

Termoanalitikai mérés technikák fejlesztésének magyari eredményei

Dr. Paulik Ferenc*

A Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszéke az elmúlt ötven esztendő alatt a termoanalitika területén figyelemre méltó eredményeket ért el. A tanszék keretében és a Magyar Tudományos Akadémia égisze alatt működő kicsi módszerfejlesztő kutatócsoport jelentős mértékben járult hozzá ezekhez a nemzetközileg is elismert eredményekhez. Ez az összefoglaló hivatott tömör áttekintő képet adni e csoport kutatási eredményeiről.

A derivatográf kifejlesztése

A csoport, amelynek a szerző is tagja volt, elsőként alkalmazta a termoanalitikában a deriválás műveletét. Még 1954-ben az indukció elvén alapuló deriváló berendezést szerkesztettünk és laboratóriumi kivitelben deriváló termomérleget építettünk. Ezzel a termogravimetriás (TG) görbe mellett a súlyváltozás sebességét jelző derivált termogravimetriás (DTG) görbét is fel tudtuk venni. Ez utóbbi nagy segítséget nyújtott a TG görbék értelmezéséhez és értékeléséhez. Ma már minden TG görbe mellett rutinszerűen felveszik a DTG görbét is, igaz már számítógéppel.

Szintén elsőként alkalmaztuk a termoanalitikai változók szimultán mérésének az elvét. Még 1955-ben olyan készüléket szerkesztettünk, amivel egyetlen mintának a súlyváltozását, valamint súly- és entalpiaváltozásának a sebességét egyidejűen mérni tudtuk. Erre azért volt szükség, mert a különálló készülékkel vett görbék, az eltérő kísérleti körülmények hatására, egymáshoz képest fázisban eltolódtak, és így közös értelmezésük és értékelésük rendkívüli nehézségekbe ütközött. Ma már a forgalomba hozott gyári készülékek fele szimultán méri a különféle termikus változókat.

Kutatásainkat évekig a tanszéken házilag épített deszkapéldányon végeztük. Ezt a Magyar Optikai Művek (MOM) formatervezéssel honosította és 1960-ban gyártani, illetve derivatográf néven forgalmazni kezdte. A vállalat 30 év alatt mintegy 4000 készüléket adott el, zömében külföldön. A készülék kelendőségét nyilvánvalóan azzal lehet magyarázni, hogy a vállalat a derivatográfot folyamatosan fejleszteni tudta, amihez viszont a tudományos alapot a tanszéki kutatócsoport további találmányai biztosították. A következőkben ismertetett mérés technikákat a MOM rendre mind meg is valósította.

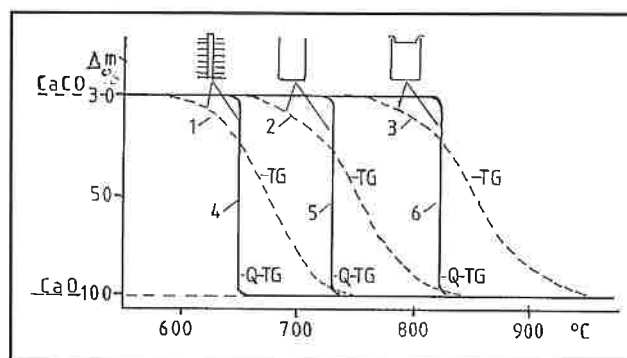
A derivatográfjal szerzett kedvező tapasztalatokat igyekeztünk hasznosítani, és 1961-ben kidolgoztuk a derivatív dilatometria módszert, valamint a dilatometria, termogravimetria és a differenciál termikus analízis kombinációját. Ez utóbbi szintén a szimultán mérés elvén alapult. Ez is embert próbáló feladatnak bizonyult, mivel olyan mérleggel kombinált dilatométer készüléket kellett szerkeszteni, ami egyetlen préselt próbatestnek mérte egyidejűleg a dilatációját és a súlyváltozását.

