

- Термический анализ - один из старейших физико-химических методов исследования вещества, широко используемый в исследовательской практике в различных научных областях, в том числе и в геологии.
- Родоначальником метода принято считать французского ученого Ле-Шателье, который в 1886 г. предложил способ измерения температур с помощью *термопар* и использовал этот способ для регистрации термических эффектов при изучении глин и известняков.

- Принципиальная основа термического анализа - изучение свойств веществ и процессов, происходящих в них при нагревании (или охлаждении) по определенной заданной программе.
- В зависимости от того, какое из свойств веществ или какие процессы исследуются при этом, различают несколько видов этого анализа.

Виды термического анализа



СТА метод

Синхронный термический анализ – это метод, сочетающий методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа при одном измерении.

ДСК:

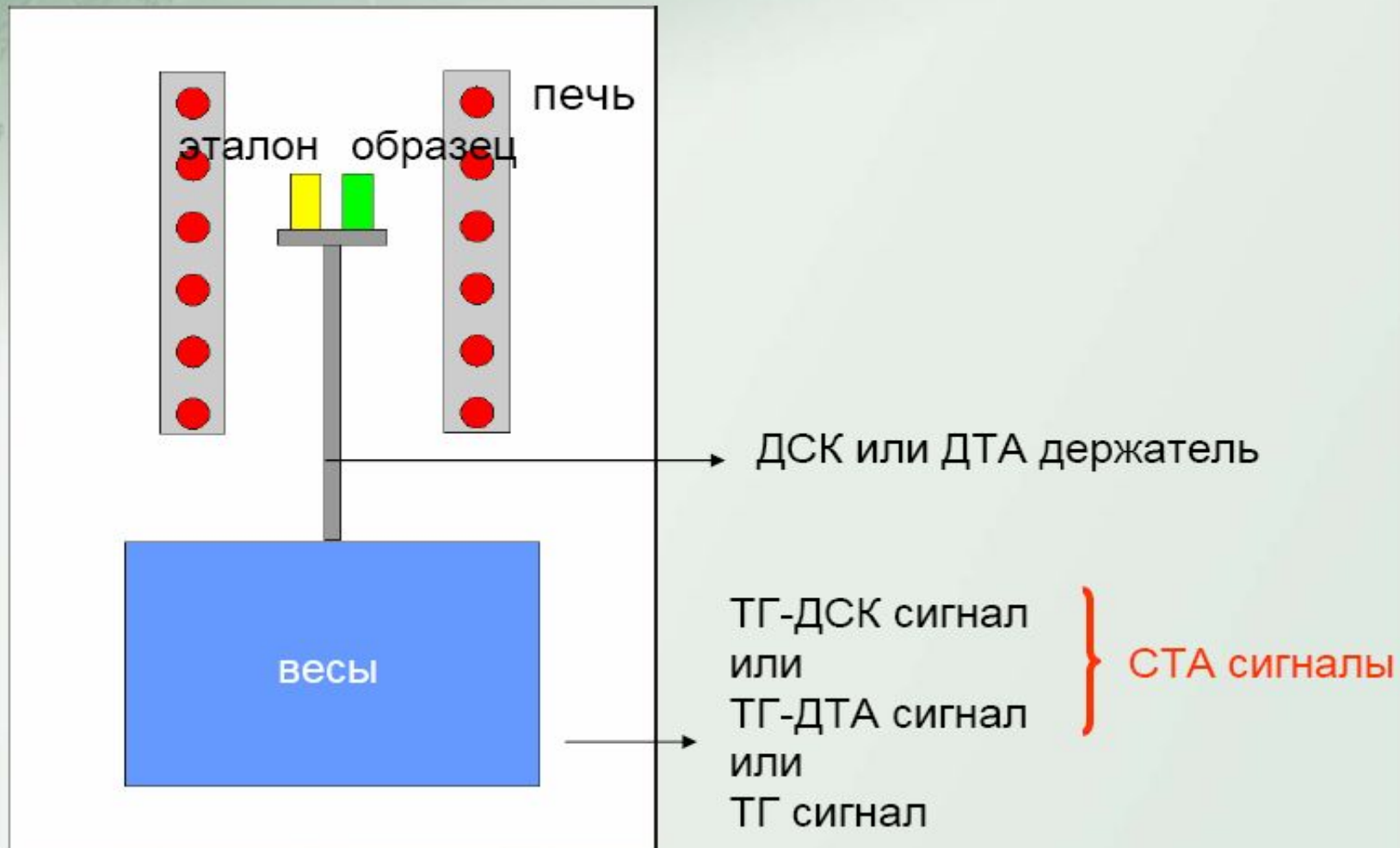
Температуры переходов
Энтальпии переходов
Фазовые диаграммы
Кристаллизация
Температуры стеклования
Кинетика реакций
Определение чистоты



ТГА:

Изменение массы
Реакции разложения
Анализ состава
Термическая стабильность
Коррозия/окисление
Кинетика реакций
Определение чистоты

Принцип синхронного термического анализа

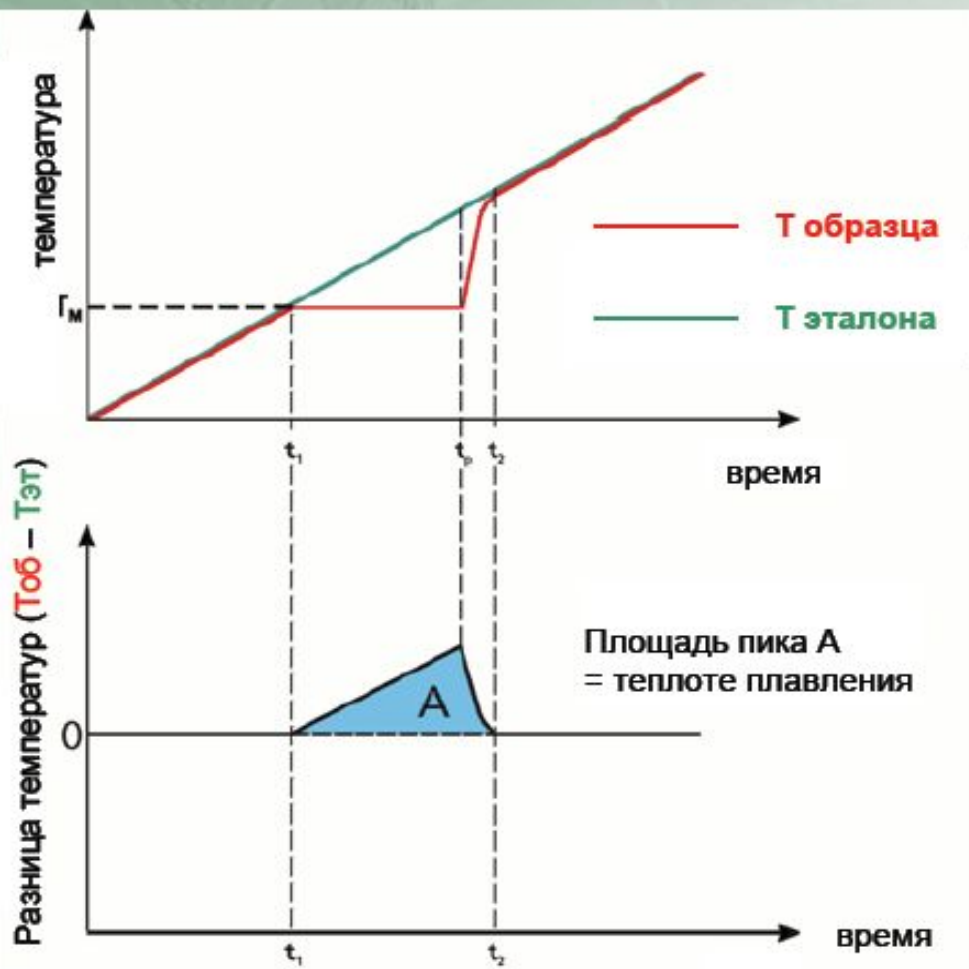


Дифференциальная сканирующая калориметрия - ДСК

Определение согласно DIN 51 007, ASTM E 472

- При этом методе образец нагревается или охлаждается по определенной контролируемой температурной программе.
- Измеряемые величины - абсолютная температура образца и **разница температур**, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная **разности теплового потока** между ними.
- Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты.

