

Khối lượng riêng ρ được tính theo phương trình:

$$\rho = \frac{w}{V_s} \quad (2)$$

Các chi tiết thiết kế thiết bị có thể khác nhau, nhưng tất cả các picnomet khí đều dựa trên việc đo sự thay đổi áp suất khi một thể tích đối chiếu được thêm vào hoặc giảm đi ở buồng thử.

Khối lượng riêng đo được là khối lượng riêng trung bình của các tiểu phân bột. Kết quả đo khối lượng riêng này sẽ mắc sai số nếu chất khí trong phép thử bị hấp phụ vào bột hoặc có các tạp chất bay hơi thoát ra ngoài trong quá trình đo. Sự hấp phụ chất khí có thể loại bỏ được bằng cách chọn loại khí thử thích hợp. Khí heli nói chung hay được chọn cho phép đo này. Các tạp chất bay hơi có trong bột có thể được loại ra khỏi bột bằng cách dùng khí heli áp suất không đổi trước khi đo. Đôi khi bột có thể được khử khí dưới chân không.

Hai lần đọc kết quả liên tiếp của thể tích mẫu thử phải nằm trong khoảng 0,2 % nếu các chất lạ bay hơi không có ảnh hưởng đến phép đo. Vì các chất bay hơi có thể thoát ra trong lúc đo, nên khối lượng của mẫu thường cân sau khi đo thể tích bằng picnomet.

Cách đo

Phải đảm bảo rằng thể tích đối chiếu và thể tích hiệu chuẩn dùng cho picnomet khí đã được xác định bằng một quy trình thích hợp. Khí dùng trong phép thử là heli trừ khi một loại khí khác được quy định trong chuyên luận riêng. Nhiệt độ picnomet khí nên duy trì trong khoảng 15 °C và 30 °C và không nên thay đổi quá 2 °C trong cả quá trình đo.

Cho mẫu thử đã được chuẩn bị như chỉ dẫn trong chuyên luận riêng vào buồng đo. Dùng một lượng bột như hướng dẫn đối với picnomet. Đậy kín buồng thử, đẩy qua hệ thống picnomet dòng khí thử như trong hướng dẫn của nhà sản xuất. Nếu mẫu phải khử khí dưới chân không, làm như quy định trong chuyên luận riêng và hướng dẫn sử dụng của picnomet.

Lặp lại phép đo trên cùng mẫu bột cho đến khi các kết quả đo liên tiếp của thể tích mẫu V_s khớp trong khoảng 0,2 %. Cân lượng bột có trong cốc. Tính khối lượng riêng ρ của mẫu theo phương trình (2) ở trên.

6.12 PHÂN TÍCH NHIỆT

Phân tích nhiệt là một nhóm các kỹ thuật xác định những thay đổi tính chất vật lý của một chất theo sự thay đổi nhiệt độ. Các kỹ thuật thông dụng nhất đều áp dụng phương pháp đo sự biến thiên khối lượng hoặc biến thiên năng lượng của mẫu thử.

Phép đo nhiệt trọng lượng (nhiệt khối)

Phép đo nhiệt trọng lượng (TGA) là kỹ thuật đo khối lượng của một chất khi thay đổi nhiệt độ theo một chương trình nhiệt độ được kiểm soát.

Thiết bị

Bộ phận chính của một cân nhiệt gồm một thiết bị làm nóng hoặc làm lạnh theo chương trình nhiệt độ đặt trước, một giá giữ mẫu trong môi trường không khí được kiểm soát, một cân điện tử và một máy ghi. Trong một số trường hợp, máy còn có thể gắn với một thiết bị cho phép phân tích các sản phẩm bay hơi.

