

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физики полимеров и кристаллов

ЗАДАЧА

**Основы дифференциальной сканирующей
калориметрии**

Москва, 2010

Основы дифференциальной сканирующей калориметрии

В задаче студентам будет предложено самостоятельно получить кривую калориметрии неизвестного образца, измерить его температуру и теплоту плавления, далее по табличным данным будет определен состав образца. Задача знакомит студентов с основными возможностями метода дифференциальной сканирующей калориметрии при исследовании материалов, границами его применения, правилами интерпретации данных и принципами работы современного калориметра.

Введение

Термический анализ (калориметрия) - метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы.

Простой термический анализ имеет невысокую чувствительность. При малом удельном тепловом эффекте на единицу массы или при небольшом количестве превращающейся фазы перегибы на термических кривых, соответствующих превращению, становятся едва заметными и такие превращения могут быть не обнаружены. Гораздо большей чувствительностью обладают дифференциальные методы в основе которых лежит метод сравнения температур между измеряемым образцом и так называемым *эталон*ом - термически стабильным материалом, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования.

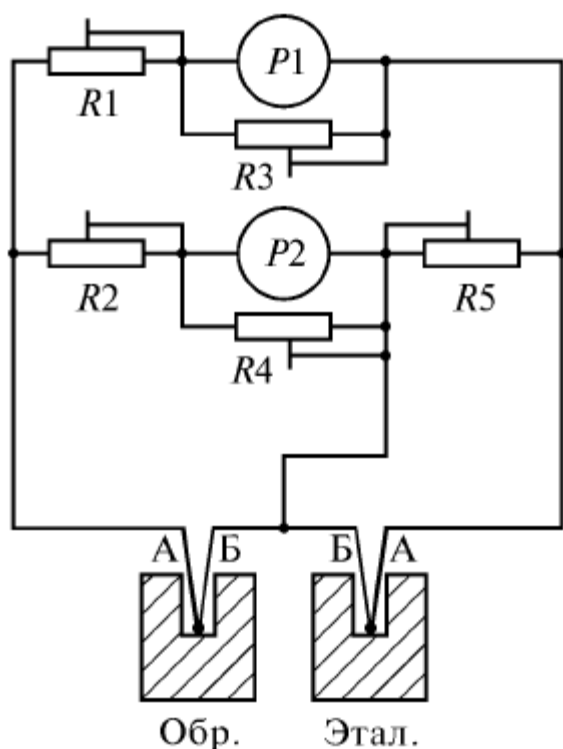


Рис. 1. Принципиальная электрическая схема пирометра Н.С. Курнакова.

В основе всех дифференциальных термических методов лежит схема, предложенная Н.С. Курнаковым еще в 1903 году, которая впоследствии получила название пирометра Курнакова (рис. 1). Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют *дифференциальную термопару*, состоящую из двух простых термопар, включенных последовательно путем соединения одноименных проволок (А и Б). Один из горячих спаев дифференциальной термопары помещают в центр образца, а другой в центр эталона. При нагреве спаев термопар, находящихся в образце и эталоне, возникает термоЭДС, в цепи появляется электрический ток, вызывающий поворот рамок гальванометров (P1 и P2) и соединенных с ними зеркалец. Лучи света, направляемые на зеркальца от специальных осветителей, отражаются от них и отклоняются при повороте зеркалец. Отраженные лучи проходят через цилиндрическую линзу, собираются в точки и попадают на фотобумагу, закрепленную на вращающемся барабане. В результате на фотобумаге записываются кривые зависимостей температуры образца и разности температур образца и эталона от времени. Схема Курнакова, за исключением способа измерения тока дифференциальной термопары, сохранилась практически неизменной до наших дней. На ней основываются современные методы термического анализа:

- Дифференциальный термический анализ (ДТА) - измеряется разность температур между эталоном и образцом.

В основе всех дифференциальных термических методов лежит схема, предложенная Н.С. Курнаковым еще в 1903 году, которая впоследствии получила название пирометра Курнакова (рис. 1). Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют *дифференциальную термопару*, состоящую из двух простых термопар, включенных последовательно путем соединения одноименных проволок (А и Б). Один из горячих спаев дифференциальной термопары

- Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) - измеряется разность тепловых потоков между образцом и эталоном.
- Синхронный термический анализ (СТА) - комбинация методов ДСК и ДТА с измерением изменения веса образца.

