

**A DERIVATOGRÁF:
EGY FEJEZET A TERMIKUS ANALÍZIS
TÖRTÉNETÉBŐL**

**Liptay György
nyolcvanadik születésnapjára**



Pokol György

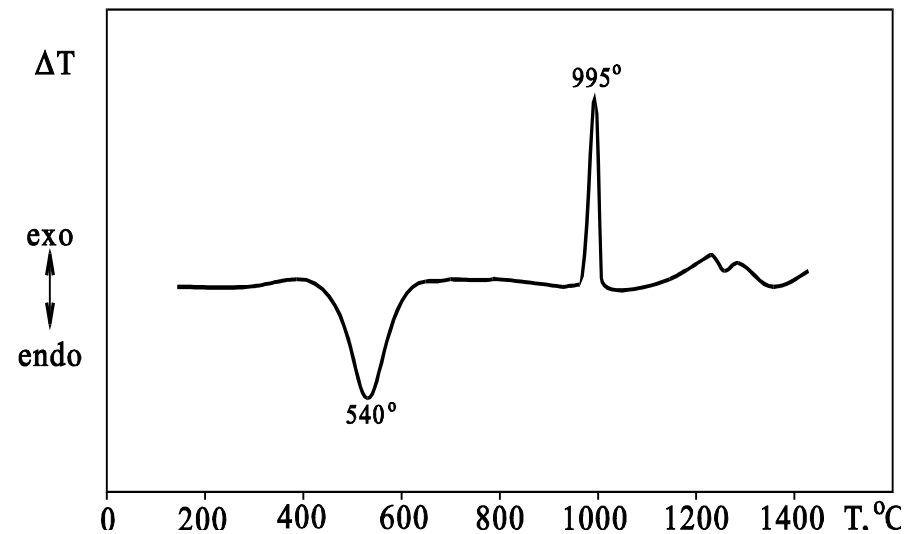
MTA Termoanalitikai Munkabizottság, 2012. február 16.

Analitikai és anyagvizsgálati módszerek kifejlesztése

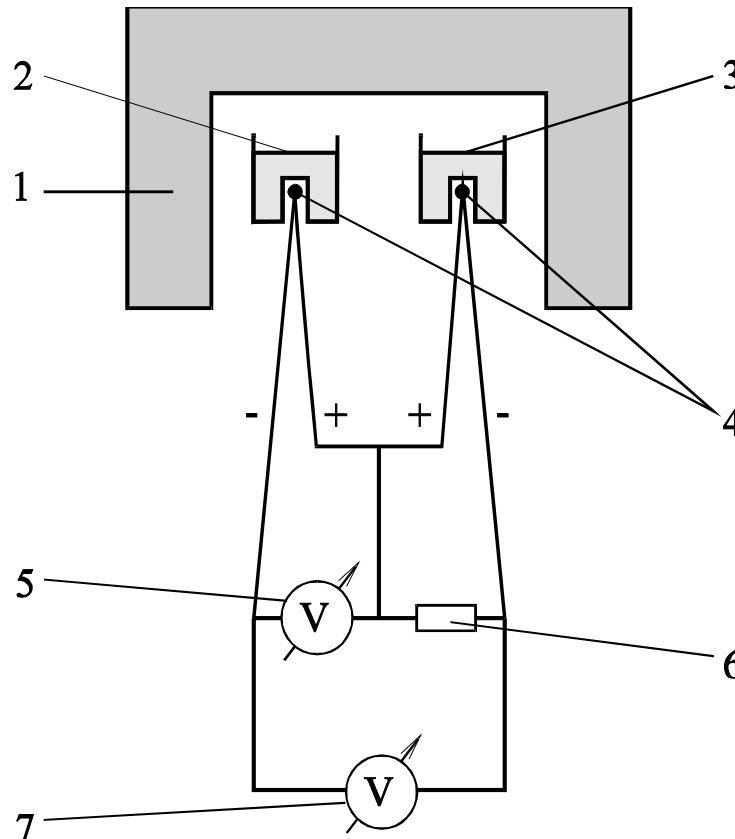
1. A megfelelő mérési elv kiválasztása
2. Fejlesztési stratégia
3. A megbízható technikai megoldás kifejlesztése

A DTA mérés technika kialakulása

Kaolinit DTA görbéje:
dehidroxiláció és mullitképződés



DTA – differenciális termikus analízis

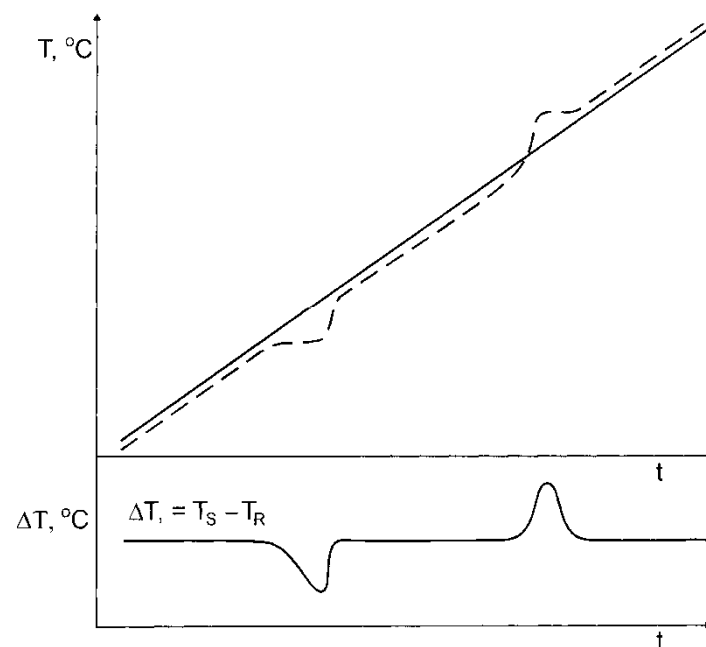


DTA:

az entalpiaváltozás követése a minta és az inert referenciaanyag közötti hőmérséklet-különbség mérésével

- 1 - kemence
- 2 – mintatartó a mintával
- 3 – mintatartó a referenciával
- 4 – termoelemek érintkezési pontjai
- 5 – mintahőmérséklet mérése
- 6 - ellenállás
- 7 - a DTA jel mérése

A DTA módszer kialakulása



DTA görbe származtatása a minta és az inert anyag hevítési görbéjéből

Hőmérséklet-mérés, -program, regisztrálás

- Hőmérsékletmérés:
 - Seebeck (1821, 1827): a termoelektromos effektus felfedezése
 - Technikai problémák: a fémek nem voltak tiszták, kis feszültségeket nem tudtak pontosan mérni
 - Le Chatelier (1886): Pontos hőmérsékletmérés termoelemmel (Pt-PtRh)
 - Siemens (1871): ellenállás-hőmérő
- Automatikus regisztrálás
- Hőmérsékletprogramozás:
 - Fűtés szénrel vagy gázzal: nehezen tartható kézben a T-t függvény; a hűtés jobban ismétélhető volt
 - Charpy (1895): csőkemence elektromos fűtése

