**Основы термогравиметрического анализа**

Термический анализ (термография) применяется для изучения свойств

вещества и процессов, протекающих в нем при нагревании. Основным его техническим результатом являются термические кривые –термограммы, которые зависят главным образом от химического состава и структуры исследуемого вещества.

Одним из самых широко-используемых методов исследования вещества и процессов, происходящих при нагревании, является термогравиметрический анализ (ТГА), в котором изучаемым параметром вещества является масса.

Выделяют три вида термогравиметрии:

а) Изотермическую, или стационарную, когда масса образца измеряется на протяжении некоторого времени при постоянной температуре;

б) Квазистатическую, когда образец измеряется при каждой из ряда

возрастающих температур до достижения постоянного значения массы;

в) Динамическую, когда температура среды, окружающей нагреваемый

образец, изменяется по заданному закону (обычно с постоянной скоростью).

В настоящее время наибольшее распространение получила

динамическая термогравиметрия.

Термогравиметрия (ТГ) находит широкое применение для анализа в

металлургии, лакокрасочной промышленности, производстве керамических материалов, минералогии, органической и неорганической химии.

В основе термогравиметрии находится принцип, по которому при

нагревании учитываются изменения, приводящие к уменьшению или

увеличению массы изучаемого вещества.

Уменьшение массы вещества при нагревании возможно при протекании

следующих процессов:

1. При испарении;
2. При дегидратации;
3. При диссоциации;
4. При десорбции[[1]](#footnote-1).

Увеличение массы вещества:

1. при адсорбции[[2]](#footnote-2) газов;
2. при окислении исследуемого вещества;
3. при карбонизации исследуемого вещества;

У большинства веществ при нагревании происходит несколько

превращений, которые отражаются на термографической кривой при

соответствующих температурах.

**Аппаратура метода и получение термогравиметрических кривых.**

Для проведения термического анализа применяются пирометрические установки[[3]](#footnote-3)(термовесы), позволяющие непрерывно определять массу образца в зависимости от температуры.

Качество термограмм, прежде всего, зависит от приборов, с помощью которых они выполняются. Все термические установки состоят в основном из: печи или нагревательного устройства, тигля, измерителей температуры печи, регулятора, обеспечивающего нагрев по заданной программе, регистратора термических кривых (самописца).

*Рисунок 1. Схема ТГ аппарата*

Выбор измерителя температуры зависит от той температуры, которая необходима для исследования. Обычно используют тепмопары[[4]](#footnote-4). Для высокотемпературных исследований применяют оптические пирометры[[5]](#footnote-5).

В настоящее время промышленность серийно выпускает термические установки PYRIS Diamond TG/DTA, TGA/SDTA 851e, TGA-2000A, Принцип работы таких приборов основан на непрерывной регистрации зависимости изменения массы образца от времени или температуры при его нагревании в соответствии с выбранной температурной программой в заданной газовой атмосфере. Одновременно регистрируется выделение или поглощение тепла образцом, обусловленное фазовыми переходами или химическими реакциями.

В термогравиметрии существуют факторы, влияющих на точность результатов эксперимента. Эти факторы можно разделить на две группы: факторы, связанные с измерительным прибором и факторы, связанные с характеристикой образца. К первым можно отнести скорость нагревания печи и скорость записи. Многочисленные исследования показали, что для любого заданного интервала температур степень разложения одного и того же образца при медленном нагревании больше чем при быстром. Скорость записи изменения массы может заметно влиять на форму кривых.

*Рисунок 2.Установка для дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) ТЕРМОСКАН-2*

Масса образца влияет на ход ТГ кривой:

1) вследствие отклонений измерения температуры образца от линейного закона при эндотермической[[6]](#footnote-6) или экзотермической реакции [[7]](#footnote-7)(чем больше масса образца, тем больше отклонение);

2) вследствие различий в скорости диффузии образующегося газа через пустоты между твердыми частицами;

3) вследствие существования больших градиентов температуры [[8]](#footnote-8)внутри образца, особенно если его теплопроводность низкая.