Дифференциальный сканирующий калориметр.

Как было указано выше измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек (рис. 2), в одной (S) находится исследуемый образец, в другую, называемую ячейкой сравнения (R), помещают эталон. Измерительную камеру конструируют максимально симметрично (одинаковые ячейки, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя печи (F) до ячеек - Δl и т.д.). В отличие от метода ДТА, где термопара находится непосредственно в контакте с дном тигля (контейнера с образцом или эталоном), и температура измеряется в одной точке, в методе ДСК между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, которая позволяет измерять усредненную температуру со всей площади тигля.

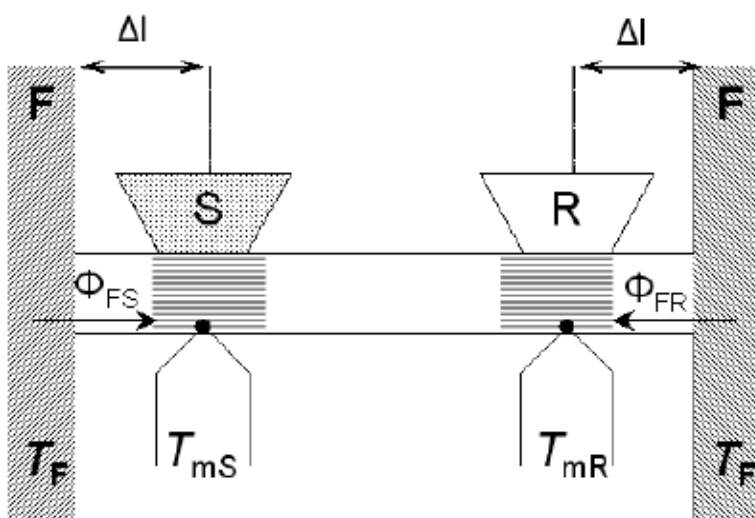


Рис. 2. Схема измерений методом ДСК

F - печь (нагреватель)

S - образец

R - эталон

T_F , T_{mS} , T_{mR} - температуры печи и спаев дифференциальной термопары образца и эталона

Φ_{FS} , Φ_{FR} - тепловые потоки

Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения.

Теплота в методе ДСК определяется через тепловой поток, производную теплоты по времени (отсюда термин "дифференциальный"). Тепловой поток измеряется как разница

температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи (калориметры такого типа называют "сканирующими").

Подготовка образцов для измерений методом ДСК.

К исследованиям допускаются любые твердые и жидкие вещества не агрессивные к материалу тигля. Для получения устойчивых результатов масса исследуемого образца должна быть не менее 4 мг, максимальная масса навески ограничена объемом тигля. Масса исследуемого материала выбирается в соответствии с задачей. Чем больше масса образца, тем интенсивнее сигнал, фиксируемый калориметром, тем выше отношение сигнал/шум и меньше погрешность, вносимая внешними факторами, однако следует учитывать, что чем больше количество исследуемого вещества, тем выше в его объеме градиент температур, тем более размыты на кривых ДСК наблюдаемые термические аномалии, и тем меньше точность измерения температуры и теплоты.

Для измерения необходимы два тигля с крышками в один из тиглей будет помещен исследуемый образец, другой тигель (пустой) будет использоваться как эталонный тигель. Материал тигля определяется максимальной температурой нагрева образца и исследуемым веществом, которое не должно реагировать с тиглем. Наиболее часто используемыми материалами тиглей являются алюминий (до 600°C), золото (до 900°C), платина (до 1000°C) и корунд (до 1600°C и выше).