Le Chatelier: inverz hevítési görbék

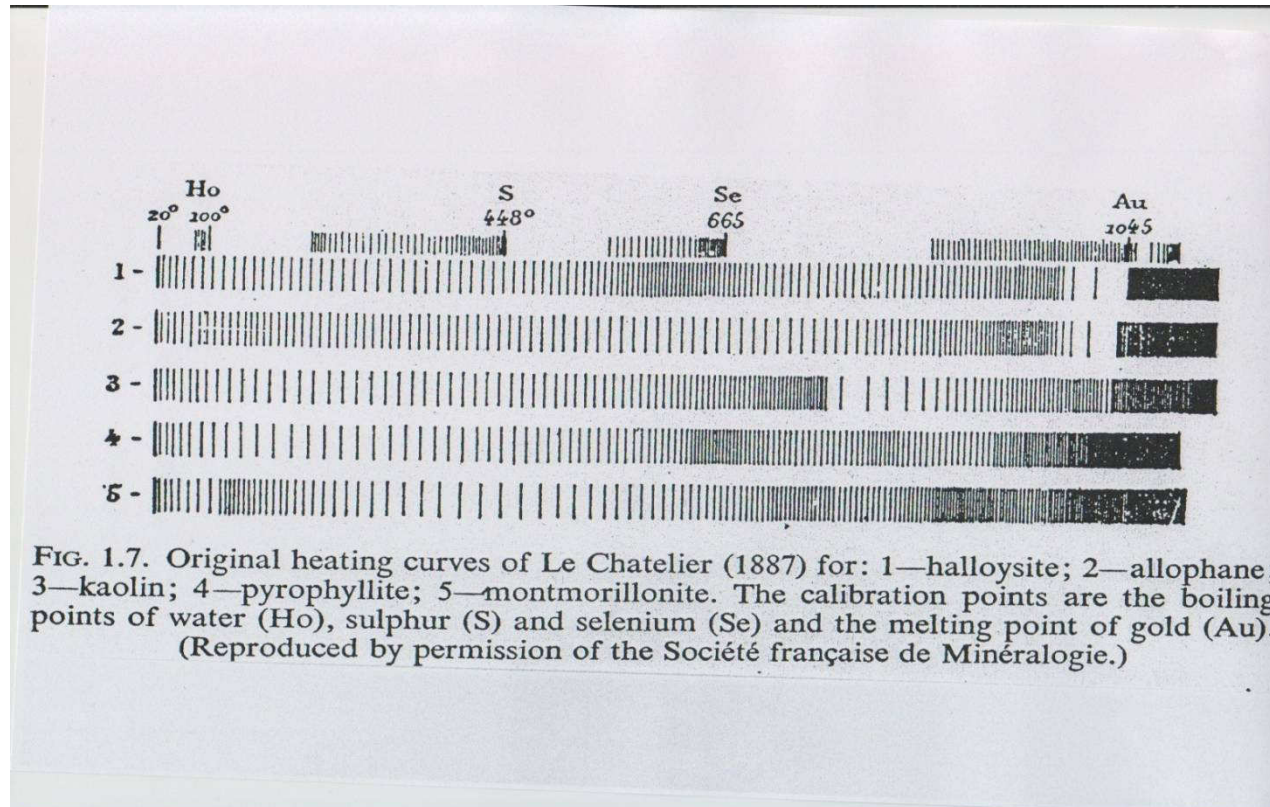
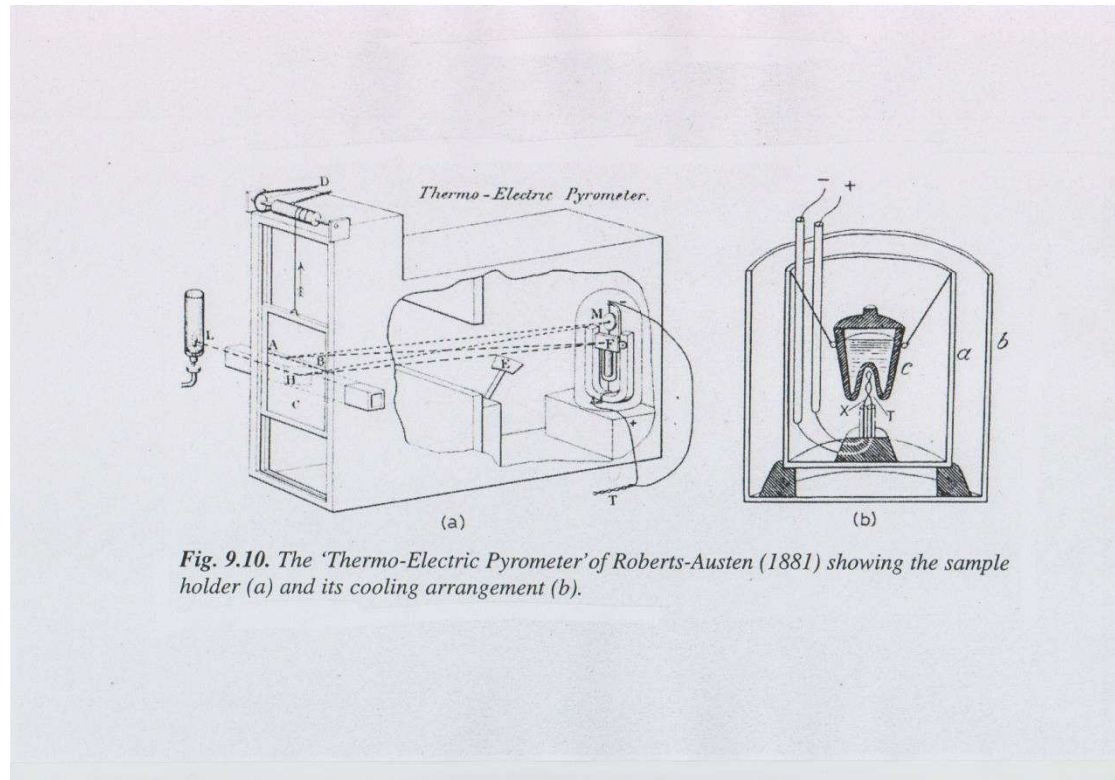


FIG. 1.7. Original heating curves of Le Chatelier (1887) for: 1—halloysite; 2—allophane; 3—kaolin; 4—pyrophyllite; 5—montmorillonite. The calibration points are the boiling points of water (Ho), sulphur (S) and selenium (Se) and the melting point of gold (Au). (Reproduced by permission of the Société française de Minéralogie.)

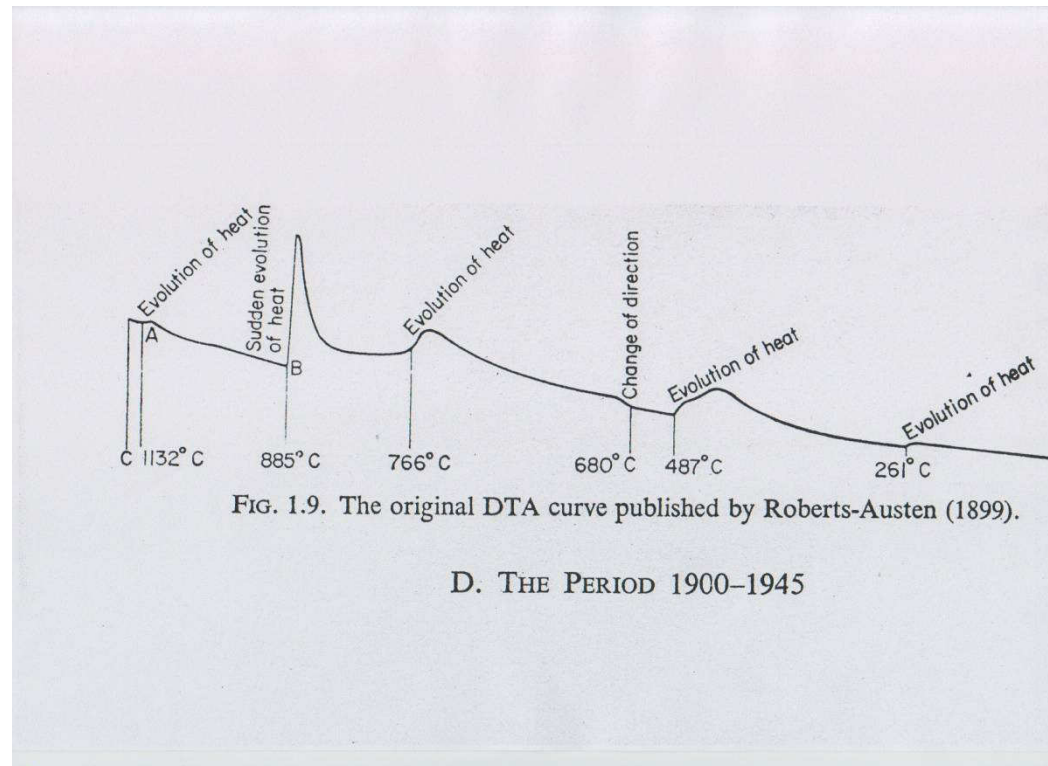
- a hőmérséklet rögzítése fényérzéken lemezen
- időköz a szomszédos vonalak közt: 2 s
- sűrűsödés és ritkulás: endoterm, ill. exoterm folyamat

