



LABORATORIUM
TAJEMNIC



Nowoczesne metody chemii analitycznej – zagadnienia maturalne w teorii i zadaniach



dr inż. ANITA RADUCKA

Łódź, 18.11.2025



**LABORATORIUM
TAJEMNIC**

TERMOGRAWIMETRIA

DR INŻ. ANITA RADUCKA

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, 18/11/2025

Co to jest Termogravimetria ?

Termogravimetria (TGA, od ang. Thermogravimetric Analysis) to technika analityczna, która polega na monitorowaniu zmian masy próbki w funkcji temperatury lub czasu. Podczas pomiaru próbka jest umieszczona w piecu, a jej masa jest nieustannie mierzona przez precyzyjną wagę, podczas gdy temperatura jest stopniowo podnoszona zgodnie z zaprogramowanym profilem.

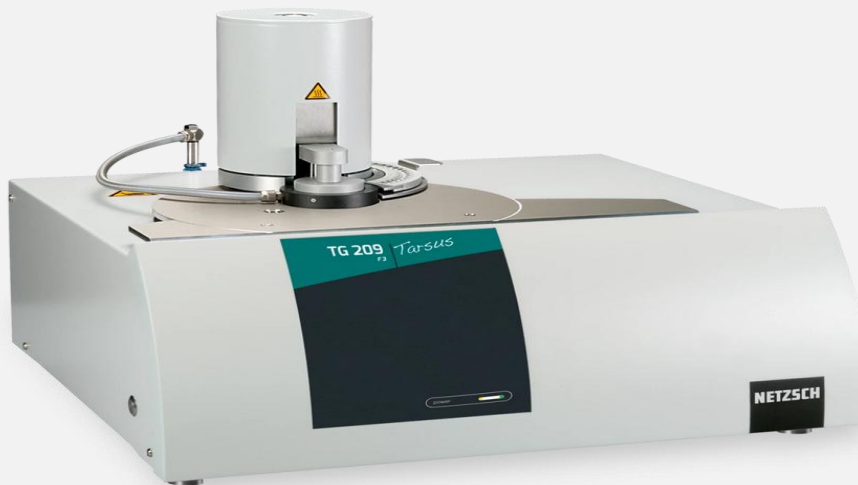
TGA pozwala na badanie procesów, które wiążą się ze zmianą masy, takich jak:

- Desorpcja/Odparowanie: Utrata lotnych składników, np. wody, rozpuszczalników.
- Rozkład termiczny: Rozpad substancji na prostsze związki (np. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).
 - Reakcje w fazie stałej: Reakcje z gazem otoczenia, np. utlenianie (np. $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$).
- Sublimacja: Bezpośrednie przechodzenie ze stanu stałego w gazowy.