Kiểm tra nhiệt độ

Kiểm tra thang nhiệt độ bằng một chất thích hợp theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Hiệu chuẩn cân điện

Đặt một lượng thích hợp chất đối chiếu phù hợp có chứng chỉ vào giá giữ mẫu và xác định khối lượng. Đặt tốc độ tăng nhiệt theo hướng dẫn của nhà sản xuất và bắt đầu tăng nhiệt độ. Ghi lại biểu đồ nhiệt trọng lượng với nhiệt độ hoặc thời gian trên trục hoành, tăng từ trái qua phải và khối lượng trên trục tung, tăng từ dưới lên trên. Dùng tăng nhiệt độ ở khoảng 230 °C. Đo trên đồ thị sự chênh lệch giữa các đường ổn định khối lượng - nhiệt độ hoặc đường ổn định khối lượng - thời gian ở giai đoạn đầu và giai đoạn cuối, tương ứng với sự mất khối lượng. Giá trị khối lượng mất đi của chất đối chiếu được ghi trên nhãn.

Tiến hành

Tiến hành quá trình trên đối với chất khảo sát, áp dụng các điều kiện được ghi trong chuyên luận. Tính khối lượng mất đi từ sự chênh lệch đo được trên đồ thị, biểu thị ra phần trăm theo khối lượng.

Nếu sử dụng máy đều đặn, phải định kỳ kiểm tra nhiệt độ và hiệu chuẩn. Nếu không dùng máy thường xuyên, kiểm tra nhiệt độ và hiệu chuẩn trước mỗi lần đo.

Vì yếu tố không khí môi trường ảnh hưởng nhiều đến kết quả đo nên các thông số như áp suất hoặc tốc độ, thành phần khí cần được ghi lại mỗi khi đo.

Phép đo nhiệt lượng quét vi sai

Đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC) là một kỹ thuật cho phép nhận biết những hiện tượng năng lượng xảy ra trong quá trình làm nóng hoặc làm lạnh của một chất (hoặc hỗn hợp nhiều chất) và xác định biến thiên enthalpy, nhiệt dung riêng và nhiệt độ ở đó xuất hiện các hiện tượng này.

Kỹ thuật được dùng để xác định chênh lệch tốc độ nhiệt giải phóng hoặc hấp thu bởi chất khảo sát so sánh với mẫu đối chiếu theo sự thay đổi của nhiệt độ. Có hai kiểu thiết bị DSC. Kiểu thứ nhất áp dụng kỹ thuật bù năng lượng để giữ chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu thử và mẫu đối chiếu bằng không. Kiểu thứ hai giữ tốc độ tăng nhiệt đều đặn và phát hiện sự chênh lệch nhiệt độ giữa mẫu thử và mẫu đối chiếu.

Thiết bị

Thiết bị bù năng lượng DSC gồm một lò nhiệt có giá giữ mẫu hai ngăn: Ngăn để mẫu thử và ngăn để mẫu đối chiếu. Thiết bị đo dòng nhiệt DSC gồm một lò nhiệt có một ngăn để đặt chén đựng mẫu thử và chén đựng mẫu đối chiếu.

Một thiết bị đặt chương trình nhiệt độ, một detector nhiệt và một hệ thống ghi nối với máy tính. Các phép đo được thực hiện trong điều kiện không khí môi trường được kiểm soát.

Hiệu chuẩn thiết bị

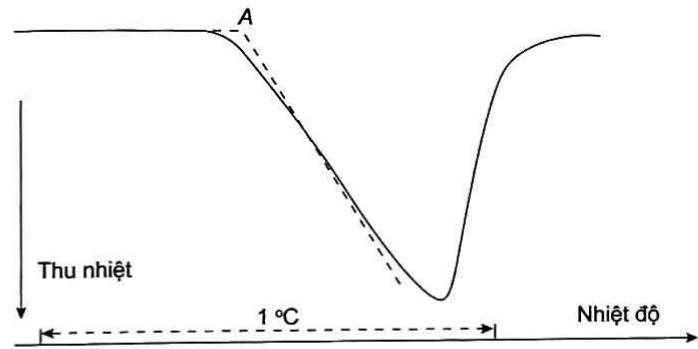
Dùng indi có mức tinh khiết cao hoặc vật liệu thích hợp có chứng chỉ để hiệu chuẩn nhiệt độ và biến thiên enthalpy theo hướng dẫn của nhà sản xuất, có thể dùng kết hợp hai kim loại indi và kẽm để kiểm tra độ tuyến tính.

