

19. TERMIKUS ANALÍZIS

19.1. Bevezetés, alapfogalmak

A termikus analízis körébe számos vizsgálati eljárás tartozik. Ezek általános jellemzője, hogy a vizsgálati anyagból vett minta hőmérsékletét hőmérséklet-program szerint változtatjuk, s eközben valamilyen fizikai (fizikai-kémiai) sajátság vagy sajátságok változását követjük. Így például, ha a hőmérséklet-program végrehajtása közben a tömeget mérjük, termogravimetriáról van szó, ha a minta entalpiaváltozását követjük, differenciális pásztázó kalorimetriáról (DSC) beszélünk, míg a minta méretváltozását követő módszer neve termodilatometria. A fontosabb termoanalitikai módszereket az **19.1. táblázatban** soroljuk fel.

19.1. táblázat A fontosabb termoanalitikai módszerek

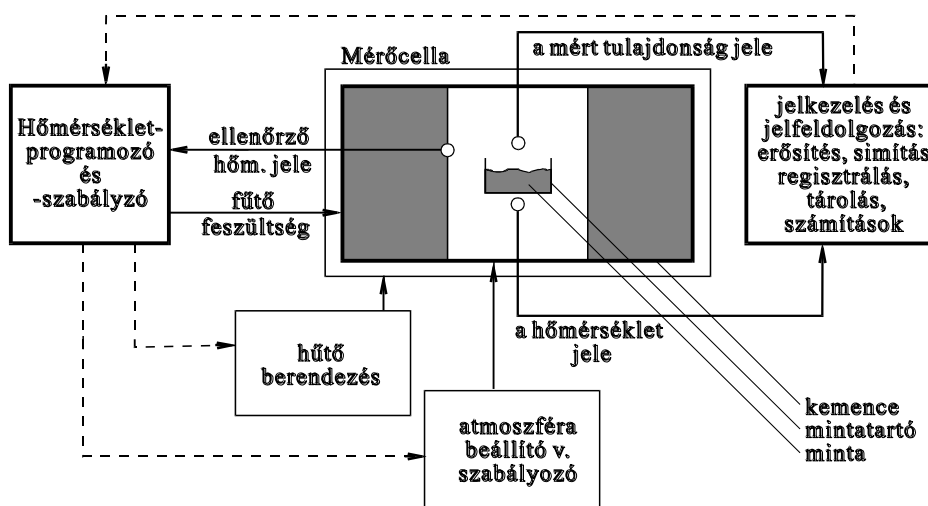
Vizsgált tulajdonság	Elnevezés	Rövidítés
tömeg	termogravimetria derivatív termogravimetria	TG DTG
felszabaduló gázok mennyisége	fejlődő gáz kimutatása fejlődő gáz analízise (evolved gas detection/analysis)	EGD EGA
entalpiaváltozás	differenciális termikus analízis differenciális pásztázó (scanning) kalorimetria	DTA DSC
méret	termodilatometria	TD
mechanikai tulajdonság	termomechanikai analízis dinamikus termomechanikai analízis	TMA DMA
mágneses/elektromos tulajdonság	termomagnetometria termoelektrometria	
külső megjelenés, optikai tulajdonságok	termomikroszkópia termooptometria	

Termoanalitikai méréseket háromféle célból lehet végezni:

- A minta összetételének megállapítása.
- A minta bizonyos fizikai, illetve fizikai-kémiai paramétereinek meghatározása (pl. olvadáshő, amorf polimerek üvegesedési hőmérséklete), vagy ilyen paraméterek (pl. a fajhő, hőtágulási együttható stb.) hőmérsékletfüggésének leírása.
- Fázisátalakulások és kémiai reakciók követése az idő és/vagy a hőmérséklet függvényében.

A termoanalitikai készülékekbe legtöbbször szilárd, ritkábban folyékony mintát mérünk be. Mivel a hőmérséklet változása közben általában fázisátalakulások és/vagy kémiai reakciók játszódnak le, a mérési eredményekre a minta sajátosságain (összetétel, szerkezet, morfológia) kívül a kísérleti körülmények (hevítési sebesség, a minta nagysága, a mintával érintkező gáz minősége stb.) is hatnak.

A termoanalitikai készülékek elvi felépítését az **19.1. ábrán** mutatjuk be. A kemence villamos fűtésű. Sok berendezés használható szobahőmérséklet alatt is, ilyenkor a mintával együtt a kemencét is hűtik; a hűtőközeg általában cseppfolyós nitrogén vagy a belőle fejlődő hideg gőz.



A szaggatott vonallal jelölt kapcsolatok nem minden berendezésben vannak meg.

19.1. ábra A termoanalitikai berendezések egységei

A minta hőmérsékletéről és a vizsgált fizikai tulajdonságról egy-egy érzékelő ad jelet. A hőmérséklet mérésére leggyakrabban termoelemet használunk, néhány pár jellemző adatait a **19.2. táblázatban** foglaltuk össze. Sokszor mérik a hőmérsékletet platina ellenállás-hőmérővel is. Igen nagy hőmérsékletekhez (pl.: 1600 °C fölötti) optikai piro-métereket használnak, ezek a hősugárzás jellemzői alapján adják meg a hőmérsékletet.

A termoelemek előnye, hogy "pontoszerű" mérést tesznek lehetővé (az érzékelő felület egy négyzetmilliméter törtresze), hátrányuk, hogy az ellenállás-hőmérőknél pontatlanabbak.

A készülék kifejlesztésekor arra törekednek, hogy a minta és a hőmérséklet-érzékelő között minél kisebb legyen a hőellenállás. Ennek ellenére számolnunk kell azzal, hogy a minta valóságos hőmérséklete a mért értéktől eltér, sőt gyakran számottevőek a mintán

belüli hőmérsékletkülönbségek is. Ha pl. egy hengeres tégelyben több száz mg porszerű anyagot hevítünk 10 °C/min sebességgel és az anyagban jelentős hőeffektussal járó reakció játszódik le (pl. bomlás), a mintán belüli hőmérsékletkülönbség többször tíz fokot is kitesz.

19.2. táblázat Néhány termoelem típus

A két fémszál anyaga	Termofeszültség 1000 °C-on, mV	A használat max. hőmérséklete, °C
Fe-konstantán	57,94	900
NiCr-Ni	41,27	1200
krómel-alumel	41,27	1200
PtRh-Pt, különböző összetételben		1800
WRe, különböző összetételben		2000<

A hőmérséklet-programozó és szabályozó egység a kívánt program és a valóságos hőmérséklet figyelembevételével változtatja a kemence fűtőfeszültségét (és esetleg kapcsolja a hűtőberendezést). A leggyakrabban állandó fűtési/hűtési sebességű és állandó hőmérsékletű programokat, illetve ezek kombinációit használják. Bizonyos célokra azonban jobban megfelelnek az olyan programok, melyekben a hőmérséklet alakulása attól is függ, hogy a mintában folyik-e reakció, és milyen sebességgel. Ilyenkor a minta mért tulajdonságának (pl. tömegének) változását is figyelembe veszik a hőmérséklet programozásában.

Ha a kísérlet közben a mintát körülvevő atmoszféra nyomását változtatni akarjuk, vagy pedig más összetételű gázra kívánunk átkapcsolni, akkor egy atmoszféra szabályozó egységre is szükség van.

A mintából érkező jeleket az **19.1. ábra** jobboldalán látható egység kezeli, tárolja stb. a készülék kiépítettségétől függően.

19.2. Termogravimetria

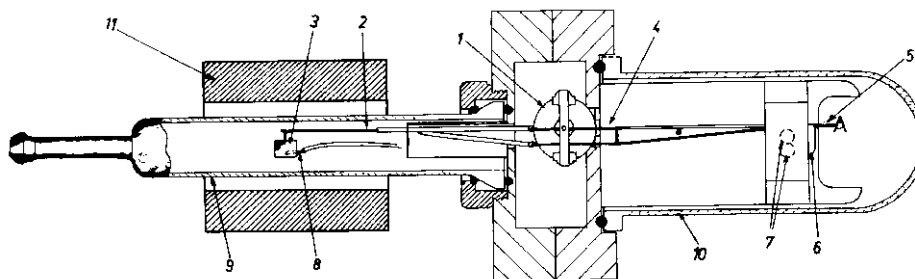
A termogravimetriás (TG) görbét, melyek a minta tömegváltozását írják le az idő, illetve a hőmérséklet függvényében, termomérleg segítségével veszik föl. Az eredmények áttekintését gyakran segíti a tömegváltozás sebességének az ábrázolása, ezt derivatív termogravimetriás (DTG) görbének nevezik. A modern készülékek a DTG görbét a tömegjel analóg vagy digitális deriválásával állítják elő.

