

---

# Termograwimetryczne badanie dehydratacji pięciowodnego siarczanu (VI) miedzi (II)

## I. Wstęp teoretyczny

**Termograwimetria** (ang. *thermogravimetry, thermogravimetric analysis*) TG/TGA - technika analizy termicznej, która polega na pomiarze (rejestracji) zmian masy badanej substancji:

- w funkcji czasu lub temperatury podczas jej kontrolowanego ogrzewania lub studzenia,
- w funkcji czasu w warunkach izotermicznych.

Ubytek masy badanej próbki może być spowodowany:

- desorpcją zaabsorbowanych gazów (pary wodnej, powietrza)
- utlenieniem z jednoczesnym wydzielaniem produktów gazowych
- rozkładem termicznym z jednoczesnym wydzielaniem produktów gazowych (np. piroliza polimerów, rozkład soli nieorganicznych).

Wzrost masy próbki występuje, gdy badana substancja reaguje z gazem przepływającym przez piec.

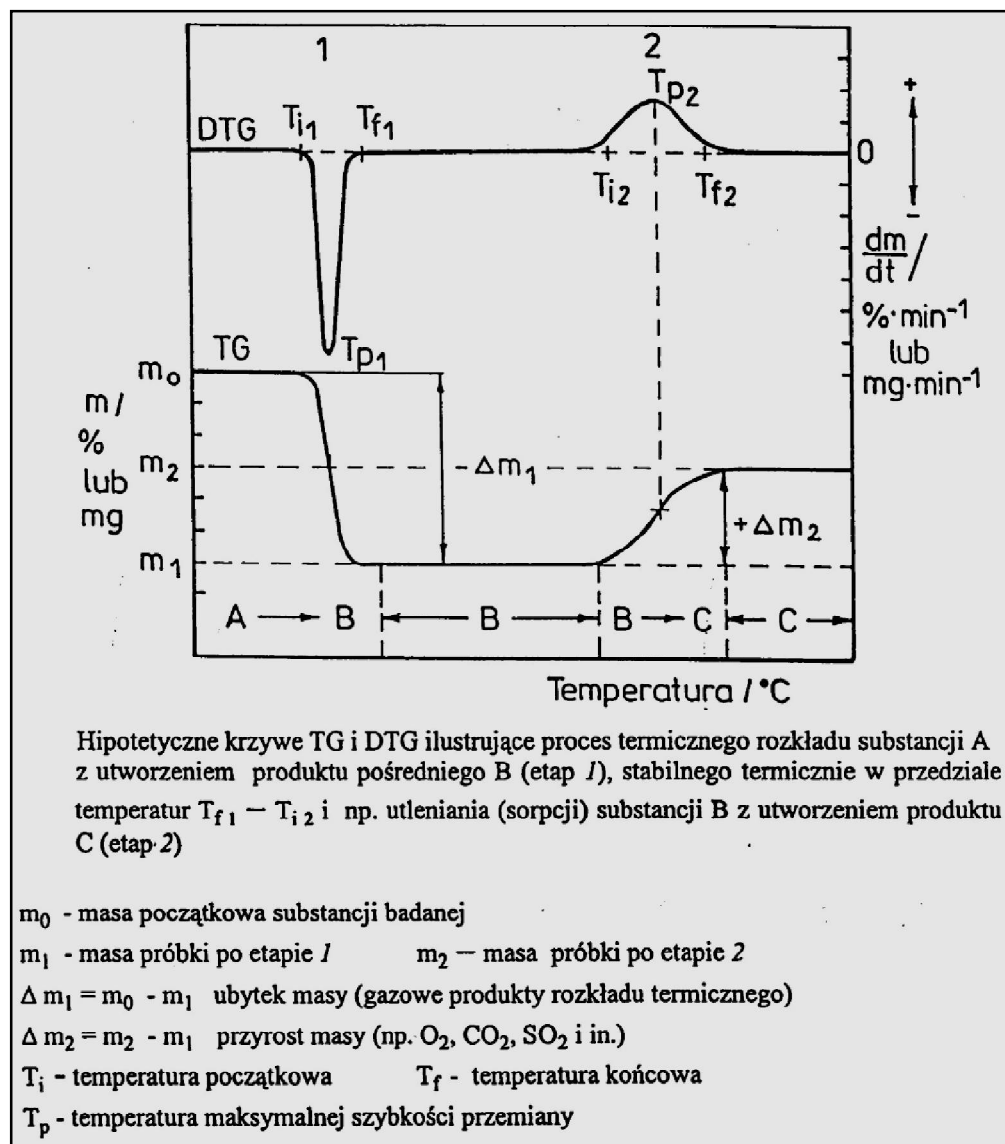
Wielkość analityczną, tj. zmianę masy próbki  $\Delta m$ , otrzymuje się bezpośrednio z krzywej termograwimetrycznej (TG/TGA). Na krzywej TG możemy zaobserwować stopnie związane z ubytkiem lub przyrostem masy próbki podczas jej ogrzewania lub studzenia. Często stopnie te są dość rozmyte. Zdarza się także, że w próbce kilka reakcji następuje po sobie lub nakładają się na siebie, wtedy i ich efekty na krzywej TG także mogą się na siebie nakładać. Dlatego do analizy otrzymanych wyników (termogramów), oprócz krzywej TG wykorzystuje się również tzw. termograwimetryczną krzywą różniczkową DTG (ang. *derivative thermogravimetric*). DTG otrzymujemy poprzez zróżniczkowanie krzywej TG – jest to jej pierwsza pochodna:  $dm/dt = f(T)$ . Termograwimetryczna krzywa różniczkowa spełnia w analizie termograwimetrycznej ważną rolę, gdyż stanowi podstawę interpretacji otrzymanych wyników. Dzięki krzywej DTG możliwe jest dokładniejsze ustalenie początku i końca każdej przemiany wiążącej się ze zmianą masy, co z kolei ułatwia odczytanie z krzywej TG wartości zmiany masy – jest to szczególnie istotne w przypadku nakładających się na siebie procesów.