Tiến hành

Cân một lượng thích hợp chất khảo sát vào một dụng cụ chịu nhiệt phù hợp. Đặt vào ngăn giữ mẫu. Đặt nhiệt độ đầu, nhiệt độ kết thúc và tốc độ tăng nhiệt theo các điều kiện được ghi trong chuyên luận riêng.

Bắt đầu phép phân tích và ghi biểu đồ phân tích nhiệt vì sai với nhiệt độ hoặc thời gian trên trục hoành (giá trị tăng từ trái qua phải) và biến thiên năng lượng trên trục tung (cho biết thay đổi thu nhiệt hay tỏa nhiệt).

Hiện tượng nhiệt xuất hiện ở nhiệt độ tương ứng với giao điểm (A) của đường nền kéo dài và tiếp tuyến tại điểm dốc nhất (điểm uốn) của đường cong (Hình 6.12.1). Kết thúc hiện tượng nhiệt là đỉnh của đường cong.



Hình 6.12.1 - Biểu đồ nhiệt

Enthalpy của hiện tượng tỷ lệ với diện tích dưới đường cong giới hạn bởi đường nền.

Hệ số tỷ lệ được xác định từ phép đo nhiệt nóng chảy của một chất đã biết (ví dụ indi) trong cùng điều kiện đo.

Mỗi biểu đồ nhiệt có thể kèm theo những thông số sau đây: Các điều kiện áp dụng, ghi chép của lần hiệu chuẩn cuối cùng, lượng mẫu, định tính (bao gồm tính chất nhiệt), bao bì, môi trường không khí (thành phần tính chất, tốc độ dòng, áp suất), chiều và tốc độ thay đổi nhiệt độ, độ nhạy của máy đo và máy ghi.

Áp dụng

Khảo sát các hiện tượng chuyển pha

Xác định biến thiên nhiệt độ, nhiệt dung và enthalpy của các quá trình chuyển pha xảy ra với một chất theo sự biến đổi của nhiệt độ như sau:

Chuyển pha rắn - rắn	biến đổi thù hình - đa hình tạo thành thủy tinh loại dung môi biến đổi vô định hình - kết tinh
Chuyển pha rắn - lỏng	nóng chảy
Chuyển pha rắn - khí	thăng hoa
Chuyển pha lỏng - rắn	đông đặc kết tinh lại
Chuyển pha lỏng - khí	bay hơi

Biến đổi thành phần hóa học

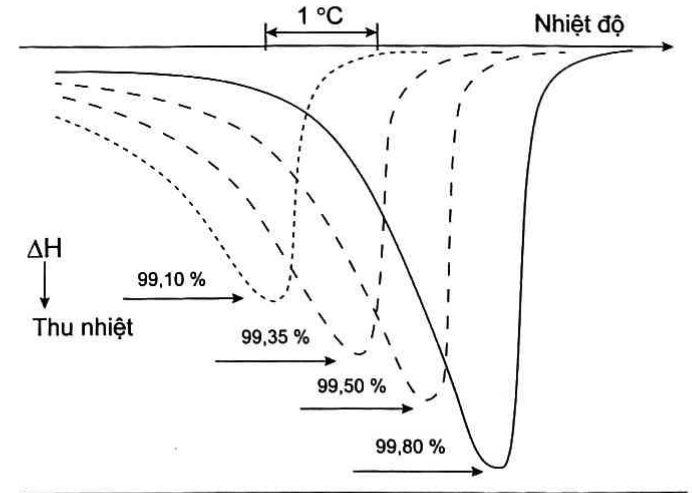
Đo nhiệt lượng hoặc nhiệt độ của phản ứng trong các điều kiện thực nghiệm nhất định, từ đó xác định động học của phản ứng phân hủy hoặc quá trình loại dung môi.