Как возникает сигнал ДСК?



Пример: плавление металла
(T_m = температура плавления)

До начала плавления (t_1) температуры **образца** и **эталона** совпадают.

Во время плавления ($t_1 - t_p$) температура **образца** не изменяется. **Образец** принимает тепло.

Температура **эталона** продолжает возрастать.

Разница температур возрастает до полного плавления металла (t_p).

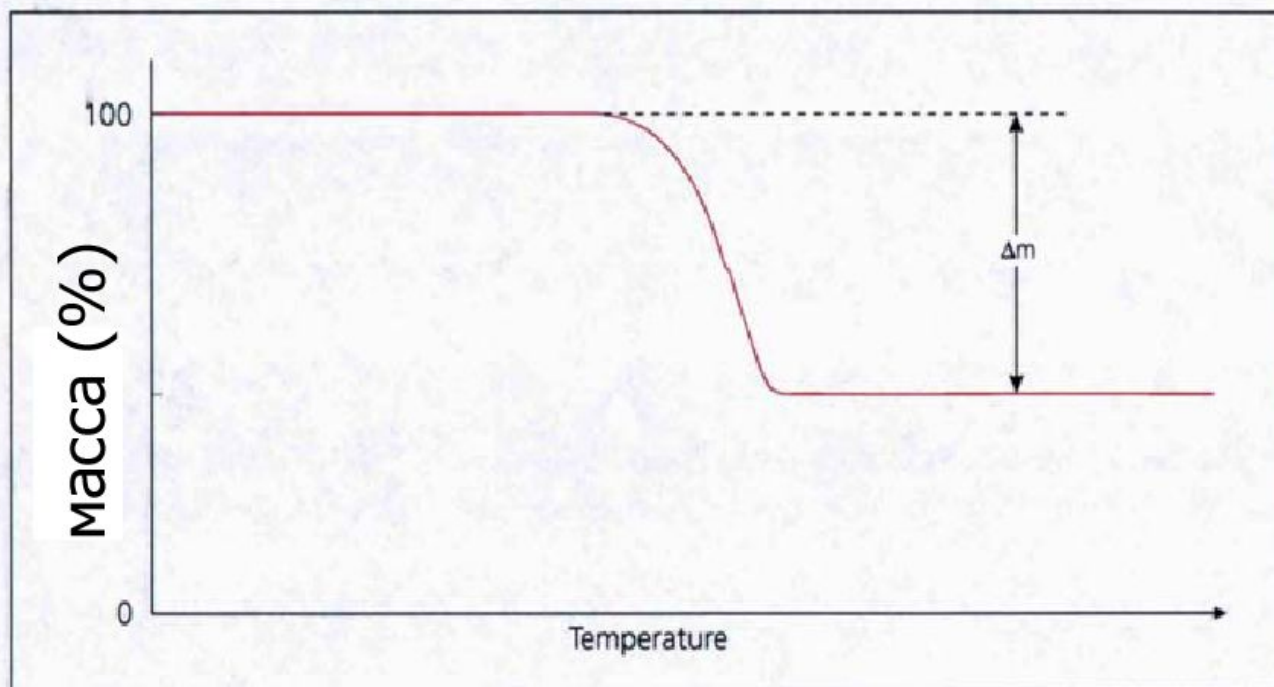
Температура **образца** затем принимает значение температуры **эталона** (t_2). Разница температур сокращается.

От значения (t_2) температуры **образца** и **эталона** снова совпадают.

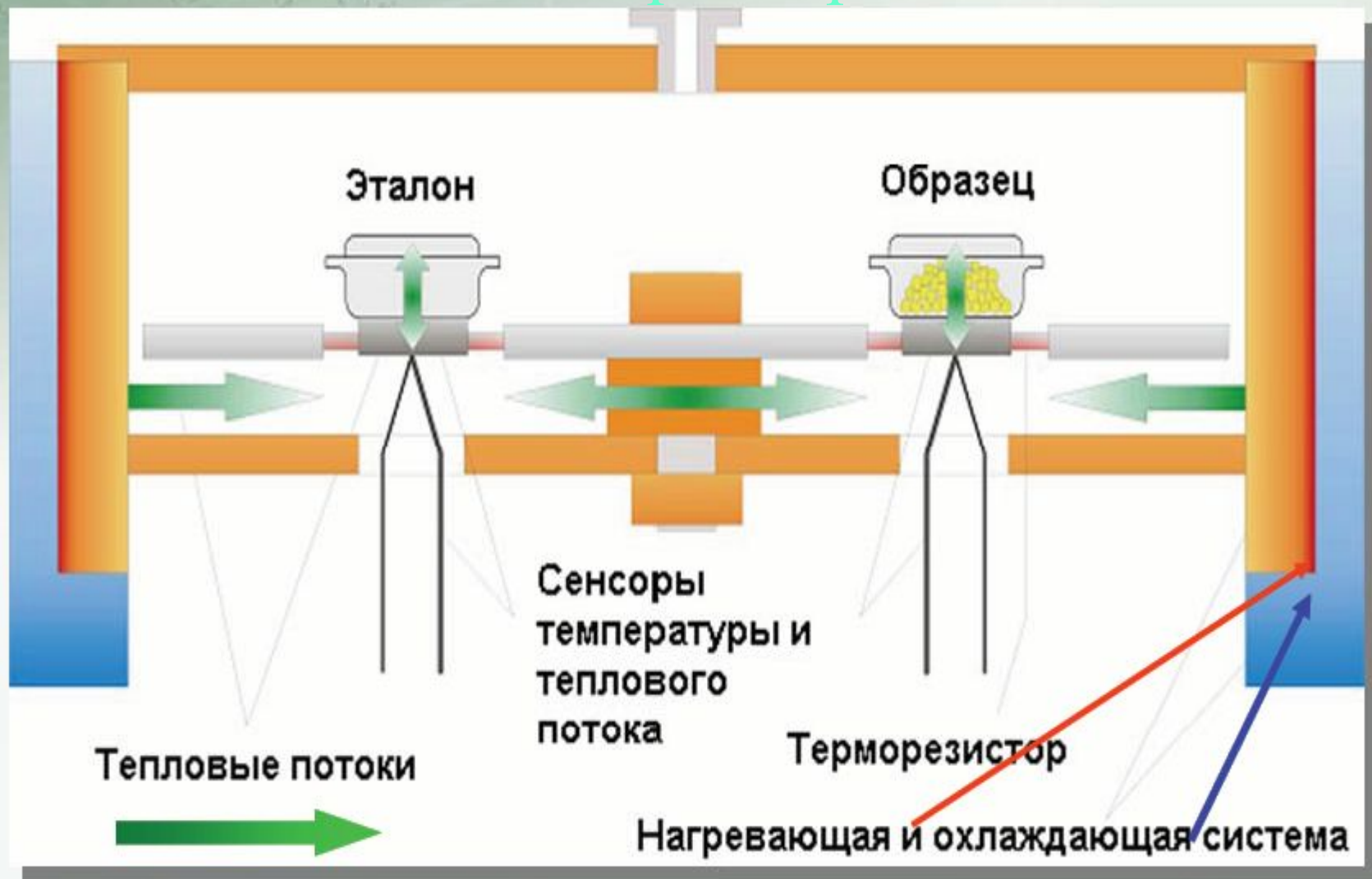
Площадь пика А пропорциональна теплоте плавления.

