

BESZÁMOLÓK

A magyar termoanalitika jelenlegi helyzete és a fejlődés várható iránya*

LIPTAY GYÖRGY**

a kémiai tudományok kandidátusa

(*Budapesti Műszaki Egyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszék, Budapest*)

Az Analitikai Szakbizottság Termoanalitikai Munkabizottságának megalakulása alkalmasból összefoglaló képet szeretnék adni e tudományág helyzetéről, de nem kívánom az eddig elért eredményeket részletesen ismertetni.

A termoanalitikai módszerek az elmúlt húsz évben nagy gyorsasággal fejlődtek, ill. terjedtek el. 1950-ig mindössze 350 differenciáltermoanalitikai publikáció jelent meg, 1957-ig már további 1200 közlemény. Jelenlegi adatok szerint évente kb. 2000—3000 dolgozat jelenik meg a termoanalitika különböző területeiről.

Az egyre szélesedő területet mutatja az is, hogy a termikus analízissel foglalkozóknak megalakult a nemzetközi szervezete, az ICTA (International Confederation for Thermal Analysis), amely összefogja az azonos metodikával dolgozó kutatókat. A szervezet már kerek egy évtizede működik és háromévenként rendez konferenciát. Az első 1965-ben Aberdeenben, a másodikat 1968-ban Worchesterben, a harmadikat 1971-ben Davosban tartották. Mindegyik konferencia teljes anyaga megjelent nyomtatásban is.

A magyar termoanalitika nemzetközi elismerésének tudható be, hogy a soronkövetkező negyedik konferencia rendezését Magyarország kapta meg 1974-re.

Az ICTA-ban az érdemi munkát a bizottságok végzik, amelyekben magyar delegáltak is vannak.

A Nomenklatúra bizottság az IUPAC megfelelő bizottságával közösen igyekszik rendet teremteni a kialakult, eléggé zavaros, nem egységes helyzetben. Munkájáról időnként beszámol, és megküldi az ICTA tagoknak, publikálja az ajánlásait.

A Standardizációs Bizottság azon dolgozik, hogy a kísérleti körülményeket megpróbálja standardizálni, és a termoanalitikai mérésekhez megfelelő etalonokat tudjon közreadni. A számos helyen végzett vizsgálatok alapján eddig 8 vegyületről állapították meg azon paramétereket, amelyek alapján standardizációs célokra alkalmasak. E vegyületek már be is szerezhetők, az NBS hozza forgalomba.

A Publikációs Bizottság a tudományterület kiadványait szervezi, ill. tartja kézben. Rendszeresen kibocsátja a „List of Review”-vet, amelyben a megjelent összefoglaló cikkeket és könyveket ismerteti.

E bizottság hatáskörébe tartozik a Newsletter. Ez az időnként megjelenő híradó, a termikus analízis területén történő eseményekről tudósít, híreket közöl.

Működik egy Affiliációs Bizottság is. Célja és feladata, hogy a termikus analízis témakörével foglalkozó nemzeti csoportokat nemzetközi szervezetbe összefogja, megalakulásukat patronálja és az ICTA-hoz való csatlakozásukat elősegítse. Számos nemzeti csoport működik már (pl. angol, észak-amerikai, japán, lengyel, német, olasz, skandináv, és továbbiak megszervezése folyamatban van (pl. bolgár, csehszlovák, román).

Egy további bizottság a Plenáris Előadások Bizottsága. Ennek feladata az ICTA Konferenciák plenáris előadóinak kijelölése és felkérése.

A Standardizációs Bizottságban és a Publikációs Bizottságban PAULIK FERENC dolgozik. Az Affiliációs Bizottságban és a Newsletterben PAULIK JENŐ vesz részt. A Plenáris Előadások Bizottságában SIMON JUDIT működik közre.

A tudományág rohamos fejlődése szükségessé tette, hogy önálló szakfolyóirata is legyen. Így indult meg 1969-ben a Journal of Thermal Analysis. A folyóiratot Magyarországon szerkesztik és nyomják, az Akadémiai Kiadó és a Heyden and Son hozza forgalomba.

* Elhangzott 1973. nov. 30-án a Termoanalitikai Munkabizottság ülésén.

** Jelenlegi munkahely: Bp. Műszaki Egyetem, Szervetlen Kémia Tanszék.

Kéthavonként jelenik meg, és a közleményeken kívül bibliográfiai és esemény rovata is van.