Az első, kereskedelemben is kapható termomérlegeket mechanikus analitikai mérlegekre építették föl, a szokásos bemérés néhány száz mg volt. Az ilyen nagyságú mintákon belül

azonban igen nagy hőmérséklet-különbségek (és sokszor koncentráció-különbségek) alakulnak ki a változó hőmérsékletű kezelés közben. Ezért a mai készülékektől azt kívánjuk meg, hogy néhány mg-nyi minta tömegváltozását is megbízhatóan lehessen követni. A leggyakrabban alkalmazott hevítési sebességek: 5 és 10 °C/min.

A kis mintaméreteken kívül a változó hőmérséklet is nehezíti a pontos mérést: egyrészt mindig van konvekció a minta környezetében, másrészt a kemence munkaterének hőmérséklete helyről helyre változik.

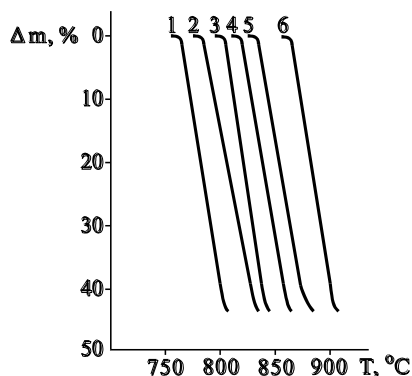
Ez utóbbi miatt általában null-mérlegelést célszerű használni, amikor is a minta tömegváltozását egy visszacsatolás segítségével az elektronikus mérleg kiegyenlíti. Egy termomérleg vázolata látható a **19.2 ábrán**.



- 1 - tekercs, 2 - kvarc rúd, 3 - mintatartó, 4 - hideg mérlegkar,
- 5 - ellensúly, 6 - a mérlegkarra szerelt zászló, réssel, 7 - fotóérzékelők,
- 8 - minta termoelem, 9 - kvarc cső, 10 - üvegbura, 11 - kemence

19.2. ábra DuPont termomérleg felépítése

Ez a mérleg vízszintes elrendezésű, az egyik kar a fűtött térbe nyúlik. (A karnak a fűtött térbe érő része kvarcüvegből készül, mert ennek igen csekély a hőtágulása). A mérleg másik karjának helyzetét egy fotódiódából álló detektor érzékeli. A készülék úgy változtatja a kiegyenlítő elektromágnes áramát, hogy a mérleg ne mozduljon el. A kompenzáló áram erőssége adja a tömegnek megfelelő jelet. A mintatéren át különböző öblítő-gázokat vezethetünk keresztül; más készülékekben a mintatérrel evakuálni is lehet.



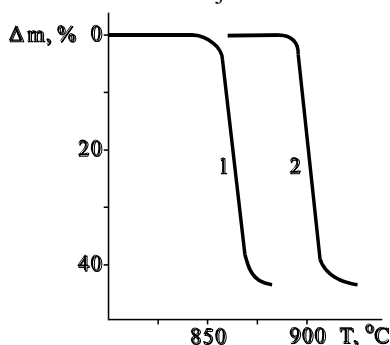
A következőkben néhány példát mutatunk be a termogravimetria alkalmazására.

19.3. ábra Kalcium-karbonát bomlása különböző parciális nyomású széndioxidban

- 1 - 5,3 kPa, 4 - 24,5 kPa,
- 2 - 11,7 kPa, 5 - 33,1 kPa,
- 3 - 16,0 kPa, 6 - 64,0 kPa.

A minta tömege kb. 50 mg, hevítési sebesség 2,2 °C/min.

Az első a reaktív gázatmoszféra hatását mutatja (19.3. ábra). A kalcium-karbonát bomlása megfordítható folyamat. A termék gáz nyomásának növelése a görbét a nagyobb hőmérsékletek felé tolja el.



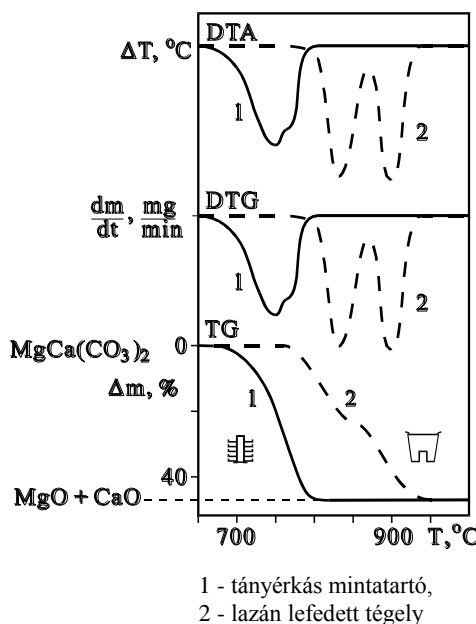
19.4. ábra
Kalcium-karbonát minták bomlása
64 kPa nyomású széndioxidban

A minták tömege kb. 50 mg,
1 - 0,45 mm alatti szemcseméretű por,
2 - kb. 2 mm-es kristályok

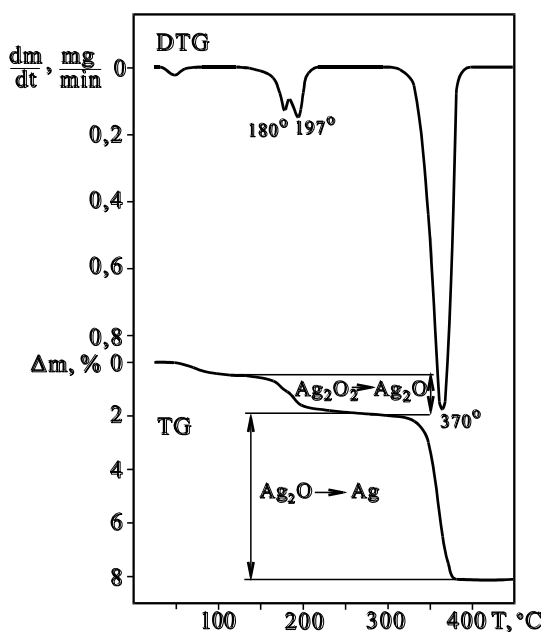
A 19.4. ábrán por alakú és nagyobb kristályokból álló kalcium-karbonát TG görbéi láthatók, azonos kísérleti körülmények között. Az eltérést az eltérő nagyságú fajlagos felület okozza, ugyanis a kémiai reakció nem egyszerre az anyag teljes térfogatában történik, hanem egy fázishatáron, mely a külső felületről indulva halad a szemcsék belseje felé.

A mintatartó alakja, anyaga befolyásolja a hőtadást valamint a gázok diffúzióját és áramlását a vizsgált anyag környezetében, s így kihat a mért TG görbe alakjára is. A 19.5. ábrán dolomit porról felvett görbéket mutatunk be az entalpiaváltozást jelző DTA görbével együtt. A tányérkás mintatartóban a minta vékony réteget alkot, a bomlástermék eltávozása akadálytalan; a lefedett tégelyben (a zárás nem légmentes!) a bomlás közben igen erősen feldúsul a széndioxid (sajátgáz-atmoszféra), és ez nem csak a bomlás hőmérséklet-tartományát tolja el, hanem kiemeli a folyamat összetett jellegét is.

A következő példa egy ezüst-kadmium akkumulátor ezüstelektrodjáról vett minta termogravimetriás elemzése. A mintában a fém Ag mellett mind ezüst(I)-oxid, Ag_2O , mind ezüst(II)-oxid, Ag_2O_2 előfordulhat. A meghatározást az teszi egyszerűvé, hogy inert gázban történő hevítés esetén a bomlások elkülönülnek.