**Основы масс-спекторетрического анализа**

в наше время для измерения массы недостаточно весов, самым точным измерением массы молекул образца является масс-спектромерт.

Масс-спектрометрия в современном понимании этого слова - это физический метод измерения отношения массы заряженных частиц материи (ионов) к их заряду и определения количества ионов с определенным отношением массы к заряду.

Масс-спектрометрия как аналитический метод применяется в: биохимии, органической химии, медицине, клинической химии, фармацевтике, контроле окружающей среды, криминалистике, геохимии, геологии, археологии, ядерной промышленности, полупроводниковой промышленность, металлургии, производстве полимеров и пластиков.

Чтобы получить масс-спектр надо превратить нейтральные молекулы или атомы, составляющие вещество, в заряженные частицы - ионы. Этот процесс называется ионизацией. Ионизиция по-разному осуществляется в случае газов, жидкостей и твердых тел, органических и неорганических веществ.

**Ионизация**

Наиболее старый и наиболее широко применявшийся в масс-спектрометрии метод ионизации молекул - это электронный удар (ЭУ). Этим методом ионизуют вещества в газовой фазе. Если вещество не газообразное, то для того, чтобы его ионизовать, его нужно сначала перевести из конденсированной фазы (жидкость, твердое тело) в газовую фазу(испарить нагревом). Затем, получаемый газ нужно ввести в источник ионов, где они подвергаются «бомбардировке» электронами, которые можно получить нагревая, например, ленточку из тугоплавкого металла. Можно поместить вещество в конденсированной фазе в источник ионов и испарить его уже там. Электроны – легкие по сравнению с молекулами отрицательно заряженные частицы - сталкиваясь с молекулами выбивают из электронных оболочек электроны и превращают молекулы в положительно заряженные ионы. При этом молекулы часто разваливаются на заряженные фрагменты характерные для каждого соединения. Отрицательные ионы можно получить путем захвата молекулами медленных электронов. Этот процесс также сопровождается распадом молекул (фрагментацией). В результате процесса ионизации получится совокупность ионов, несущая информацию о структуре молекулы. Такая совокупность настолько характерна для соединения, что с ее помощью можно точно определить структуру вещества.

Другой способ ионизации - химическая ионизация (ХИ). При этом способе источник ионов заполняется каким-либо газом, называемым газом-реагентом, (метаном, изобутаном, аммиаком), который ионизуется электронным ударом. Молекулы изучаемого вещества, попадая в источник, превращаются в ионы за счет отбора зарядов у находящихся там заряженных ионов-реагентов. Молекул изучаемого вещества намного меньше, чем молекул газа-реагента, поэтому прямая ионизация маловероятна. Образовавшиеся ионы не разваливаются на мелкие фрагменты, а остаются крупными кусками молекул или остаются целыми. Также могут присоединять другие молекулы с образованием кластеров[[9]](#footnote-9). Этот метод дает меньше информации о структуре молекулы, зато с его помощью легче определить ее молекулярную массу.

Многие органические вещества невозможно испарить без разложения. А это значит, что их нельзя ионизовать электронным ударом. Среди таких веществ почти все биомолекулы (белки, ДНК и т.д.). В последние годы были разработаны специальные методы ионизации таких органических соединений. Для этого используется атмосферная ионизация - ионизация в электроспрее (ESI). Жидкость (изучаемое соединения в растворителе) под действием электрического поля [[10]](#footnote-10)распыляется из тонкого капилляра и превращается в заряженные капли, содержащие молекулы соединения. В результате испарения растворителя молекулы приобретают заряд и превращаются в ионы. ESI дал мощный толчок применениям масс-спектрометрии в биологии и медицине(авторы этих методов ионизации Джон Фенн и Коичи Танака были удостоены Нобелевской премии в 2002 году).