В крышке каждого тигля обычно проделывают небольшое отверстие (рис. 3). Такое отверстие помогает избежать деформации и разрыва тигля в результате повышения внутреннего давления за счет термического расширения воздуха в тигле, испарения воды и (или) других летучих веществ в процессе нагрева. Отверстие не делается в особых случаях:

- ядовитые вещества;

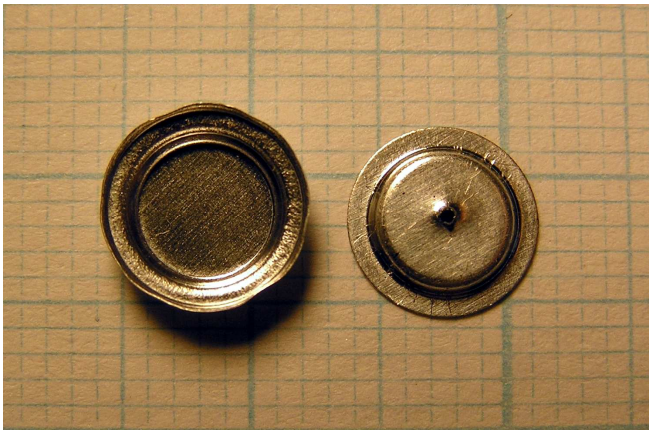


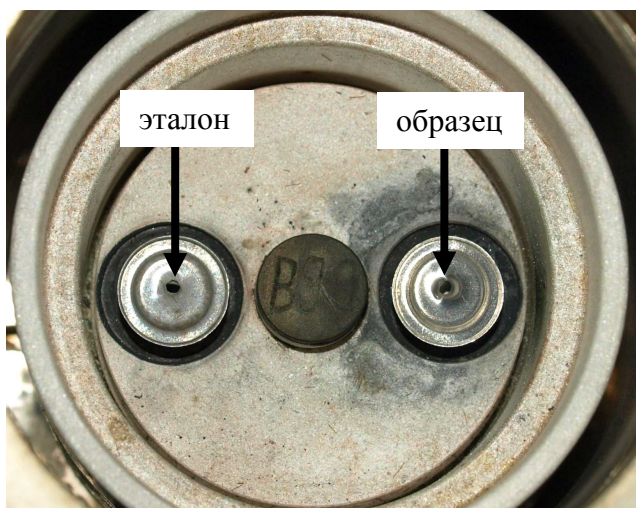
Рис. 3. Алюминиевый тигель с крышкой.

- вещества у которых гарантированно отсутствует испарение или деструкция при задаваемых в процессе исследования температурных режимах.

Пустой тигель для образца (с крышкой) взвешивают на весах с точностью не менее 0.1 мг и тарируют весы. После этого в тигель помещается исследуемый образец и взвешивается тигель с образцом. Часто образец должен быть подготовлен особым образом, основной критерий - следует обеспечить максимально возможную область контакта между исследуемым образцом и дном тигля; чем больше область контакта, тем сильнее и точнее сигнал, фиксируемый калориметром. Твердые моно- и поликристаллические образцы обычно растирают в порошок, либо изготавливают цилиндрический образец нужного диаметра, из сплошных мягких материалов (полимеры, пленки) вырезают образец диаметром равным диаметру дна тигля, количество жидкости выбирают таким, чтобы капля полностью закрывала дно тигля. Тигель с образцом закрывается крышкой. При необходимости следует запрессовать тигель. Последняя операция является обязательной для:

- ранее не исследованных неизвестных материалов;
- жидкостей;
- ядовитых веществ;
- материалов с бурным испарением или разложением при исследовании в соответствующей эффекту области температур.

Во избежание загрязнения тиглей и образцов не следует брать их руками без защитных перчаток, либо следует пользоваться пинцетом. Не следует ставить тигли на грязные поверхности, это приводит к загрязнению измерительной ячейки.



Измерение кривых ДСК.

Подробная информация о запуске прибора и процессе проведения измерений находится в руководстве по эксплуатации и программному обеспечению дифференциального сканирующего калориметра.

Рис. 4. Измерительная камера ДСК. Подготовленные к измерениям тигель-эталон (пустой тигель) и тигель с образцом помещают в измерительную камеру (рис. 4).

С помощью программного обеспечения калориметра создается новый файл, который будет содержать всю информацию об измерении. В указанном файле задается вес образца, выбираются файлы калибровки по температуре и чувствительности.