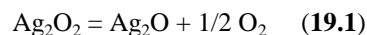


19.5. ábra Dolomit por TG, DTG és DTA görbéi

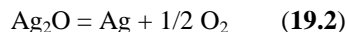


19.6. ábra Ezüst, ezüst(I)-oxid és ezüst(II)-oxid keverékének TG és DTG görbéje áramló argonban, 10°C/min hevítési sebességgel

azt is, hogy - jellegétől függően - esetleg ez az anyag is veszett a tömegéből, miközben 800 °C-ra hevítettük. A szerves frakción belül elkülöníthetjük az illékony adalékokat is, ha a hőmérséklet-programba 300 °C-on egy néhány perces izoterm szakaszt iktatunk be.



és az

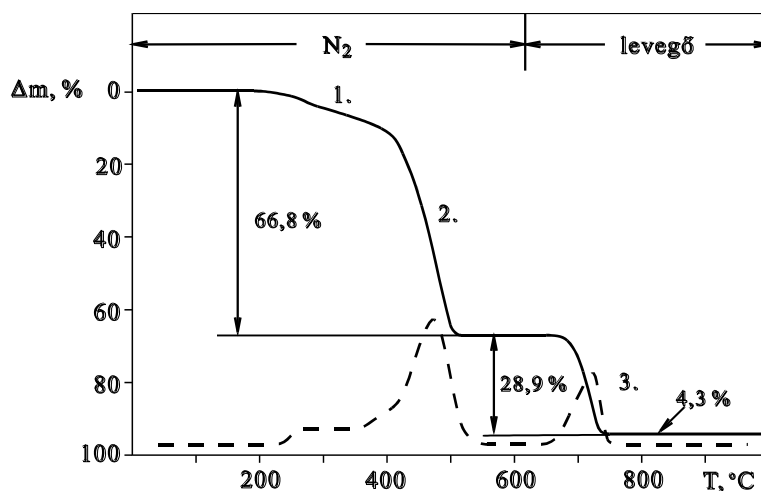


A 19.6. ábra görbájén a 100 °C alatti tömegváltozást a felületen kötött víz eltávozásához rendelhetjük, a két nagyobb lépcsőt pedig az (19.1) és (19.2) reakcióhoz.

A lépcsőmagasságokból a sztöchiometriai arányok segítségével megkapható az összetétel.

Jól használható a termogravimetria polimer alapú rendszerek elemzésére.

A 19.7. ábrán közölt görbétől egy gumi három fő összetevőjének mennyiségét olvashatjuk le. Az első lépcső a polimer és a szerves adalékok bomlásához, a második a korom leégéséhez tartozik. A maradék a szervesen töltőanyagból származó hamu. A szervesen töltőanyag arányának megadásakor figyelembe kell vennünk



19.7. ábra Sztírol-butadién gumi TG görbéje, állandó hevítési sebességgel

19.3. Fejlődő gáz kimutatása és elemzése

A mintából felszabaduló gázokat/gőzöket különböző érzékelőkkel lehet jelezni. Ha a jel egy anyagra vagy anyagcsoportra specifikus és mennyiségi mérést is lehetővé tesz, a fejlődő gáz elemzéséről (EGA, evolved gas analysis), egyébként a fejlődő gáz kimutatásáról (EGD, evolved gas detection) beszélünk. Ez az alkalmazott detektortól függ.

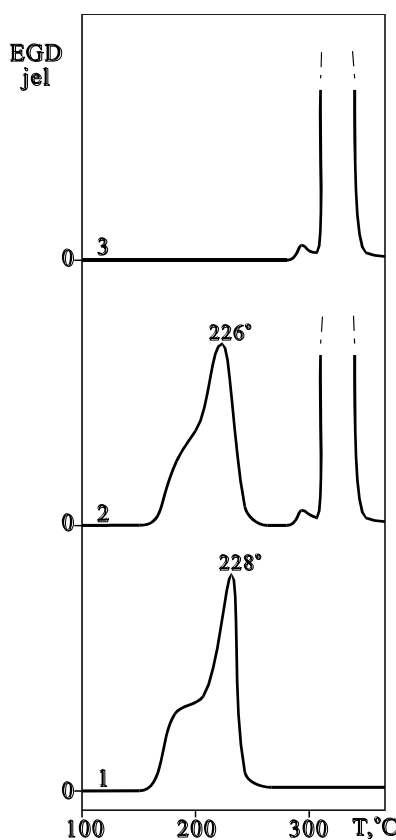
Ha a feladat a mintából fejlődő szerves gázok követése, a módszert többek között hidrogénláng-ionizációs detektorral lehet kivitelezni. A **19.8. ábra** görbéit egy olyan készülék segítségével vették föl, melyben a mintateret nitrogén öblíti, és ez a vivőgáz megy be a detektorba.

A ciklodextrin zárványvegyületeket többek közt érzékeny anyagok (gyógyszer hatóanyagok, aromák) illékonyságának csökkentésére, tárolás alatti oxidációjának kiküszöbölésére használják.

A vizsgálat annak eldöntésére irányult, hogy a preparátum a β -ciklodextrin és a vitamin zárványvegyületének tekinthető-e, vagy szabad állapotban tartalmazza-e a vitamint. Mivel a preparátumon a szabad vitamin bomlására jellemző csúcs nem jelentkezett (vö. A hatóanyag és a mechanikus keverék görbéivel), valószínűsíthető a zárványvegyület kialakulása. Ha zárványvegyület és szabad hatóanyag is van a mintában, az utóbbi mennyiségét a csúcs területe alapján határozhatjuk meg.

Az EGD (EGA) egy másik módja az, hogy a fejlődő gáz valamely komponensét egy elnyelőben felfogjuk és folyamatosan titráljuk (pl. lúgos vagy savanyú termékek esetén). Ezt termogáz-titrimetriának (TGT) nevezik.

A fejlődő gázokat úgy is analizálhatjuk, hogy egy termoanalitikai berendezésből azokat egy másik, önálló mérőberendezésbe vezetjük. Ilyenkor kapcsolt mérés technikákról beszélünk (pl. termogravimetria-tömegspektrometria, TG-MS). Az összekapcsoláshoz gyakran mintavételező vagy illesztő egység is kell (hiszen pl. az említett TG-MS mérésben a termomérleg atmoszférikus nyomáson, a tömegspektrométer nagyvákuumban működik).



19.8. ábra E-vitamin-acetát (1), a vitamin és β -ciklodextrin fizikai keverékének (2) és komplexének (3) EGD görbéi $8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hevítési sebességgel

19.4. Differenciális termoanalízis (DTA) és differenciális pásztázó (scanning) kalorimetria (DSC)

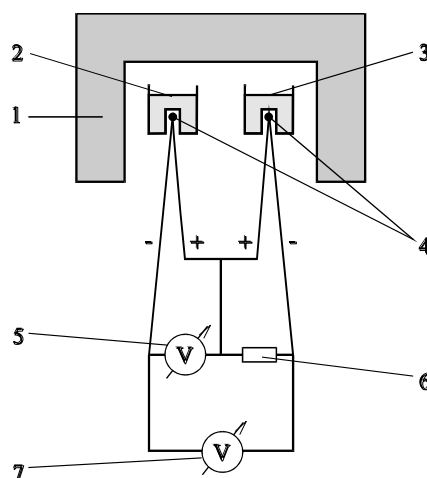
Ha az anyagok entalpiaváltozását követő DTA-t és DSC-t együtt tekintjük, ezeket alkalmazzák legelterjedtebben a termikus analízis módszerei közül. Mindkét módszer a minta által felvett vagy leadott hő áramára jellemző jelet állít elő, és hasonló a DTA és DSC görbék kinézése is. A DTA és DSC technikák között a felhasználás szempontjából az a döntő különbség, hogy az utóbbiak kvantitatív kalorimetriás meghatározásokra is alkalmasak (tehát olvadáshő, reakcióhő, fajhő meghatározására), míg a DTA görbékből általában csak kvalitatív, az anyagban lejátszódó folyamatok hőmérséklet-tartományára, jellegére stb. vonatkozó felvilágosítást kaphatunk, és pontatlanabbak a kalorimetrikus adatok.