Roberts-Austen: hűtési görbe folyamatos regisztrációja



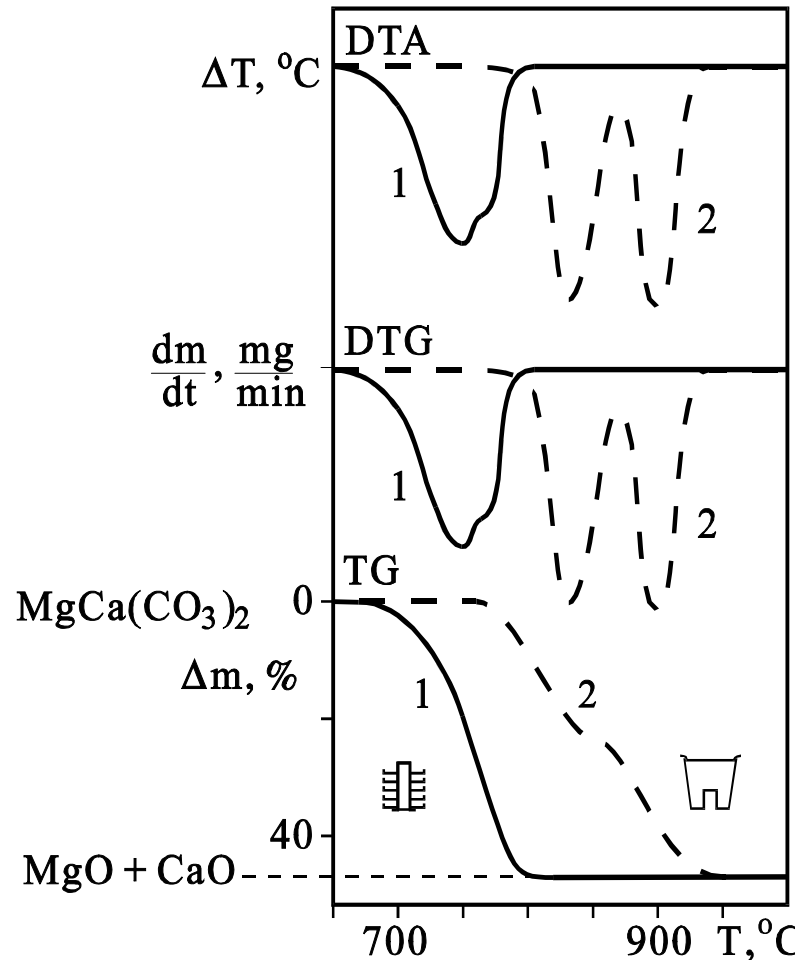
- A hőmérséklet jel mérése tükrös galvanométerrel
- Regisztráció óraművel mozgatott fényérzékeny lemezen

Roberts-Austen: az első DTA görbe



- Függőleges tengely: a minta és az inert referenciaanyag hőmérsékletének különbsége
- Vízszintes tengely: hőmérséklet

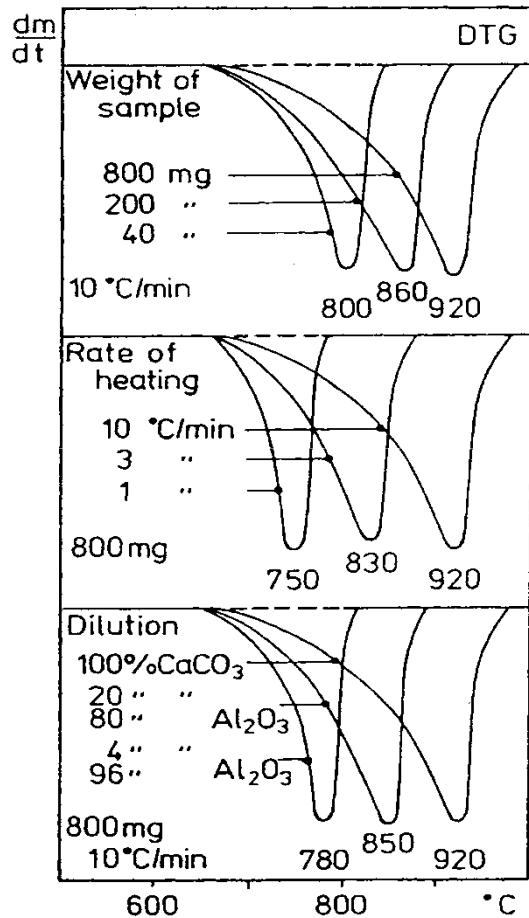
Kísérleti körülmények hatása I.



Dolomit bomlása levegőben

1 – tányérkás mintatartó
2 – lazán lefedett tégely

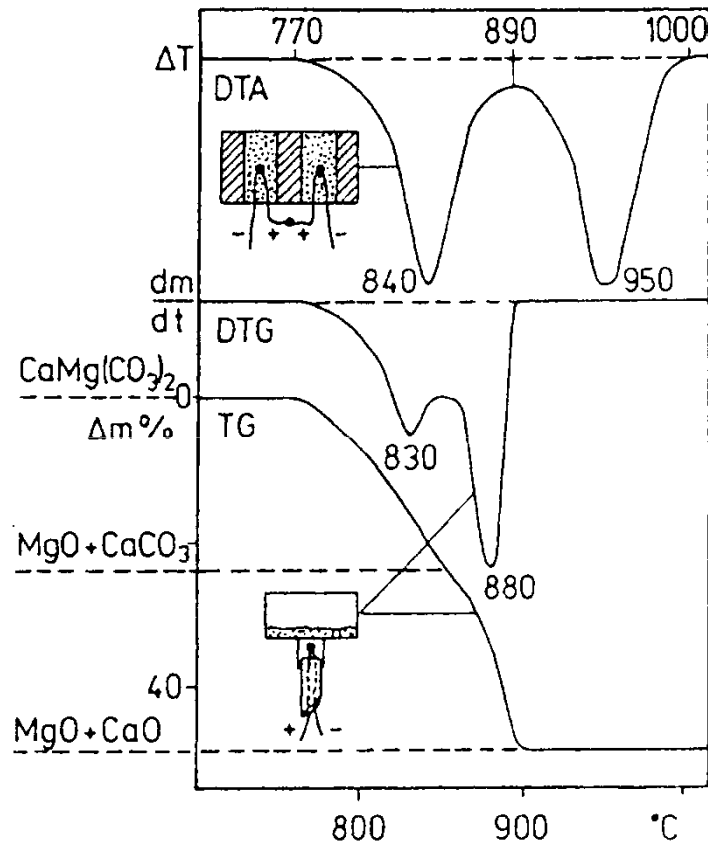
Kísérleti körülmények hatása II.



Kalcium-karbonát bomlása

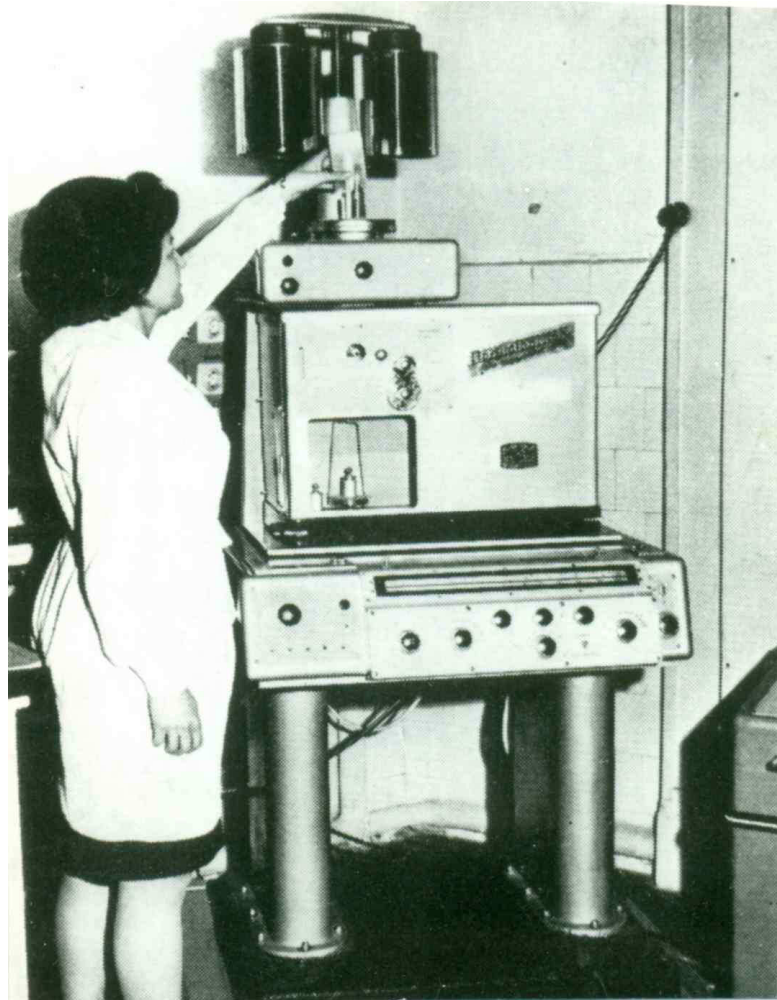
- mintatömeg
- fűtési sebesség
- hígítás inert anyaggal