Для ионизации неорганических материалов (металлы, сплавы, горные породы и т.д.) требуются другие методы. Энергии связи атомов в твердом теле гораздо больше и требуется большая энергия для разрыва этих связей и получения ионов. На сегодняшний день лишь несколько из способов ионизации(лазерная десорбция, бомбардировка ускоренными ионами) применяются в масс-спектрометрии.

**Принцип работы масс-спектрометра**

Различные типы масс-спектрометров объединяет принцип действия прибора, по которому проводится анализ вещества.



Рисунок 3.Схема масс-спектрометра

**Основные составляющие приборов масс-спектрометрии.**

Принцип, по которому проводится анализ, определяет наличие следующих основных узлов у каждого масс-спектрометра:

1. **Источник ионов**, в котором осуществляется новообразование и формирование пучка или групп частиц;
2. **Масс-анализатор**, где производится разделение сформированного потока на компоненты, отличающиеся величиной отношения их массы к заряду;
3. **Детектор** – прибор, фиксирующий измерение интенсивности ионного тока каждого компонента;
4. **Вакуумные системы** – системы для получения высокого вакуума[[11]](#footnote-11);
5. **Манометры** - приборы, измеряющие давление жидкости или газа;
6. **Системы подготовки и ввода** анализируемого вещества в источник ионов;

Двумя главными компонентами прибора являются масс-анализатор и детектор.

**Масс-анализаторы**

Масс-спектрометр представляет собой вакуумный прибор. Глубокий вакуум обеспечивает беспрепятственное движение ионов внутри масс-спектрометра. Разделение ионов по массам (точнее по отношению массы к заряду, или m/z), происходит в той части масс-спектрометра, которая называется "масс-анализатором".

Все масс-анализаторы используют зависимость динамики движения заряженных частиц в магнитных и переменных электромагнитных полях от отношения массы частицы к ее заряду. В первых масс-анализаторах использовалось магнитное поле. Согласно физическим законам траектория заряженных частиц в магнитном поле искривляется, а радиус кривизны зависит от массы частиц. Именно это явление используется для анализа ионов по массам. Для того, чтобы увеличить разрешение (способность разделять ионы близких масс), на пути ионов устанавливается еще и электростатический анализатор [[12]](#footnote-12)энергий частиц. Магнитные масс-спектрометры имеют высокое разрешение и могут использоваться со всеми видами ионных источников. Они обладают рекордной чувствительностью, большим диапазоном разделяемых масс ионов, линейной зависимостью сигнала от количества ионов, однако, они громоздки и имеют высокую стоимость.

После магнитных анализаторов появились квадрупольный анализатор. Он представляет собой четыре стержня, к которым попарно в противоположной полярности подается определенная комбинация постоянного и переменного напряжений. Ионы, влетающие параллельно оси этих стержней, попадают в гиперболическое поле и оно, в зависимости от соотношения их массы (в смысле m/z) частоты и амплитуды поля, пропускаются или выбрасываются из анализатора. Масс-спектрометры уменьшились в размерах, стали проще в эксплуатации и, что самое главное, намного дешевле, что открыло возможность использовать этот аналитический метод многим тысячам пользователей.

Дальнейшее развитие квадрупольных анализаторов привело к созданию "ионной ловушки". Одна пара стержней была закручена в кольцо, а вторая пара превратилась в шарообразные чашки. Теперь комбинация радиочастотных и постоянных напряжений, прикладываемых к электродам ионной ловушки, стала позволять удерживать ионы внутри нее или выбрасывать из нее. Впоследствии, от этого отказались, потому что это оказалось более выигрышным .