Egy évvel később indult meg a *Thermochimica Acta*, amelyet Amerikában szerkesztenek és az Elsevier hoz forgalomba. 1973-tól évenként 3 kötet megjelenését tervezik.

A periodikusan megjelenő kiadványok között meg kell említeni a *Thermal Analysis Abstracts*-ot. Kiadja a Heyden and Son. Ez a referáló folyóirat 1972-ben indult meg és számos nehézség ellenére életképesnek látszik. Az első évben 1331 referátumot közölt. Az ICTA hivatalosan is támogatja a kiadványt.

Magyarországon számosan foglalkoznak a termikus analízis különböző válfajával. Ennek eredményeként a Magyar Kémikusok Egyesülete Analitikai Szakosztályában 1967 óta működik a Termoanalitikai Szakcsoport. A szakcsoportnak mintegy 80 tagja van, és évenként több alkalommal előadói ülések vannak.

A termikus módszerek Magyarországon való széles elterjedését biztosítja az is, hogy több alkalommal nemzetközi konferenciákon is volt termoanalitikai szekció. Így pl. 1966-ban a II. Analitikai Kémiai Konferencián, 1970-ben a III. Analitikai Kémiai Konferencián, továbbá 1971-ben az Analitikai Napokon. Kerekasztal Konferenciát rendeztek 1972-ben nemzetközi részvétellel a termikus analízis kinetikai problémáiról. 15 külföldi vendégen kívül mintegy 40 hazai kutató vett részt a megbeszéléseken.

Itt említeném meg, hogy más országokban is egyre többször rendeznek termoanalitikai tárgyú konferenciát, összejevetelt. A SZU-ban 5, Csehszlovákiában 6 kimondottan Termoanalitikai Konferencia volt eddig. A skandináv államok közös tanácskozást rendeztek, az amerikai és kanadai termoanalitikai társaság évenként közös szimpoziumot tart, de ezeken kívül is számos kisebb szimpoziumot tartottak már.

A tudományos téren elért hazai eredményeket bizonyítja, hogy eddig 4 tudományok doktora és 13 kandidátus idisszertációt fogadtak el a termikus analízis témaköréből, szerzők a munkájuk során részben vagy egészben ezt a metodikát használták. További disszertációk beadása van folyamatban. Meg kell azonban említeni, hogy ennél lényegesen több minősített kutató foglalkozik, használja a termoanalitikai módszereket. Mindezek alapján indokolt volt, hogy az akadémiai munkabizottság megalakuljon.

Az e tudományterületen végzett irodalmi munkásság is jelentős. Eddig az alábbi könyvek jelentek meg Magyarországon:

a) FÖLDVÁRINÉ VOGL M.: A differenciális termikus elemzés szerepe az ásványtanban és a földtani nyersanyagkutatásban 1958.

b) PAULIK F., PAULIK J.: Termoanalízis 1963.

c) SAJÓ I.: Termometria 1971.

d) SZÉKELY T.: Termogravimetriás módszerek alkalmazása polimerek hőbomlási reakcióinak kinetikai leírásában. A kémia újabb eredményei, 12. köt., 1973.

e) Atlas of Thermoanalytical Curves I. (edited by G. LIPTAY) 1971.

f) Atlas of Thermoanalytical Curves II. (edited by G. LIPTAY) 1973.

A közeljövőben újabb könyvek is kiadásra kerülnek; így pl. a Termometria angol kiadása, egy német nyelvű könyv a termoanalitika modern módszereiről (MEISEL T., GÁL S.), továbbá az Atlas of Thermoanalytical Curves III. és IV. kötete.

Ha a könyvek terén elért eredményeket összehasonlítjuk más országokkal, akkor a számszerű eredmények nagyon jó képet mutatnak. Angol nyelven több összefoglaló könyv és monográfia jelent meg az elmúlt másfél évtizedben, amelyek közül a legfontosabbak pl. MACKENZIE 1957, DUVAL 1953, ill. 1963, WENDLANDT 1964, GARN 1965, SMOTHERS, CHANG 1966, WENDLANDT 1967, KEETCH 1969, RAMAHRANDRAN 1969, MACKENZIE 1970 és 1973-ban megjelent könyvei. Oroszul 1961-ben, ill. 1969-ben jelent meg BERG könyve, amely mellett 1964-ben TOPOR, 1965-ben PILOYAN monográfiái és 1967-ben egy praktikum látott napvilágot. Franciául 1968-ban HARMELIN és 1972-ben VALLET, ill. ROLLET könyvei a jelentősebbek. Németül SCHULTZE könyve két kiadásban 1969-ben és 1971-ben jelent meg, 2 könyv jelent meg japánul is. A környező országokban 1967-ben jelent meg LANGIER-KUZNEROVA lengyel, 1973-ban BERGSTEIN cseh és DUMITRU román nyelvű monográfiája.