Термогравиметрия (ISO 11358, ASTM E 1131, DIN 51006)

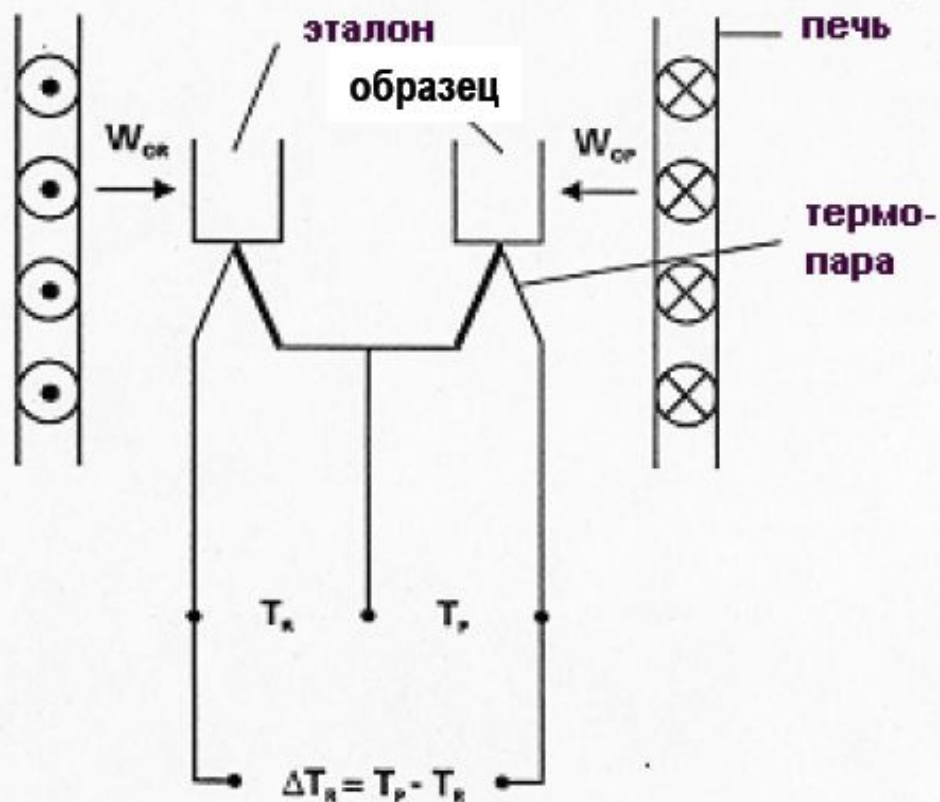
С помощью ТГ измеряются изменения массы в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева).



Дифференциальная сканирующая калориметрия



Принцип ДСК



T_x : температура эталона

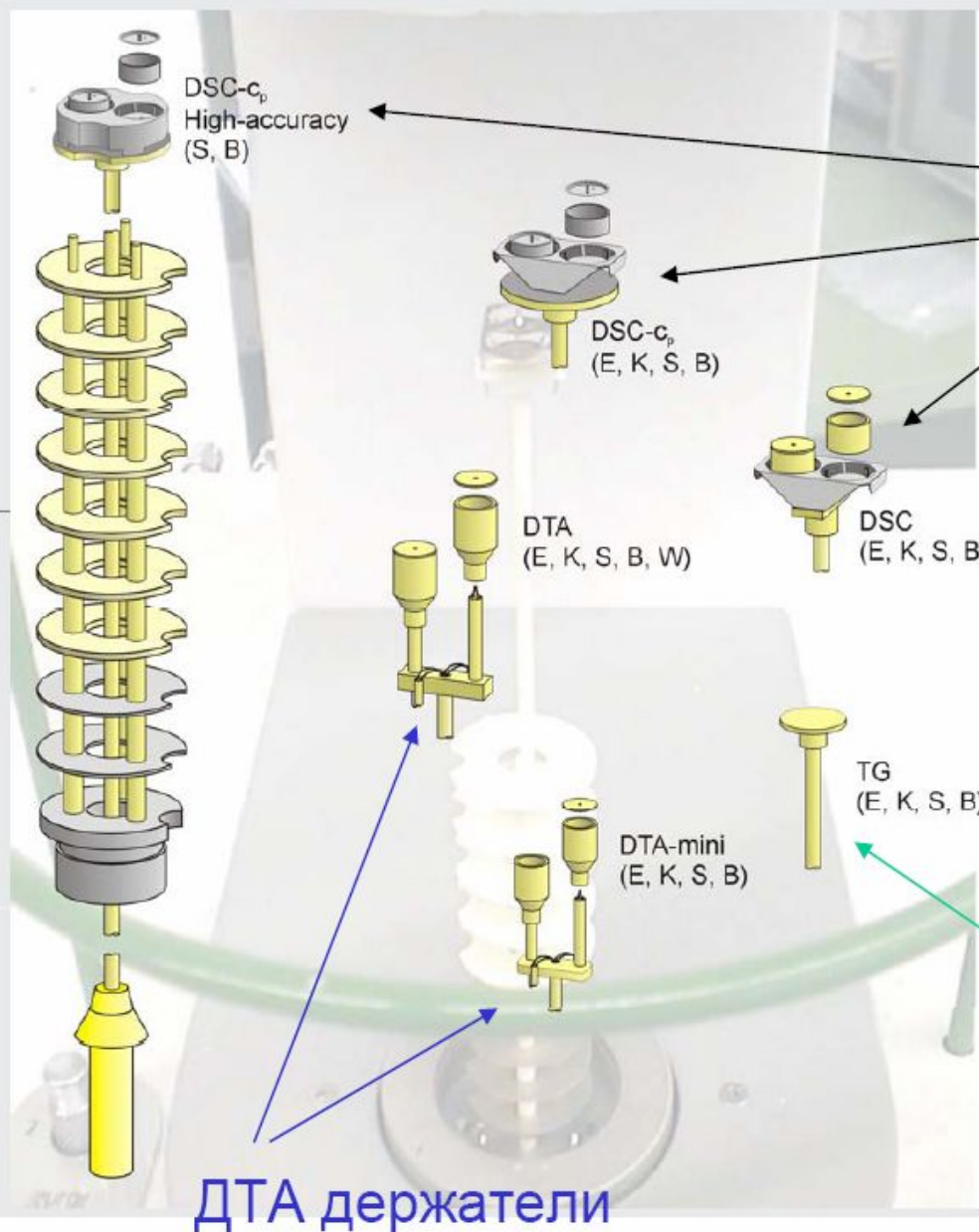
T_p : температура образца

$W_{ок,ор}$: тепловой поток от печи к эталону соотв. к образцу



τ-Sensor

ДСК сенсор



DSC-c_p
High-accuracy
(S, B)

DSC-c_p
(E, K, S, B)

DTA
(E, K, S, B, W)

DSC
(E, K, S, B)

DTA-mini
(E, K, S, B)

TG
(E, K, S, B)