Na rysunku 1 przedstawiona jest przykładowa krzywa TG wraz z odpowiadającą jej krzywą DTG. Efekt 1 związany jest z ubytkiem masy, efektowi 2 towarzyszy zaś jej przyrost. W przedziale temperatur od  $T_{f1}$  do  $T_{i2}$  masa badanej próbki nie ulega zmianie ( $\Delta m=0$ ,  $dm/dt=0$ ). Nachylenie krzywej DTG zależy od szybkości, z jaką zmienia się w czasie pomiarów masa badanej próbki. Maksymalnej szybkości zmiany masy odpowiada ekstremum na krzywej DTG i punkt przegięcia na krzywej TG.

Dokładna analiza krzywych TG/DTG, daje możliwość uzyskania informacji ilościowych dotyczących m.in.: masy wydzielonych produktów gazowych ( $\Delta m_1$ ), masy pochłoniętych gazów ( $\Delta m_2$ ) oraz oceny stabilności termicznej próbki.

Kształt krzywych TG i DTG zależy od warunków prowadzenia pomiaru, od transportu ciepła z otoczenia do badanej substancji oraz odprowadzania gazowych produktów powstających w wyniku reakcji. Na kształt krzywych może również wywierać wpływ materiał, z którego wykonane są tygle.

Rysunek 1.



## II. Cel zajęć

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie studentów z jedną z podstawowych technik termooanalitycznych – termogravimetrią (TGA) i wykorzystanie jej do zbadania procesu dehydratacji pięciowodnego siarczanu miedzi.

### III. Aparatura

Układ pomiarowy to analizator termiczny TG-DSC111 firmy Staram (Francja), składający się z kalorymetru skaningowego sprzężonego z termowagą.