A kutatási eredmények publikálásáról GÁL SÁNDOR közelmúltban felmérést készített, amely a Kémiai Közleményekben jelent meg. Így most csak az 1970 óta megjelent magyar publikációkat ismertetném számszerűen (213).

1970-ben megjelent	67
1971-ben megjelent	53
1972-ben megjelent	53
1973-ban októberig megjelent	40 db közlemény.

Ebből magyar nyelven jelent meg 78, más nyelven 135 közlemény.

Az Analytical Chemistry 2 évenként megjelenő Review-ja 1972-ben 364 fontosabb cikket idéz. Ebből csupán 9 magyar. Meg kell azonban említeni, hogy az amerikai szerző a

Journal of Thermal Analysisben megjelent cikkekre 17-szer, míg a Thermochimica Actában megjelentekre 33 alkalommal hivatkozik.

A Magyarországon végzett termoanalitikai kutatások kezdete az ötvenes évek elejére nyúlik vissza. A monofunkciós ásványtani DTA-, ill. hűradástechnikai TG-vizsgálatok, ill. analitikai csapadékok termikus tulajdonságainak vizsgálata mellett újabb készüléktípusokat sikerült kidolgozni. Ezek közül szériagyártásra alkalmas lett a többfunkciós derivatográf. A készülék ma a legelterjedtebb termoanalitikai műszer a világon. A MOM gyártja, és eddig 26 országban 1700 készüléket forgalmazott.*

Magyarországon ma mintegy 110 db derivatográf dolgozik. Ebből több mint 35 működik üzemekben, ahol elsősorban sorozatvizsgálatra használják a készülékeket.

A derivatográfokon kívül az alábbi szériaműszerek funkcionálnak az országban:

- 5 db Mettler-készülék
- 2 db Du Pont DSC 990-típusú
- 2 db Perkin Elmer DSC
- 6 db Chevenard-termomérleg
- 2 db Chevenard-dilatométer
- 3 db Netzsch DTA-készülék
- 6 db Linseis-dilatométer
- 4 db Sartorius-vákuumtermomérleg (mikromérleg)
- 1 db Sartorius-féle Thermogravimétra
- 2 db Stanton-féle termomérleg

Itt említtem meg, hogy a hazánkban található készülékeken kívül jelentősebbek még a Rigaku—Denki-féle, továbbá a Chyo-féle többfunkciós készülék, amely a TG és DTA szimultán mérésére alkalmas, továbbá Netzsch legújabb többfunkciós készüléke, amely a TG-, DTG- és DTA-n kívül az eltávozó gázokat is egyidejűleg vizsgálja. Monofunkciós TG-készülékek közül ismertebbek a Deltatherm, Fischer, Perkin Elmer, Du Pont, Linseis, Netzsch, Setaram, Stanton műszerei. Szinte valamennyi cég forgalomba hoz külön DTA-készüléket is. DSC-készülékek Du Pont, Perkin Elmer, Linseis és Delthatherm márkanevvel kerülnek forgalomba.

A klasszikus értelemben vett termikus analízisen kívül Magyarországon jelentős eredmények születtek a termometria területén is. Az oldatban végzett koncentráció meghatározásokra SAJÓ ISTVÁN dolgozott ki egy készüléktípust, amely különösen üzemi laboratóriumokban kiválóan alkalmas rutinelemzések gyors elvégzésére. A több csatornás Direktthermomból több mint 150, a Silikothermomból mintegy 50 került eddig forgalomba. A készülék továbbfejlesztett változatát, az exaktabban dolgozó Ditermanalt a Chinoi gyártja, és eddig 12 db-ot készített el. Az országban jelenleg 3 helyen (Vasipari Kutató, MOM és BME-en) foglalkoznak analitikai módszerek kidolgozásával. A világon 2 gyári készüléktípus van forgalomban. A kidolgozott módszerek újszerűsége miatt a módszerre való hivatkozások száma igen nagy.

