

TERMOANALITIKAI MÓDSZEREK (TERMOANALÍZIS)

Termoanalízisnek nevezzük azokat az anyagvizsgáló módszereket, amelyekkel a vizsgált minta egy, vagy több tulajdonságának hőkezelés (hűtés, fűtés) hatására bekövetkező változását mérjük.

A termoanalízis különböző módszereivel megmérhetjük, pl. a minta belső energiájának (állandó nyomáson entalpiájának), elektromos-, mágneses-, optikai-, hangtani-, kristályszerkezeti- stb. sajátságainak változását. Termoanalízissel a mintából hő hatására keletkező illékony termékek minőségi és mennyiségi gázanalízisére is lehetőség van.

A termoanalízissel számos fizikai és/vagy kémiai átalakulás, folyamat vizsgálható. Ilyenek lehetnek például a kristálymódosulat változások, ezek relaxációs folyamatai, fázisátalakulások (olvadás, dermedés, párolgás, kondenzáció, szublimáció), adszorpció, deszorpció, abszorpció, mágneses átalakulások stb.

A tanulmányozható kémiai változás lehet kemisorpció, deszolvatáció (dehidratáció), pirolízis, szilárd fázisú oxidáció-redukció, kondenzált fázisú vegyületek reakciója gázfázisú vegyületekkel stb.

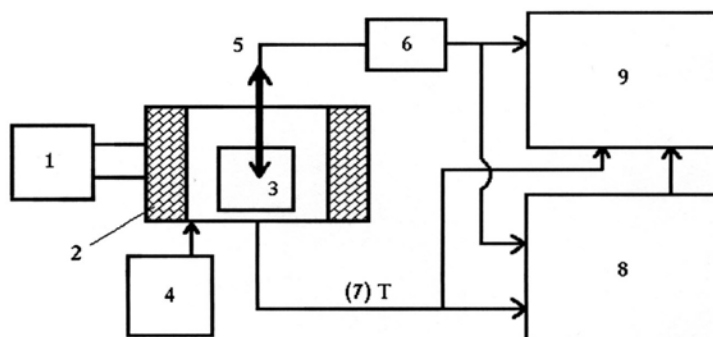
Az előzőekben felsorolt átalakulásokra jellemző, hogy adott hőmérsékleten mérhető sebességgel indulnak meg és a vizsgált tulajdonság megváltozása viszonylag gyorsan, szűk hőmérséklet-tartományban következik be. Mivel a hőmérsékletváltozás hatására történő átalakulások az adott minta anyagi minőségére jellemző hőmérsékleten indulnak meg, a megfigyelt tulajdonságváltozás nagysága pedig csaknem mindig a vizsgált anyag mennyiségével arányos, a termoanalitikai eljárások a minta minőségi és mennyiségi elemzését teszik lehetővé.

Számos anyagi tulajdonság, mint pl. a fajhő, elektromos ellenállás, törésmutató, térfogat stb. a hőmérséklet függvényében közel egyenletesen változik, de jellemző, hogy az előbbieken felsorolt fizikai-kémiai jellegű átalakulások során legtöbbször ezek a tulajdonságok is ugrásszerűen változnak meg.

A termoanalízis gyakorlatában nagyon sokszor egyidejűleg egynél több tulajdonság változása is vizsgálható. Ezeket a módszereket szimultán eljárásoknak nevezzük.

A továbbiakban olyan termoanalitikai módszerekkel foglalkozunk, amelyeknél a hőmérséklet adott, előre meghatározott módon ("program" szerint) változtatjuk. Szokás ezeket "dinamikus eljárásoknak" is nevezni.

A termoanalitikai berendezések általános vázlatát az 1. ábrán mutatjuk be.



1. ábra

Az (1) hőmérséklet-programozóval a felfűtés sebességét, - megfelelő hűtővel kombinálva pedig a hűtés sebességét - széles határok között (0,1-100 °C/perc) elektronikus úton lineárisan, vagy más program szerint változtathatjuk.

A hőforrás (2) legtöbbször elektromos energiával üzemelő kemence, de lehet infravörös sugárzó, nagyfrekvenciás hevítő vagy folyadékos termosztát. A hűtés cseppfolyós levegővel, vagy szilárd széndioxidos hőelvonással, esetleg Peltier-hatás felhasználásával valósítható meg.