A **DTA módszer** előbb fejlődött ki, a mérőműszer felépítése egyszerű; a DTA készülékekkel szélesebb hőmérséklet-tartomány fogható át, mint a DSC-vel. A DTA működését a **19.9. ábra** segítségével szemléltetjük.

A kemencében, egymással egyenértékű helyzetben két tégely van, az egyik a vizsgált mintához, a másik egy inert összehasonlító anyaghoz. A tégelyek vagy a kemence légterében helyezkednek el (ahogy az ábrán is látható), vagy egy fűtőtömbben, azzal közvetlenül érintkezve.

A minta és az összehasonlító anyag hőmérsékletét egy-egy azonos típusú termoelem méri, a DTA jelet pedig a két, szembekapcsolt termoelem eredő feszültsége adja. A DTA jel tehát közelítőleg arányos a minta és a referencia hőmérséklet-különbségével.

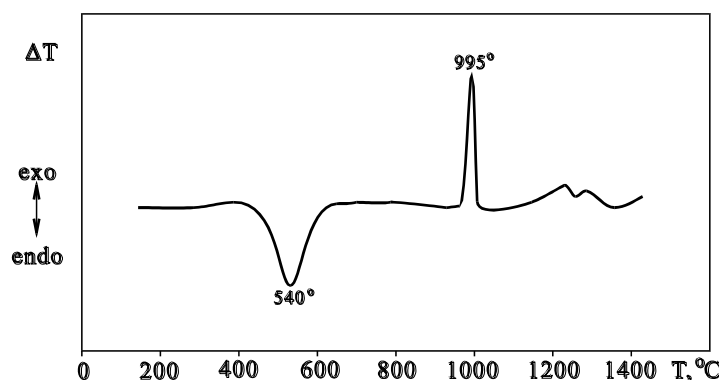
Ha a hőmérsékletprogram végrehajtása közben a mintában valamilyen endoterm átalakulás zajlik le, a minta hőmérséklete kisebb lesz, mint az összehasonlító anyagé; exoterm esetben pedig meghaladja azt. Így a látens hővel járó folyamatok a görbén egy-egy csúcst adnak. Megállapodás szerint a DTA jel $\Delta T = T_{\text{minta}} - T_{\text{referencia}}$, vagyis endoterm esetben az alapvonaltól lefelé tér ki a jel. Összehasonlító (más szóval referencia vagy inert) anyagnak általában olyan anyagot választanak ami a kérdéses hőmérséklet intervallumban semmiféle változást nem szenved, pl. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot.



- 1 - kemence,
- 2 - mintatartó a mintával,
- 3 - mintatartó a referencia anyaggal,
- 4 - termoelemek érintkezési pontjai,
- 5 - minta hőmérséklet mérése,
- 6 - kiegyenlítő ellenállás,
- 7 - a DTA jel mérése.

19.9. ábra
A DTA berendezés elvi felépítése

A **19.10. ábra** kaolinit (összetétel: $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$) állandó hevítési sebességgel felvett DTA görbéjét mutatja. 400 és 600 °C között dehidroxiláció történik; 1000 °C közelében éles exoterm folyamatban jön létre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, majd elhúzódó, összetett csúcs jelzi a mullit kialakulását (ez utóbbi a tűzálló kerámiák fontos alkotója). A különböző lelőhelyekről származó kaolinit ásványok szerkezetének kis eltérései (pl. különböző mértékű kristályos rendezettség) kissé megváltoztatják a csúcsok hőmérsékletét és alakját, így a DTA görbe felhasználható az azonosításhoz, illetve a szerkezet jellemzésére is.



19.10. ábra Kaolinit DTA görbéje

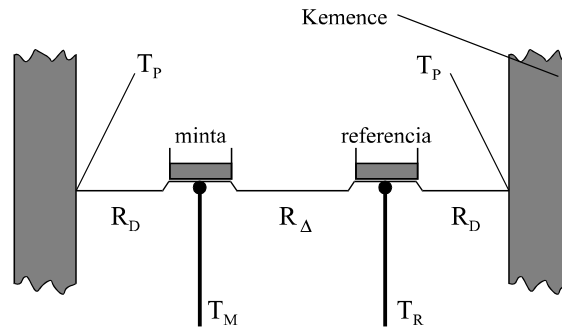
A DTA készülékeket két fő okból nem lehet pontos kalorimetriás mérésre használni. Egyrészt nem kellően reprodukálható a kemence és a minta közötti hőátvitel. A **19.9. ábrán** felvázolt elrendezésben például a hő a kemence belsejét kitöltő gázon át hővezetéssel és áramlással, valamint a kemence és a mintatartó között sugárzással megy át, s ezek igen érzékenyek a körülmények kis megváltozására is (a mintatartó kis elmozdulása, felületének állapota, az öblítőgáz minősége és áramlási sebessége stb.). Másrészt ahhoz, hogy a ΔT -nek megfelelő feszültséget erősítés nélkül tudjuk mérni, a termoelemet viszonylag nagymennyiségű minta (100 mg - 1 g), ill. referencia anyag belsejében kell elhelyezni. Így viszont a mért jel attól is függ, hogy mekkora a hőellenállás a mintatartó és minta között, illetve a mintán belül. (Ez utóbbi miatt nem hanyagolhatók el a mintán belüli hőmérséklet-különbségek sem.) E nehézségek következtében a DTA csúcsok területéből számított átalakulási hő hibája gondos előkészítés és hitelesítés után is meghaladja a 10, sokszor a 20 %-ot.

A kvantitatív kalorimetriás mérésekhez olyan módszerre van szükség, amely a fentiekben említett hátrányokat kiküszöböli, és így a hőáramok különbségével egyenesen arányos jelet ad, és ennek következtében a csúcsok területe is arányos lesz az átalakulási (látens) hővel. Ez a módszer a **differenciális pásztázó (scanning) kalorimetria**, a **DSC**, melynek kifejlesztésében két, elvileg különböző, gyakorlatilag közel egyenértékű megoldást alkalmaztak.

Elsőként a hőáram DSC elvét tárgyaljuk; szokták ezt régebben differenciális dinamikus kalorimetriának (DDC), illetve kvantitatív DTA-nak is nevezni.

A hőáram DSC készülékek jelét a DTA-hoz hasonlóan két, szembekapcsolt termoelem szolgáltatja. A kemence és a mintatartó (ill. az összehasonlító tégely) között azonban a hő döntő részét egy vízszintesen beépített fémkorong szállítja. A korong méretei és hővezetése szabják meg a hőellenállást, így az jól reprodukálható, s csak a cella hőmérsékletétől függ. A termoelemek érintkezési pontjai a korongon, a minta és a referencia tégely alatt vannak. A jel erősítése lehetővé teszi, hogy általában néhány mg tömegű mintát mérjünk, melyen belül már elhanyagolható a hőmérséklet-különbség. A referencia tégely többnyire üres.

A mért hőmérséklet-különbség és a minta jellemzőinek összefüggését kissé egyszerűsítve a **19.11. ábra** alapján vizsgálhatjuk meg.



19.11. ábra Hőáram DSC cella vázlatja

A kemence belső felületének hőmérséklete legyen a program szerinti, T_P . A minta- és a referencia tégely talpánál mérhető hőmérsékletet T_M , illetve T_R jelöli. A korong hőellenállását bontsuk három részre: a kemence és a tégelyek között R_D , a minta és a referencia tégely között R_A a hőellenállás. A vizsgált anyagot tartalmazó tégely a kemencével és a referencia tégellyel cserélhet hőt, a tégely felé mutató hőáram pedig a tégelyt és a mintát melegíti, illetve átalakulás esetén annak látens hőjét fedezi.

Így a tégely felé mutató hőáram:

$$\dot{Q}_M = \frac{T_P - T_M}{R_D} + \frac{T_R - T_M}{R_A} = C_M \cdot \frac{dT_M}{dt} + \frac{dh}{dt} , \quad (19.3)$$

ahol C_M a tégely és a minta együttes hőkapacitása, t az idő,
 h az átalakuláshoz kapcsolódó entalpiaváltozás.