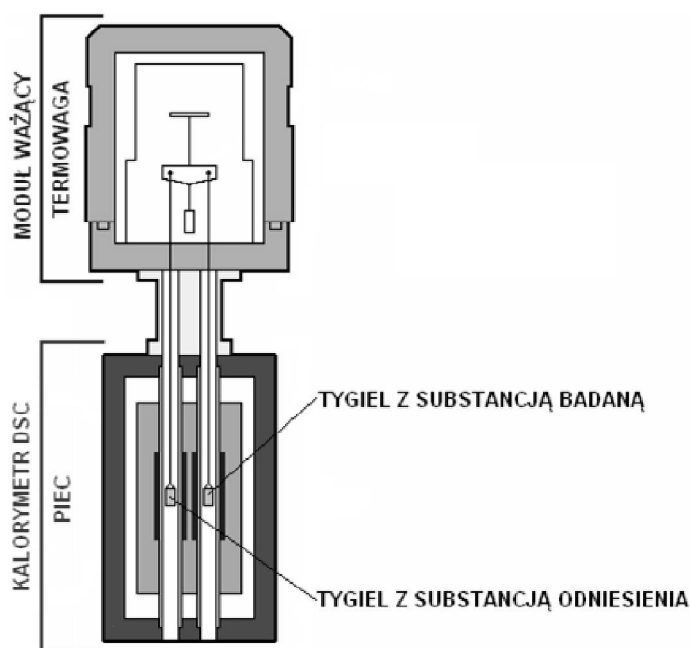
#### Analizator TG–DSC111 może pracować w trzech trybach:

- kalorymetru skaningowego - rejestrowany jest wówczas tylko sygnał różnicy strumieni ciepłych  $\Phi_M$
- termowagi - rejestrowany jest jedynie sygnał zmiany masy próbki  $\Delta m$ , a blok kalorymetru pełni rolę pieca
- kalorymetru skaningowego sprzężonego z termowagą – rejestrowane są wtedy równocześnie oba sygnały:  $\Phi_M$  i  $\Delta m$ .

Szeroki zakres pracy analizatora (od  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $+830\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pozwala na wielorakie jego wykorzystanie. Przy pomiarach w temperaturach poniżej  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  konieczne jest chłodzenie ciekłym azotem.

Centralne miejsce TG–DSC 111 (Rysunek 2) zajmują dwie ceramiczne rurki o średnicy wewnętrznej 7 mm, umieszczone równolegle do siebie w odległości 17 mm od ich środków i znajdujące się w piecu grzewczym (bloku kalorymetru).

Rurki nie mają ograniczeń, co umożliwia przemieszczanie próbki z jednego końca rurki do drugiego. Najczulsze i zarazem najważniejsze miejsce tego kalorymetru stanowi środkowa część rurek, odcinek o długości około 20 mm. Na tym odcinku rurki otoczone są bardzo czułymi przepływomierzami ciepła (fluksometrami), które stanowią jednocześnie termiczne połączenie z blokiem kalorymetru. Sygnał elektryczny pochodzący od fluksometru jest proporcjonalny do ilości ciepła przepływającego pomiędzy celą a blokiem kalorymetru. Dlatego takie ważne jest, by podczas pomiarów tygłe (celki) znajdowały się w środkowej części rurek – zapewniają to haczyki o określonej długości, na których zawieszono są celki. Fakt, że cele pomiarowa (S) i odnośnikowa (R) posiadają niezależne fluksometry, wyklucza możliwość nakładania się sygnałów.



Rysunek 2  
Schemat analizatora TG–DSC 111

Moduł ważący stanowi bardzo czuła termowaga – zmiany masy rejestrowane są z dokładnością  $10^{-6}$  g.

Blok kalorymetru może być umieszczony poziomo – wtedy wykorzystuje się go także jako kalorymetr skaningowy, lub pionowo – tylko w takiej pozycji można przeprowadzać pomiary termogravimetryczne (w tej pozycji można również odbierać sygnał  $\Phi_M$ ).

W czasie pomiarów rurki w których umieszczane są tygle z substancją badaną i substancją odniesienia przedmuchiwane są gazem, z reguły obojętnym (azot, argon), co jest szczególnie istotne podczas pomiarów termogravimetrycznych – ułatwia bowiem odprowadzanie gazowych produktów rozkładu, a także zapobiega kondensacji pary wodnej na wewnętrznych ściankach rurek.

Z kolei dostarczenie gazu aktywnego (np. tlenu), umożliwia badanie procesów utleniania.

Do badań termogravimetrycznych wykorzystuje się tygle o średnicy 5 mm, gdyż nie mogą się one ocierać o rurki, z kolei do dokładnych pomiarów  $\Phi_M$  używa się tygli o średnicy 7 mm.

