

### **Analiza termiczna**

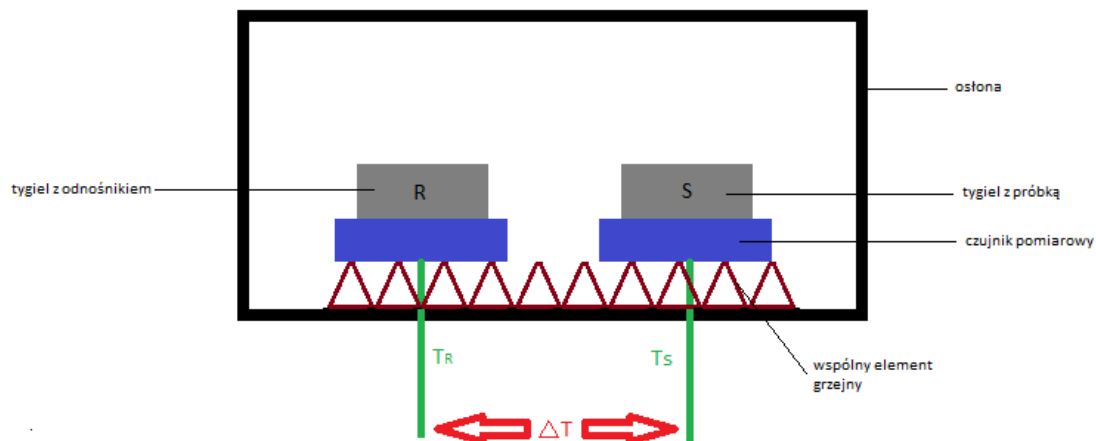
Pod pojęciem analizy termicznej rozumie się zespół technik, których zasada działania polega na pomiarze zmian wybranych właściwości fizycznych badanej substancji w warunkach kontrolowanego programu temperatury.

Właściwości fizyczne o których mowa w tej definicji to między innymi: temperatura, entalpia, masa, wymiary liniowe, właściwości elektryczne, magnetyczne, akustyczne, mechaniczne, i inne.

Najważniejsze procesy fizyczne, jakie z punktu widzenia farmacji, mogą być opisywane za pomocą tych właściwości, to: topnienie, krystalizacja, parowanie, sublimacja, polimorfizm i pseudopolimorfizm, przemiany szkliste, równowagi fazowe, dehydratacja i desolwatacja, reakcje z udziałem fazy stałej oraz rozkład termiczny.

### **Różnicowa Kalorymetria Skaningowa DSC**

Większości opisanych powyżej przemian fizycznych towarzyszy pochłanianie lub wydzielanie ciepła, które są właśnie przedmiotem pomiarów kalorymetrycznych przy użyciu Różnicowego Kalorymetru Skaningowego DSC (z ang. *Differential Scanning Calorimetry*). Obecnie w kalorymetrach DSC najczęściej wykorzystywane są dwie metody pomiarowe, różniące się rozwiązaniami konstrukcyjnymi. Są to odpowiednio metody kompensacji mocy (z ang. *power compensation*) oraz przepływu ciepła (z ang. *heat flux*). Aparaty te różnią się między sobą budową komory pomiarowej/grzejnej. W tutejszej pracowni znajduje się urządzenie typu *heat flux*. Kalorymetr ten wykorzystuje pojedynczy, wspólny dla obu próbek piec – komorę grzejną (rys. 1). Ciepło przepływa zarówno do próbki badanej S (z ang. *sample*), jak i odnośnika R (z ang. *reference*) poprzez elektrycznie ogrzewany dysk termoelektryczny. Mierzona jest różnica temperatur między próbkami  $\Delta T = T_S - T_R$ . W czasie, gdy do próbki badanej i odnośnika dociera taki sam strumień ciepła, nie występuje między nimi różnica temperatur. Przemiana cieplna próbki powoduje zakłócenie tego stanu równowagi dynamicznej, co objawia się pojawieniem różnicy temperatur, proporcjonalnej do różnicy strumieni cieplnych docierających do próbki badanej i odnośnika.



Rys. 1. Schemat komory pomiarowej/grzejnej aparatu DSC ze swobodnym przepływem strumienia ciepła typu *heat flux*.

