala je posebno velik zbog njihove zastupljenosti i rasprostranjenosti u zemljinoj kori. Najviše ispitivani predstavnici silikatnih stena su gline, odnosno glineni minerali. Glineni minerali su bili među prvim uzorcima tokom razvijanja termoanalitičkih tehnika. Iz ovih razloga ima dosta podataka o njima u literaturi. Pojedine vrste glinenih minerala (tabela 3) se mogu vrlo efikasno razlikovati na osnovu njihovih DTA, odnosno DSC krivih.

Tabela 3. Grupe glinenih minerala sa vrstama koje ih čine

Glineni minerali	Vrste u sastavu glinenih minerala i njihov približan sastav	
Kaolinit	Alofan	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$
	Kaolinit	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$
	Halojzit	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8] \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$
	Dickit	$\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$
Montmorilonit	Montmorilonit	$(0,5\text{Ca},\text{Na})_{0,7}(\text{Al}_{3,3}\text{Mg}_{0,7})[\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Bajdelit	$(0,5\text{Ca},\text{Na})_{0,7}\text{Al}_4[(\text{Si}_{7,3}\text{Al}_{0,7})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Nontronit	$(0,5\text{Ca},\text{Na})_{0,7}\text{Fe}^{3+}_4[(\text{Si}_{7,3}\text{Al}_{0,7})\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Glaukonit	Glaukonit	$(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Ilit	Ilit	$\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Liskun	Muskovit	$(\text{Mg}, \text{Ca})_{0,7}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_6[(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot (7-9)\text{H}_2\text{O}$
	Biotit	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_3[(\text{OH}, \text{F})_2](\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$
Amfiboli	Sepiolit	$\text{Mg}_4[(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Atapulgit	$\text{Mg}_{2,5}[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}) \cdot \text{Si}_4\text{O}_{20}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Međutim, glineni minerali vrlo često mogu i da ometaju određivanje drugih minerala zbog preklapanja karakterističnih pikova glinenog i drugog minerala. U takvim situacijama su potrebne i druge analitičke tehnike za identifikaciju minerala.

Industrijski značaj silikata je velik jer su silikati sastavni deo stakla, cementa i keramike, koji se pre svega koriste u građevinskoj industriji. Stoga se u literaturi mogu naći razne studije o termičkim svojstima materijala na bazi silikata.

Od karbonata najzastupljeniji su karbonati kalcijuma, magnezijuma, cinka, gvožđa, mangana, barijuma, itd. Industrijski značaj teških metala je mali zbog njihove slabe zastupljenosti u nalazištima ovih metala. Njih karakteriše oslobađanje CO_2 prilikom zagrevanja, odnosno termoanalitičkog ispitivanja. Za okside su karakteristični fazni prelazi i redoks promene u zavisnosti od prirode metala i eksperimentalnih uslova (oksidativna/reduktivna atmosfera, atmosferski/povišen pritisak, itd.), dok je za hidrokside dehidratacija.

Termička dekompozicija sulfidnih minerala je prilično složen proces, posebno u prisustvu kiseonika. Ž. D. Živković i B. Dobovišek [9] su naveli čak 12 mogućih reakcija prilikom zagrevanja sulfida u prisustvu vazdušnog kiseonika. Stoga, ispitivanje mineralnih soli se vrlo često svodi na termičku analizu čistih supstanci (sastojaka minerala) i njihove mešavine, nakon čega se dobijeni podaci čistih supstanci i realnih uzoraka upoređuju.

5.1. Termička svojstva gipsa

Gips (CaSO_4) je slično plavom kamenu prosta binarna so kalcijuma i tipičan je predstavnik mineralnih soli. Zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima vrlo je rasprostranjen i upotrebljava se kako u građevinskoj industriji, tako i u oblasti umetnosti, u medicini pre svega za fiksiranje preloma kostiju, u izradi proteza i implanta za zamenu zuba, delova kostiju, itd. Specifičnosti gipsa proizlaze iz procesa njegove dehidratacije i rehidratacije. Mineral gypsum je dihidrat kalcijum-sulfata. Dehidratacijom ovog minerala nastaje hemihidrat kalcijum-sulfata ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), poznat kao gips. Drugi značajan mineral kalcijuma je anhidrit, po hemijskom sastavu bezvodni CaSO_4 . Bezvodni CaSO_4 lako i brzo veže vodu pri čemu se formira tvrd i relativno čvrst oblik

kalcijum-sulfat dihidrata. Tokom hidratacije raste zapremina gipsa, nabubri, što je vrlo značajno za primenu u građevinskoj industriji. Simultanim TGA-DSC merenjem je moguća detaljna analiza gubitka i absorpcije vode gipsa kao i određivanje stabilnosti hidratisanog i anhidrovanog oblika kalcijum-sulfata [10].