Áp dụng đối với biểu đồ pha

Thiết lập biểu đồ pha đối với một hỗn hợp rắn. Việc thiết lập này có thể là một bước quan trọng trong tiến trình công thức hóa sơ bộ và tối ưu hóa quá trình đông khô.

Xác định độ tinh khiết

Việc đo nhiệt nóng chảy và điểm chảy bằng DSC cho phép xác định hàm lượng tạp chất của một chất chỉ bằng một biểu đồ nhiệt đơn lẻ, với một vài miligam mẫu và không cần thiết phải lặp lại phép đo chính xác của nhiệt độ thực. Theo lý thuyết, điểm chảy của một chất tinh khiết, kết tinh hoàn toàn ở áp suất hằng định có nhiệt nóng chảy đặc trưng ΔH_f dao động trong một khoảng rất hẹp, tương ứng với điểm chảy T_0 . Sự dẫn rộng khoảng này là một dấu hiệu khá nhạy về sự có mặt của các tạp chất. Do đó, các mẫu của cùng một chất, với lượng tạp chất thay đổi vài phần nghìn, cho những biểu đồ nhiệt khác nhau rõ rệt (Hình 6.12.2).



Hình 6.12.2 - Biểu đồ nhiệt biểu thị mức độ tinh khiết

Việc xác định mức độ tinh khiết mol bằng DSC dựa trên việc sử dụng phép tính gần đúng dạng tích phân của phương trình Van'tHoff áp dụng cho nồng độ (không phải hoạt độ) trong hệ 2 thành phần:

[ln (1 - x₂) = - x₂ và T × T₀ = T₀²]

$$T = T_0 - \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} \times x_2 \quad (1)$$

Trong đó:

x_2 là phân số mol của tạp chất, nghĩa là số mol tạp chất chia cho tổng số mol trong pha lỏng ở nhiệt độ T (kenvin);

T_0 là điểm chảy của chất tinh khiết hóa học, đơn vị kenvin;

ΔH_f là nhiệt nóng chảy mol của chất khảo sát, đơn vị $\text{Jun} \cdot \text{mol}^{-1}$;

R là hằng số khí lý tưởng, đơn vị $\text{jun} \cdot \text{kenvin}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Từ đây, việc xác định độ tinh khiết bằng DSC giới hạn trong việc xác định các tạp chất tạo thành hỗn hợp eutectic với thành phần chính và biểu thị ra phân số mol ít hơn 2 % trong chất cần khảo sát.

Phương pháp này không áp dụng đối với:

Các chất vô định hình;

Các chất solvat hóa và đa hình không bền trong khoảng nhiệt độ khảo sát;

Các tạp chất tạo thành các dung dịch rắn với thành phần chính;

Các tạp chất không tan trong pha lỏng hoặc trong quá trình tan chảy của thành phần chính.

Trong quá trình làm nóng chất khảo sát, tạp chất chảy hoàn toàn ở nhiệt độ eutectic của hỗn hợp. Trên nhiệt độ này, pha rắn chỉ chứa chất tinh khiết. Khi nhiệt độ tăng dần từ nhiệt độ eutectic đến điểm chảy của chất tinh khiết, phân số mol của tạp chất trong chất lỏng giảm đều đặn bởi vì lượng chất tinh khiết chảy lỏng tăng dần. Ở tất cả mọi nhiệt độ trên điểm eutectic:

$$x_2 = \frac{1}{F} \times x_2^* \quad (2)$$

Trong đó:

F là phần nóng chảy của mẫu phân tích,

x_2^* là phân số mol của tạp chất trong mẫu phân tích

Khi mẫu chảy hoàn toàn, $F = 1$ và $x_2 = x_2^*$.

Phương trình (2) kết hợp với phương trình (1) thu được:

$$T = T_0 - \frac{x_2^* RT_0^2}{\Delta H_f} \times \frac{1}{F}$$

Giá trị nhiệt nóng chảy thu được bằng cách lấy tích phân pic nóng chảy.