Az értelmezés nehézségei

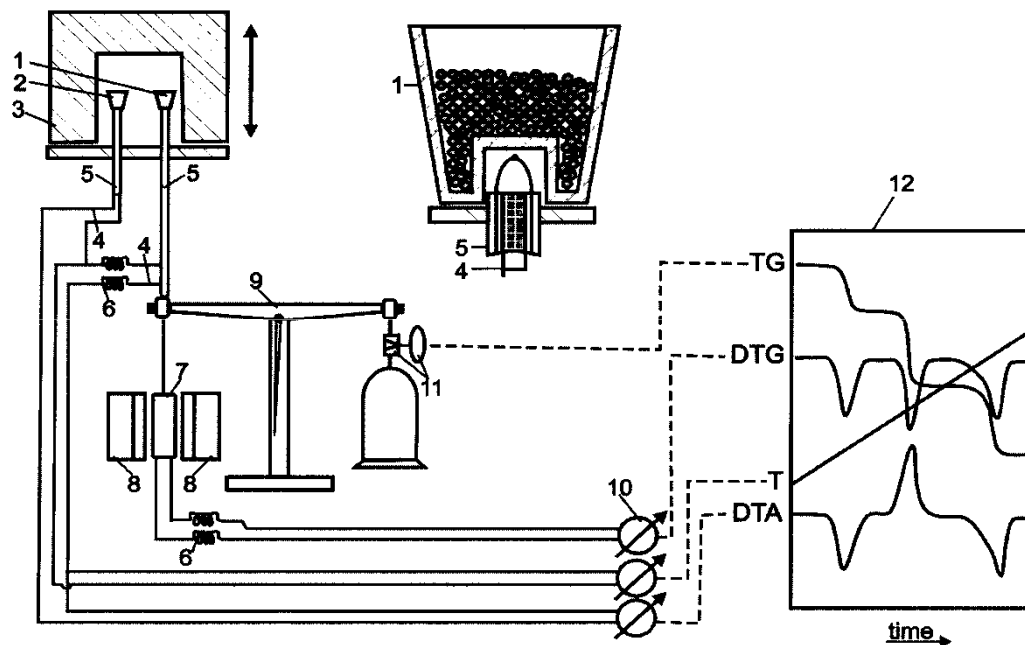


- Dolomit mérése külön-külön termomérleggel és DTA-val
- Ismeretlen anyag esetén nem mindig rendelhető egymáshoz a mért görbék

A Derivatograph és a derivatográfia



Derivatograph: az első sorozatban gyártott szimultán TA berendezés



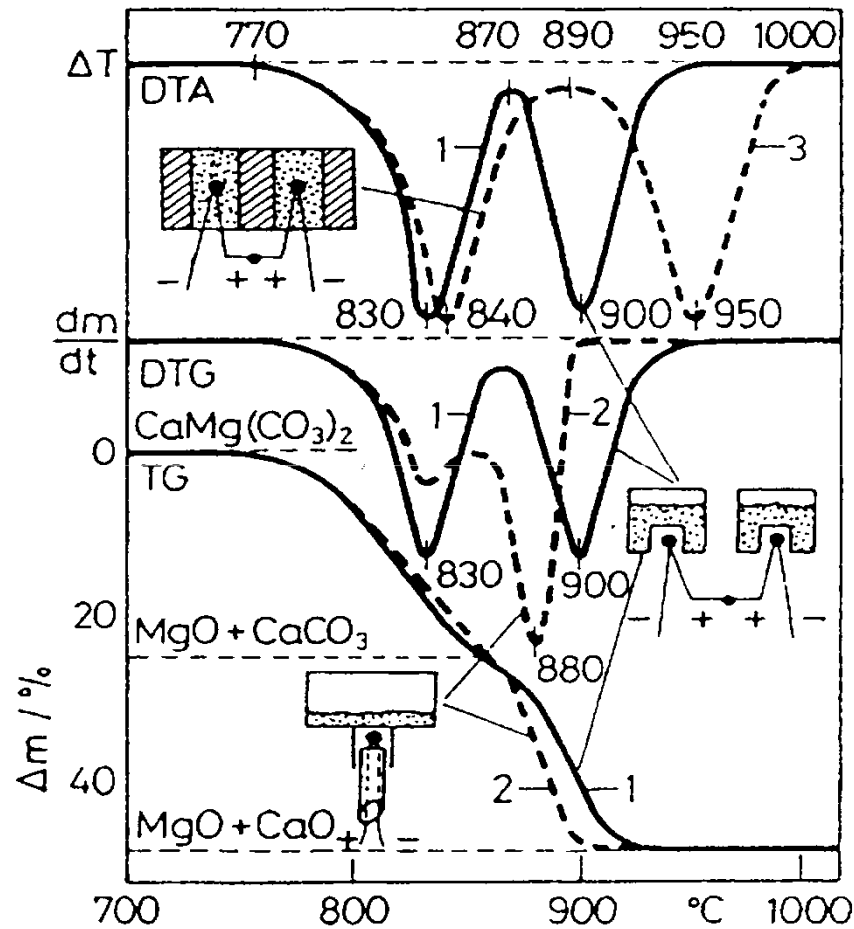
- 1 – minta tégely; 2 – referencia tégely;
- 3 – kemence; 4 - termoelem;
- 5 – kerámia rúd; 6 – hajlékony huzal;
- 7 – tekercs; 8 – mágnes;
- 9 – mérleg; 10 – galvanométer;
- 11 – optikai rendszer; 12 – fotópapír

Ezt megelőzte a tömegváltozás deriválásának megoldása is (DTG mérés)

Az Ős-Derivatográf

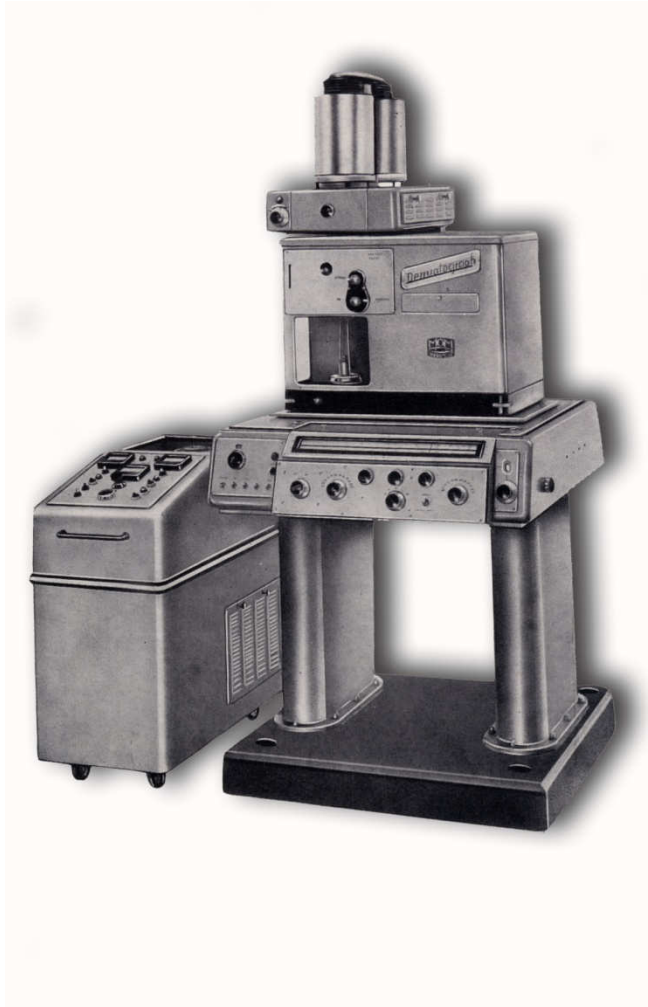


Összehasonlítás



Dolomit mérése derivatográffal,
 illetve külön-külön TG és
 DTA készülékkel

Derivatograph: az első sorozatban gyártott szimultán TA berendezés



Laboratóriumi modell: 1954

A Derivatograph sorozatgyártása:

- Gyengeáramú Műszergyártó Szövetkezet (GYEM): 1959-62
- MOM, Magyar Optikai Művek: 1962-92

A különböző modellekből kb. 4000 (!) példányt adtak el, zömében külföldön



Erdey László

(1910-1970)

Kémikus, akadémikus, az analitikai kémia nemzetközileg is elismert kutatója. Munkásságával egyaránt gazdagította a termikus, a térfogatos és a súly szerinti analízis, a spektrálanalízis és az analitikai kémia elméletét. Nagy szerepet játszott a korszerű magyarországi kémiai kutatás megszervezésében.

Paulik Jenő

(1927-1988)

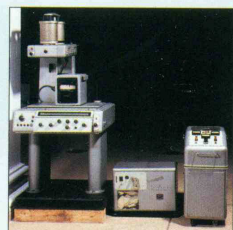
Vegyészmérnök, a kémiai tudomány doktora, testvérével, Paulik Ferencsel és tanárakkal, Erdey Lászlóval egy merőben új mérés-technikát dolgoztak ki: a derivatív termogravimetriát.



Paulik Ferenc

(1922-)

Vegyészmérnök, a kémiai tudomány doktora, a BME Általános Kémiai Tanszékén tudományos kutatóként dolgozott. A Paulik- fivérek hagyományokkal szakító, új termoanalitikai módszerének leírása és méltatása több mint ötven külföldi szakkönyvben olvasható.



Derivatográf

Mérőeszköz, mellyel az anyagok hő hatására bekövetkező változásai vizsgálhatók, és a különböző anyagok összetétele és termikus viselkedésük meghatározható. E magyar találmány alapján a MOM-ban készült eszközökből 30 év alatt 15 országba mintegy 4000 készüléket szállítottak.

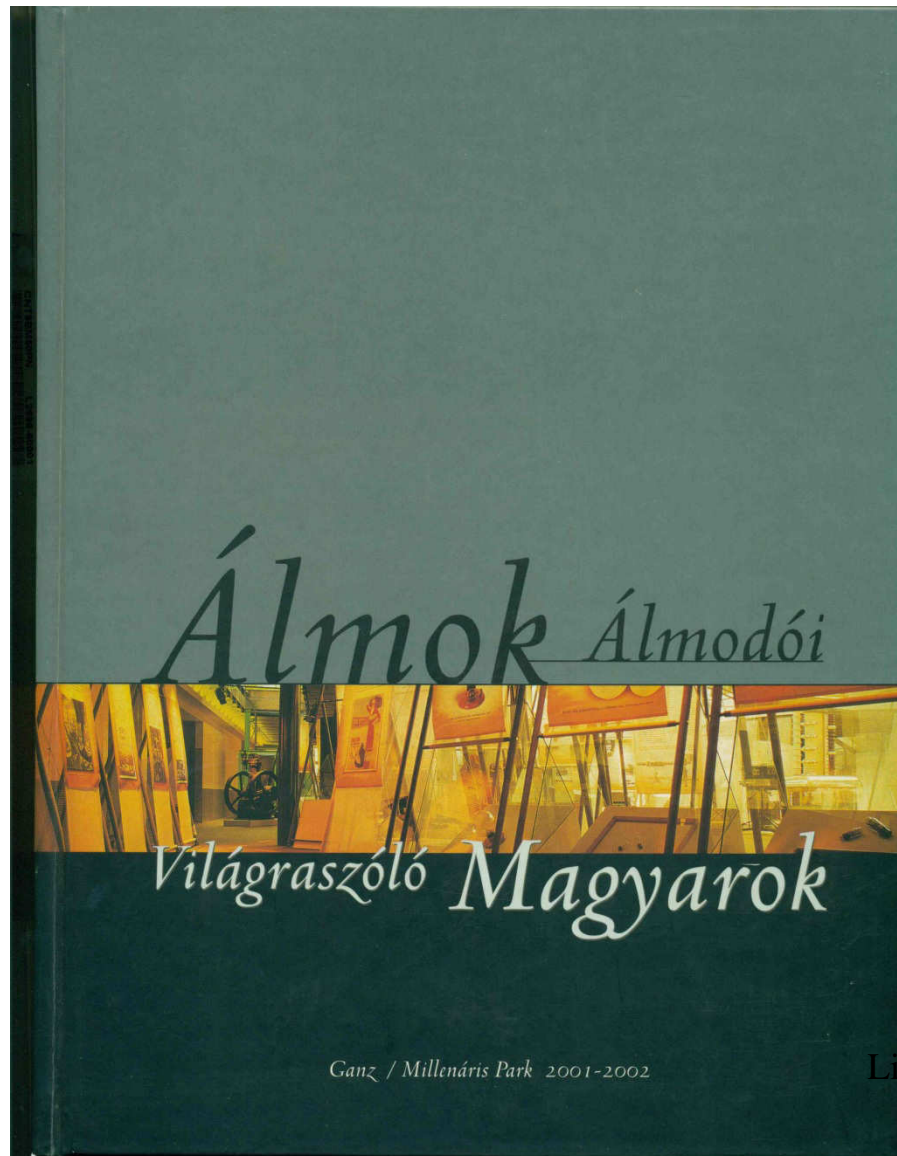
Liptay Gy. 80

Az alkotók

Az „Álmok álmodói - Világraszóló magyarok” kiállítás (2001-2002) Kötetéből

Paulik Ferenc †2005

Előkelő társaságban ...



Álmok Álmodói | Világraszóló Magyarok

Oláh György (1927-)

Nobel-díjas vegyész

A Budapesti Műszaki Egyetemen szerzett diplomát, majd az egyetemen kezdte meg kutatómunkáját. 1956 óta az Egyesült Államokban él. A karbokation-kémia terén végzett vizsgálataiért 1994-ben kémiai Nobel-díjat kapott. Kutatásai is hozzájárultak az ólommentes benzin előállítás technológiájának kidolgozásához. Jelenleg olyan tüzelőanyag-elem kifejlesztésén dolgozik, melyben kémiai reakció során közvetlenül elektromos áram keletkezik.

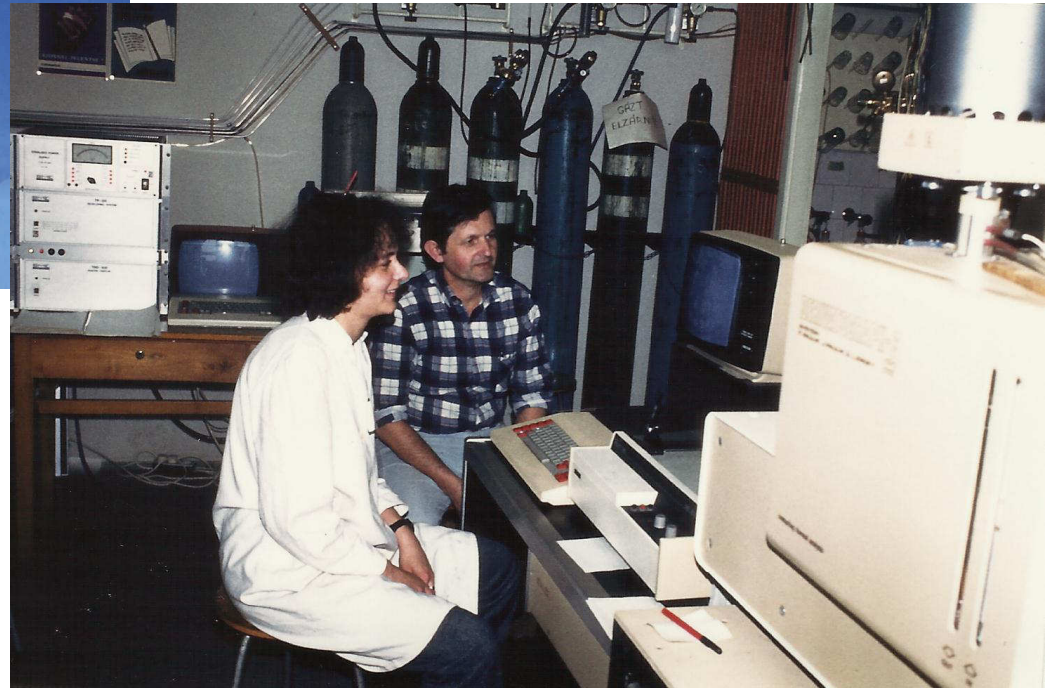
Karbokationok vizsgálata

A metánból karbokationok segítségével motorhajtó anyagok, valamint olyan ipari alapanyagok állíthatók elő, mint a PVC és a karbamid.