Itt említésem meg, hogy Debrecenben a Tudományegyetemen működik egy LKB mikrokalorimetriás termometriás titráló, amelyet reakcióhők mérésére használnak.

A magyar termoanalitikusok számos jelentős eredményt értek el, melynek részletezésétől eltekintek. A kialakult kutatócsoportoknál fejlődés két irányban várható: funkcionális és metodikai téren.

Funkcionális téren a termoanalitika további alkalmazási lehetőségei szinte kimeríthetetlenek. Szinte alig van olyan terület, ahol nem lehetne alkalmazni a termoanalitikai módszereket. Ennek ellenére a legnagyobb felhasználás a szilárd testek vizsgálatánál, a műanyagoknál, a biológiai eredetű anyagoknál, komplex vegyületek vizsgálatánál, továbbá a speciális technológiai problémák megoldásánál várható.

Nagy fejlődés várható még kinetikai téren is. A dinamikus termoanalízisek kinetikai vizsgálatokra való általános alkalmazhatóságát illetően az utóbbi időben számos kétely merült fel, mely problémák részbeni tisztázása, az eredmények kémiai interpretálása remélhető a közeljövőben.

Az izoterm kinetikai vizsgálatok területén — amellyel egy önálló kutatócsoport foglalkozik — eddig is jelentős eredményeket értek el. Remélhető, hogy a jövőben is hasonlóan eredményes munkát végeznek.

Metodikai téren a fejlődés az alábbi területeken várható:

- a) a monofunkciós módszerek továbbfejlesztése és alkalmazása;
- b) a mikro méretben való mérési lehetőség biztosítása és ebből adódóan a felhasználási terület szélesítése;

* Becslések szerint a világon található különböző típusú szériaműszerekből kb. kétszer annyit adtak el, mint amennyi derivatográf üzemel.

- c) különböző módszerek adaptációja a TG-vel vagy a DTA-val;
- d) speciális körülmények biztosítása a termikus méréseknél;
- e) számítógépes kiértékelési módszerek bevezetése.

a) Az önálló tulajdonságváltozáson (referencia anyag nélkül) végzett vizsgálatok közül egyre nagyobb tért hódít a bomlás során keletkezett gázok folyamatos vizsgálata. A gázvolumetria, gázmanometria, hővezetőképesség mérésén alapuló módszeren kívül az eltávozott gáz titrálással végzett meghatározása is gyakori. Önállóan ritkán, de kombinálva a tömegspektrometriát és az infravörös spektrometriát is alkalmazzák a hőbomlás termékeinek vizsgálatára.

A minta dialektromos állandójának változása is értékes eredményeket szolgáltat. Várható a módszer továbbfejlesztése és szélesebb körű elterjedése.

Az elektromos vezetőképesség mérését is gyakran alkalmazzák. A módszer sok és olvadékainak vizsgálatára látszik igen alkalmasnak. A Műszaki Egyetemen egy egyedi készülék is készült. A közeljövőben szimultán DTA mérésre alkalmas készüléket kívánnak kifejleszteni.

A vizsgálandó minta reflexiós spektruma is felhasználható vizsgálati célokra. Magyarországon sem a reflexiós spektrometria, sem a dinamikus reflexiós spektrometria nem terjedt el. Kívánatos volna, ha valamelyik kutatócsoport evvel a metodikával is foglalkozna.

A fűthető mikroszkópia és a nagyhőmérsékletű röntgenvizsgálatok kiegészítő módszerként a továbbiakban is hasznosíthatók lesznek.

b) A mikroméretben való mérési lehetőség biztosítása a TG-vizsgálatoknál is, de a referencia anyaggal szemben mért tulajdonságváltozáson alapuló módszereknél (DTA, DSC) is fontos. A szériaműszerekkel vizsgálható anyagmennyiség néhány milligramm.

Az egyedi módon átalakított Sartorius mikro TG-mérleg 1 mg alatti mennyiségek mérésére is alkalmas. A minta mennyiségének további csökkentése már mérés technikai problémákba ütközik.

A mikro DTA és DSC készülékeknél is a minta mennyiségének lényeges további csökkentése nehézségekbe ütközik.