Hasonló kifejezés írható föl a referencia oldalra is, de ott látens hővel nem kell számolni:

$$\dot{Q}_R = \frac{T_P - T_R}{R_D} - \frac{T_R - T_M}{R_A} = C_R \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad (19.4)$$

Mivel a mért hőmérséklet-különbség $\Delta T = T_M - T_R$, a fenti két egyenletben szereplő időderiváltak összefüggése:

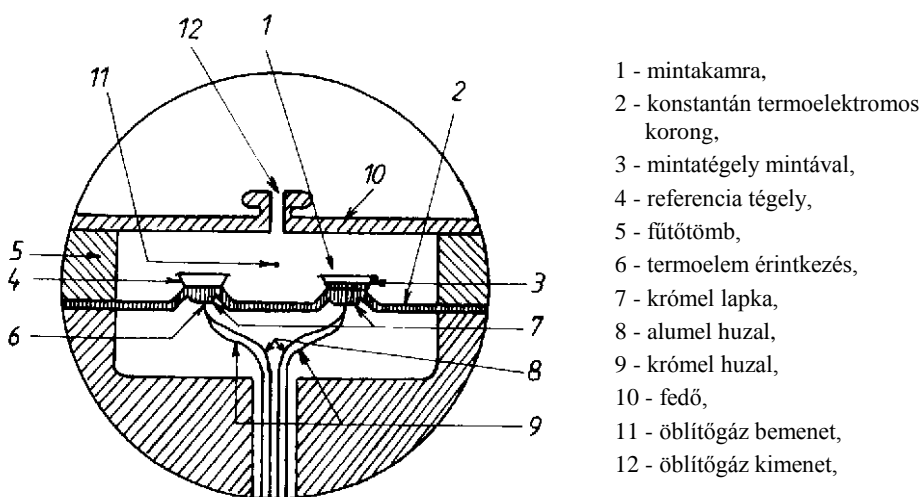
$$\frac{dT_M}{dt} = \frac{dT_R}{dt} + \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad (19.5)$$

Ha (19.5) jobboldalának első tagját a program szerinti fűtési sebességgel (β) tekintjük egyenlőnek, majd az (19.5) összefüggést a (19.3) egyenletbe behelyettesítjük, és kivonjuk belőle a (19.4)-et, a következő eredményre jutunk:

$$-\left(\frac{1}{R_D} + \frac{2}{R_A}\right) \Delta T = \dot{Q}_M - \dot{Q}_R = \frac{dh}{dt} + (C_M - C_R) \cdot \beta + C_M \frac{d(\Delta T)}{dt} \quad (19.6)$$

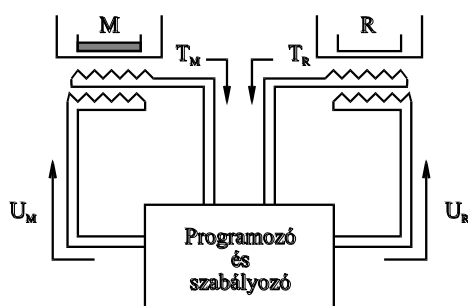
Tehát a minta- és referencia-oldal hőáramának különbsége egyfelől arányos a mért hőmérséklet-különbséggel, másfelől három tag összegeként fogható fel. Ezek közül az első a látens hővel, a második a hőkapacitások különbségével függ össze. A harmadik, tranzienst tag lassú változások esetén elhanyagolható, ha pedig a csúcs kezdetétől a végéig integrálunk, ez a tag közelítőleg zérust ad gyors átalakulások (pl. tiszta anyag olvadása) esetén is. A DSC görbék tehát lehetővé teszik mind az átalakulási hőket (látens hőket), mind a hőkapacitást (s ebből a fajhő) meghatározását.

A 19.12. ábrán egy kereskedelemben kapható DSC cella metszetét mutatjuk be. Ebben a minta hőmérsékletét krómél-alumel termoelem, míg a ΔT jelet krómél-konstantán méri (vagyis a konstantán korong nemcsak a hőátvitel útja, hanem a szembekapcsolt termoelemek egyik pólusa is).



- 1 - mintakamra,
- 2 - konstantán termoelektromos korong,
- 3 - mintatégely mintával,
- 4 - referencia tégely,
- 5 - fűtőtomb,
- 6 - termoelem érintkezés,
- 7 - krómél lapka,
- 8 - alumel huzal,
- 9 - krómél huzal,
- 10 - fedő,
- 11 - öblítőgáz bemenet,
- 12 - öblítőgáz kimenet,

19.12. ábra DuPont DSC cella metszete



M - mintatégely és minta, R - referencia,
 U_M és U_R fűtőfeszültségek

19.13. ábra Teljesítmény-kompenzációs DSC készülék vázlata

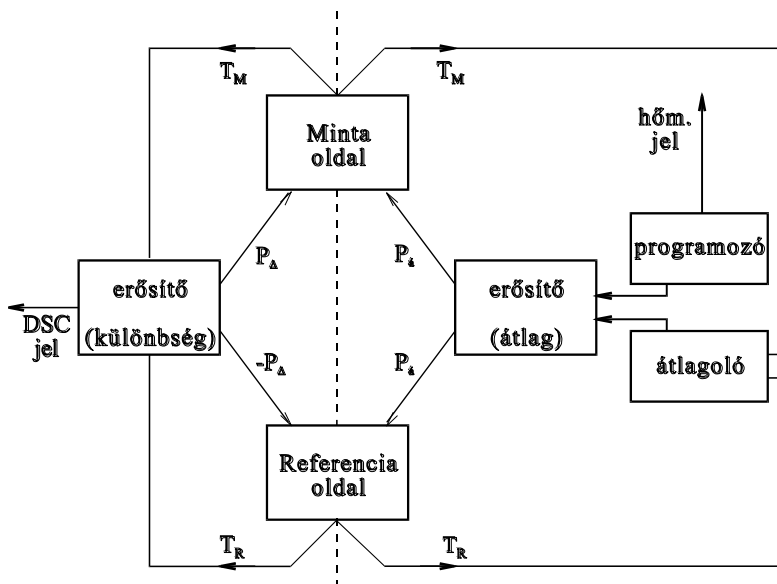
A differenciális pásztázó kaloriméterek másik típusában, a teljesítmény-kompenzációs DSC-ben (19.13. ábra) a minta és a referencia tere el van különítve.

A tégelyek alatt egy-egy ellenállás-hőmérő és egy-egy fűtőellenállás helyezkedik el.

A két oldal fűtőfeszültségét a szabályozó úgy változtatja, hogy egyrészt megvalósuljon a hőmérséklet-program, másrészt kiegyenlítődjön a hőmérséklet-különbség. Éppen a pontos kiegyenlítés végett használnak ellenállás-hőmérőt, amely a kis eltéréseket a termoelemeknél megbízhatóbban méri.

A teljesítmény-kompenzációs DSC-ben két szabályozó kör van, ezeket a 19.14. ábrán egy szaggatott vonal választja el. A fűtőteli-
 teljesítmény egyik komponensét (P_A) a program szerinti hőmérséklet és két oldal átlag-

hőmérséklete közötti különbség alapján szolgáltatja a készülék. A másik szabályozókör a két oldal hőmérséklet-különbsége alapján működik, s az ennek megfelelő teljesítmény komponens (P_A) a hidegebb oldal fűtőteli-
 teljesítményét növeli, a másikat csökkenti. A DSC jel a két eredő fűtőteli-
 teljesítmény különbsége.