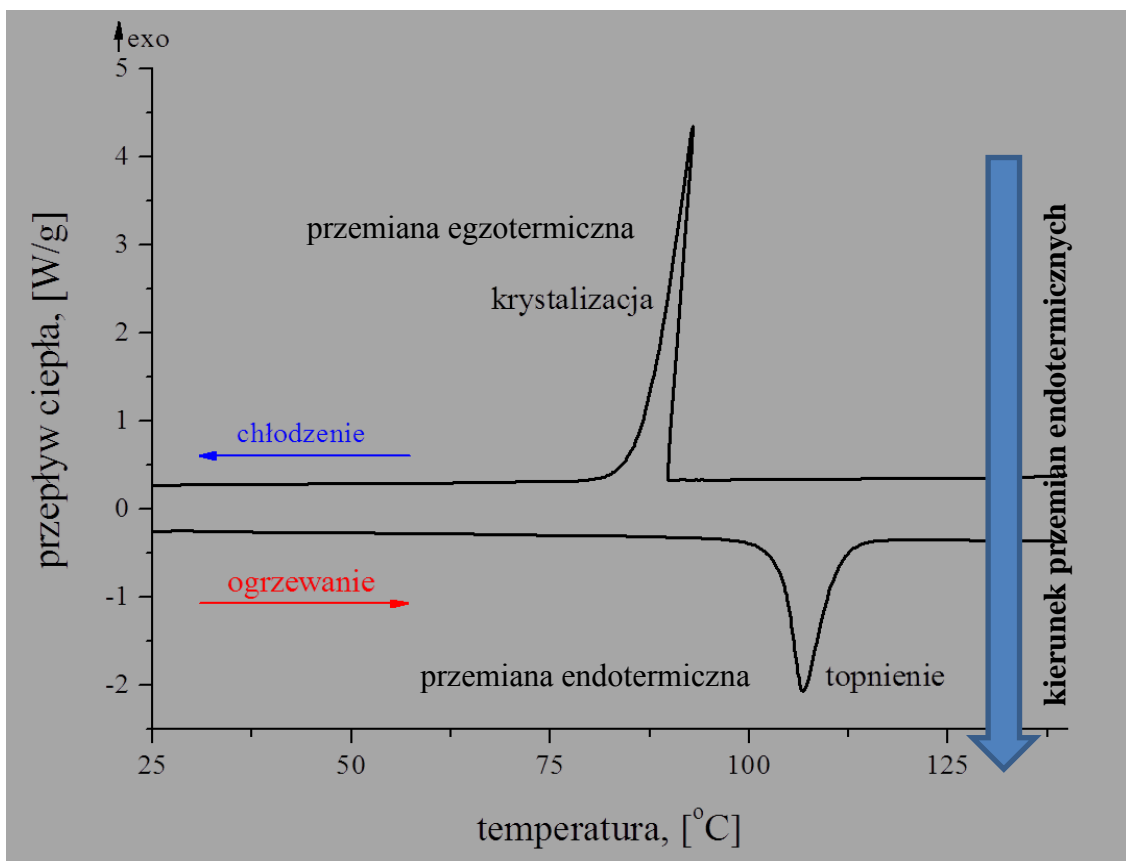
Różnica ciepła pomiędzy badaną próbką S i odnośnikiem R w funkcji czasu ( $t$ ) lub temperatury ( $T$ ) zostaje wykreślona w postaci krzywej DSC na tzw. termogramie (rys. 3).

$$\frac{dH}{dt} = \int (t) = \int (T)$$

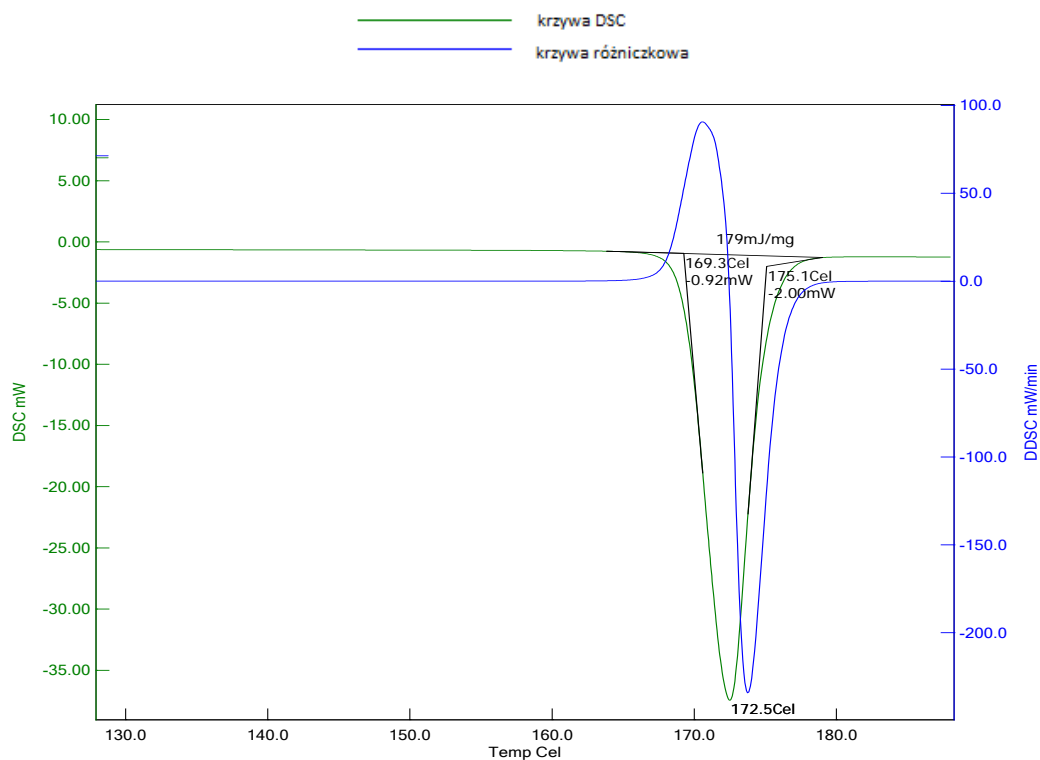
Temperatura lub czas zostają zapisane na osi odciętych, a energia na osi rzędnych. Równocześnie zarejestrowaniu ulega ich pierwsza pochodna, w wyniku czego otrzymuje się krzywe różniczkowe. Służą one do określania szybkości zmian mierzonego parametru ułatwiając różnicowanie otrzymanych pików i umożliwiając prawidłowe wyznaczenie odpowiednich punktów na termogramach.