Zadaci i pitanja

1. Uzimajući u obzir molekulsku formulu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ izračunati molarnu masu jedinjenja kao i procenat isparene vode pri gubitku 1 ili 2 molekula vode po molekulu kristalohidrata.

2. Izračunati maseni procenat suvog kalcijum-sulfata u kristalohidratu.

3. Izračunati maseni procenat CaO koji nastaje zagrevanjem jednog mola kristalohidrata.

4. Nakon izračunavanja očekivanih promena mase pokrenuti eksperiment za termogravimetrijsku analizu gipsa.

- 1- Odrediti temperaturni opseg merenja i brzinu zagrevanja i sačuvati podatke.
- 2- Očišćeni čunić postaviti na krak vage i tarirati instrument.
- 3- Odmeriti 1-3 mg gipsa, i započeti merenje.
- 4- Nakon završenog eksperimenta otvoriti fajlove sa rezultatima merenja u odgovarajućem programu za obradu podataka i analizirati krive.
- 5- Odrediti mehanizam razgradnje na osnovu smanjenja mase. Na osnovu eksperimentalnih podataka i izračunatih molarnih masa odrediti reakcije dekompozicije uzorka.

5. Ponoviti isti postupak sa uzorkom rehidratisanog i stvrdnutog gipsa. Pre merenja usitniti stvrdnuti gips! Uporediti dobijene rezultate.

Datum:

Overa asistenta:

5.2. Termička svojstva gline

Glina je po sastavu smesa raznih silikata, silicijum(IV)-oksida i organskih materijala. Plemenitije gline su po sastavu prilično čiste i njihove glavne komponente se mogu opisati hemijskim formulama. Praktičan značaj im je izuzetno velik, jer se koriste već od pravremena za pripremu raznih predmeta, posuđa itd. Danas je glina neizbežan materijal u građevinarstvu. Sirovina je u proizvodnji opeka, keramičkih materijala i cementa. Usled dobrog adsorpcionog svojstva i sposobnosti za bubrenje koristi se i za eliminaciju neželjenih supstanci iz rastvora, npr. uklanjanje nečistoća iz vode. Mehanička svojstva gline zavise od sadržaja vode. Plastična glina, pogodna za formiranje raznih predmeta od keramičkog posuđa do opeka sadrži velike količine vode. Sušenjem ona dobije na čvrstini ali postaje i rigidnija. Žarenjem u peći na visokim temperaturama se dobije čvrst keramički materijal, otporan na visoke temperature.

Zadaci i pitanja

1. Odrediti parametre merenja, programirati instrument, odmeriti 2-3 mg gline i pokrenuti TG-DSC merenje.

2. Dati osnovne podatke o uzorku gline.

Vrsta gline/glinenog minerala:

Formula glinenog minerala:

3. Predložiti očekivani proizvod dekompozicije

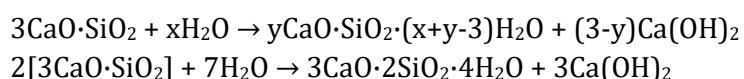
Datum:

Overa asistenta:

6. Termička svojstva nekih neorganskih materijala

6.1. Termička svojstva cementa i kreča

Cement je smesa kalcijum-silikata, kalcijum-aluminata i raznih oksida, kao što je CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ i koristi se kao građevinski vezivni materijal. Važne karakteristike cementa su sadržaj vode, sušenje i rehidracija jer značajno utiču na mehanička svojstva betona, maltera, itd, tokom primene i nakon hidratacije u građevini. Termoanalitički se najčešće određuje sadržaj vode, de- i rehidracioni procesi cementa. Trikalcijum-silikat i dikalcijum-silikat zajedno čine 75–80% portland cementa. Reakcije koje se odigravaju u prisustvu male količine vode se mogu prikazati sledećim jednačinama [11]:



Odnos CaO/SiO₂ u potpuno hidratisanom trikalcijum-silikatu (3CaO·SiO₂) se može izračunati na osnovu sadržaja hidratisanog CaO (gašeni kreč, Ca(OH)₂) i CO₂. Za određivanje nehidratisanog trikalcijum-silikata se koristi kvantitativni XRD na prahu, dok za određivanje sadržaja kreča u cementu se koriste termoanalitičke tehnike (TG, DTG, TGA-EGA, DTA ili DSC), difrakcija X-zraka na prahu (XRD), FTIR spektroskopija, itd.