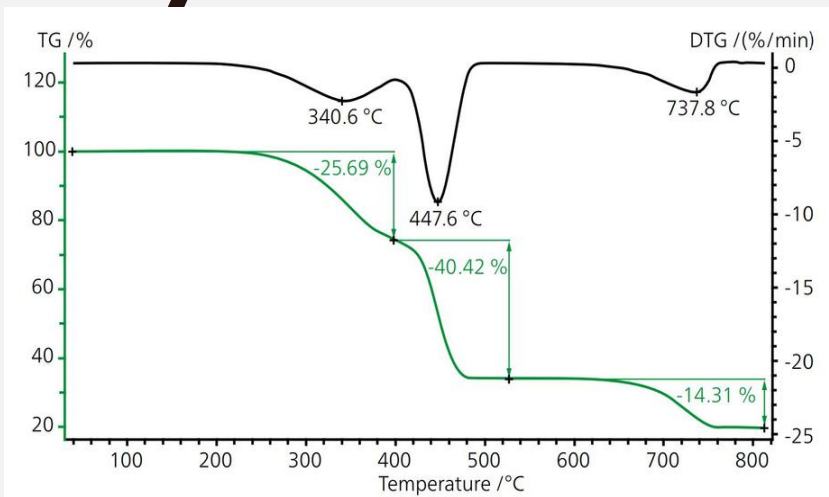
Aparatura - Termowaga

- **Piec:**
Nagrzewa próbkę w kontrolowany sposób, od temperatury otoczenia do bardzo wysokich wartości (nawet powyżej 1600°C).
- **Waga:**
Bardzo precyzyjny czujnik, który rejestruje masę próbki z dokładnością do mikrogramów.
- **Tygiel:**
Małe naczynie, w którym umieszcza się badaną próbkę. Jego rodzaj jest kluczowy dla poprawności pomiaru.
- **Układ do kontrolowania atmosfery:** Umożliwia prowadzenie pomiaru w różnych warunkach, np. w atmosferze obojętnej (azot, argon) lub w atmosferze utleniającej (powietrze, tlen).
- **Komputer z oprogramowaniem:**
Steruje procesem i rejestruje dane, tworząc wykres TGA.





Wynik Pomiaru - Krzywa TGA



Substancja kalibrująca-monohydrat szczawianu wapnia $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

W analizie termicznej monohydrat szczawianu wapnia pełni rolę substancji referencyjnej służącej do oceny sprawności termowag. Wyróżnia się on wysoką stabilnością podczas przechowywania – nie ulega przemianom w czasie ani nie wykazuje skłonności do adsorpcji wilgoci z powietrza w warunkach laboratoryjnych. Dzięki tym właściwościom doskonale nadaje się do weryfikacji działania termobalansu w kontekście pomiarów temperaturowych

- **Płaski odcinek (Plateau):**
Reprezentuje stabilną masę próbki. W tym zakresie temperatur nie zachodzą żadne procesy ze zmianą masy.
- **Obszar spadku masy (Stopień):**
Oznacza, że próbka traci masę. Dwie kluczowe wartości to:

Temperatura początkowa:

Temperatura, w której zaczyna się spadek masy.

Temperatura końcowa:

Temperatura, w której spadek masy się kończy.

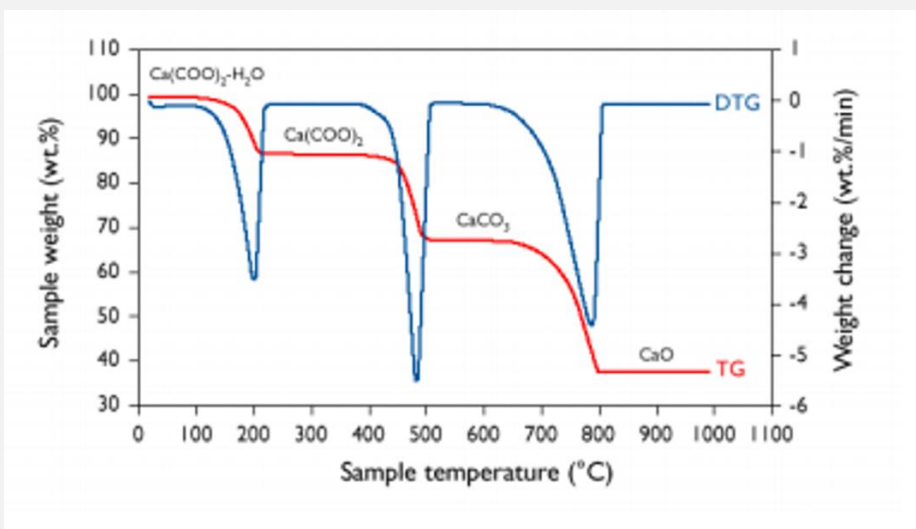
- **Strata masy [%]:**

Procentowy ubytek masy, obliczany jako różnica między masą początkową a końcową danego stopnia, podzielona przez masę początkową próbki.





Derywatywacja TG/DTG



Krzywa różniczkowa termograwimetryczna

Krzywa różniczkowa termograwimetryczna (DTG – derivative thermogravimetry) DTG powstaje w wyniku obliczenia pochodnej pierwszego rzędu krzywej TG (tj. zmian masy próbki względem temperatury: dm/dT). Dzięki temu możliwe jest wyraźne zobrazowanie etapów przemian zachodzących podczas ogrzewania, nawet gdy na klasycznym wykresie TG nakładają się one na siebie i trudno je jednoznacznie wskazać.