19.14. ábra Perkin Elmer DSC készülék szabályozó körei

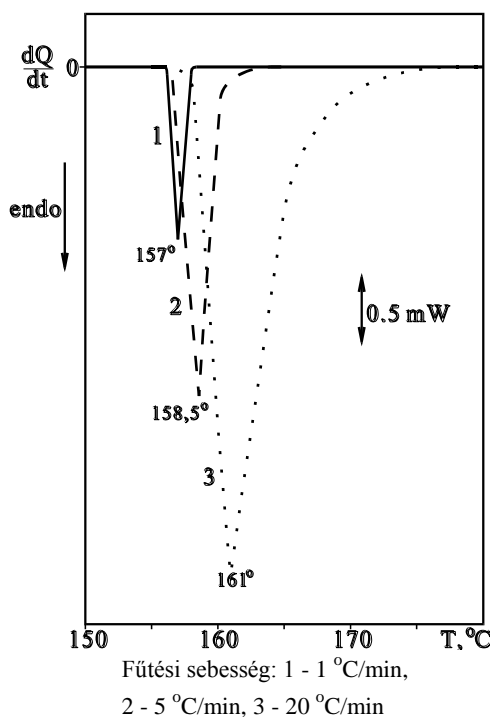
Ha feltételezzük, hogy a két oldal tökéletesen egyforma, akkor a fűtőteljesítmények különbsége egyenlő a minta-, ill. a referenciatégely felé irányuló hőáram különbségével.

$$\Delta P = \dot{Q}_M - \dot{Q}_R = \frac{dh}{dt} + (C_M - C_R) \cdot \beta \quad (19.7)$$

Mind a hőáram mind a teljesítmény-kompenzációs DSC cellák kalibrációs tényezőjét általában tiszta fémek olvadási görbéiből határozzák meg. A kalibrációs tényező az együtthatója a mért jel és a hőáram-különbség, valamint a csúcs alatti terület és az átalakulási hő közötti összefüggésnek.

A hőáram DSC-k kalibrációs tényezője hőmérsékletfüggő; ezt a változást a fejlettebb készülékek elektronikusan kiegyenlítik.

A következő ábrákon az endoterm csúcsokat az alapvonaltól lefelé rajzoltuk meg, bár az entalpiaváltozás az endoterm folyamatokban pozitív előjelű. Így viszont az azonos jellegű folyamatok DTA és DSC görbéje hasonló képet mutat.



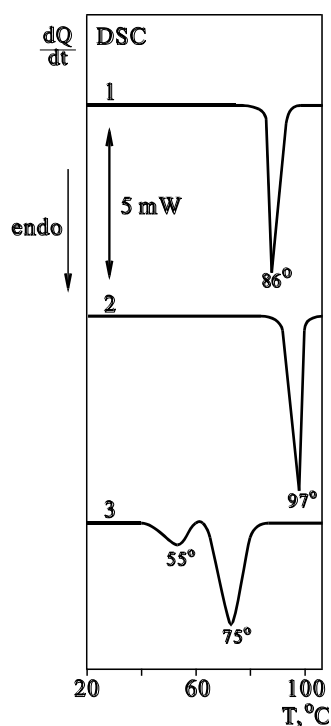
19.15. ábra Tiszta indium (4,38 mg) olvadási DSC görbéi

A fém indium olvadási görbéje a fűtési sebességnek a jellemző hőmérsékletekre és a csúcs magasságára és szélességére gyakorolt hatását mutatja. Lényeges azonban, hogy a csúcs időintegrálja az adott tartományban mindhárom esetben a helyes olvadáshőt adja (19.15. ábra).

Jól használható a DSC a szilárd anyagok szerkezeti módosulatainak vizsgálatára. Ha azonos összetételű anyagból különböző körülmények között (pl. kristályosítás különböző oldószerekből vagy különböző hőmérsékleten) eltérő szerkezetű kristályok jönnek létre, és ezek a hőmérséklet változásának hatására egymásba átalakulnak, a módosulatváltozás a görbén csúcsot ad. Más esetekben az átalakulás gátolt, ilyenkor a különböző módosulatok olvadáspontja tér el. Ilyen példát mutat be a 19.16. ábra.

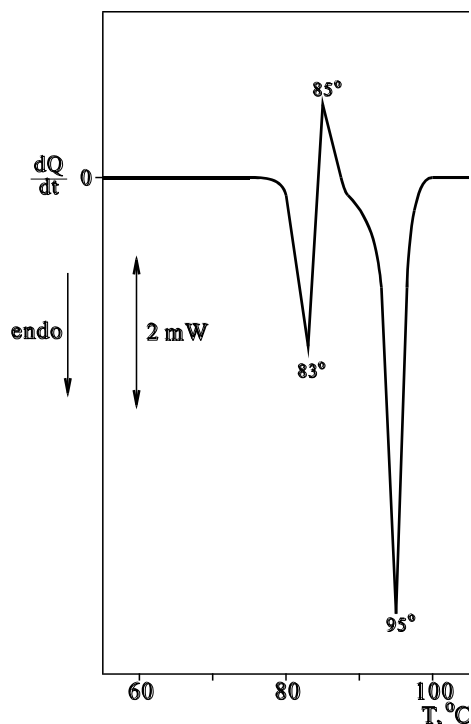
A szilárd szorbit különböző formáinak viselkedését az olvadékból történő kristályosítás kidolgozásával kapcsolatban vizsgálták. Az oldatból kristályosított szorbit két, különböző olvadáspontú módosulatban (A és B) fordul elő; az olvadék

megdermedésével pedig egy kevésbé rendezett szerkezet alakul ki. A gyógyszerkönyvek a 97 °C-on olvadó módosulatot kívánják meg. A megdermesztés másik hátránya, hogy a folyamat igen lassú, egy-két napig tart, majd ezután őrölni is kell az anyagot.



1 - A módosulat,
2 - B módosulat,
3 - megdermedt olvadék;

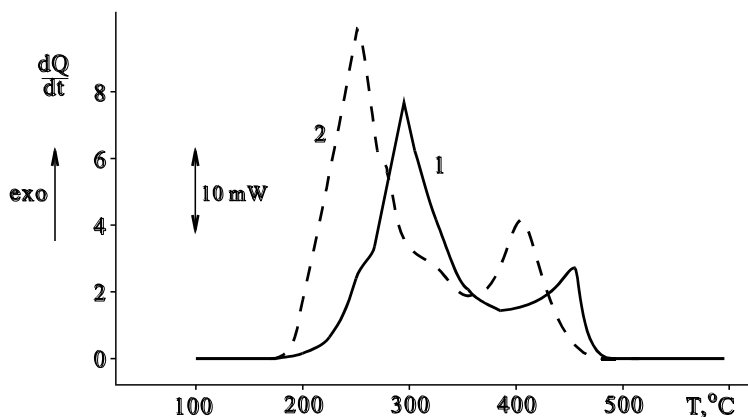
19.16. ábra Sorbit szilárd formáinak DSC görbéje a fűtési sebesség 5 °C/min



19.17. ábra 50 % A + 50 % B módosulatú sorbit keverékének DSC görbéje 1 °C/min hevítési sebességgel

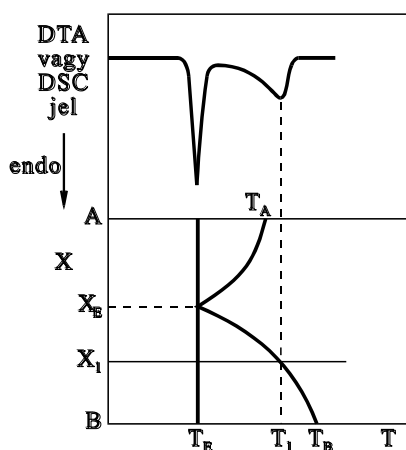
A **19.17. ábra** görbét az olvadék beoltással való kristályosításának modellezése céljából vették fel, lassú fűtéssel. Az A módosulat megolvadása után a stabilabb B forma kristályai gócképzőként hatnak, és az olvadékból B módosulat kristályosodik ki (85 °C-os exoterm csúcs). Tovább melegítve a mintát éles olvadási csúcsot kapunk 95 °C-on, az ehhez tartozó entalpiaváltozás megfelel annak a feltételezésnek, hogy az összes

szorbit a B módosulatban van, a beoltás tehát hatásos volt, ami az ipari méretű technológia alapját adta.



2,1 MPa nyomású levegőben, 10 °C/min fűtési sebességgel. Bemérés: 9 mg hordozó, 1mg olaj.