A vegyületek bomlása során különféle gáztermékek válnak szabaddá. Kézenfekvőnek látszott a gondolat, hogy ezek mérésével újabb oldalról lehet e vegyületek bomlásmechanizmusát megvilágítani. A készülék, amit ennek a kivételére megépítettünk, a gáztermékeket folyamatosan és mennyiségileg összegyűjtötte, vízzel elnyelte, és a térfogat analízis előírásai szerint, folyamatosan és automatikusan titrálta. A titrálás körülményeinek (pH, mérőoldat stb.) céltudatos megválasztásával az egyes gázbomlástermékeket egymástól függetlenül, szelektíven lehetett meghatározni, és így a vizsgált bomlás mechanizmusának eladig ismeretlen részleteit megismerni. A kapott titrálási görbe ui. nem csak a gáztermékek mennyiségéről, de a gázfejlődés folyamatáról is tájékoztatott. A vizsgolt szelektív mérése érdekében szerkesztettünk a derivatográfhoz csatlakoztatható különleges adaptert is.

A kvázi-izoterm módszer

Kutatásaink során gyakran megfigyeltük, hogy a kísérleti körülmények a termoanalitikai görbék lefutását oly mértékben torzítják el, hogy azok sokszor már jellemzőbbek a kísérlet körülményeire, mint magára a reakcióra.

Erre mutat példát az 1. ábra, amelynek mindhárom, szaggatott vonallal kihúzott 1–3 görbéje a kalcium-karbonát hőbomlásának a lefolyását ábrázolja, de különféle alakú mintatartókkal felvéve. Bizonyításra sem szorul, hogy lefutásuk alapján ugyancsak nehéz lenne a hőbomlás jellemző hőmérsékletét megállapítani, vagy egy összetett anyag összetevőit a mért hőmérsékletek alapján azonosítani.



1. ábra. A kalcium-karbonát hőbomlása. Termogravimetriás (TG, Q-TG) görbék hagyományos, nem-izoterm (1–3 görbék) és kvázi-izoterm (4–6 görbék) fűtésszabályozással, valamint tányérkás mintatartóval (1 és 4 görbék), nyitott (2 és 5 görbék) és lefedett (3 és 6 görbék) tégelyel felvéve.

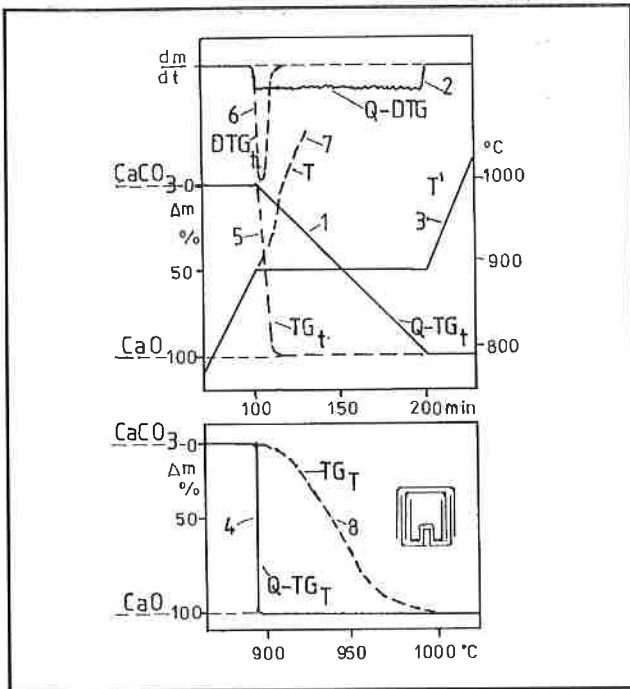
Viszonylag korán felismertük, hogy a módszer ezen hibáit csak akkor tudjuk kiküszöbölni, ha a hagyományos vizsgálati elvekkel gyökeresen szakítunk és merőben új mérési elveken működő mérés technikákat vezetünk be. Így már 1962-ben új fűtés technikát dolgoztunk ki, amely a termogravimetriás (TG) vizsgálat közben nem hagyományos módon emelte a minta hőmérsékletét, hanem a minta hőmérsékletének a változását, a visszacsatolás elve alapján, maga az átalakulás vezérelte. A módszert kvázi-izoterm termogravimetriának neveztük el. A vizsgálati eljárás megértése bővebb magyarázatot igényel.

Amint az 1. ábrán megfigyelhető: az 1, 2, és a 3 jelű görbe szigmoid alakú lett és 100–150 °C-os hőmérséklet-tartományra terjedt ki. Ennek az a magyarázata, hogy a rossz hővezető minta csak lassan tudta az átalakuláshoz szükséges, viszonylag nagy hőmennyiséget a kemencétől felvenni. Ennek az oknak a megszüntetésére alkalmas az új fűtés technika, aminek a kalcium-karbonát bomlásának lefolyására gyakorolt hatását az 1. ábra 4–6 jelű görbéi szemléltetik.