Krzywa DTG pozwala:

- Określić temperaturę największej szybkości procesu – odczytujemy punkt ekstremum na wykresie DTG, czyli wartość temperatury, przy której ubytek (lub przyrost) masy przebiega najszybciej.
- Wyznaczyć zakres temperatur, w których zachodzi dana przemiana – początek i koniec efektu można określić, analizując krzywą TG i odpowiadające jej zmiany w sygnale DTG. Dzięki temu otrzymujemy zarówno przedział temperatur reakcji, jak całkowitą zmianę masy przypisaną danej przemianie.



Przygotowanie próbek do analizy TG

Próbka

- Forma próbki: Próbka powinna mieć jednorodną masę i odpowiednią wielkość. Zbyt duże próbki mogą spowodować nierównomierne podgrzewanie, a za małe mogą prowadzić do zbyt szybkich reakcji, które są trudne do kontrolowania.
- Rodzaj próbki: Może to być materiał organiczny (np. polimery, węgiel, paliwa) lub nieorganiczny (np. metale, minerały, woda). W przypadku substancji chemicznych w stanie stałym ważne jest, aby próbka była dobrze osuszona, jeśli zawiera wodę.
- Wielkość próbki: W zależności od instrumentu, próbka powinna mieć masę od kilku miligramów do kilku gramów. Standardowe próbki w analizie TG mają masę około 10-20 mg.
- Tygiel: W termogravimetrii to nie tylko naczynie na próbkę, ale kluczowy element, którego właściwości mogą znacząco wpłynąć na wynik pomiaru. Musi on być:
 - Obojętny chemicznie: Nie może reagować z próbką ani atmosferą pieca.
 - Odporny na wysoką temperaturę: Musi wytrzymać maksymalną temperaturę pomiaru.
 - Stabilny masowo: Jego masa nie może zmieniać się podczas eksperymentu.





Rodzaje i rola tygla w analizie TGA



Tygiel korundowy

Materiał:

Al₂O₃ (korund).

Zalety:

Bardzo wysoka temperatura topnienia (>2000°C), stabilny chemicznie, szeroko stosowany w badaniach w wysokich temperaturach.

Wady:

Stosunkowo niska przewodność cieplna w porównaniu do platyny.

Tygiel platynowy

Materiał:

Platyna (Pt).

Zalety:

Doskonała przewodność cieplna, chemicznie obojętny (nie reaguje z większością substancji), bardzo precyzyjne pomiary.

Wady:

Bardzo wysoki koszt. Nie zalecany do analizy metali, które mogą tworzyć z platyną stopy.



Tygiel aluminiowy

Materiał:

Aluminium (Al).

Zalety:

Niski koszt, jednorazowy, bardzo lekki.

Wady:

Niska temperatura topnienia (660°C), co ogranicza zakres pomiarowy. Idealny do niskotemperaturowych pomiarów.



Tygiel kwarcowy

Materiał:

Stopiony kwarc (SiO₂).

Zalety:

Bardzo wysoka odporność na szok termiczny, niska masa własna.

Wady:

Ograniczony zakres temperatur, może reagować z niektórymi substancjami w wysokich temperaturach.





Główne zastosowania TGA

- **Oznaczanie zawartości wilgoci:** Pozwala szybko określić zawartość wody w materiałach, np. w żywności, polimerach. Utrata masy w niskich temperaturach ($<150^{\circ}\text{C}$) zwykle wskazuje na odparowanie wody.
- **Ocena stabilności termicznej:** Umożliwia określenie, w jakiej temperaturze materiał zaczyna się rozkładać. Jest to kluczowe np. w przemyśle polimerowym.
- **Analiza składu materiałów wieloskładnikowych:** Można ustalić zawartość poszczególnych komponentów (np. sadzy, wypełniaczy mineralnych) w kompozytach.
- **Analiza kinetyczna:** Pozwala na badanie szybkości reakcji rozkładu.
- Identyfikacja produktów rozkładu termicznego
 - Analiza podczas utleniania/redukcji
 - Badania korozyjne
 - Wpływ starzenia
- Oznaczanie zawartości popiołu
- Temperatury Curie