A vizsgált minta (3) tömege az újabb, nagyérzékenységű készülékekben néhány mg-nyi.

A kemencetér légterének (a termoanalízisben szokásos szóhasználat szerint atmoszférájának) összetétele és nyomása beállítható és szabályozható. Erre való a **gáztartóból, tisztítóból és áramlásmérőből álló (4) egység**. A minta környezetében azzal reagáló, vagy inert gáz áramoltatható. A nyomás vákuumtól nagy nyomásig változhat.

Az (5) **mérőszonda, jelátalakító** a minta adott tulajdonságainak változását minimális késéssel, szelektíven tudja követni és csaknem mindig analóg elektromos jelet szolgáltat. A termoanalitikai eljárásokat az alkalmazott mérőszondák szerint lehet osztályozni.

A kapott elektromos jelek legtöbbször **erősítésre**, esetleg **zajszűrésre** szorulnak (6). A **hőmérséklet mérésére (7)** legtöbbször termoelemet használunk. A termoelemek működése az ún. Seebeck hatáson alapul, melynek lényege az, hogy ha két különböző anyagi minőségű fémhuzal összerasztatásával kialakított munkapont, valamint a két huzal azonos hőmérsékletű végei között (hidegpont) hőmérsékletkülönbség van, akkor a két huzalvég közé iktatott feszültségmérővel a termofeszültséget mérjük. A termofeszültség nagysága a huzalok anyagi minőségén kívül közel lineárisan függ az előbbi hőmérsékletkülönbségtől. A termoelemekon kívül a hőmérséklet mérésére nagyérzékenységű termisztorok, továbbá ellenálláshőmérők, valamint nagy hőmérsékletek mérésére optikai pirométerek is használatosak.

A hőmérsékletmérés a termoanalízis fontos problémája, mert a jelek alakja függhet attól, hogy a hőmérsékletmérés a mintában, vagy a mérőberendezés egyéb pontján történik-e. A jel alakja továbbá attól is függ, hogy azt lineáris hőprogramozás esetén (állandó sebességű fűtés $dT/dt = \beta = \text{konst.}$) az idő, vagy a hőmérséklet függvényében regisztráljuk.

A **termoanalitikai műszert (8)** illesztőegység kapcsolhatja számítógéphez. Ilyenkor mód van analóg/digitális konverzióra, jelek tárolására, egyes számítási feladatok elvégzésére, pl. csúcs alatti terület integrálására stb., adatrögzítésre és ezek off line üzemben történő feldolgozására.

A termoanalitikai berendezéseknél az mért jele(ke)t **X - Y, vagy X - t** alakban rögzítjük(9), illetve több tulajdonság szimultán mérésekor többcsatornás rendszert alkalmazunk.

A jelentősebb termoanalitikai módszerek felosztását az 1. táblázat mutatja be.

A módszer elnevezése	A hőmérséklet függvényében mért tulajdonság	Alkalmazott készülék
Termogravimetria (TG)	tömeg	Termomérleg
Derivatív Termogravimetria (DTG)	tömegváltozás sebessége	Számítógéppel állítják elő
Differenciál Termoanalízis (DTA)	hőmérsékletkülönbség a minta és a referenciaanyag között	DTA berendezés
Differenciál Scanning Calorimetria (DSC) Differenciál Dinamikus Calorimetria (DDC)	hőfluxus különbség a minta és a referencia anyag között	DSC és DDC kaloriméter
Termogázanalízis	térfogat, nyomás, gázkromatográfiás retenció, a fejlődő gáz hővezetőképessége, ionáram mérése ionizáció után stb.	Termogázanalizátor
Termomechanikai Analízis	térfogat, (hossz) húzószilárdság, penetráció, viszkozitás, torziós változás stb.	Termomechanikai analizátor

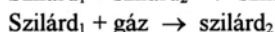
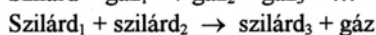
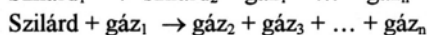
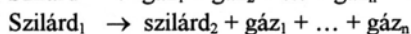
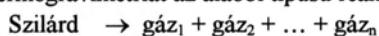
Termogravimetria (TG)

A termogravimetria a termoanalízis azon módszere, mellyel a hőkezelésnek alávetett minta tömegének a változását mérjük.