A derivatográf átalakítása során a következőképpen jártunk el: A súlyváltozás sebességét jelző DTG jel áramkörébe határérték-érzékelő relét jktattunk és ezzel vezéreltük a fűtésszabályzó tirisztort. Így, amikor a súlyváltozás sebessége egy előre kiválasztott kicsi értéket elért, akkor a relé működésbe lépett. A tirisztor a fűtőáram feszültségét csökkentette. Csökkent a hőmérséklet és a bomlás sebessége is. A DTG jel az előre kiválasztott határértékek alá csökkent (2. ábra). Ekkor a relé ismét a hőmérséklet növelésére adott parancsot. Egy ilyen, csak néhány másodpercig tartó ciklus az átalakulás végéig számtalanszor ismétlődött. Más szavakkal, a fűtésszabályzó rendszer, a visszacsatolás elve alapján, a minta és a kemence hőmérséklete között automatikusan akkora különbséget létesített, hogy az átalakulás szigorúan állandó és a hagyományosnál nagyságrendekkel kisebb sebességgel menjen végbe. A 2. ábra azt hivatott szemléltetni, hogy a kétféle, a hagyományos és a

* Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszék

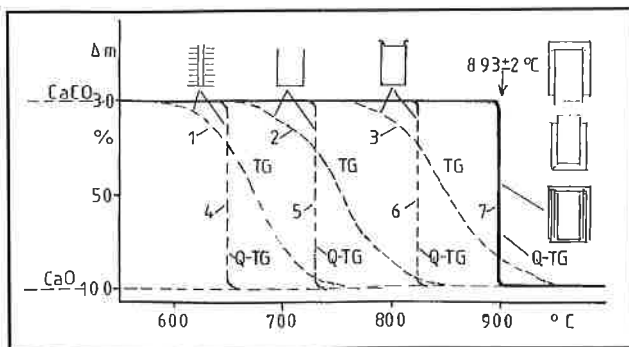
kvázi-izoterm fűtéstechnika az átalakulások lefolyására, illetve a mért görbék lefutására milyen hatást gyakorol.



2. ábra. A kalcium-karbonát hőbomlása. Termogravimetriás (TG, Q-TG) és ezek deriváltjai (DTG, Q-DTG) és hőmérséklet (T, T') görbék kvázi-izoterm (1-4 görbék) és hagyományos, nem-izoterm (5-8 görbék) fűtésszabályozással, labirint mintatartóval az idő (1-3 és 5-7 görbék) valamint a minta hőmérsékletének a függvényében (5 és 8 görbék) felvéve.

A kvázi-izoterm fűtéstechnikával vettük fel az 1. ábra 4-6 jelű görbéit. Ezek tanúsága szerint a kalcium-karbonát bomlása ugyan mindhárom mintatartó esetében eltérő hőmérsékleteken, de már szigorúan izoterm módon játszódott le. Ennek okát kutatva kiderült, hogy a minta környezetében a gázbomlástermékeknek különböző, a kemence szellőzési viszonyainak megfelelő, de ugyanakkor állandó parciális nyomása alakul ki. A szilárd fázis tehát különféle, de állandó összetételű gázatmoszférával tartott egyensúlyt, és a mért hőmérséklet tulajdonképpen az egyensúlyi hőmérsékleteknek felelt meg.

Ezt a torzító hatást is sikerült kiküszöbölni. 1971-ben különleges alakú mintatartót szerkesztettünk. Ez, amint az a 3. ábrán látható, négy egymásba illő tégelyből állt. A kísérlet első másodperceiben a szabaddá váló gázbomlástermék, a kalcim-karbonát esetében a szén-dioxid, az összeillesztett, zárt tégelyből a levegőt kiszorította. Ott csupán szén-dioxidból álló, ún. saját atmoszféra alakult ki. A tégelyek fala által képezett szűk csatornarendszeren kifelé áramló szén-dioxid ui. megakadályozta a levegő visszadiffundálását.