ДСК держатели

ТГ держатели

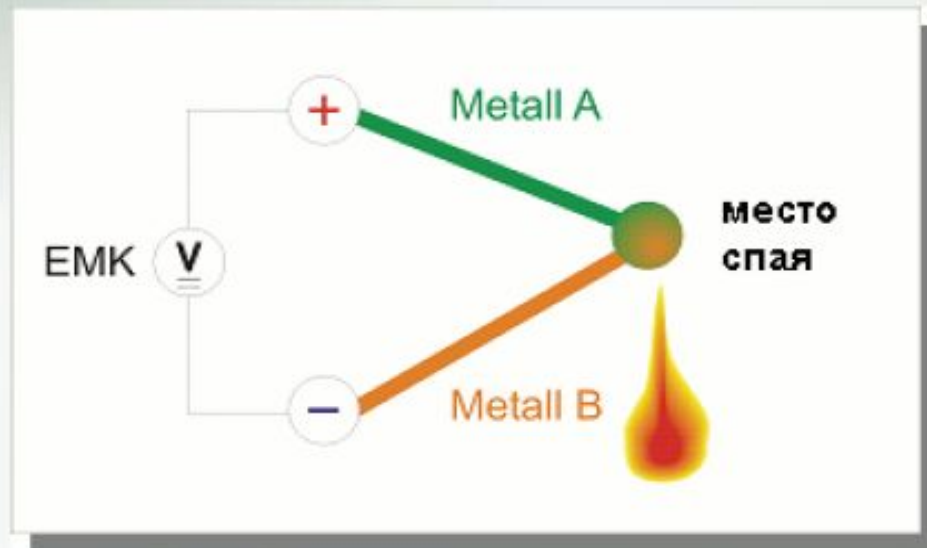
DTA держатели

Измерение температуры

Температура – одна из наиболее часто измеряемых величин.

Измерение с помощью **термопар** или термометрами сопротивления.

Термопары для измерения разницы температур (эффект Зеебека):



Если между проводниками существует перепад температур, то внутри них возникает поток электронов, являющийся причиной возникновения термоэлектродвижущей силы (термо-эдс).

$$E = \int_{t_2}^{t_1} S_a dt - \int_{t_2}^{t_1} S_b dt = \int_{t_2}^{t_1} (S_a - S_b) dt$$

E = конечн. напряжение, S – коэфф. Зеебека; t_1 – температура спая, t_2 – температура эталона

Дифференциальная термопара предложена Р.Аустеном (1899 г.) и А.А.Байковым (1910 г.) и состоит из двух простых термопар, соединенных навстречу друг другу через систему, фиксирующую возникающую из-за разницы температур ЭДС.

Горячий спай одной термопары, являющийся ветвью дифференциальной термопары, помещают в исследуемое вещество, спай другой - в эталон

- Измерительную термопару получают соединением металлических проводников с возможно разными термическими свойствами.

Коэффициент Зеебека для некоторых материалов
(в мкВ/°С при 0°С)

- | | |
|---|---------------------|
| • алюминий 3.5 | селен 900 |
| • кадмий 7.5 | кремний 440 |
| • константан (40% Ni + 60% Cu) -35 | серебро 6.5 |
| • медь 6.5 | теллур 500 |
| • германий 300 | вольфрам 7.5 |
| • железо 19 | |
| • никель-хром 25 | |
| • никель -15 | |
| • платина 0 | |
| • родий 6 | |

Thermocouple type	(+) Leg	(-) Leg	Generated emf change in $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ (reference junction at 0°C)			approx. working temperature range	Notes
			at 100°C	at 500°C	at 1000°C		
K	Ni-Cr (Chromel)	Ni-Al (Alumel)	42	43	39	$0 \dots 1100^\circ\text{C}$	most suited for oxidising atmospheres
T	Cu	CuNi (Constantan)	46	-	-	$-185 \dots 300^\circ\text{C}$	excellent for low temperatures
J	Fe	CuNi	54	56	59	$20 \dots 700^\circ\text{C}$	used in reducing atmospheres as an unprotected thermocouple
N	NiCrSi (Nicrosil)	NiSi	30	38	39	$0 \dots 1100^\circ\text{C}$	very stable output signal at high temperatures
E	NiCr	CuNi	68	81	-	$-200 \dots 800^\circ\text{C}$	highest thermal emf per $^\circ\text{C}$
R	Pt13Rh Platin- 13%Rhodium	Platinum	8	11	13	$0 \dots 1600^\circ\text{C}$	high resistance to oxidation and corrosion
S	Pt10Rh Platin- 10%Rhodium	Platinum	8	9	11	$0 \dots 1550^\circ\text{C}$	similar characteristics to type R
B	Pt30Rh Platin-	Pt6Rh Platinum-	1	5	9	$0 \dots 1600^\circ$	similar characteristics to type R and S

- Практически любой минерал (за некоторыми небольшими исключениями) при определенной постоянной температуре является стабильной фазой с характерной конституцией.
- Повышение и понижение температурных условий существования приводят к структурным и фазовым превращениям в минералах, в некоторых случаях к преобразованию химического состава.
- Каждому превращению, протекающему в образце, соответствует свой термический эффект, называемый экзотермическим в случае выделения тепла (+) и эндотермическим в случае поглощения тепла (-).
- Совокупность всех термических эффектов при соответствующих температурах является индивидуальной характеристикой данного минерала, которая отражает особенности всех происходящих в нем превращений.
- Тепловые изменения в образце фиксируются графически в форме термической кривой в системе «разность температур между анализируемым веществом и эталоном – температура» (кривая ДСК, ДТА).

Если при нагревании вещество не испытывает превращений – кривая ДСК (ДТА) регистрируется как прямая под некоторым углом к оси абсцисс.

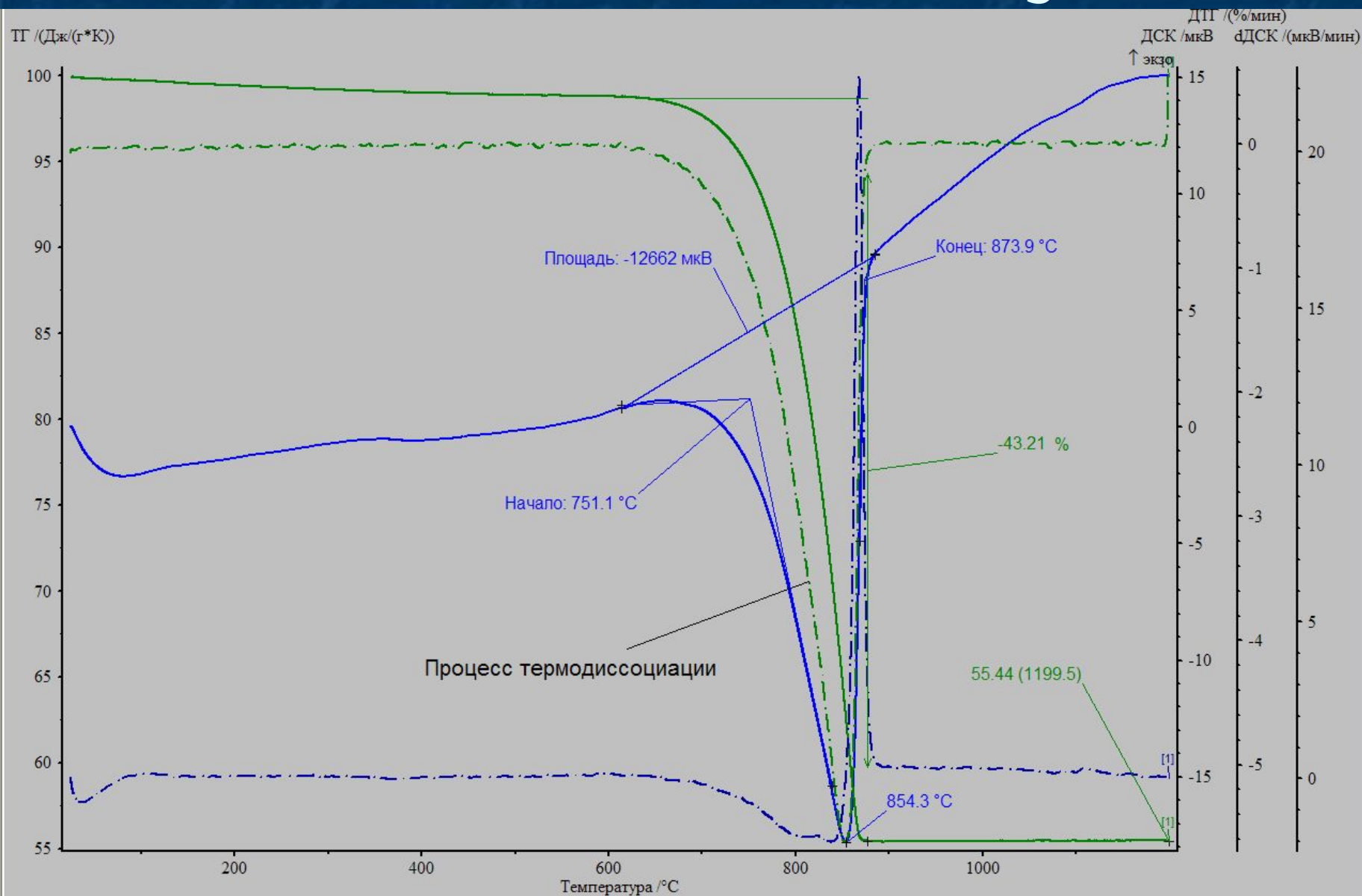
Если при нагревании при какой-либо температуре в образце происходит процесс с поглощением или выделением тепла – возникает разница температуры между образцом и эталоном, которая регистрируется отклонением кривой вверх или вниз от условного нулевого положения.