Podsumowanie części teoretycznej



Termogravimetria jest niezwykle użytecznym narzędziem do badania właściwości materiałów pod wpływem zmieniającej się temperatury. Dzięki niej możemy zrozumieć procesy zachodzące w substancjach chemicznych podczas ich podgrzewania, co daje cenne informacje o ich składzie, stabilności i reaktywności. Z tego względu jest to technika szeroko wykorzystywana zarówno w laboratoriach badawczych, jak i w przemyśle. W chemii organicznej często stosuje się termogravimetrie do badania stabilności termicznej związków organicznych, takich jak tworzywa sztuczne, farby, leki, czy kosmetyki. W przypadku materiałów nieorganicznych, analiza TG jest pomocna w określaniu ich czystości lub zawartości wody. Dodatkowo w laboratoriach ochrony środowiska, termogravimetria wykorzystywana jest do badania emisji gazów w wyniku spalania odpadów. Zrozumienie podstawowych zasad i umiejętność interpretacji krzywych TGA jest kluczowe dla maturzystów, którzy chcą dogłębnie zrozumieć analitykę chemiczną.



Zadania

Przykład I

Próbkę zawierającą $5 \cdot 10^{-4}$ mola uwodnionego szczawianu wapnia(II), $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ogrzewano w atmosferze azotu od temperatury pokojowej do 900°C . Stwierdzono, że rozkład termiczny tej soli zachodzi w trzech wyraźnie oddzielonych etapach, a w każdym z nich wydziela się inny produkt gazowy. Na podstawie uzyskanego termogramu odczytano następujące dane:

- Masa początkowa próbki: 73,1 mg
- Utrata masy w etapie I (Δm_I): 9,0 mg
- Utrata masy w etapie II (Δm_{II}): 14,0 mg
- Utrata masy w etapie III (Δm_{III}): 22,0 mg

Na podstawie obliczeń ustal wzór hydratu szczawianu wapnia(II) oraz napisz równania reakcji przebiegających w I, II i III etapie rozkładu.

Obliczenia mas molowych:

$\text{MH}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$

$\text{MCO} = 28 \text{ g/mol}$

$\text{MCO}_2 = 44 \text{ g/mol}$

$\text{MCaO} = 56 \text{ g/mol}$

$\text{MCaC}_2\text{O}_4 = 128 \text{ g/mol}$

Etap I: Ustalenie wzoru hydratu (wartości x)

Pierwszy etap rozkładu hydratów to zazwyczaj dehydratacja (utrata wody).

Liczba moli utraconej wody: $n_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta m_I / M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,009 \text{ g} / 18 \text{ g/mol} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Stosunek molowy hydratu do wody: $n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{hydratu}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} / 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 1$

Zatem na 1 mol soli przypada 1 mol wody, czyli $x = 1$. Wzór hydratu to $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Zadania



Etap II: Identyfikacja drugiego produktu gazowego.

Po utracie wody pozostaje bezwodny szczawian wapnia, CaC_2O_4 .

Liczba moli CaC_2O_4 w próbce: $5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Masa molowa drugiego gazowego produktu: $M_{\text{gaz,II}} = \Delta m_{\text{II}} / n_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 0,014 \text{ g} / 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 28 \text{ g/mol} = M_{\text{CO}}$

Etap III: Identyfikacja trzeciego produktu gazowego.

Po odłączeniu CO ze szczawianu powstaje węglan wapnia:



Liczba moli CaCO_3 w próbce: $5 \cdot 10^{-4}$ mol.

Masa molowa trzeciego gazowego produktu:

$$M_{\text{gaz,III}} = \Delta m_{\text{III}} / n_{\text{CaCO}_3} = 0,022 \text{ g} / 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} = 44 \text{ g/mol} = M_{\text{CO}_2}$$

Równania reakcji:

- Etap I: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- Etap II: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$
- Etap III: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$



Zadania

Przykład 2

Próbkę hydratu siarczanu(VI) miedzi(II) $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o masie początkowej 50,0 mg poddano ogrzewaniu 30–800 °C. Po I etapie (odwodnieniu) masa ustabilizowała się na 32,0 mg. Po II etapie masa końcowej stałej pozostałości wynosiła 16,0 mg. Ustal wartość x (w $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oraz napisz równania reakcji dla obu etapów.