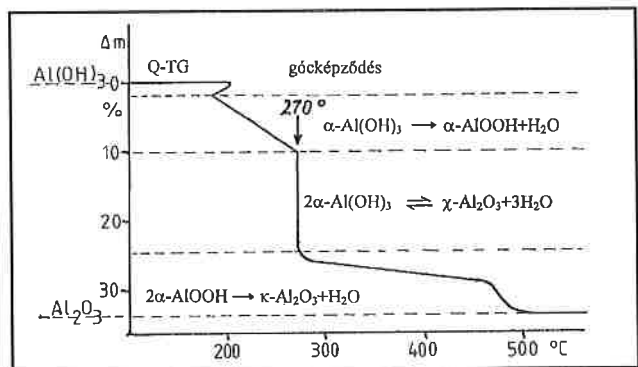


3. ábra. A kalcium-karbonát hőbomlása. Termogravimetriás (Q-TG) görbe kvázi-izoterm fűtésszabályozással és labirint tégellyel felvéve (7 görbe). Az 1-6 görbék az 1. ábra 1-6 görbéivel azonosak.

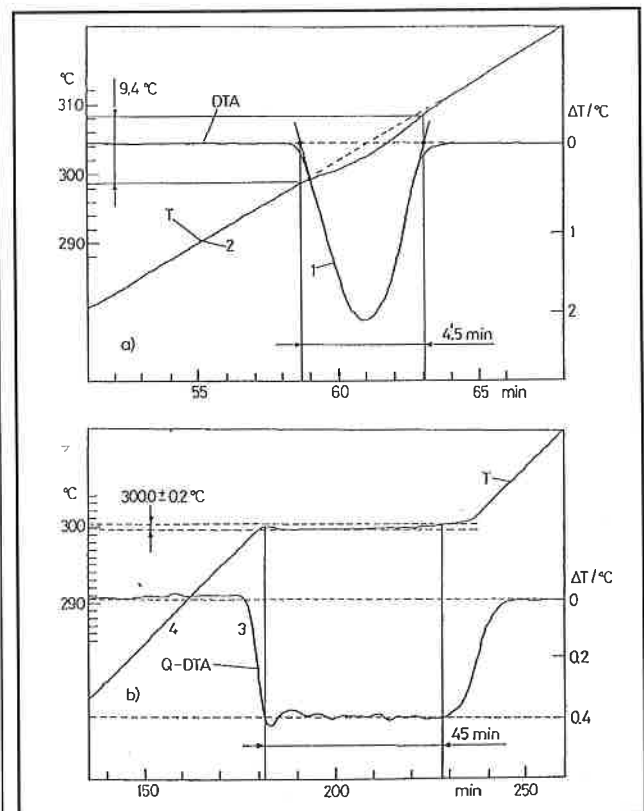
A kvázi-izoterm fűtéstechnikát és a labirint tégelyt már együtt alkalmazva ismét megvizsgáltuk a kalcium-karbonát bomlását. Ennek eredményét (3. ábra 7 jelű görbe) már a hagyományos vizsgálatok eredményével elégedetlen fizikokémikusok is minden bizonnyal elfogadhatónak találnák. A minta ui. a más fizikai módszerekkel mért, valamint a kalorikus adatokból termodinamikai számításokkal kapott 895 ± 1 °C-os elméleti értéket megközelítve 893 ± 2 °C-on bomlott anélkül, hogy a minta hőmérséklete 3 óra alatt megváltozott volna. Ebből viszont az következik, hogy a bomlás 1 bar nyomású, tiszta szén-dioxid atmoszféra jelenlétében kvázi-izobár és kvázi-egyensúlyi körülmények között zajlott le.

De talán még ennél is nagyobb jelentőségű az a lehetőség, hogy e módszerrel a reakciók mechanizmusára és kinetikájára is fényt deríthetünk, illetve az átalakulásoknak azon elemi részfolyamatait is megismerhetjük, amelyek a hagyományos görbék torzulása miatt eddig előttünk rejtve maradtak.

Csak egyetlen példával bizonyítjuk ezt a lehetőséget. A 4. ábra görbéjének lefutásából – ami a hidrargillit hőbomlásának lefolyását szem-



4. ábra. A hidrargillit hőbomlása. A hőbomlás mechanizmusát szemléltető Q-TGT görbe.