Millenáris | 273

Az utolsó típus: Derivatograph PC, 1985

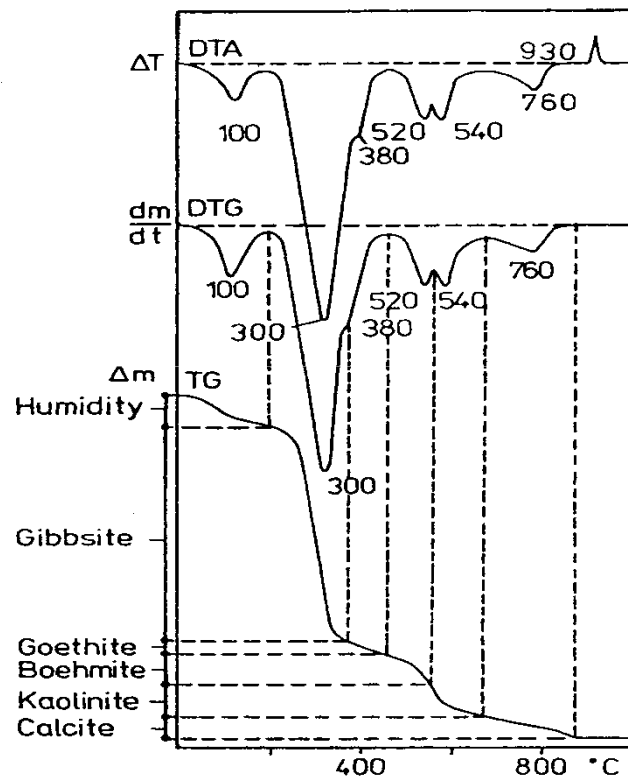


Szemben: Arnold Miklós †

Derivatográf: további fejlesztések

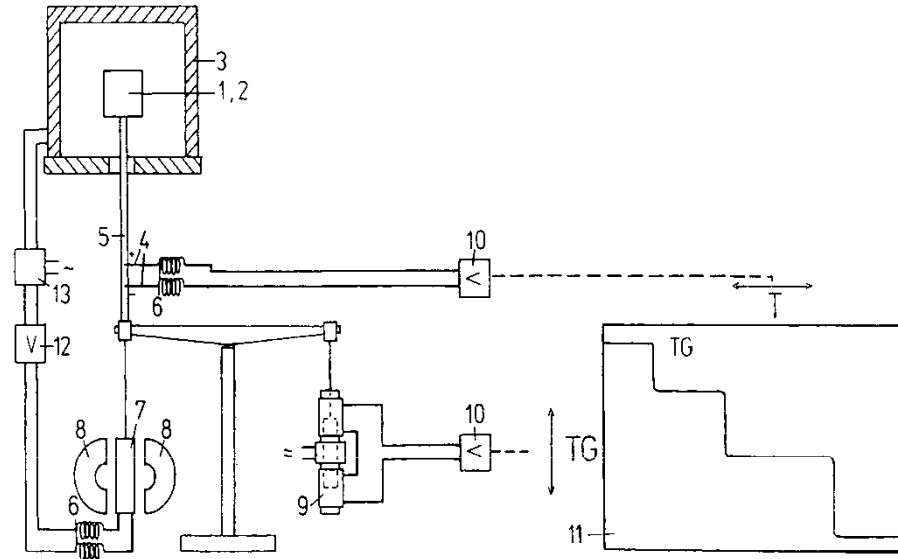
- Termodilatációs (TD) és derivatív termodilatációs (DTD) görbe egyidejű felvétele a TG-DTG-DTA-val
- Fejlődőgáz-analízis:
 - a bomlástermékek mérése folyamatos titrálással (termogáz-titrimetria, TGT)
 - Mérés specifikus detektorokkal: víz, szén-dioxid, szén-monoxid
- Módszer átlapoló folyamatok vizsgálatára: Q-technika

Átlapoló folyamatok felbontása



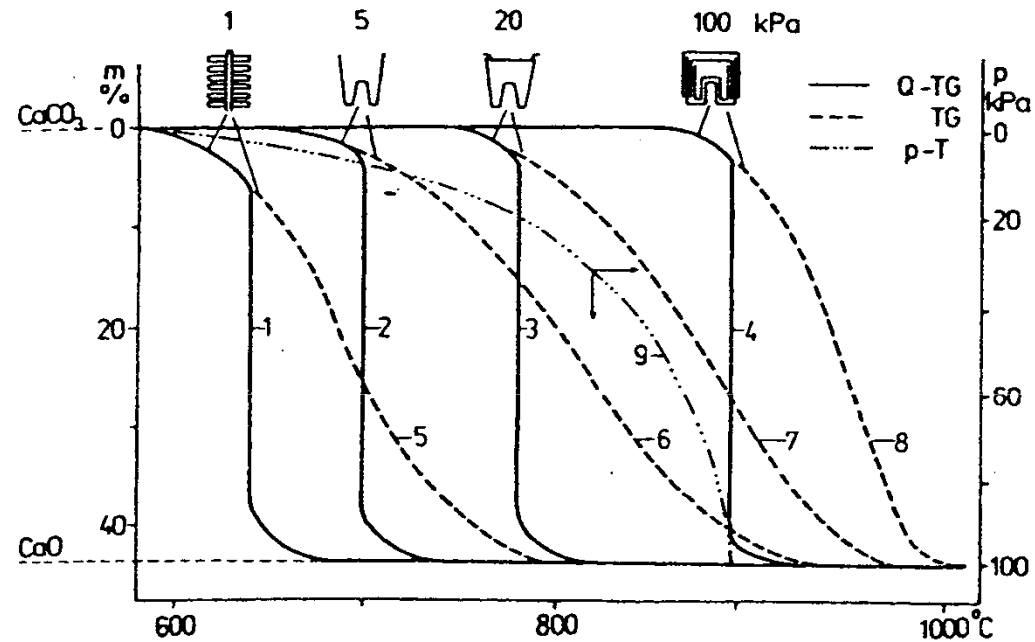
- Általában a minimális változási sebességnél
- Állandó fűtési sebesség esetén ez bizonytalan
- Összetett görbék értelmezése nehéz, néha megoldhatatlan
- A felbontás sok esetben javítható a fűtési sebesség csökkentésével