Obliczenia mas molowych:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{SO}_3} = 44 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{CuO}} = 56 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{CuSO}_4} = 159,61 \text{ g/mol}$$

I etap- odwodnienie

$$50\text{g} \text{ ----- } 100\%$$

$$32\text{g} \text{ ----- } x$$

$$x = 64\% \text{ - zawartość procentowa } \text{CuSO}_4$$

$$M_{\text{CuSO}_4} \text{ ----- } 64\%$$

$$159,61\text{g/mol} \text{ ----- } 64\%$$

$$y \text{ ----- } 100\%$$

$$y = 249,39\text{g/mol}$$

$$\text{masa hydratu} - \text{masa anhydratu} = \text{masa wody}$$

$$249,39\text{g/mol} - 159,61\text{g/mol} = 89,78\text{g/mol}$$

$$x \text{ wody} = \text{masa wody} / M_{\text{wody}}$$

$$x \text{ wody} = 89,78\text{g/mol} / 18\text{g/mol}$$

$$x \text{ wody} = 5$$

$$\text{Wzór hydratu: } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$



Zadania



II etap - rozkład

$$m_2/m_1 = 16,0/32,0 = 0,5$$

$$\text{Masa resztkowego tlenku} \approx 0,5 \cdot M(\text{CuSO}_4) \approx 0,5 \cdot 159,61 \approx 79,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \approx M(\text{CuO})$$

Równania reakcji:



Zadania

Przykład 3

Azotan(V) ołowiu(II) jest białym, krystalicznym ciałem stałym, które podczas intensywnego ogrzewania rozkłada się na stały tlenek ołowiu(II) oraz gazowe produkty: tlenek azotu(IV) i tlen. Reakcję opisuje równanie: $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. W porcelanowej parownicy umieszczono 20,00 g azotanu(V) ołowiu(II) i prażono do momentu, gdy masa stałej zawartości w parownicy zmniejszyła się do 14,79 g. Proces przerwano, a otrzymana mieszanina zawierała nieprzereagowany substrat oraz stały produkt reakcji. Oblicz w procentach masowych zawartość tlenku ołowiu(II) (PbO) w mieszaninie uzyskanej po prażeniu.

Obliczenia mas molowych:

$M_{\text{PbO}} = 223,20 \text{ g/mol}$

$M_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} = 331,22 \text{ g/mol}$

Początkowa liczba moli $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

$$n_0 = \frac{20,00 \text{ g}}{331,22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,06036 \text{ mol}$$

Oznaczenia: niech x = liczba moli $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, która uległa przemianie.
Po prażeniu stała mieszanina składa się z pozostałego $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
i wytworzonego PbO, więc:

$$m_{\text{final}} = (n_0 - x) \cdot M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) + x \cdot M(\text{PbO}) = 14,79 \text{ g}$$



Zadania



Podstawienie (uwaga: $n_0 \cdot M(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 20,00 \text{ g}$) i rozwiązanie dla x :

$$\begin{aligned} 20,00 - x \cdot 331,22 + x \cdot 223,20 &= 14,79 \\ x \cdot (223,20 - 331,22) &= 14,79 - 20,00 = -5,21 \\ x \cdot (-108,02) &= -5,21 \Rightarrow x = \frac{5,21}{108,02} = 0,04823 \text{ mol} \end{aligned}$$

Masa wytworzonego PbO:

$$m(\text{PbO}) = x \cdot M(\text{PbO}) = 0,04823 \text{ mol} \cdot 223,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 10,765 \text{ g}$$

Zawartość masowa PbO w mieszaninie:

$$m\%(\text{PbO}) = \frac{m(\text{PbO})}{m_{\text{final}}} \cdot 100\% = \frac{10,765}{14,79} \cdot 100\% = 72,78\%$$

Odpowiedź: zawartość PbO w mieszaninie po prażeniu $\approx 72,78\%$ (mas.).

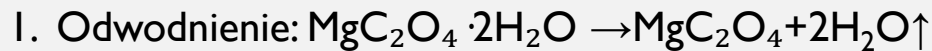


Zadania

Przykład 4

W laboratorium tlenek magnezu można otrzymać ze szczawianu magnezu o wzorze

$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Podczas ogrzewania przebiegają kolejno następujące reakcje:



Do tygla wprowadzono próbkę uwodnionego szczawianu magnezu o masie 15,0 g i poddano prażeniu w warunkach kontrolowanego ogrzewania. Po pewnym czasie proces przerwano, tygiel ostudzono, a następnie zważono jego zawartość. Stwierdzono, że masa zmniejszyła się o 7,3 g. W badanej próbce nie wykryto już cząsteczek wody krystalizacyjnej ani czystego szczawianu magnezu. Oblicz procentową zawartość tlenku magnezu (MgO) w mieszaninie poreakcyjnej.