5. ábra. A kálium-perklorát módosulatváltozása. Differenciál-termikus analízis (DTA, Q-DTA) és hőmérséklet (T, T') görbék hagyományos, nem-izoterm (1 és 2 görbék) és kvázi-izoterm fűtésszabályozással (3 és 4 görbék) felvéve.

lélteti – arra a következtetésre jutottunk, hogy ebben az esetben két reakció versenyzett egymással. A késleltetett göcképződés után, – amit a görbe elején látható, csőrre emlékeztető görbeszakasz jelzett –, 180 °C-on megindult a minta bomlása, mégpedig bőhmit intermedier keletkezése közben. Ez nem bizonyult izoterm és egyensúlyra vezető folyamatnak. 270 °C-on viszont egy izoterm, egyensúlyra vezető bomlás-folyamat indult meg, amikor is a bomlatlanul visszamaradt hidrargillit közvetlenül alumínium-oxidra bomlott. Ezen a hőmérsékleten azonban az első reakció teljesen leállt, mert jellege nem-izoterm volt, és ahhoz, hogy a bomlás ezen az úton is folytatódjon, a hőmérsékletet is tovább kellett volna emelni. Ezzel szemben az utóbbi reakció, lévén izoterm folyamat, a hőmérséklet emelése nélkül is be tudott fejeződni.

A módszer alkalmazásának kiterjesztése

Az eddig megjelent, hasonló tárgyú dolgozatok nagy száma azt bizonyítja, hogy ezzel a módszerrel a reakciók kinetikáját és mechanizmusát eredményesen lehet vizsgálni. Kézenfekvőnek látszott tehát, hogy a módszert a termoanalitika más területein is alkalmazzuk, így például a termodilatációs, a termogázitrimetriás, a mikrodesztillációs, vagy a DTA illetve DSC vizsgálatok esetében. Különösen az utóbbi kettő látszott nagy és fontos területnek.

A termoanalitikai átalakulásoknak csupán a fele jár ui. súlyváltozással, viszont minden átalakulás a minta entalpiaváltozását eredményezi. Így például a minta halmazállapot- és módosulatlaváltozásai, a szilárd fázisban lejátszódó reakciók, vagy a többalkotós rendszerek fázisátalakulásai csak DTA illetve DSC készülékekkel vizsgálhatók. Ezen görbék lefutását azonban, a TG görbékhez hasonlóan (1. ábra), a hőmérséklet-esést előidéző hőtranszport, valamint a lassú és erősen hőmérsékletfüggő diffúzió szintén erősen torzítják. A kvázi-izoterm fűtéstechnika alkalmazása tehát itt is eminens érdeknek tűnt. Hamarosan kiderült azonban, hogy ez koránt sem egyszerű. Itt is két problémával találtuk szembe magunkat.

A DTA görbe alapvonala, ellentétben a DTG görbéjével, ellenőrizhetetlen módon vándorol, és ennek következtében a fűtésszabályozás jellege megváltozik mielőtt a reakció megindulna. 1985-ben az imént megismert fűtésszabályozást módosítottuk. Előállítottuk a DTA jel deriváltját, ami tulajdonképpen az entalpiaváltozás második deriváltja. Az ilyen jel közismerten felfokozott érzékenységgel érzékeli az alapjel minden változását. Ezért a derivált jel áramkörébe egy további határérték-érzékelő relét iktattunk, ami már megbízhatóan jelezte a reakció megindulását.

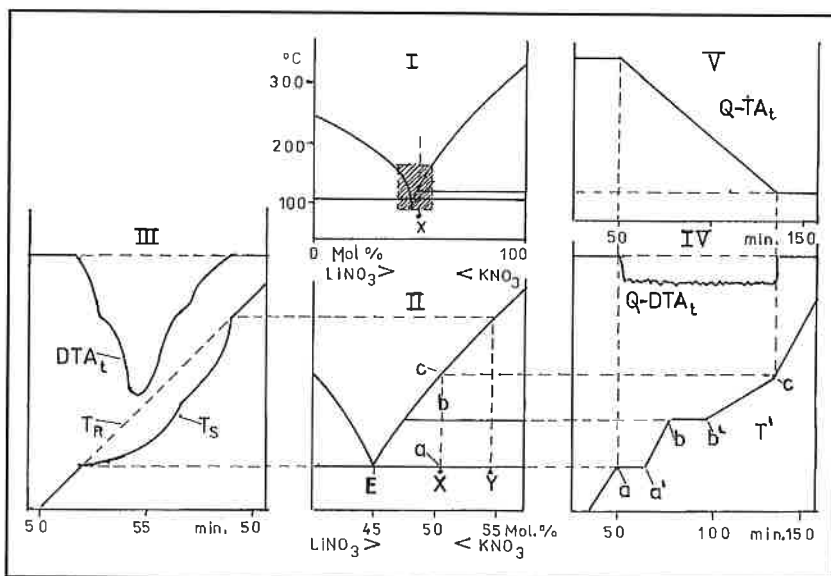
Az 5. ábra a kálium-perklorát módosulatlaváltozásának a lefutását szemlélteti egyrészt a hagyományos, másrészt a kvázi-izoterm DTA módszerrel vizsgálva.