A termogravimetriás mérést többféleképpen valósíthatjuk meg. Az izoterm, vagy sztatikus termogravimetriára az jellemző, hogy a mintát adott, állandó hőmérsékleten tartjuk és tömegének változását az idő függvényében mérjük. A kvázisztatikus termogravimetriában a minta tömegének változásával járó folyamatok lejátszódása között időben lineáris felfűtést, míg a tömegváltozással járó reakciók lejátszódásának ideje alatt izoterm hőkezelést alkalmazunk. A legáltalánosabban használt dinamikus termogravimetriánál a mintát előzetesen meghatározott, általában lineáris program szerint folyamatosan hevítjük, és tömegének változását regisztráljuk a hőmérséklet, vagy egyenletes felfűtés esetén az idő függvényében.

A módszer segítségével megkaphatjuk a minta minőségére, ill. átalakulására jellemző tömegváltozással járó folyamatok kezdeti és végső hőmérsékletét. A minta tömegének változásából sztöchiometriai összefüggések ismeretében az átalakult minta mennyisége, vagy éppen a szóban forgó átalakulás sztöchiometriája állapítható meg.

A termogravimetriát az alábbi típusú reakciók tanulmányozására használhatjuk fel:



A tömegváltozással járó folyamatot az

$$\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_v)$$

összefüggéssel jellemezhetjük, ahol

α = az un. átalakulási hányad, konverzió

m_0 = a minta lemért tömege

m_v = a minta maradék tömege

m = a minta aktuális tömege

A termogravimetriás analízis során megfigyelt, a vizsgált anyag minőségére jellemző hőmérsékletértékek reprodukálhatósága nem mindig kielégítő. Ennek oka egyrészt az, hogy számos kísérleti körülmény befolyásolja a bomlási reakció lefutását, másrészt a pontos hőmérsékletmérést is nehéz megvalósítani.

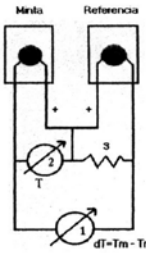
A minta tömegváltozásának mérési pontosságát a mérleg érzékenysége szabja meg. Általában $\pm 1-3\%$ valódi érték körüli szórást elérhetünk.

A TG-jel kiértékelésénél nehézséget jelent, ha a mintában több tömegváltozással járó folyamat játszódik le és ezek kisebb-nagyobb mértékben átlapolnak. Ez a nehézség kiküszöbölhető, ha a TG-görbe első deriváltját - a DTG görbét - akár áramkörrel, akár közvetlen matematikai művelettel előállítjuk.

Differenciál Termoanalízis (DTA - módszer)

A DTA-módszer alkalmas fizikai-, vagy kémiai átalakulási hőmérsékletek meghatározására. Az eljárás lényege, hogy a minta és a vele azonos módon hőkezelt un. viszonyító-, vagy referencia anyag hőmérsékletének különbségét mérjük a változó hőmérséklet, vagy az idő függvényében. Referencia anyagként olyan anyag használható, amely a vizsgált hőmérséklettartományban nem szenved energiaváltozással járó ugrásszerű változást. A DTA-mérésnél a minta és a referencia anyag hevítési, vagy

hűtési görbéjét vesszük fel és hőmérsékletkülönbségüket termoelemekből kialakított áramkör segítségével regisztráljuk.



2. ábra. DTA kapcsolás vázlatja.

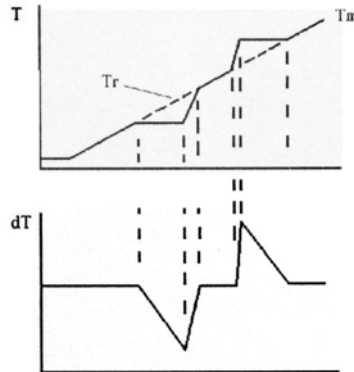
1. Hőmérséklet-mérő galvanométer
2. a DTA jelet mérő galvanométer
3. kiegyenlítő ellenállás

A minta ill. referencia anyag hőmérsékletét mérő termoelemek egymással szembe vannak kapcsolva (2. ábra), így ideális esetben az áramkörbe kapcsolt galvanométeren csak akkor folyik át áram (csak akkor kapunk "jelet"), ha a mintában valamilyen hőtermelő (exoterm), vagy hőelnyelő (endoterm) folyamat játszódik le. A minta, illetve a referenciaanyag hőmérséklete (T_m és T_r) a hevítési, illetve hűtési ciklusban a hőmérséklet, vagy az idő függvényében ideális esetben a 3. ábrán látható módon alakul. A lineáris hőmérsékletprogramozás ui. a

$$T = T_0 \pm \beta t$$

összefüggés alapján teszi lehetővé az időbeli változás követését. T_0 = a mérés kezdeti hőmérséklete, $T = a t$ időpontban mérhető hőmérséklet és β = a felfűtési (hűtési) sebesség (°C/perc).