Obliczenia mas molowych:

$$M(\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 148,353 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{MgO}) = 40,304 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{MgCO}_3) = 84,313 \text{ g/mol}$$

• Początkowa masa próbki: 15,00 g (to jest $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

• Ubytek masy podczas prażenia: 7,30 g → więc masa pozostałej mieszaniny poreakcyjnej = $15,00 - 7,30 = 7,70 \text{ g}$.

• Założono (podane w treści): po przerwaniu procesu **nie ma** już wody krystalizacyjnej ani nieprzereagowanego szczawianu.

Zatem cały magnez w próbce występuje w postaci albo MgCO_3 , albo MgO .

Oznaczmy n_0 —początkową liczbę moli $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$n_0 = \frac{15,00}{148,353} = 0,101110 \text{ mol.}$$



Zadania

Przykład 4

Niech f — ułamek molowy tej początkowej ilości, który przeszedł aż do MgO (czyli dla którego zaszła kolejna dekarboksylacja $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO}$). W takim razie liczba moli MgO , to $f n_0$, a liczba moli MgCO_3 to $(1 - f) n_0$.

Masa końcowej mieszaniny (wiemy, że to 7,70 g) wyraża się jako:

$$m_{\text{końc}} = f n_0 M(\text{MgO}) + (1 - f) n_0 M(\text{MgCO}_3).$$

Podstawiamy liczby i rozwiązujemy równanie względem f :

$$f \cdot n_0 \cdot 40,304 + (1 - f) \cdot n_0 \cdot 84,313 = 7,70.$$

Rozwiązanie daje

$$f \approx 0,18538.$$

Zatem masa MgO w mieszaninie:

$$m(\text{MgO}) = f n_0 M(\text{MgO}) \approx 0,75546 \text{ g}.$$

Procentowa zawartość MgO w mieszaninie poreakcyjnej:

$$\% \text{MgO} = \frac{0,75546}{7,70} \cdot 100\% \approx 9,81\%.$$

Odpowiedź: w mieszaninie poreakcyjnej tlenek magnezu stanowi około **9,81%** masy ($\approx 9,8\%$).