Az 5. ábra a kálium-perklorát módosulatlaváltozásának a lefutását szemlélteti egyrészt a hagyományos, másrészt a kvázi-izoterm DTA módszerrel vizsgálva.

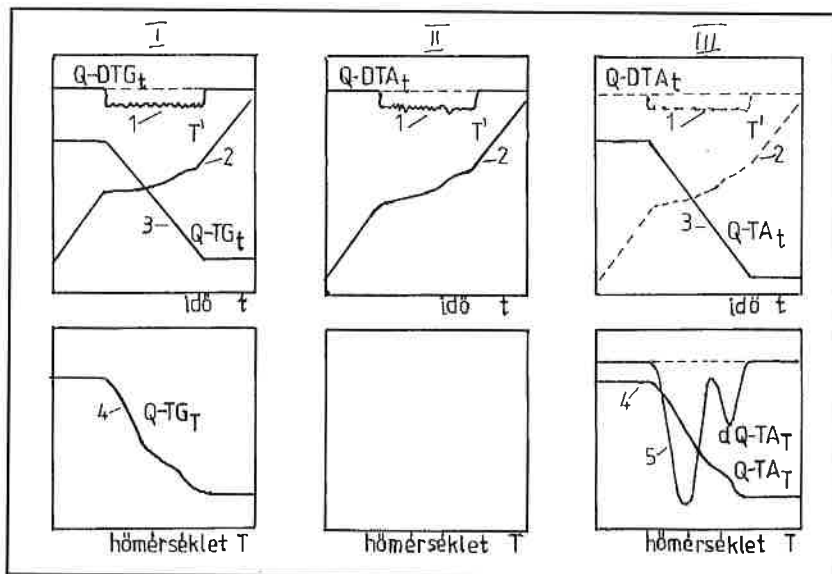
A hagyományos 1 és 2 jelű görbék lefutásából az olvasható ki, hogy az átalakulás 299 és 308 °C hőmérséklet-tartományban játszódott le. Különböző elméleti megfontolások alapján, mint amilyen az on set szerkesztési módszer, kikövetkeztethető, hogy a módosulatlaváltozás 300 °C környezetében zajlott le, ami azonban csak becsült érték.

Ezzel szemben, a szóban forgó mérés technikával felvett 4 jelű görbe lefutása alapján már egyértelműen megállapítható volt, hogy a módosulatlaváltozás 300 ± 0,2 °C-on ment végbe, mégpedig anélkül, hogy az átalakulás alatt a minta hőmérséklete megváltozott volna.

A $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ (51 mol%) összetételű rendszer fázisdiagramjának (6. II. ábra) ellenőrzése során kiderült, hogy az összetett fázisátalakulás minden részfolyamatának a hőmérséklete – a kálium-perkloráthoz (5. ábra) hasonlóan – nagyon pontosan meghatározható (6. IV. ábra) ellenében a nem-izoterm DTA vizsgálattal (6. III. ábra). Az eredmények mégsem voltak elégedettek. Az átalakulás lefolyásától ui. a hőmérséklet görbe (T) szegényes, a $Q\text{-DTA}_t$ görbe pedig még szegényes képet sem rajzolt. Továbbá, hiányoltuk, hogy egy ilyen vizsgálat az átalakulást kísérő entalpiaváltozást illetően sem szolgál információval, aminek meghatározására a hagyományos DTA vizsgálatok esetében mégis csak van mód, ha 10–20%-os hibával is. Ezen hiányosságok kiküszöbölése érdekében a mérés technikát továbbfejlesztettük.