A 3. ábrán a DTA jel kialakulását láthatjuk a mintában lejátszódó endoterm és exoterm folyamat esetén és az ábra alsó részén látható DTA jelet regisztrálhatjuk, ha a 2. ábrán vázolt módon a minta- és referencia anyag hőmérsékletének különbségét (ΔT) mérjük. A DTA jel kezdeti, maximum és véghőmérséklet értékei adott minta adott átalakulására jellemzőek és értékük ugyanazon berendezésben, állandó kísérleti körülmények között reprodukálható.



3. ábra A DTA jel kialakulása.

A DTA - görbe csúcs alatti területe (S) az átalakuló minta m mennyiségével (mól), illetve a folyamat moláris átalakulási hőjével (ΔH) arányos:

$$m \Delta H = K \int \Delta T dt = K S$$

A K arányossági tényező, vagy más néven készülék kalibrációs állandó értéke függ a hőmérséklettől, ezért a mennyiségi elemzéshez ismert tömegű és átalakulási hőjű anyagokkal K hőmérsékletfüggését minden készülékre meg kell állapítani.

Az ún. klasszikus DTA berendezésekkel felvett görbék kiértékelése nehézségekbe ütközik, mert az egyes folyamatokra jellemző hőmérsékleteket, a csúcs alakját, nagyságát számos kísérleti körülmény befolyásolja. A DTA-görbékre alapvetően hatása van annak, hogy a minta maga is részese a külső hőforrás és a hőmérő közötti hőellenállásnak mivel a termoelem munkapontja közvetlenül a mintába, vagy a referencia anyagba van beágyazva.

A DTA csúcs alakját befolyásoló tényezők az alábbiak lehetnek:

1. A készülék felépítéséből adódóak:

- a kemence atmoszférája (a mintát körülvevő gáz nyomása, anyagi minősége, áramlási viszonyai)
- a mintatartó anyaga, alakja
- a termoelemek anyaga, alakja, elhelyezési módja
- a mérés során alkalmazott hevítési (hűtési) sebesség
- a DTA-görbe regisztrálásának módja

2. A minta tulajdonságaiból adódóak:

- a minta szemcsemérete, tömörítettsége, a szemcsék méreteloszlása
- a minta hővezető tulajdonságai
- a minta fajhője
- a bemért minta tömege
-

Ezek a tényezők a DTA csúcs nagyságát (az érzékenységet), illetve két egymás utáni folyamatra jellemző csúcs elválaszthatóságát (a felbontóképességet) befolyásolják, mégpedig a legtöbb esetben ellentétes módon. A felsorolt tényezők az előzőeken kívül hatással vannak a minta anyagi minőségére jellemző hőmérséklet értékére is.

A DTA - módszer értékelése

A módszer előnye, hogy igen jól alkalmazható termokémiai adatok magállapítására, mert

- a mérés gyorsan és széles hőmérséklettartományban rövid idő alatt elvégezhető
- a vizsgálatához 1-100 mg-nyi anyagmennyiség elegendő
- egyetlen mérés során az ugyanazon mintában lejátszódó többféle átalakulás is felismerhető és mérhető
- az átalakulások mind a hevítési-, mind a hűtési ciklusban ugyanazon készülékben tanulmányozhatók.

A módszer hátránya, hogy:

- az átalakulási hőket csak nagy hibával adja meg és a mennyiségi elemzés relatív hibája jó esetben is $\pm 10\%$ szórású
- mind az átalakulási hőmérsékleteket, mind az átalakulási hőket viszonylag pontosan csak kalibrációval kaphatjuk meg
- sok esetben nehéz a DTA-görbén az alapvonalat pontosan kijelölni és ez a csúcs alatti terület meghatározását teszi pontatlanná.