19.18. ábra Kőolaj oxidációja kvarchomok hordozón (1) és a felületén vas (III)-oxidot tartalmazó kvarchomok hordozón (2)



19.19. ábra Fázisdiagram pontjainak felvétele DTA-val, illetve DSC-vel

A DTA és DSC módszert kémiai reakciók vizsgálatára is jól lehet alkalmazni. Példaképp a **19.18. ábrán** látható görbéket mutatjuk be, amelyeket egy nyomástartó DSC cella segítségével vettek föl. Az olaj oxidációja bonyolult folyamat, amely két fő szakaszból áll, ezeknek felel meg a két csúcs. Az első a kishőmérsékletű oxidáció, melyben főleg víz és szerves oxidációs termékek (alkoholok, oxovegyületek, savak) szabadulnak fel, és egy szénben gazdag maradék képződik. Ez utóbbi oxidálódik a második szakaszban. Látható, hogy a hordozóra feljuttatott vas(III)-oxid az oxidációt katalizálja: a folyamatokat a kisebb hőmérsékletek felé tolja el. Az első csúcs megnövekedése pedig arra utal, hogy hatásosabb is volt az oxidáció, azaz nagyobb oxidációfokú termékek keletkeztek. A vas-oxid tömege az olajhoz viszonyítva 1 % volt.

DTA és DSC mérések alapján kétkomponensű rendszerek szilárd-folyadék fázisdiagramját is fel lehet venni. A **19.19. ábra** alsó részén egy eutektikus típusú fázisdiagram, felső részén az X_1 összetételnek megfelelő DTA/DSC görbe található, a két csúcs az eutektikum megolvadásához, illetve a visszamaradt szilárd **B** anyag feloldódásához tartozik.

A fázisdiagram ismeretében a DSC görbéből meghatározható a keverék összetétele.

Eutektikus típusú rendszerekben DSC-vel az összetételt akkor is meg lehet határozni, ha az egyik komponens kis mennyiségben (legfeljebb néhány %) van jelen. Ezt tisztaságvizsgálatnak nevezik.

A tisztaságvizsgálat összetétel tartományába a kis mennyiségű eutektikum megolvadása a DSC görbén nem érzékelhető, a számításhoz a **19.19. ábra** DSC görbéjének második, elhúzó csúcsát használjuk fel.

Az olvadási görbéből több T_i - F_i adópárt olvasunk le, ahol F_i az anyag megolvadt hányada ($0 < F_i < 1$) T_i hőmérsékleten; az értékeket az olvadási csúcs T_i hőmérsékletig mért részterületének és teljes területének aránya adja.

Termodinamikai egyensúly és ideális viselkedés feltételezésével (és néhány további egyszerűsítő feltétellel a van't Hoff egyenlethez jutunk:

$$T_i = T_0 - \frac{RT_0^2}{\Delta H} \cdot x_2 \cdot \frac{1}{F_i} \quad , \quad (19.8)$$

ahol:

T_0 a többségi komponens olvadáspontja,

x_2 a szennyező anyag móltörtje,

ΔH a többségi komponens olvadáshője,

F_i a T_i hőmérsékletig megolvadt hányad.

A **(19.8)** összefüggés szerint, ha T_i -t $1/F_i$ függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk, melynek paramétereiből kiszámíthatjuk a szennyező móltörtjét és a tiszta anyag olvadáspontját.

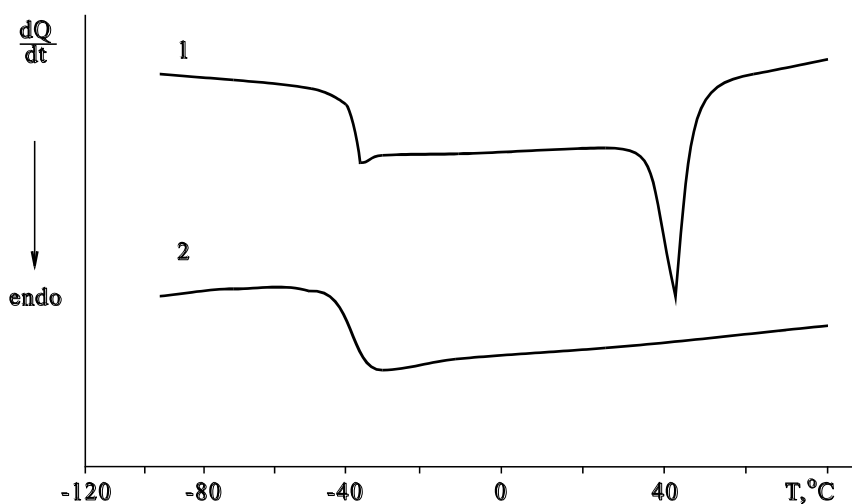
Az itt ismertetett tisztaságvizsgálat igen egyszerű és gyors. Hangsúlyozni kell azonban, hogy csak akkor alkalmazhatjuk, ha meggyőződünk arról, hogy az adott rendszer valóban eutektikus típusú és viselkedése közelítőleg megfelel az előbb említett feltételeknek.

A DSC mérés alapegyenleteiben a hőkapacitások különbsége is szerepel. Így a DSC mérések segítségével anyagok fajhője is meghatározható, lényegében az alapvonal eltolódása alapján.

Kutatási és minőségellenőrzési célú termoanalitikai méréseket ma mesterséges polimereken és műanyag termékeken végeznek a legnagyobb számban. A műanyagok jellemzésében igen fontosak a szerkezet másodrendű átalakulásai, amelyek a polimer molekulák

belső mozgási szabadsági fokának megváltozásával függenek össze. Az ilyen átalakulások a fajhő megváltozásával járnak, így a DSC görbén egy lépcsőt eredményeznek.

Egy elasztomer két DSC görbéje szerepel a **19.20. ábrán**. Az első felfűtés alkalmával mind az amorf rész üveges \rightarrow nagyrugalmas átmenetét (kb. $-40\text{ }^\circ\text{C}$), mind a kristályos rész olvadását jelzi a görbe. Hirtelen lehűléskor a kristályosodás nem megy végbe; az üvegesedési átmenet görbéje is kissé változik az "előlettől" függően.

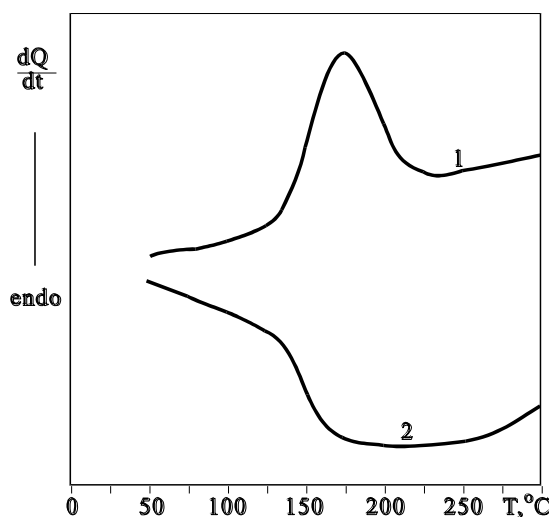


1 - első felfűtés, 2 - második felfűtés, hirtelen lehűtés után

19.20. ábra Neoprén DSC görbéi

A térhálósodás folyamata, a térhálósság foka is követhető DSC vizsgálattal.

A **19.21. ábra** felső görbéjén látható az exoterm térhálósodási reakció. Az alsó görbén ez már nem jelentkezik, és megfigyelhető, hogy a másodrendű átalakulás hőmérséklete (T_g) kb. $45\text{ }^\circ\text{C}$ -ról $130\text{ }^\circ\text{C}$ fölé tolódott el.



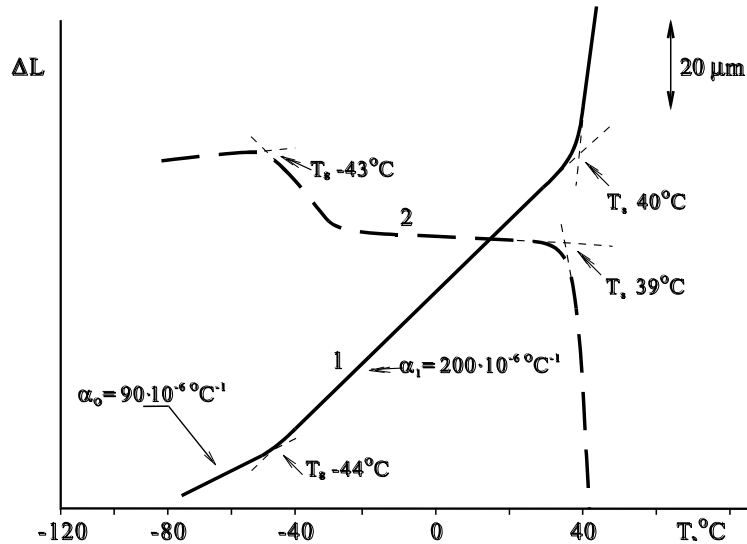
A 2. görbe felnagyítva (nagyobb érzékenységgel) van megrajzolva

19.21. ábra Epoxigyanta DSC görbéje térhálósítás előtt (1) és után (2)

19.5. Termodilatometria (TD), termomechanikai analízis (TMA)

A termodilatometria a méret-, illetve térfogatváltozást vizsgálja az anyag terheletlen állapotában, míg a termomechanikai analízis a mechanikai igénybevételnek (nyomás, húzás, stb.) kitett minta deformációját vagy méretváltozását követi. Így a dilatometria a TMA határesetének is tekinthető. Technikailag is hasonló a feladat: kis elmozdulások méréséről van szó, amit a modern készülékek többségében lineárisan változó differenciál-transzformátorral (LVDT) oldanak meg. (Az LVDT kimenő jele a vasmag helyzetével ugyanis igen érzékenyen változik, a próbatest ez utóbbit mozdítja el.)