Zadaci i pitanja

1. Odrediti parametre merenja, programirati instrument, odmeriti 2-3 mg hidratisanog kreča i pokrenuti TG-DSC merenje.

2. Dati osnovne podatke o uzorku kreča.

3. Predložiti očekivani proizvod dekompozicije

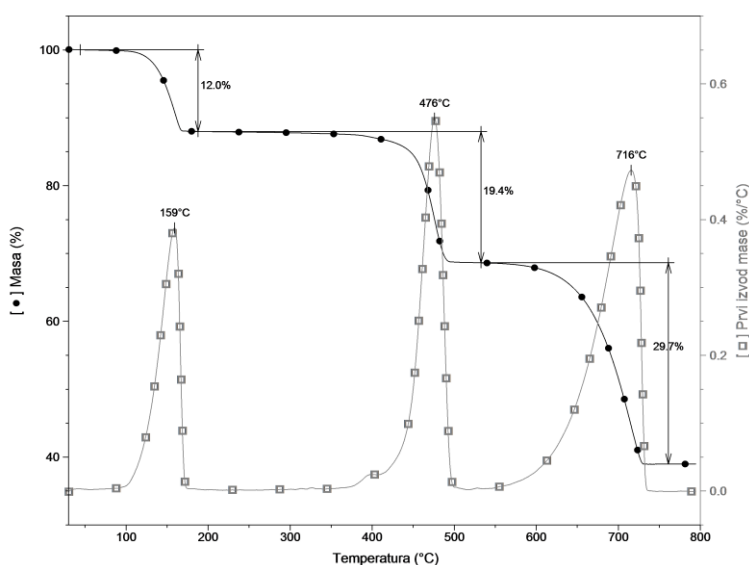
4. Postupak pod tačkom 1. ponoviti sa uzorkom cementa. Odrediti korake razgradnje na osnovu smanjenja mase. Uporediti termičke krive kreča i cementa. Na osnovu eksperimentalnih podataka i izračunatih molarnih masa odrediti moguće reakcije dekompozicije uzorka.

Datum:

Overa asistenta:

PITANJA ZA VEŽBE

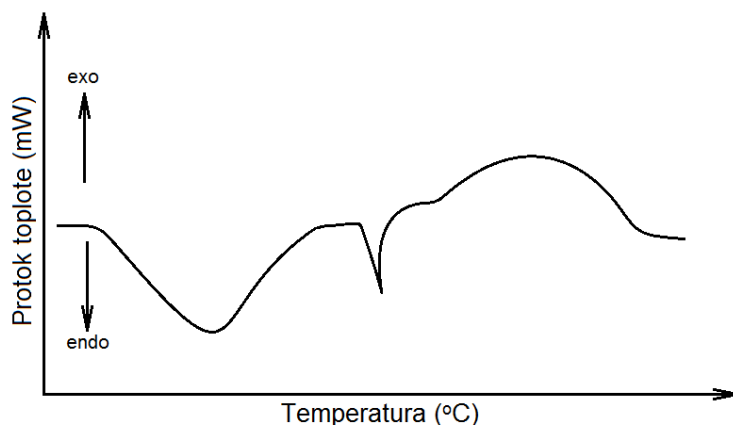
1. Prikazati opštu blok-šemu termoanalitičkog instrumenta.
2. Šta je TGA?
3. Navesti najbitnije delove termovage, kao moguće konstrukcije peći i mehanizma vage, odnosno njihovo raspoređivanje unutar uređaja.
4. Koje vrste fizičkih promena se mogu detektovati pomoću TGA?
5. Navesti primere faznih prelaza koje se mogu detektovati pomoću DSC.
6. Pomoću simultanog TGA-DSC merenja je vrlo jednostavno prepoznati DSC pik nekog faznog prelaza. Kratko objasniti kako.
7. Kako se određuje termalna stabilnost supstanci?
8. Definisati DSC. Koje vrste DSC uređaja postoje? Navesti najbitnije elemente instrumenta.
9. Kako se određuje toplota reakcije na bazi DSC krivih? (Merenjem površine pika)
10. Da li je moguće odrediti masu supstance na osnovu toplote reakcije razgradnje ako se njegova razgradnja odvija u jednom koraku i daje stabilan proizvod? (da)
11. Da li je moguće detektovati pomoću DSC sledeće promene: a) desolvatacija; b) desorpcija vlage; c) sublimacija; d) fazni prelaz II→III amonijum-nitrata? Kako se menja entalpija pri ovim promenama?
12. Da li može oblik DSC/DTA pika da sugerise koja vrsta promene se odigrala u uzorku (npr: topljenje, mržnjenje, isparavanje, itd.)?
13. Definisati termopar i opisati njegove karakteristike. Navesti tri primera termopara.
14. Navesti parcijalne procese koji utiču na tok dekompozicije uzorka pri zagrevanju.
15. Navesti faktore koji utiču na rezultate termogravimetrijske analize.
16. Od kojih materijala se izrađuju čunići za TG, DSC i simultana TG-DSC merenja?
17. Kako se određuje mera smanjenja mase na osnovu termogravimetrijske krive? Objasniti uz skicu TGA krive.
18. Da li će svi vezani molekuli vode kristalohidrata ispariti u istom koraku tokom termičke dekompozicije kristalohidrata? Od čega može da zavisi mehanizam njihovog isparavanja?
19. Da li postoji stabilan intermedijer tokom razgradnje supstance, čije su TGA i DTG krive prikazane na donjoj slici (slika 31)?