Điểm chảy T_0 của chất tinh khiết được ngoại suy từ đồ thị của $1/F$ theo nhiệt độ biểu thị bằng kenvin. Độ dốc α của đường cong, thu được bằng phương pháp tuyến tính hóa nếu cần thiết, tương ứng với $\frac{x_2^* RT_0^2}{\Delta H_f}$ cho phép tính được

x_2^* . Lấy giá trị x_2^* nhân với 100 cho tỷ lệ phần trăm (tính theo mol) của tổng tạp chất eutectic.

Kính hiển vi nhiệt

Có thể quan sát quá trình chuyển pha bằng kính hiển vi nhiệt. Phương pháp này cho phép khảo sát mẫu dưới kính hiển vi phân cực theo sự thay đổi nhiệt độ được chương trình hóa.

Những khảo sát thu được dưới kính hiển vi nhiệt cho phép xác định rõ bản chất của các hiện tượng được phát hiện bằng phương pháp nhiệt trọng lượng và phân tích nhiệt vi sai.

Thiết bị

Thiết bị bao gồm kính hiển vi gắn với nguồn sáng phân cực, một đĩa nóng, một thiết bị điều khiển chương trình nhiệt độ làm nóng hoặc làm lạnh, một hệ thống máy ghi nhiệt độ chuyển pha. Có thể có thêm máy quay và ghi video.

6.13 XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG RIÊNG THÔ VÀ KHỐI LƯỢNG RIÊNG GỖ CỦA BỘT

Khối lượng riêng thô

Khối lượng riêng thô của bột là tỷ số giữa khối lượng của bột chưa bị dồn nén so với thể tích của nó, bao gồm cả thể tích khoảng trống giữa các hạt bột. Như vậy khối lượng riêng thô phụ thuộc vào khối lượng riêng của các hạt bột và sự xấp xếp không gian giữa các hạt trong khối bột. Mặc dù đơn vị khối lượng riêng là kg/m^3 nhưng khối lượng riêng thô được biểu thị là g/ml vì phép đo thể tích sử dụng ống đong, cũng có thể biểu thị bằng đơn vị g/cm^3 .

Tính chất thô của bột tùy thuộc vào quá trình điều chế, xử lý và bảo quản bột. Các hạt bột có thể bị nén và có khối lượng riêng thô dao động trong một khoảng nhất định, ngoài ra một sự xáo trộn nhỏ trong khối bột cũng có thể làm thay đổi giá trị này. Vì vậy khối lượng riêng thô thường rất khó xác định với độ lặp lại cao và khi báo cáo kết quả nhất thiết phải chỉ rõ cách xác định.

Khối lượng riêng thô của bột có thể được xác định bằng cách đo thể tích của một khối lượng bột biết trước, được rây qua rây và chuyển vào một ống đong chia vạch (Phương pháp 1) hoặc xác định khối lượng bột đã biết thể tích trong một cốc hứng của thể tích kế (Phương pháp 2) hoặc trong một cốc đo (Phương pháp 3).

Phương pháp 1 và 3 là hai phương pháp hay được áp dụng.

Phương pháp 1: Đo thể tích bằng ống đong

Bột cần xác định khối lượng riêng thô được rây qua rây có kích thước lỗ rây không nhỏ hơn 1,0 mm. Nếu cần có thể làm vỡ các hạt bột kết dính một cách nhẹ nhàng sao cho không ảnh hưởng đến tính chất vốn có của bột. Cân khoảng 100 g bột đã rây (m) chính xác tới 0,1 %, chuyển bột một cách nhẹ nhàng, không được dồn nén vào một ống đong khô, có chia vạch dung tích 250 ml và có thể đọc chính xác đến 2 ml. Cân thận san bằng mặt bột, không nén, đọc thể tích biểu kiến (V_0) tại vạch chia độ gần nhất trên ống đong. Tính khối lượng riêng thô ra g/ml áp dụng công thức m/V_0 . Thông thường, khi xác định tính chất này cần phải lặp lại phép đo nhiều lần.

Nếu khối lượng riêng của bột quá thấp hoặc quá cao, tức là thể tích đo nhỏ hơn 150 ml hoặc lớn hơn 250 ml, thì không