Интервал аномального хода термической кривой называется **термическим эффектом**.

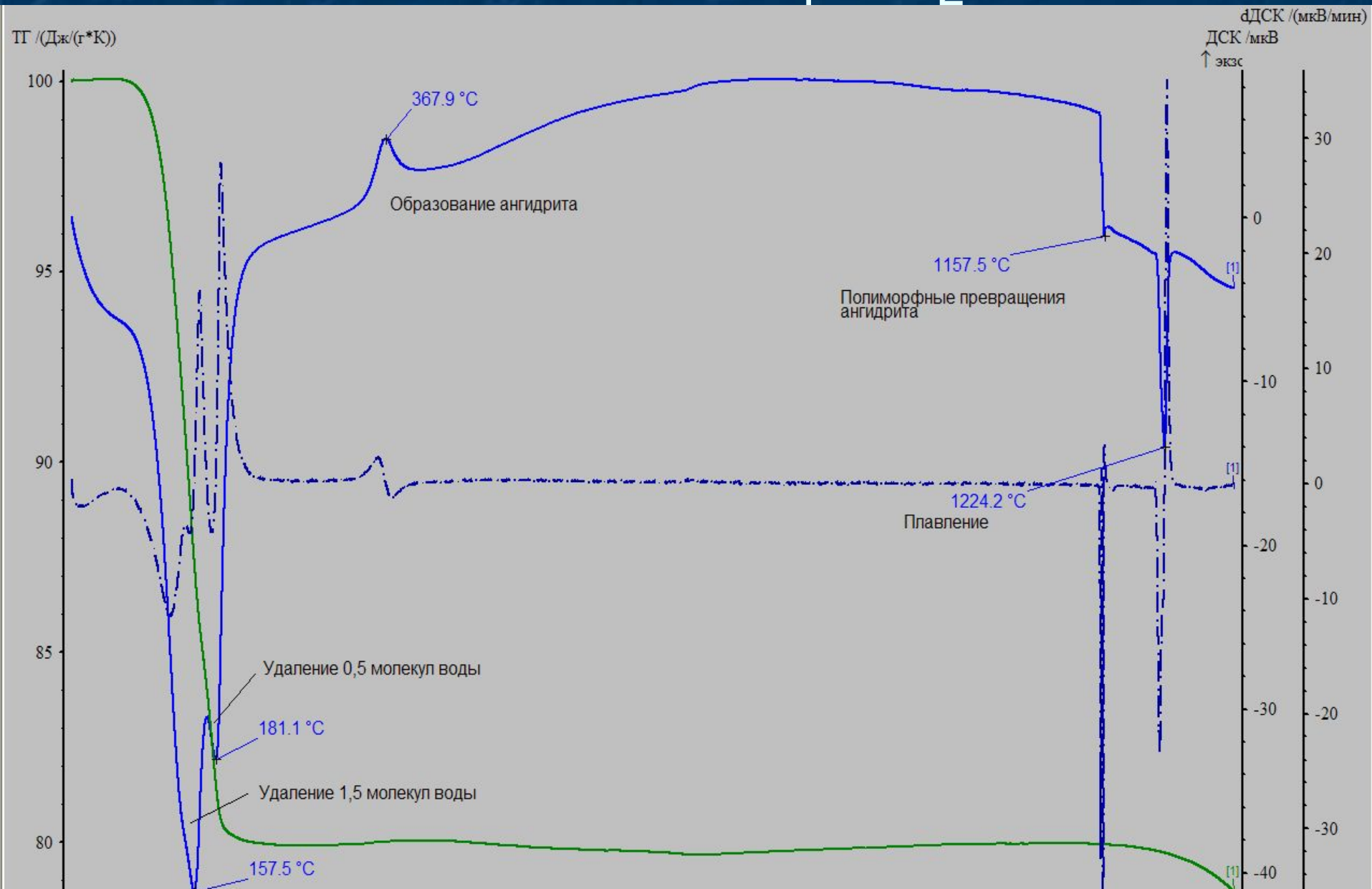
Расшифровка термических кривых

- Выявление и анализ всех характерных геометрических элементов кривых нагревания и определению их температур;
- Установление физико-химической сущности (природы) эндо- и экзотермических превращений, характеризующих исследуемое вещество.
- Геометрические особенности термограммы определяются последовательностью расположения и количеством эндо- и экзотермических эффектов по отношению к *нулевой* или *базовой* (базисной) линии.
- Нулевая линия - прямая, перпендикулярная к оси ординат в точке начала записи.
- Базовая (или экспериментальной нулевой линией) - линия, совпадающая с горизонтальными участками термограммы, следующая параллельно нулевой линии, часто несколько ниже (возможно выше) ее уровня, в реальных условиях опыта.
- Положение базовой линии по отношению к нулевой зависит по преимуществу от скорости нагрева, масс изучаемого образца и эталона и особенно равенства их теплофизических свойств.

Кальцит – CaCO_3



Гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Установление природы превращений

- Общий вид кривой нагревания, интенсивность и соотношение площадей эффектов, интервал температур в некоторой дают представление о природе превращений, имевших место в процессе нагрева минерала.
- Экзотермические эффекты, зафиксированные в узком интервале температур в виде интенсивного остроконечного и симметричного пика - обычно переходы из аморфного состояния в кристаллическое, раскristаллизацией стекол, коллоидов или продуктов метамиктного распада.
- Эндотермические эффекты обратимых полиморфных превращений характеризуются небольшими площадями и амплитудами пиков, асимметричны.
- Эндотермические эффекты разрушения кристаллической решетки без выделения или с удалением летучих компонентов (диссоциация, дегидратация) отражаются на термограммах более яркими пиками с пологим отклонением нисходящей ветви и непостоянным температурным положением максимума вследствие изменения внешнего давления и величины поверхности твердой фазы.
- Более однозначно многие процессы интерпретируются в сочетании с данными термогравиметрического анализа, т.к. ряд превращений характеризуется изменением массы вещества:
Диссоциация, дегидратация (удаление CO_2 , SO_3 , F , Cl , H_2O и других летучих компонентов) сопровождаются потерей, а окисление (превращение низковалентных металлов в высоковалентные типа: $\text{Fe}_{2+} \rightarrow \text{Fe}_{3+}$ и т.д.) – возрастанием массы.
Образование новых фаз, переход из одного агрегатного состояния в другое, распад твердых растворов, полиморфные изменения протекают практически без изменения веса вещества.
- Вместе с тем точное выяснение физико-химической сущности зарегистрированных на термограммах эффектов проводят путем комплексного (рентгенометрического, ИК-спектроскопии, оптического и др.) исследования исходного вещества до начала в нем превращений, а также промежуточных и конечных продуктов его нагревания.