Kvázi-izoterm termogravimetria



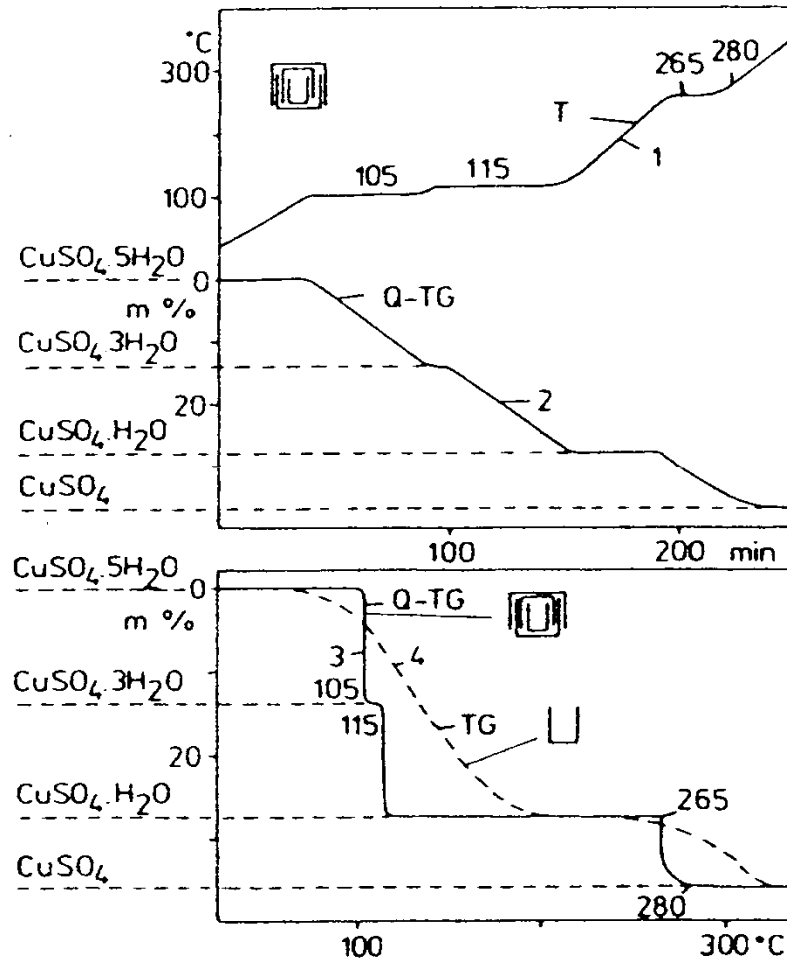
- Visszacsatolás a DTG jelről;
- A tömegváltozás sebességét a rendszer állandó (kis) értéken tartja;
- Ha nem változik a tömeg, a fűtés előre beállított sebességgel történik;
- Ha a reakció megindul, a hőmérséklet szabályozása úgy történik, hogy a tömegváltozás sebessége a beállított értéknek feleljen meg,
- ehhez a fűtési sebességet (vagy akár a hőmérsékletet is) szükség szerint csökkenti.

Kvázi-izoterm – kvázi-izobár körülmények



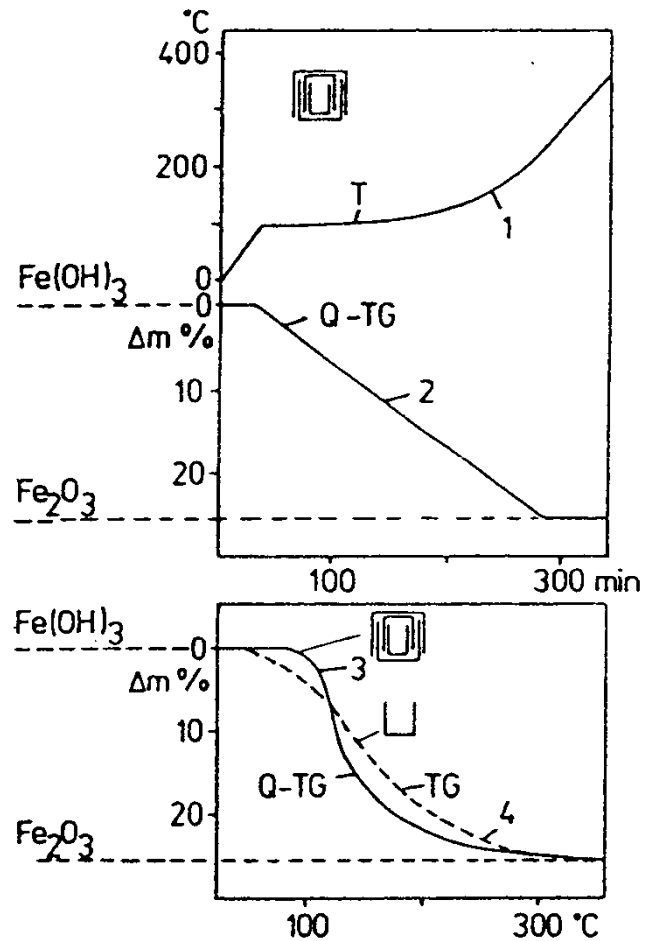
- Kalcium-karbonát hőbomlása
- Sajátgáz-atmoszféra
- A termék gáz különböző parciális nyomásait a különböző mintatartók biztosítják

T-t és m-t görbék: rézsulfát-pentahidrát



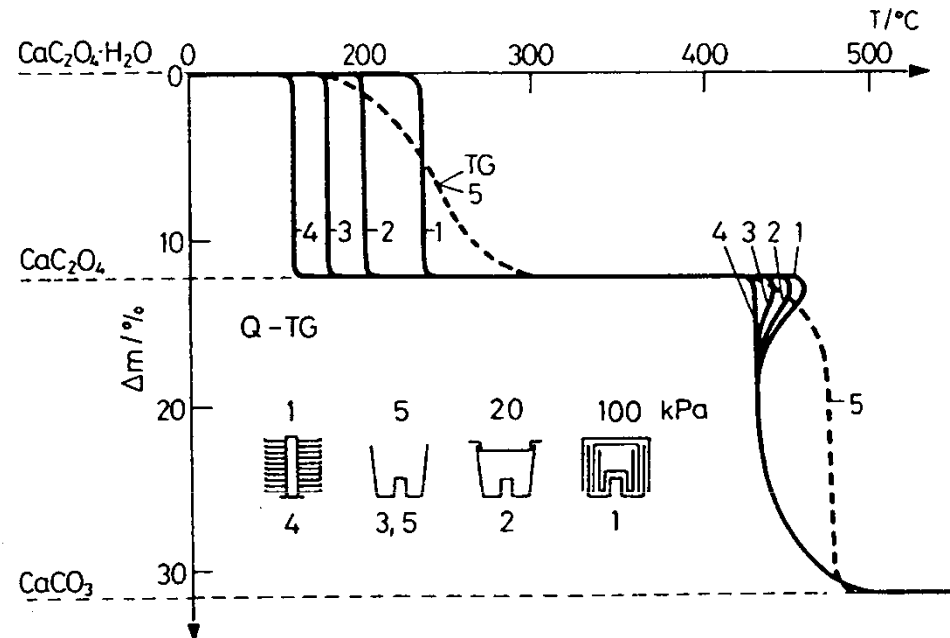
- Ideális eset: a program izoterm szakaszaiban a bomlás sebessége is állandó
- Az egyensúlyi tenzió határozza meg a bomlás sebességét
- A Q-technikával a trihidrát is „megfogható”

Hidroxid gél dehidratációja



- Nincsenek izoterm szakaszok
- A $\text{Fe}(\text{OH})_3$ összetétele és tulajdonságai folyamatosan változnak a hőmérséklettel

Kalcium-oxalát-monohidrát



- Dehidratáció: a szilárd-gőz egyensúly a meghatározó
- A vízmentes oxalát bomlása: a gócképződéshez nagyobb hőmérséklet szükséges (a termék nyomásától függően), mint a növekedéshez
- A növekedés nem függ a termék parciális nyomásától

„Derivatográfia”

- Nem hivatalos, de elterjedt elnevezése a szimultán TA mérés technikáknak
- A maga korában a legnagyobb példányszámban eladott, és a legtöbbet használt készülék
- Új alkalmazások sorát nyitotta meg
- Nagy lendületet adott a magyar termoanalitikai kutatásoknak
- Ma is használják – elsősorban a Q-technikával
- A szabadalmak lejárta után más gyártók is alkalmazzák a megoldásokat (pl. „High Resolution TG”)

50 éves a Derivatográf

Találkozó a Műszaki Múzeumban, 2004



Liptay György kutatásai

- **259 közlemény, 1960-tól ...**
- **A szimultán termoanalitikai vizsgálatok alkalmazásai**
 - Analitikai csapadékok tulajdonságai, stabilitása
 - Gyógyszerek: víztartalom, polimorfia, termikus stabilitás
 - Ásványok, kőzetek (bauxit elemzés)
 - Analitikai reagensek
 - Diagnosztika: vesekő típusok azonosítása
 - Kerámiák
 - Akkumulátorok anyagai
 - Polimerek: szigetelőanyagok, hőre keményedő gyanták
- **Fémkomplexek termikus átalakulásai és szerkezete**