## 2) Przebieg eksperymentu i analiza otrzymanych wyników

- a) na mikrowadze odważyć ok. 10 mg pięciowodnego siarczanu miedzi z dokładnością do 0.01 miligrama
- b) umieścić badaną substancję w tyglu otwartym o średnicy 5 mm

### DO EKSPERYMENTU WYKORZYSTUJEMY TYGLE ALUMINIOWE (zakres pracy do 500 °C)

- d) zawiesić tygielek z substancją badaną (S) na haczyku przymocowanym do belki termowagi
- d) analogicznie zawiesić tygielek przeznaczony na substancję odniesienia (R)

W razie potrzeby, w celu zrównoważenia masy obu tygli S i R, do tygla referencyjnego dosypać trochę wiórków aluminiowych, tak, aby wyjściowa różnica mas pomiędzy tygielkiem z substancją badaną a tygielkiem z substancją odniesienia nie była większa niż 20 mg.

- e) Umieścić oba tygle w piecu kalorymetru, zamknąć piec kalorymetru, podłączyć metalowe przewody doprowadzające i odprowadzające gaz
- g) Doprowadzić gaz obojętny (argon/azot) z butli do komory pieca kalorymetrycznego i ustalić odpowiednią prędkość jego przepływu
- h) Ustalić warunki prowadzenia eksperymentu, tj. temperaturę początkową, końcową oraz szybkość jej zmian, według poniższej procedury:

etap	temperatura początkowa /°C	temperatura końcowa /°C	szybkość ogrzewania /°C·min <sup>-1</sup>	czas trwania etapu
1 - izotermiczny	20	20	—	1800
2 - ogrzewanie	20	300	10	—
3 - chłodzenie	300	20	5	—

- i) Zainicjować uprzednio zaprogramowany eksperyment.  
UWAGA! Zapisujemy tylko drugi etap.

Po zakończeniu pomiaru otrzymujemy wykres zmiany sygnału TG/mg w funkcji czasu lub temperatury.

Do dalszej obróbki i analizy otrzymanych termogramów wykorzystujemy to same oprogramowanie, które steruje pracą urządzenia. Postępujemy według wskazówek podanych przez prowadzącego zajęcia.

### 3) Sprawozdanie

Po zajęciach należy sporządzić sprawozdanie, które powinno zawierać następujące punkty:

- 1) nazwisko wykonawcy, datę i tytuł przeprowadzonego ćwiczenia
- 2) krótkie omówienie zastosowanej metody termooanalitycznej (maksymalnie 1 strona formatu A4)
- 3) opis sposobu przygotowania próbki, masę próbki
- 4) parametry pomiaru (zakres temperatury, szybkości ogrzewania i ochładzania)
- 5) otrzymane termogramy i ich analizę, tj.:
  - wyznaczenie ekstrapolowanych temperatur początków poszczególnych etapów dehydratacji
  - procentowe określenie ubytku masy próbki odpowiadające poszczególnym etapom dehydratacji

Do rozdzielenia nakładających się efektów na krzywej TG należy wykorzystać krzywą DTG.

Porównać, gdzie to możliwe, efekty wyznaczone z krzywych TG i DTG.

Wyniki analizy krzywych TG i DTG zamieścić w poniższej tabeli:

etap	krzywa	T <sub>onset</sub> /K	ubytek masy /%	
			teoretyczny	eksperymentalny
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	TG			
CuSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	TG			
CuSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub>	TG			
CuSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O → CuSO <sub>4</sub>	DTG			

6) wnioski i uwagi z przeprowadzonych badań

#### Literatura

- 1) „Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications”, M.E.Brown (Ed.), Kluwer Academic Publisher, 2001
- 2) „Principles and Applications of Thermal Analysis”, Paul Gabbott (Ed.), Wiley-Blackwell, 2007
- 3) Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry”, Volume 1: “Principles and Practice”, M.E.Brown (Ed.), Elsevier Science B.V., 2003
- 4) Materiały konferencyjne II Szkoły Analizy Termicznej (Zakopane 1998) i III Szkoły Analizy Termicznej SAT'02 (Zakopane 2002).