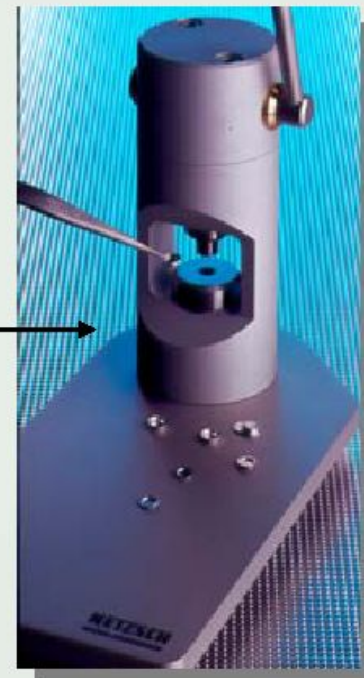
Факторы влияния



Типы тиглей



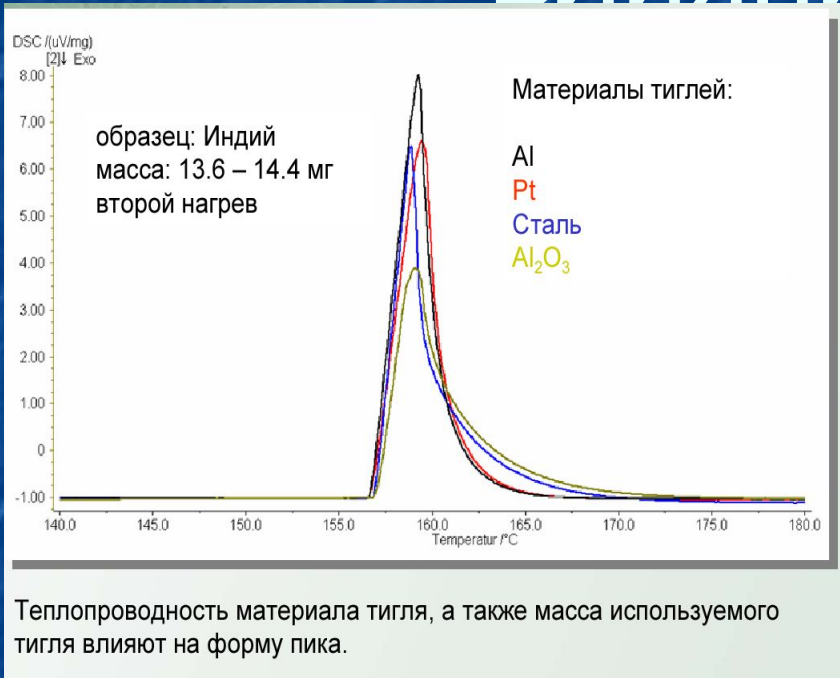
Уплотняющий пресс для холодной сварки



Другие тигли ДСК
Au, Ag, графит, стекло,
кварц. стекло, Al_2O_3 , ZrO_2

**Требование ко всем тиглям:
плоское доньшко!**

Влияние тигля



Совместимость тигля и образца

	Pt/Rh	Al ₂ O ₃	Al (до 600°C)	Pt + Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	C
Полимеры	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Глины	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	нет
Минералы	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	нет
Оксидная керамика	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	нет
Соли	✓	нет	✓*	нет	нет	нет
Металлы	нет	✓	некоторые	✓	✓	нет
Стекло	✓	нет	✓**	нет	нет	✓*
углеродосо д.	✓*	✓*	✓*	✓*	✓*	✓

✓ рекомендуется

✓* Реакции
(при более
температурах)
возможны

нет не
рекомендуется

✓** Температура
применения
тигля
как правило
низкая

Тигли для специальных применений

Тигли из меди для измерения О.И.Т.
(в соответствии с ASTM D 3895, D 4565)



Тигли средних давлений (до 20 бар, макс. 200°C)
напр. для измерения крахмала / воды



Тигли высоких давлений (до 100 бар, макс. 500°C)
напр. для измерения фенольной смолы



Уплотняющий пресс
для тиглей высокого
давления



(высококачественная сталь
позолоченная или
непозолоченная)



титан

Совместимость тигля и образца

	Pt/Rh	Al ₂ O ₃	Al (до 600°C)	Pt + Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	C
Полимеры	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Глины	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	нет
Минералы	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	нет
Оксидная керамика	✓	✓*	✓**	✓*	✓*	нет
Соли	✓	нет	✓*	нет	нет	нет
Металлы	нет	✓	некоторые	✓	✓	нет
Стекло	✓	нет	✓**	нет	нет	✓*
углеродосо Д. материалы	✓*	✓*	✓*	✓*	✓*	✓

✓ рекомендуется

✓* Реакции
(при более
температурах)
возможны

нет не
рекомендуется

✓** Температура
применения
тигля
как правило
низкая

Образец

Очень важен хороший контакт между образцом и доньшком тигля!

- плоская поверхность соприкосновения образца (хороший термический контакт между образцом и тиглем)
- порошок необходимо несколько прижать
- прижимание фольги (напр., с повернутой вниз Al-крышкой)
- **Оптимальная геометрия: шайба (твердые образцы), жидкость**

При сильных экзотермических реакциях образец может быть «разбавлен», например, оксидом алюминия.

DSC $/(uV/mg)$

[3]

↓ Exo

Messung an Koffein
in Al-Tiegeln,
Heizrate: 10 K/min,
DSC 200 Phox

Probenmassen:

0,55 mg

1,37 mg

2,4 mg

5,44 mg

С повышением массы
образца
пики расширяются.

Температура пика смещается
вверх.

220.0 225.0 230.0 235.0 240.0 245.0 250.0 255.0 260.0
Temperatur $^{\circ}C$



Чувствительность (мкВ/мВт) зависит от

- типа термопары
- материала тигля
- **атмосферы**

(Держатель образца ТГ/ДСК типа S, Pt/Rh-тигель, проба: индий)

аргон	ок. 1.2 (мкВ/мВт)
воздух	ок. 1.0 (мкВ/мВт)
гелий	ок. 0.35 (мкВ/мВт)

Чем больше теплопроводность окружающего образец газа, тем меньше сигнал!