Az újabban beszerzett DSC-készülékekkel fázisátalakulások reakcióhőjét kívánják vizsgálni. A módszer elterjedése várható a különböző anyagok tisztasági fokának meghatározására is, különösen a gyógyszeriparban.

c) Minthogy a monofunkciós vizsgálatok általában kevés információt szolgáltatnak és a különböző módszerek eredményei az eltérő kísérleti körülmények miatt nehezen összevethetők, régi törekvés a többfunkciós vizsgáló berendezések kifejlesztése. A két legelterjedtebb a TG és DTA egyidejű mérése mellett, általában a DTA-t társítják valamelyik módszerrel, ez ugyanis lényegesen könnyebben kivitelezhető, mint a TG-vel végzett szimultán mérések. A DTA-val egyidejűleg mérhető az elektromos vezetőképesség, optikai tulajdonságok változása, térfogatváltozása, az eltávozó gázok valamilyen tulajdonságának változása. A különböző vizsgálati céloknak megfelelően számos egyedi készüléktípus kifejlesztése várható a közeljövőben.

A komplex termoanalitikai műszert, a derivatográfot is kiegészítették különféle adapterekkel. Az egyik feltétellel egyidejűleg vehető fel a dilatometriás és derivatív dilatometriás görbe. Egy olyan feltételt is szerkesztettek a feltalálók, melynek segítségével a folyamatosan távozó gázok egy komponensét titrálással meg lehet határozni, sőt a termogáztitrimetriás görbe deriváltja is rögzíthető. A termogáztitrimetria létjogosultsága olyan esetekben jut előtérbe, amikor a hevítés során a mintából nem csupán egy bomlástermék keletkezik, hanem egyidejűleg, azonos hőmérséklettartományban kettő vagy több gáz alakú bomlástermék válik szabaddá. Ilyen esetekben a TG-görbe a bomlástermékek összetételére külön-külön nem ad felvilágosítást és csupán azoknak az összeggörbéjét adja.

d) Speciális körülmények biztosításával gyakran a termikus bomlás menetét, jellegét meg lehet változtatni. Vákuumban, inert atmoszférában, saját gáz atmoszférában a bomlások másként és eltérő hőmérsékleti értékeknél mennek végbe. Az egyes készüléktípusoknál 10^{-5} Hgmm vákuumtól kezdve, korrodeáló gázatmoszféráig a különböző speciális feltétel valamilyen adapterrel biztosítható. A derivatográfnál is az inert atmoszféra a termogázvolumetriás feltétellel biztosítható.

Merőben új vizsgálati technikát jelent és nagy jövő előtt áll a kvázi izoterm—kvázi izobár mérési módszer. Az automatikusan működő készülékben, ha a bomlás megindult, a hőmérsékletemelkedés megáll, így a bomlás igen kicsiny, állandó sebességgel megy végbe szinte izoterm módon.

A minta egy különleges kiképzésű, „labirint” tégelyben van elhelyezve, így a minta szinte 100%-osan saját gáz atmoszférával van körülvéve. Mindez azt eredményezi, hogy a bomlás nem egy elnyúlt hőmérséklettartományban zajlik le, hanem egyetlen jól definiált hőmérsékletre áll be a minta hőmérséklete, és ezt tartja a bomlás befejeződéséig. Az új mérés-technikával nyert eredmények, bomlási hőfokok *lényegében* megegyeznek az 1 atm. nyomáson nyert egyensúlyi bomláshőmérséklettel.

e) Várható, hogy az asztali számítógépek konstrukciójának fejlődésével és az áraiik egyidejű csökkenése mellett egyre több termoanalitikai mérőberendezést látnak el saját cél-számítógéppel. Másik fejlődési irányvonal olyan mérőkészülékhez kapcsolható illesztőegységek (interface) kifejlesztése, amik elvégzik az analóg formában nyert adatok digitalizálását, és egy közepes vagy nagy kapacitású számológép számára alkalmas adatszalogot szolgáltatnak.

Az iménti ismertetésből kitűnik, hogy a termikus analízis területén további jelentős fejlődés várható. Az alakuló munkabizottság — összetételénél fogva — alkalmas lesz arra, hogy a magyar termoanalitikusok munkáját irányítsa, segítse és lehetővé tegye azt, hogy e tudományterületen elért. nemzetközileg is elismert szerepet a jövőben is megtartsuk.