Slika 31. Primer TGA (crna) i DTG (siva) krive

20. Koje kvalitativne informacije se mogu dobiti iz DSC krive?

21. Navesti promene kojima pikovi na donjoj DSC krivi (slika 32) mogu pripasti:



Slika 32. Primer DSC krive

22. Tehnikom TGA se meri _____ u funkciji vremena.
23. Tehnikom DTA se meri _____ u funkciji vremena.
24. Pri većoj brzini zagrevanja DTG maksimumi razgradnje uzorka se _____.
25. Atmosfera merenja je _____ ako se peć tokom merenja kontinualno ispira nekim gasom.
26. Vizuelno praćenje površinskih promena u funkciji temperature je moguće tehnikom: _____.
27. Najčešće korišćena simultana termoanalitička tehnika je _____.
28. Veza između termovage i masenog spektrometra najčešće je _____ kapilara.
29. Na početku DTA se koristila za karakterizaciju _____, gline, _____ i _____.
30. Isparavanje rastvarača uzrokuje _____ mase.
31. Termička degradacija uzorka je najčešće praćena _____ mase.
32. Povećanje mase može uzrokovati _____ i _____.
33. DTG kriva predstavlja _____ promene mase.
34. Kristalizacija je _____ toplotna promena, dok je topljenje _____ promena.
35. Isparavanje rastvarača je praćeno _____ toplotnim efektom.
36. Fragmenti detektovani masenim spektrometrom tokom spregnutog TGA-MS merenja se razlikuju na osnovu njihove m/z vrednosti. m/z vrednost vode je _____.
37. Minerali se efikasno mogu razlikovati na osnovu njihovih _____ krivih.

LITERATURA

- [1] *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Edited by P. J. Haines, RSC Paperbacks, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2002.
- [2] T. Lever, P. Haines, J. Rouquerol, E. L. Charsley, P. Van Eckeren, D. J. Burlett, ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014), *Pure Appl. Chem.* 86 (2014) 545-553.
- [3] *Thermal Analysis in Biochemistry and Pharmacy*, Setaram France, Caluire Cedex, France, 1994.
- [4] D. Kowalkowska-Zedler, A. Dołęga, N. Nedelko, R. Łyszczek, P. Aleshkevych, I. Demchenko, J. Łuczak, A. Ślawska-Waniewska, A. Pladzyk, Structural, Magnetic and Spectral Properties of Tetrahedral Cobalt(II) Silanethiolates: Variety of Structures and Manifestation of Field-Induced Slow Magnetic Relaxation, *Dalton Trans.* 49 (2020) 697-710. [Supporting Information](#), DOI: 10.1039/C9DT03722E
- [5] F. Paulik, J. Paulik, *Termoanalízis*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1963.
- [6] F. Paulik, J. Paulik, Investigations under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions by means of the Derivatograph, *J. Therm. Anal.* 5 (1973) 253-270.
- [7] R. F. Culmo, R. L. Fyans, *Thermogravimetry as a Tool for Determining Combustion Efficiency and Calcium Utilization of a Fluidized Bed Combustion Furnace in Compositional Analysis by Thermogravimetry*, ASTM STP 997, C. M. Earnest, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1988, str. 245-253.
- [8] Paul Gabbott, *A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry*, in: *Principles and Applications of Thermal Analysis* Edited by Paul Gabbott, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2008.
- [9] Ž. D. Živković, B. Dobovišek, *Diferencijalno termijska analiza – Teorija i primena*, Tehnički fakultet, Bor 1984.
- [10] F. Paulik, J. Paulik, M. Arnold, Thermal decomposition of gypsum, *Thermochim. Acta.* 200 (1992) 195-204.
- [11] V.S. Ramachandran, Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin, Ana H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, Noyes Publications William Andrew Publishing, Norwich, New York, U.S.A. 2002.