Procesy uwalniające energię jako ciepło nazywamy egzotermicznymi. Procesy, które pochłaniają energię jako ciepło nazywamy endotermicznymi (rys.2).

Na rys. 3 pokazano krzywą DSC endotermicznego procesu topnienia (pochłanianie energii) czystego paracetamolu z zaznaczeniem charakterystycznych temperatur tej przemiany oraz wartości zmiany entalpii  $\Delta H$ . Temperatura  $172,5^{\circ}\text{C}$  oznacza maksymalną temperaturę ( $T_{\text{max}}$ ), jaką uzyskała próbka w czasie przemiany cieplnej (topnienia); wartość  $169,3^{\circ}\text{C}$  odpowiada ekstrapolowanej temperaturze rozpoczęcia ( $T_{\text{onset}}$ ) tej przemiany ( $T_{\text{onset}}$  bardzo często podawana jest jako temperatura topnienia badanego materiału), z kolei wartość  $175,1^{\circ}\text{C}$  ekstrapolowanej temperaturze zakończenia procesu ( $T_{\text{endset}}$ ). Istotnym parametrem jest zmiana entalpii ( $\Delta H$ ), odpowiadająca polu powierzchni pików DSC. Na załączonym wykresie wynosi ona  $179 \text{ mJ/mg}$ .



Rys. 2 Przemiany egzotermiczne (krystalizacja) i endotermiczne (topnienie). Strzałką pokazano endotermiczny kierunek strumienia ciepłego.



Rys. 3 Przykładowa krzywa DSC endotermicznego procesu topnienia czystego paracetamolu.

## ANALIZA TERMICZNA INDU METODĄ RÓŻNICOWEJ KALORYMETRII SKANINGOWEJ

### I. Cel ćwiczenia:

- ✚ otrzymanie i analiza termogramu DSC
- ✚ badanie procesów krystalizacji i topnienia; charakter tych przemian, identyfikacja przemiany egzo- i/lub endotermicznej
- ✚ interpretacja danych doświadczalnych: wyznaczenie temperatury  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{max}}$  oraz entalpii  $\Delta H$  powyższych procesów na przykładzie standardu indu o czystości 99,9999%

### II. Odczynniki i aparatura:

1. drut wykonany z indu o stopniu czystości 99,9999%
2. aluminiowe tygielki DSC do próbek
3. prasa do zamykania tygli
4. stanowisko badań DSC:
  - różnicowy kalorymetr skaningowy DSC – **SII EXSTAR DSC 7020**
  - elektryczny moduł chłodzenia (intracooler)
  - komputer z oprogramowaniem **Muse** do kontroli doświadczenia
5. waga analityczna;

### III. Przebieg ćwiczenia:

1. w aluminiowym tyglu DSC odważyć dokładnie próbkę indu o masie około 4-5 mg
2. zamknąć tygiel z próbką używając specjalnej prasy i włożyć, wraz z pustym tygłem referencyjnym, do komory DSC
3. uruchomić przepływ azotu w komorze pomiarowej na poziomie 40-60 ml/min
4. ustawić program temperaturowy pomiaru: start 25°C, grzanie do temperatury 190°C z prędkością 10°C/min., chłodzenie powrotne do 25°C również z prędkością 10°C/min.
5. uruchomić pomiar
6. wyznaczyć i odczytać wartości temperatury  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_{\text{max}}$  oraz entalpii  $\Delta H$  zbadanego procesu topnienia oraz krystalizacji indu
7. odszukać w dostępnych źródłach wartości literaturowe  $T_{\text{onset}}$  oraz entalpii  $\Delta H$  procesu topnienia indu i porównać z otrzymanymi w trakcie ćwiczenia.