A méretek és mechanikai tulajdonságok hőmérsékletfüggése minden szerkezeti anyag fontos gyakorlati jellemzője. Ugyanakkor e tulajdonságok gyakran a szerkezetről is felvilágosítást adnak; érzékenyen jelzik az első- és másodrendű átalakulásokat, a mikroszkopikus mozgások megváltozását.



19.22. ábra Neoprén hőtágulási görbéje (1) és penetrációs görbéje (2).
A terhelés: 1-0, 2-0,05 N

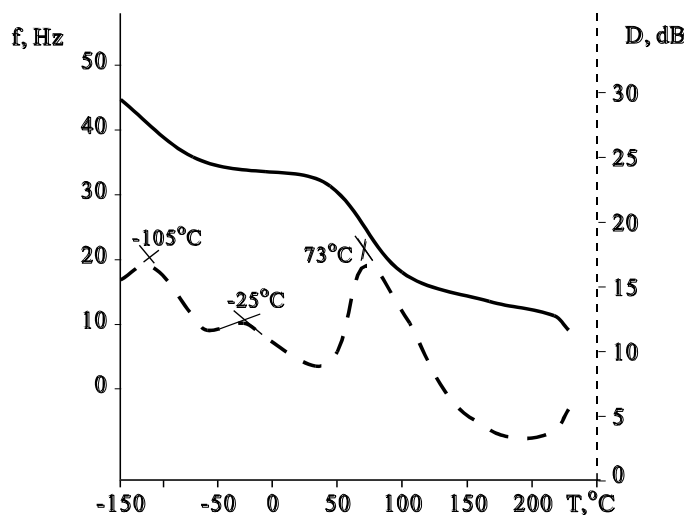
A neoprén DSC görbét az előző részben mutattuk be, dilatációját a **19.22. ábra** 1. görbéje jellemzi. A görbe egyenes szakaszaiból a hőtágulási együttható (α) számítható, a törések az üveges-nagyugalmas átmenetet és az olvadást jelzik.

A penetráció mérésekor az anyagba egy a végén félgömb alakban kiképzett pálca süllyed be, amennyire ezt a viszkoelasztikus sajátságok engedik. Látható, hogy a penetrációs görbe a szerkezetváltozásokat igen érzékenyen mutatja ki.

Ha a minta mechanikai igénybevételét az időben változtatjuk a hőmérséklet-program végrehajtása alatt, dinamikus termomechanikai elemzésről (DMA) beszélünk.

A terhelés változása és a minta mozgása is periodikus. A terhelés és a kitérések összefüggéséből a rugalmas és viszkoelasztikus sajátságokra következtethetünk.

A **19.23. ábra** görbét egy olyan készülékkel vették föl, ahol a minta a befogószerkezettel együtt rezeg; a rendszer rezonancia-frekvenciája a rugalmassági moduluszal, a csillapítás (tehát, hogy a kívánt amplitúdóval történő rezgés fenntartásához mekkora energia-utánpótlás szükséges) pedig a tgδ mechanikai veszteségi tényezővel függ össze.



A minta mérete: 0,13x1,55x0,663 cm, rezgési amplitúdó 0,10 mm, hevítési sebesség 5 °C/min.

19.23. ábra Nylon-66 dinamikusan termomechanikai görbéi DuPont DMA készülékkel felvéve. A folytonos görbe a rendszer rezonancia-frekvenciáját, a szaggatott a csillapítást írja le

A frekvencia 80 °C körüli gyors csökkenése és a hozzá tartozó csillapítási maximum az üvegesedési átmenetet jelzi, a szobahőmérséklet alatti maximumok a polimer belső mozgásainak kisebb változásaihoz rendelhetők. 200 °C fölött a kristályos rész olvadása indul meg. A csúcsok helyzete, alakja érzékeny a nedvességtartalomra és szerkezeti különbségekre, így a DMA görbék mind az anyagok kifejlesztésében, mind a minőségellenőrzésben jól használhatók.

19.6. Szimultán termoanalitikai mérések

Szimultán mérésről akkor beszélünk, ha egyazon mintán egyidejűleg több sajátság változását követjük. Így egyfelől több információhoz jutunk, másfelől jobban össze tudjuk vetni a különböző görbéket, mintha azokat külön-külön kaptuk volna. Minderről a bevezető részben, a kísérleti körülményeknek a termoanalitikai mérési eredményekre gyakorolt hatásával kapcsolatban már szoltunk.

Az első, sorozatban gyártott szimultán termoanalitikai műszert a BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszékén fejlesztették ki (Erdey L., Paulik F., Paulik J.), s ezt a MOM gyártotta, Derivatograph néven. A készülék először TG, DTG és DTA görbe egyidejű felvételét tette lehetővé, a későbbi fejlesztés termodilatometriás, termogáz-titri-

metriás, vízgáz-mérő és más speciális adaptereket hozott létre. Ma már a műszergyártók többsége forgalmaz szimultán (elsősorban TG - DTA) mérőberendezéseket.

19.7. Állandó sebességű reagáltatás

Amikor kémiai reakciók jellemzése a cél, gyakran arra van szükség, hogy a folyamatokat lassan, a termodinamikai egyensúlyhoz közel tanulmányozzuk. Az egyik lehetőség, hogy izoterm méréseket végzünk; ha viszont a vizsgált rendszert még nem ismerjük, a megfelelő hőmérsékleteket nehéz megválasztani.

A másik megoldás az, hogy a hőmérséklet-programot a vizsgált rendszerben lejátszódó változások szerint, menet közben alakítjuk. Ilyenkor a megengedett maximális fűtési sebességet és a kívánt átalakulási sebességet adjuk meg előre. Amikor a mintában nem folyik átalakulás, akkor a megadott maximális hevítési sebességet valósítjuk meg; ha az átalakulás megindul, a szabályozó úgy változtatja a kemence hőmérsékletét, hogy a folyamat egy előre megválasztott, kicsiny, állandó sebességgel menjen végbe. Ilyen felvételek alapján jól megkülönböztethetők a reverzibilis és irreverzibilis részfolyamatok.

Az állandó sebességű reagáltatáshoz szükséges hőmérséklet-szabályozásnak több technikai megoldását dolgozták ki. A legfontosabb eljárás szerint - amely a Derivatograph alkotóinak nevéhez fűződik - a hőmérséklet-programozóhoz a minta vizsgált sajátságának jelét csatolják vissza (ld. az **19.1. ábrán** a felső szaggatott vonallal jelzett kapcsolatot). Leggyakrabban a tömegváltozás sebessége (tehát a DTG jel) szolgál erre a célra.

19.8. Periodikusan modulált hőmérsékletprogram

A kísérlet körülményei között megfordítható és meg nem fordítható folyamatok, megkülönböztetését úgy is meg lehet oldani, hogy a szokásos lineáris hőmérsékletprogramra egy periodikus (általában szinusos) komponenst szuperponálunk. Ezt a technikát az utóbbi években fejlesztették ki a DSC módszerhez (TM-DSC: temperature modulated DSC). Az eljárás első sikeres alkalmazásai a polimerek fizikai és kémiai leírásához kapcsolódtak.