6. ábra. A $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ rendszer fázisdiagramja (I. ábra) és annak egy kinagyított részlete (II. ábra). A rendszer 51 mol% KNO_3 tartalmú elegyének DTA készülékkel hagyományos, nem-izoterm (III. ábra) valamint a találmány szerinti készülékkel, kvázi-izoterm fűtésszabályozással (IV. és V. ábrák) felvett görbék.



7. ábra. Összetett átalakulás görbéi a t idő és a minta T hőmérsékletének a függvényében ábrázolva termomérleggel (I. ábra), DTA készülékkel (II. ábra) és a DTA készülék találmány szerinti változatával (III. ábra) kvázi-izoterm fűtésszabályozást alkalmazva (gondolatalkísérlet).

A továbbfejlesztés rejtett lehetőségét a 7. ábrán bemutatott gondolat kísérlet alapján ismerhetjük meg. Vegyük számba a 7. I. ábrán a kvázi-izoterm termogravimetriás görbék funkcióját. A Q-DTG_i görbe a fűtésszabályozást vezérli. A Q-TG_i görbe a súlyváltozás nagyságára, a T' görbe pedig rejtve, az átalakulás hőmérséklet szerinti lefolyására vonatkozólag tartalmaz információkat. Ezért a gyakorlatban úgy járunk el, hogy a Q-TG_i görbét számítógéppel a T' hőmérséklet függvényében ábrázoljuk és az így nyert Q-TG_T-t értelmezzük és értékeljük.

A mint az a 7. II. ábrából kitűnik, ilyen görbeátszerkesztésre a szóban forgó Q-DTA mérés technika esetében nincs mód. A DTA készülék ui. nem rögzíti az entalpiaváltozás függvényét (Q-TA_i görbe), csupán annak differencia-hányadosát (Q-DTA_i görbe). Ezt a hiányt az 1996-ban bejelentett találmányunk pótolja.

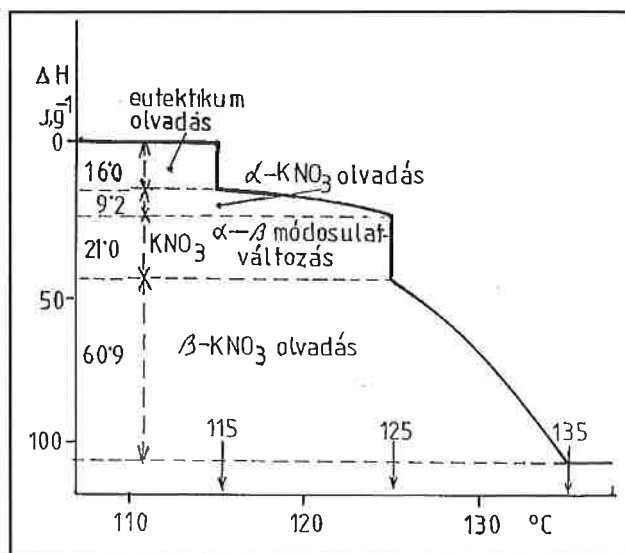
A találmány funkcionális alapelve a 7. III. ábrán tanulmányozható. A 7. I. ábra analógiájára a Q-DTA_i görbét meghagyjuk eredeti funkciójában és továbbra is vele vezéreljük a fűtésszabályozó rendszert, de egyidejűleg ezt a görbét integráljuk is. Így a Q-TA görbéhez jutunk, ami az entalpiaváltozás lefolyásáról még nem tájékoztat minket, csupán annak nagyságáról. A Q-TA_i görbét azonban a T' hőmérséklet függvényében ábrázoltatva a Q-TA_T görbéhez jutunk, ami tulajdonképpen a Q-TG_T görbe analogonja. Ha a Q-TA_T görbe felbontóképeségét még szükséges lenne növelni, akkor ezt még deriváljuk is (dQ-TA_T), ami viszont a Q-DTG_T görbe analogonja.

Ennek szellemében átalakítottuk a Q-DTA készülékünket. Már ezzel a továbbfejlesztett készülékkel vettük fel a 8. ábra Q-TA_T görbéjét, ami a 6. IV. és a 6. V. ábrák görbéi helyett szintén a LiNO₃-KNO₃ (51 mol%) rendszerben lezajló átalakulás-sort ábrázolja. A kép amit így kaptunk szemléletesebb az előbbinél, nem is beszélve arról, amit a hagyományos DTA készülékkel kaptunk (6. III. ábra).