В ионных ловушках проще осуществить методы, называемые тандемной масс-спектрометрией или МС/МС. Тандемная масс-спектрометрия используется для того, чтобы выявить структуру молекулярных ионов или их фрагментов, выделенных первым масс-спектрометром, с помощью второго, подвергнув эти первичные ионы дополнительной фрагментации. Предположим, мы имеем дело со сложной органической молекулой, и разбив ее на фрагменты, мы все равно не имеем достаточно информации о ее структуре. В ионной ловушке процедуру МС/МС можно осуществлять внутри одной ловушки, разделив анализ первичных и вторичных ионов во времени. В ионной ловушке можно удерживать ионы, которые представляют интерес, а остальные "выбросить" из нее. Оставшиеся в ловушке ионы можно подвергнуть распаду (управляемой фрагментации), оставить в ловушке те, которые представляют интерес, подвергнуть их фрагментации и проанализировать продукты. Этот процесс можно продолжать многократно, фрагментируя ионы до мелких фрагментов.

Самыми точными, обладающим наиболее высоким разрешением, в настоящее время являются масс-спектрометры ионного циклотронного резонанса. В этих приборах измеряется частота вращения ионов в магнитном поле. Точность измерения масс достигает 10-6, а разрешающая способность миллиона. Эти приборы являются и самыми дорогими, так как в них используются сильные магнитные поля (от 30000 Гаусс до 25000 Гаусс). Для создания таких сильных полей нужны сверхпроводящие соленоиды, охлаждаемые жидким гелием и жидким азотом.

**Детекторы ионов**

Сейчас используются вторично-электронные умножители, в которых ион, попадая на первый электрод умножителя (динод), выбивает из него пучок электронов, которые в свою очередь, попадая на следующий динод, выбивают из него еще большее количество электронов и т.д. Другой вариант - фотоумножители, регистрирующие свечение, возникающее при бомбардировке ионами люминофора. Некоторые масс-спектрометры, измеряют электрический сигнал, наводимый ионами на металлической пластинке.

1. **Десорбция** – процесс обратный адсорбции. [↑](#footnote-ref-1)
2. **Адсорбция** — увеличение [концентрации](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%BE%D0%BD%D1%86%D0%B5%D0%BD%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F_%D1%87%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%B8%D1%86) растворенного вещества у поверхности раздела двух [фаз](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D1%80%D0%BC%D0%BE%D0%B4%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D0%BC%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%84%D0%B0%D0%B7%D0%B0) ([твердая фаза](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B2%D0%B5%D1%80%D0%B4%D0%BE%D0%B5_%D1%82%D0%B5%D0%BB%D0%BE) — жидкость, конденсированная фаза — газ) [↑](#footnote-ref-2)
3. **Пирометрия** - Учение о способах измерения высоких температур. [↑](#footnote-ref-3)
4. **Термопара** - устройство, применяемое в промышленности и научных исследованиях для измерения температуры. [↑](#footnote-ref-4)
5. **Пирометр** — прибор для бесконтактного измерения температуры тел. Принцип действия основан на измерении мощности теплового излучения. [↑](#footnote-ref-5)
6. **Эндотермическая реакция** — химические реакции, сопровождающиеся поглощением теплоты. [↑](#footnote-ref-6)
7. **Экзотермическая реакция** — химическая реакция, сопровождающаяся выделением теплоты. [↑](#footnote-ref-7)
8. **Градиент температуры** - [физическая величина](https://en.wikipedia.org/wiki/Physical_quantity), которая описывает в каком направлении и какими темпами [температура](https://en.wikipedia.org/wiki/Temperature) изменяется наиболее быстро вокруг конкретной точки. [↑](#footnote-ref-8)
9. **Кластер** — объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определёнными свойствами. [↑](#footnote-ref-9)
10. **Электрическое поле** — одна из двух частей электромагнитного поля, представляющая собой поле, существующее вокруг тел или частиц, обладающих электрическим зарядом. [↑](#footnote-ref-10)
11. **Высокий вакуум** - Вакуум 60 кПа и более. [↑](#footnote-ref-11)
12. **Электростатический анализатор** - Устройство, осуществляющее пространственное разделение по энергиям заряженных частиц одного вида под воздействием постоянного электрического поля.  [↑](#footnote-ref-12)