A DTA módszer hátránya a pontatlanság mellett, hogy a mérés során nehéz a kísérleti körülményeket reprodukálni.

Differenciál Dinamikus Kalorimetria (DDC) és a Differenciál Scanning Kalorimetria (DSC)

A dinamikus kalorimetria előnyös tulajdonságainak megtartása mellett az elmúlt évtizedben olyan új mérési elvek és gyakorlati megoldások alakultak ki, melyek segítségével a termikus mérések jóval pontosabban elvégezhetők. A használatos ún. mennyiségi DTA-berendezések két fő típusa ismert:

- a) a dinamikus differenciál kaloriméter (DDC)
- b) a differenciál scanning kaloriméter (DSC)

A DDC és DSC berendezés hővezetési kaloriméternek tekinthető. A berendezés olyan mérőcellából áll, mellyel egyértelmű, jól szabályozott termikus ellenálláson keresztül egy stacioner állapotú, homogén hőmérsékletű, nagy hőkapacitású termosztát van kapcsolatban. A rendszert hőárammérő egészíti ki. A

minta átalakulása során keletkező hőmennyiséget a hőfluxus mérése útján meghatározhatjuk. (Ellenőrzött hőáramlást azáltal biztosítunk, hogy a hőközlő termosztát és a minta - valamint a referencia hely - közé azonos termikus ellenállású hővezető elemet - vezető lapot - helyezünk el.)

A klasszikus DTA berendezésből dinamikus hővezetési kaloriméter csak úgy alakítható ki, ha a hőmérő se a mintába, se a referencia anyagba nincs beágyazva és ha a mérendő anyagok és a hőmérők munkapontjainak egymáshoz viszonyított helyzete mérésről - mérésre állandó és reprodukálható.

A mérhető hőfluxust stacioner állapotban, felületegységre vonatkoztatóan az

$$F = (T_0 - T) / R_T$$

összefüggés szabja meg, ahol

F = hőfluxus ($J \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$)

T_0 = a termosztát hőmérséklete ($^{\circ}C$)

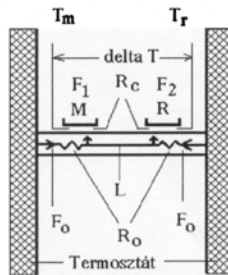
T = a cella hőmérséklete ($^{\circ}C$)

R_T = a termikus ellenállás a minta (referencia) és termosztát között

Az elmondottakat a 4. ábra tükrözi, mely DDC - készülék vázlatos rajzát mutatja be.

4. ábra. DDC - készülék vázlatos rajza

T = hőmérséklet
 R_D = a hővezető termikus ellenállása
 R_C = érintkezési termikus ellenállás
 F_0 = hőfluxus
 L = hővezető lap



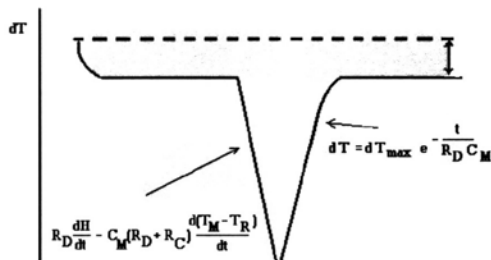
Az ábrán F_0 a külső hőforrásból származó hőfluxus, F_1 a mintában lejátszódó folyamatból adódó hőfluxus, megfelelő előjellel véve endoterm, ill. exoterm esetben, F_2 a referencia cellából induló hőfluxus, mely gyakorlatilag nulla.

A DDC - jel kialakulásánál figyelembe kell még venni, hogy a mért hőfluxus az m tömegű C fajhőjű anyag esetében $T_M - T_R = \Delta T$ hőmérsékletkülönbséggel arányos mennyiség.

A DDC - görbe alakját levezetés mellőzéseével az alábbi differenciál egyenlet írja le:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{T_M - T_R}{R_D} + (C_M - C_R) \cdot \frac{dT}{dt} + \frac{R_D - R_C}{R_D} C_M \frac{d(T_M - T_R)}{dt}$$

Az egyenletben szereplő betűk jelentése az 5. ábrán látható.



5. ábra DDC görbe

T_M és T_R a minta, illetve a referencia anyag hőmérséklete
 C_M és C_R a minta, illetve a referencia anyag fajhője