A 8. ábra Q-TA_T görbéjéről a következő olvasható le: A szilárd mintát hevítve először az elegynek az eutektikus frakciója olvadt meg, mégpedig izoterm módon (115 °C). Ezt követően az olvadék a szilárd α-KNO₃ frakció egy részét nem-izoterm módon feloldotta, miközben a hőmérséklet fokozatosan 125 °C-ra emelkedett. Ezen a hőmérsékleten a maradék α-KNO₃ izoterm módon átalakult a β-KNO₃ módosulattá. Végül 1125 és 135 °C között a β-KNO₃ is megolvadt.

Számos vegyület halmazállapot-változása, hőbomlása rendellenes lefolyásának okára sikerült így fényt deríteni.

Még a felbontóképeség tényének a jelentőségét is felülmúlja az a körülmény, hogy a Q-TA_T görbéről pontos (kb. 1%) mennyiségi következtetések is levonhatók. Fontoljuk meg, hogy ezt a görbét a



8. ábra. A LiNO₃-KNO₃ (51 mol%) rendszer fázisátalakulásának egymást követő részfolyamatait ábrázoló Q-TA_T görbéje. A Q-TA_T görbe a 7. V. ábra Q-TA_i görbéjének a 7. IV. ábra T' hőmérsékletgörbe függvényében megrajzolt görbéjével azonos.

Q-DTA_i görbe integrálásával, a görbe alatti terület mérésével nyertük. Ha készülékünket tehát olyan etalonnal kalibráljuk, amelynek az átalakulási hője ismert, akkor a diagram ordinátájának joule-okban kifejezett értelmet tudunk adni. A Q-DTA mérés technika az entalpiaváltozás szempontjából is előnyös körülményeket teremt. Ezért segítségével az entalpiaváltozás mérésének hibája a hagyományos DTA módszerhez viszonyítva kb. egy nagyságrenddel csökken.

Láttuk, hogy a Q-TA_T görbén az átalakulás eladdig ismeretlen részfolyamatai is kifejezésre jutnak; következésképpen ezen folyamatokat kísérő entalpiaváltozások ismeretlen nagysága is meghatározható (8. ábra).

Irodalom

- Paulik F., Paulik J.: Termóanalízis, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963
 Paulik J., Paulik F.: Simultaneous Thermoanalytical Examination by Means of the Derivatograph, Elsevier Sci. Publ. Comp. Amsterdam, 1981
 Paulik F.: Special Trends in Thermal Analysis, J. Wiley and Sons, Chichester, 1995
 Paulik F.: A magyar termóanalitika fél évszázada, Magyar Kémia Folyóirat 101 (1995) 409

HÍREK

TUDÓSTALÁLKOZÓ-2000 címmel, 2000 augusztusában, a Magyar Millennium Program keretében, ismét Budapest ad otthont a magyar tudósok, mérnökök, orvosok, egyetemi tanárok világtalálkozójának, amelyet a MTESZ a Magyar Tudományos Akadémiával és a Magyarok Világszövetségével együttesen – a kormány támogatásával – szervezi. A programbizottság, – amelynek tiszteletbeli elnöke Oláh György Nobel-díjas professzor, elnöke Michelberger Pál és társelnöke Pungor Ernő akadémikusok –, a Helyünk a globális világban mottót választva a plenáris előadások mondandójául a globalizáció, integráció és Magyarország útja a 21. században, illetve az információs társadalom kínálta lehetőségek témaköréit javasolta, míg az 1. szekció a magyar tapasztalatok a ter-

mészettudományos és a humán kultúra viszonyáról, kölcsönhatásáról a 20. században témakört tárgyalná; a 2., illetve a 3. szekció pedig a melyek Magyarország lehetőségei, feladatai a nemzetközi kutatóhálózatban; hogyan kapcsolódhatnak a Nyugaton élő magyar kutatók a hazai kutatásokhoz?, illetve melyek a magyar tudomány feladatai az európai csatlakozás során? és a hogyan kapcsolódik a Kárpát-medence magyarsága a magyarországi tudományos életbe? kérdéseket vitatná meg.

Az előkészítő munkáról folyamatos tájékoztató olvasható az Interneten, a Tudóstalálkozó-2000 levelezési címén: sciconf.list@mtesz.hu.