Температурный диапазон

Скорость нагрева / охлаждения

Калибровка температуры и энтальпии

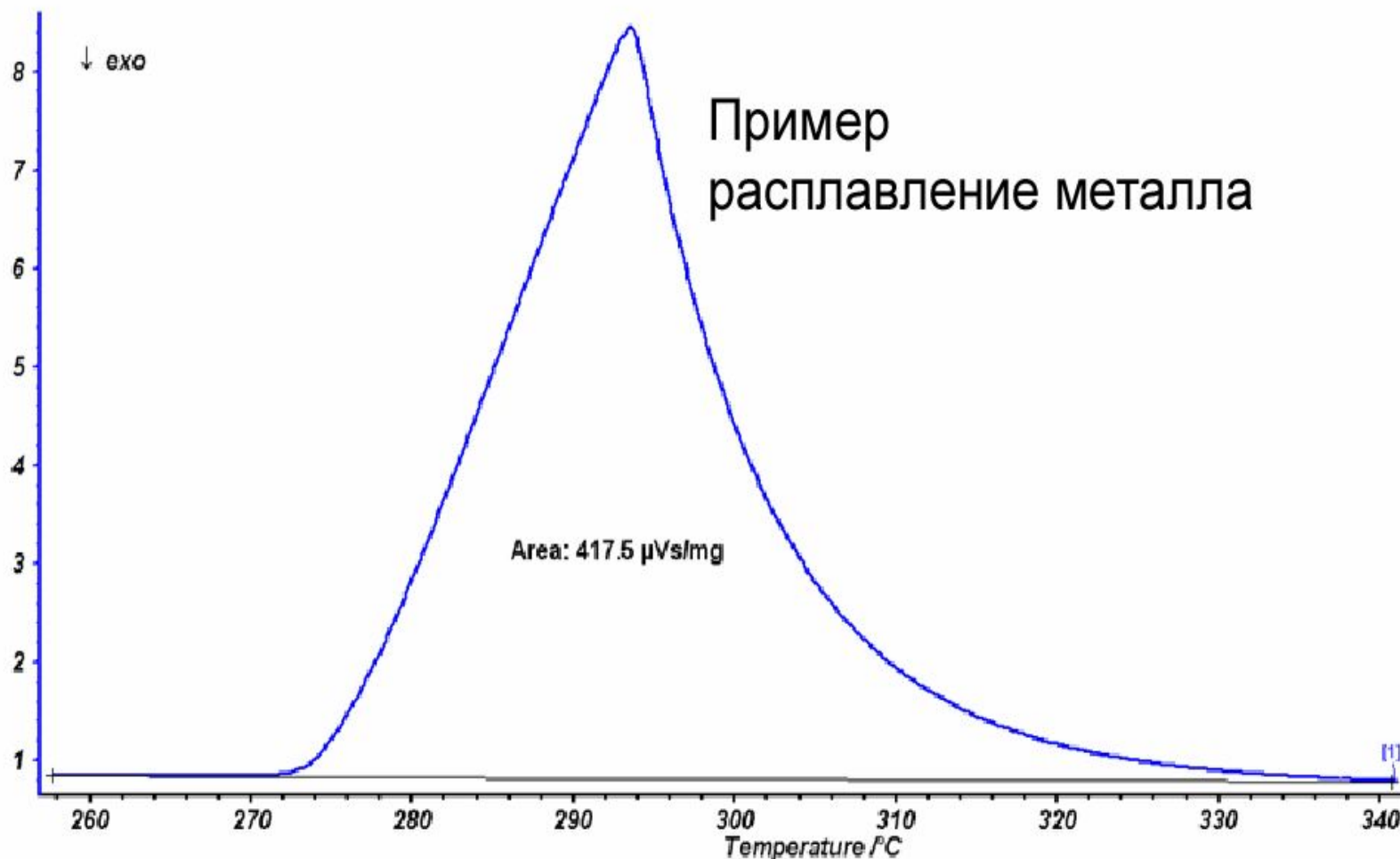
Факторы влияния

Тигель
Тип тигля
открытый-закрытый-пробитая крышечка

Атмосфера
инертная-окислительная

образец
порошок-объемное
тело-пресованный навеска

DSC ((uV/mg)



Цель: перевести мкВ с/мг в Дж/г, для расчета теплоты

Калибровка чувствительности

Для определения коэффициента пропорциональности между площадью пика и энтальпией.

$$\frac{\text{площадь пика}}{\text{масса образца} \cdot \text{теоретическая теплота превращения}} = \text{чувствительность}$$

$$\frac{\text{мкВ} \cdot \text{сек}}{\text{мг} \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{г}}} = \boxed{\frac{\text{мкВ}}{\text{мВт}}} \text{ чувствительность}$$

Температурный диапазон

Скорость
нагрева /
охлаждения

Факторы влияния

Калибровка
температуры
и энтальпии

Тигель
Тип тигля
открытый-закрытый-
пробитая крышечка

Атмосфера
инертная-окислительная

Образец
порошок-объемное
тело-пресованный

Температурные программы

Нагревать образец макс. на 30 - 40°C после ожидаемого эффекта, чтобы не повредить образец.

Изотермические сегменты не должны быть вблизи максимальной температуры печи (влияние на срок службы) – макс. температура должна выдерживаться только короткое время.

Для многих органических веществ достаточен только один нагрев.

Для полимеров специальная температурная программа с 2 сегментами нагрева и между ними регулируемое охлаждение.

Нагрев и охлаждение, для того чтобы установить какие эффекты обратимы (за счет охлаждения температура кристаллизации, как правило, по сравнению с температурой плавления смещена).



DSC /($\mu\text{V}/\text{mg}$)
[3]

↓ Exo

Messung an Indium,
gleiche Einwaage;
Verwendung der gleichen
Temperaturkalibrierung
für alle Messungen

Al-Tiegel,
DSC 200 Phox

Heizraten:

Onset:

20 K/min

156.9 °C

10 K/min

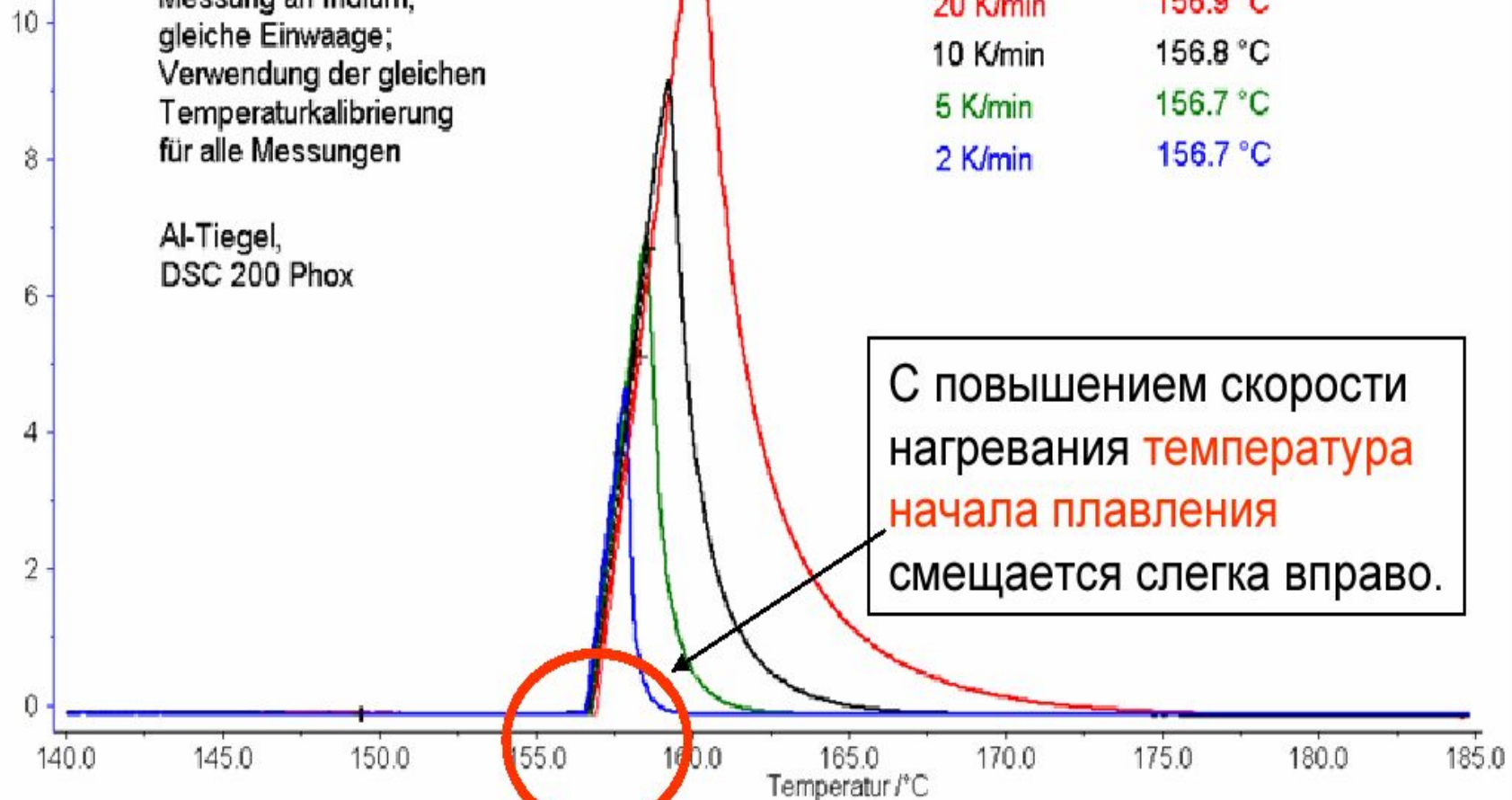
156.8 °C

5 K/min

156.7 °C

2 K/min

156.7 °C



С повышением скорости
нагревания температура
начала плавления
смещается слегка вправо.