Szerzőtársak: tanítómesterek, kollégák, tanítványok

Erdey László, Paulik Ferenc, Paulik Jenő

Gál Sándor, Simon Judit, Svehla Gyula

Berényi Mihály, Dávid Péter, Ligethy László, Bidló Gábor

Kuszmanné Borbély Anna, Petrikné Brandt Edit, Nagy Gábor, Kenessey Gábor

Burger Kálmán, Korecz László, Labádi Imre, Zsakó János, Várhelyi Csaba

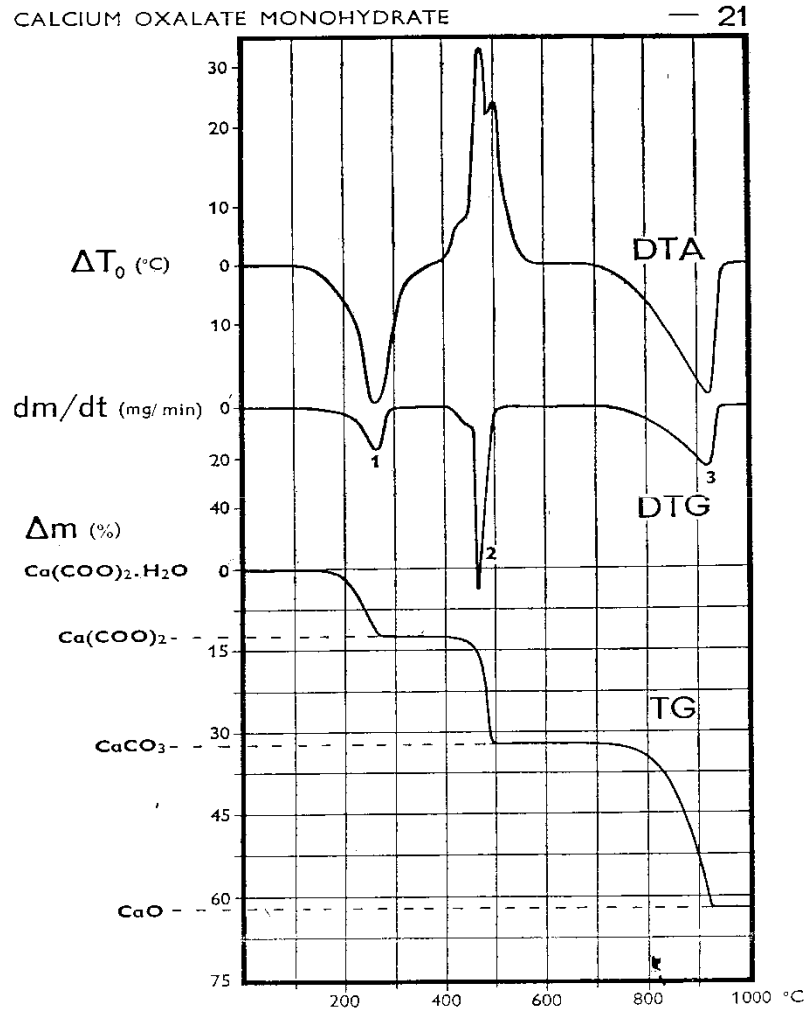
ifj. Várhelyi Csaba, Majdik Kornélia, Mészáros-Szécsényi Katalin

Békássy Sándor, Nagy József, Pokol György

Werner Ludwig, Tommy Wadsten, Lauri Niinistö, Markku Leskelä

Yoncho Pelovski, Peter Bukovec, Brian Carson

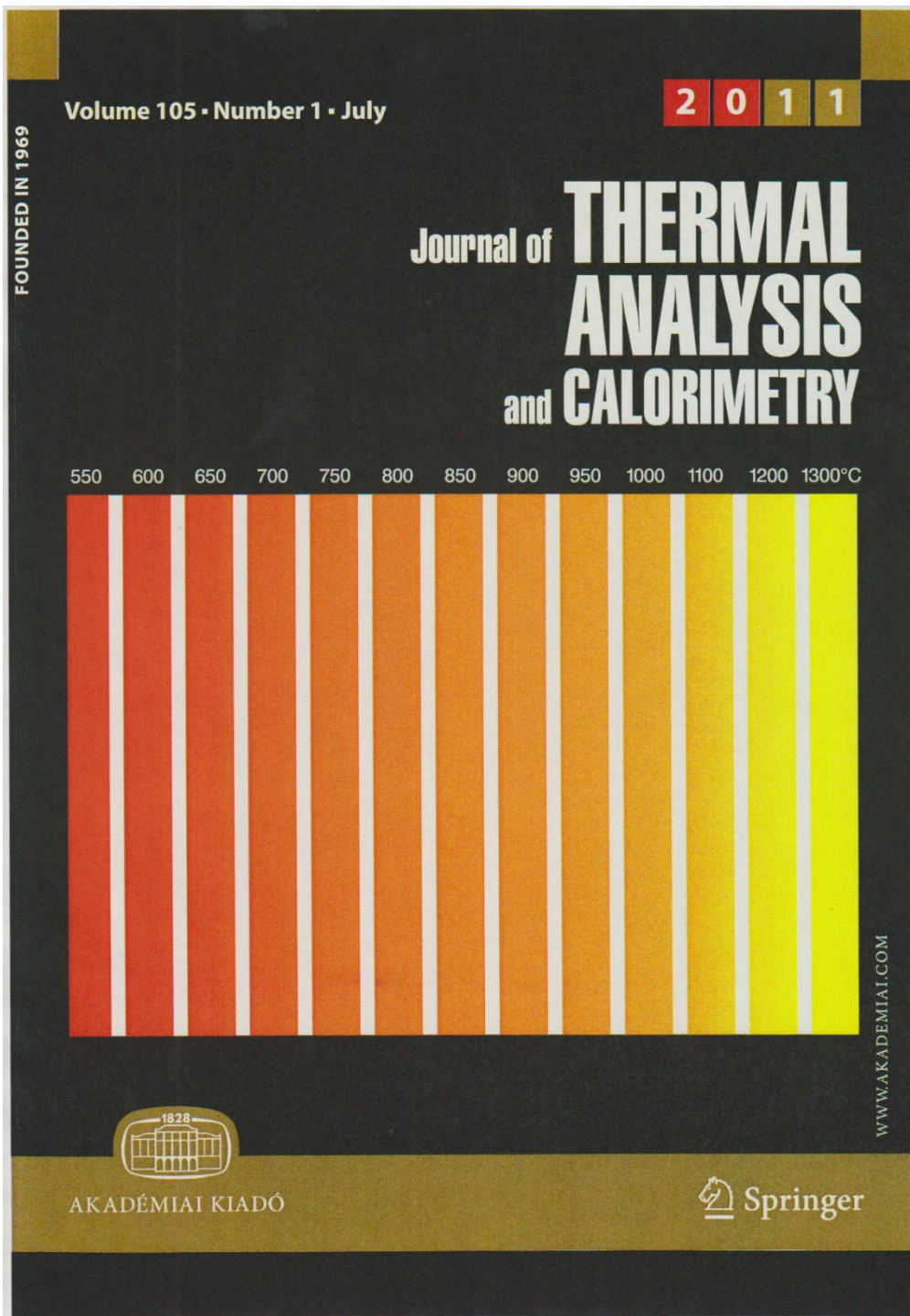
Termoanalitikai atlasz



**Atlas of Thermoanalytical
Curves, ed.: G. Liptay**

Akadémiai Kiadó, Budapest,
Heyden and Sons, London

Az I-V. kötetek jelentek meg,
elsősorban szervesetlen vegyületek
görbéivel és azok értelmezésével



Az első termoanalitikai folyóirat, 1969-

Eredetileg:
Journal of Thermal Analysis

Alapító főszerkesztők:

Buzághné Gere Éva †
Simon Judit

Szakmai közéleti tevékenység

MTA

MKE

ICTAC

ESTAC

Konferenciák

Folyóiratok

Fasori Evangélikus Gimnázium

...

ICTA 4, Budapest, 1974

Liptay György és Wesley W. Wendlandt





Sok boldog születésnapot, Gyuri!