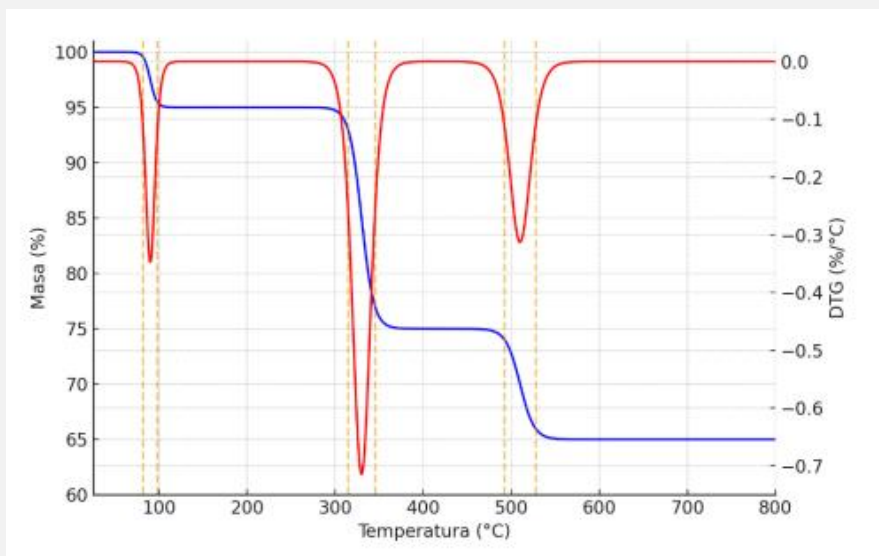
Zadania

Przykład 5

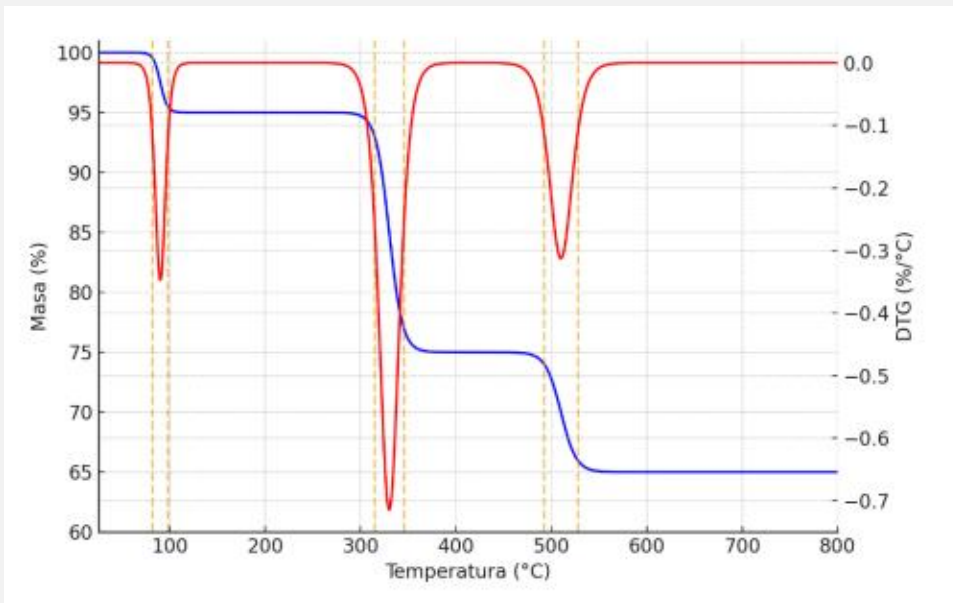
Materiał kompozytowy zbadano metodą TGA w powietrzu, przy stałej szybkości nagrzewania $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Początkowa masa próbki wynosi 100 mg . Na krzywej TG widoczne są trzy etapy ubytku masy, a na krzywej DTG trzy odpowiadające im minima (około $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $510\text{ }^{\circ}\text{C}$). Skorzystaj z dołączonych wykresów TG i DTG.

Wyznacz:

1. procent wilgoci (I etap) w próbce,
2. procent ubytku masy w II i III etapie (składniki organiczne),
3. pozostałość (popiół/niewypalona część nieorganiczna) przy $750\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$,
4. zakresy temperatur początku i końca każdego etapu (T_i i T_f — oszacuj z kształtu TG/DTG),
5. zaproponuj przypisanie etapów (np. suszenie, degradacja polimeru, spalanie zwęgliny).



Zadania



- I etap (pik DTG $\sim 90^{\circ}\text{C}$): ubytek $\approx 5\%$ $\rightarrow$ wilgoć i nisko wrzące lotne.
 - II etap (pik DTG $\sim 330^{\circ}\text{C}$): ubytek $\approx 20\%$ $\rightarrow$ główna degradacja składnika organicznego/polimeru.
 - III etap (pik DTG $\sim 510^{\circ}\text{C}$): ubytek $\approx 10\%$ $\rightarrow$ dopalanie zwęgliny/pozostałości organicznej.
 - Pozostałość przy $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$: $\sim 65\%$ (popiół/składnik nieorganiczny, wypełniacz itp.).
Przybliżone zakresy temperatur
 - I etap: $\sim 60\text{--}130^{\circ}\text{C}$
 - II etap: $\sim 270\text{--}390^{\circ}\text{C}$.
 - III etap: $\sim 430\text{--}600^{\circ}\text{C}$.
- Etap I: wysuszenie/odparowanie wilgoci (5%).
Etap II: depolimeryzacja/utleniająca degradacja głównego polimeru (20%).
Etap III: spalanie zwęgliny (10%).
- Pozostałość (65%): frakcja nieorganiczna (np. wypełniacz mineralny).





**LABORATORIUM
TAJEMNIC**

Dziękujemy

Zapraszamy do kontaktu:

biuro@fundacja.p.lodz.pl



**FUNDACJA
POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ**



**Ministerstwo
Edukacji Narodowej**

Dofinansowano ze środków Budżetu Państwa, których dysponentem jest Ministerstwo Edukacji Narodowej