DSC ($\mu\text{V}/\text{mg}$)
[3] ↓ Exo

Образец: индий
Тигель: Al
Массы: одинаковые
Прибор: ДСК 200 PC
DSC 200 Phox

Скорость нагрева: Площадь пика:

20 K/min	131.86 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$
10 K/min	133.38 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$
5 K/min	133.50 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$
2 K/min	133.42 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$

Отклонение площадей
пика только ок. 1%
между 2 и 20 K/мин

140.0 145.0 150.0 155.0 160.0 165.0 170.0 175.0 180.0 185.0
Temperatur / °C

Для получения высокоточных измерений и возможности сравнения различных измерений необходимо проводить измерения в одних и тех же условиях:

- Один и тот же держатель (ТГ/ДСК или ТГ/ДТА или ТГ)
- Одна и та же термopара (Е или К или В или S)
- Один и тот же тип тиглей
- Одна и та же атмосфера (скорость потока, тип газа)
- Одна и та же скорость нагревания образца

Применение метода СТА в геологии

- **Диагностика** более 700 минеральных видов и разновидностей, встречающихся как в чистом виде, так и в составе природных механических смесей в коре выветривания, зоне окисления и осадочных образованиях различного типа;
- Количественный фазовый анализ полиминеральных скоплений без разделения их на мономинеральные фракции, что позволяет применять его в отдельных случаях при опробовании и разведке различных месторождений и рудопроявлений (бокситы, алуниты, хризотил- и амфибол-асбесты, соляные, железорудные месторождения и др.); выяснение парагенезисов минералов при стратиграфических построениях;
- Определение степени гидротермального изменения ультраосновных и основных пород (серпентинизация, лиственитизация, оталькование и др.);
- Выявлять состав продуктов раскристаллизации кислых и основных вулканических стекол (палагониты, перлиты, обсидианы), а также наличие свободного кварца;
- Определять формы нахождения рассеянного органического вещества в породах, обеспечивая проведение структурной и стратиграфической корреляции, установление степени и типа метаморфизма, а также фаций метаморфизма пород, содержащих рассеянное органическое вещество;
- Уточнять некоторые структурные особенности минералов, прежде всего форм нахождения воды (адсорбционная, цеолитная, конституционная), характер полиморфных превращений, переход из метамиктного состояния в кристаллическое и т. д.
- Использовать для построения фазовых диаграмм состояния и выяснения условий образования новых минералов при высокой температуре...

Диагностика минералов

- В процессе нагревания каждый минерал претерпевает своеобразные превращения (реакции) с сопутствующими тепловыми эффектами в определенных температурных интервалах, которые характерны только для него и являются поэтому диагностическими.
- Диагностика минерала, для которого получены термограммы, производится как правило, методом сравнения с эталонными кривыми минеральных фаз, приводимых в справочной литературе.
- В виде эталонных используют термические кривые для минералов с известным химическим составом, рентгеноструктурным анализом, с четкими геометрическими характеристиками для эндо- и экзотермических эффектов, полученные в строго постоянных экспериментальных условиях и на установках того же типа, что и кривая изучаемого минерала.
- При сравнении кривых анализируемого минерала с эталонной руководствуются внешним сходством, близостью температур аналогичных эффектов и соотношением размеров их площадей.

- Полное совпадение полученной термограммы **мономинерального образца** по характеру (температурному интервалу, интенсивности) и знаку (эндо- или экзо-) зарегистрированных эффектов с эталонной кривой является основанием для отождествления изучаемого минерала.
- Подобное отождествление значительно усложняется при анализе **поликомпонентных образований**. В этом случае общая термограмма смеси минералов представляет собой наложение индивидуальных эффектов каждой фазы.

Для поликомпонентных образований применяют:

- Предварительное разделение исходной пробы на монофракции (по плотности, крупности и др.),
- Получению концентратов соответствующей химической чистоты – обработка химическими реагентами для удаления примесей карбонатов, органического вещества или же активизации конкретных термических эффектов
- Комплексные исследования (рентгенометрические, ИК-спектроскопии, оптические и др.) исследования исходного вещества до начала в нем превращений, а также промежуточных и конечных продуктов его нагревания.
- Использование современных программ разделения пиков на стадии обработки термических кривых

В качестве эталона используют различные химические соединения (природные или чаще искусственные),

которые удовлетворяют следующим основным требованиям:

- Термоинертное вещество в исследуемом температурном интервале;
- Теплофизические параметры эталона – теплоемкость и теплопроводность должны быть по возможности близкими таковым анализируемого материала;
- Не гигроскопичное вещество.

Карбонаты Ca и Mg	MgO
Глины и силикаты	Al ₂ O ₃
Металлы	Металлические эталоны

! При небольших навесках и скоростях нагрева возможна работа без эталона.

В этом случае – отклонения термограмм, обусловленные разницей температур между веществом и измерительной камерой, будут зависеть от теплофизических параметров анализируемого вещества
Отсутствие эталона влияет на форму кривой

Пробоподготовка определяется задачами исследований

- **Диагностика минералов – получение чистой монофракции:**

Глинистые минералы – предварительное отмучивание фракции 0,001 мм;

Удаление **карбонатов** – обработка ацетатом аммония, подкисленным уксусной кислотой (до pH 3-4,5)

Удаления **органики** – двух-трехкратная обработка проб концентрированной H_2O_2 при нагревании на водяной бане до 50-60 °С

Удаление **хлоридов** – промывание водой

- При использовании пробоподготовки – желательно проведение параллельных исследований в пробах различной химической чистоты

- При важности термических эффектов в низкотемпературном диапазоне – выдерживание пробы в эксикаторе над насыщенным раствором $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ и $Ca(NO_3) \cdot 4H_2O$

- Размер частиц анализируемого вещества

Измельчение:

- → уменьшение интенсивности как эндо- так и экзоэффектов при одновременном смещении их в сторону низких температур
- → частичная диссоциация, дегидратация минералов и окисление химических элементов в их составе
- → частичное или полное разрушение структуры минерала и образование аморфизованной фазы
- Крупный материал:
- → ложные эффекты, вызванные растрескиванием

Рекомендуемая для анализа фракция 0,074 мм

В зависимости от минерального состава проб проводят измельчение образцов:

- **Растирание** – вращательными движениями в агатовой или фарфоровой ступке. Используют для устойчивых минералов не содержащих воду, летучих компонентов, элементов переходящих при растирании из низшей валентности в высшую (Fe^{2+} , Mn^{2+}).

Желательно мокрое растирание с добавлением спирта.

- **Настриг** – послойное соскабливание используют для проб содержащих конституционную или адсорбционную воду, элементы с переменной валентностью. Используют для серпентина, хлоритов, сульфатов, мелкокристаллических слюд
- **Нарезание** – крупнокристаллические слюды

Спасибо за внимание!