С помощью программного обеспечения составляется температурная программа измерений (рис. 5). Современные калориметры позволяют проводить исследования в различных температурных режимах:

- Линейное нагревание/охлаждение (динамический режим) в заданном интервале температур с заданной постоянной скоростью. Скорость изменения температуры варьируется в широких пределах (обычно 0.1 - 100 град./мин) и выбирается исследователем в зависимости от поставленной задачи. Следует помнить, что чем выше скорость измерения, тем интенсивнее отклик, измеряемый калориметром, однако, при этом наблюдаемые термические аномалии становятся более размытыми, таким образом точность измерения температуры и теплоты уменьшается.
- Изотермическая выдержка при заданной температуре в заданном временном интервале.

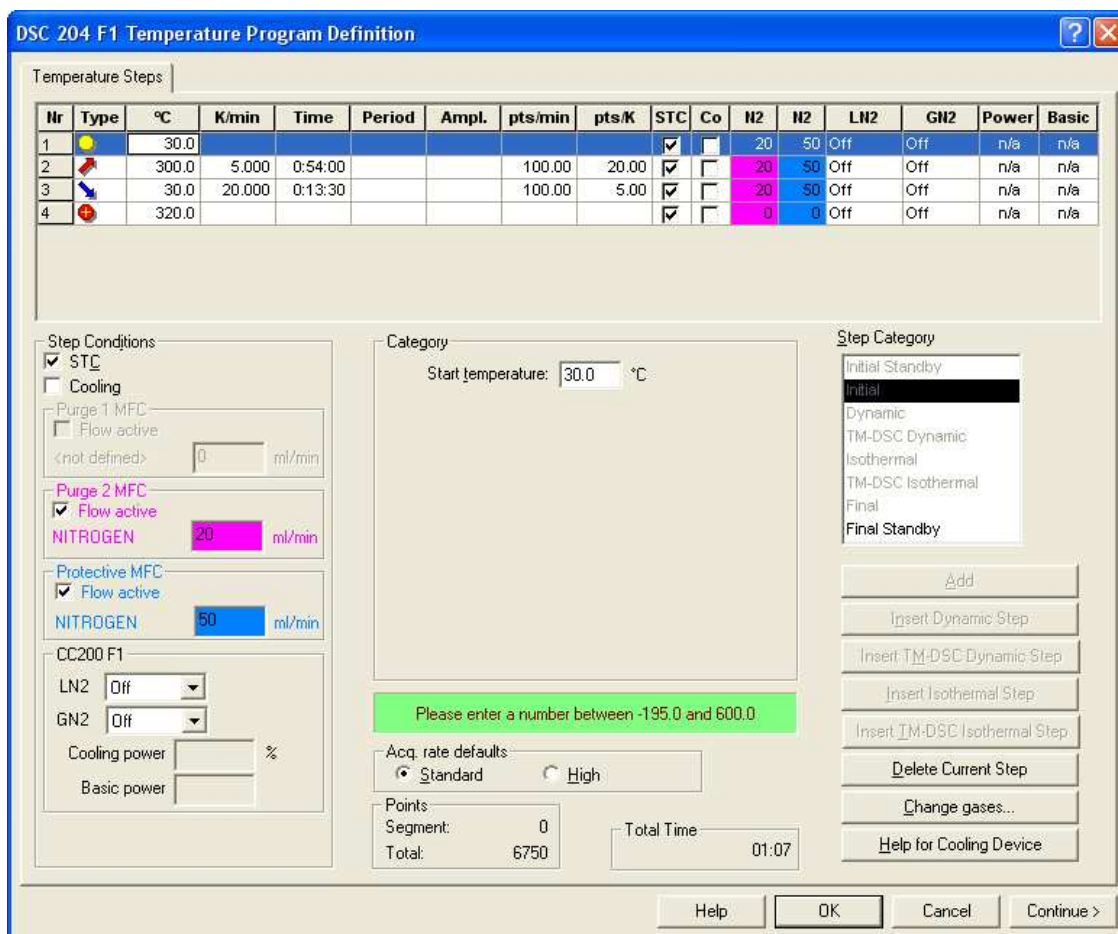


Рис. 5. Пример задания температурной программы.

- Термомодулированный режим (TM-DSC), при котором на линейное изменение температуры накладываются периодические колебания с заданной амплитудой и частотой.

Можно также комбинировать различные температурные сегменты (изотермические, динамические, модулированные).

При создании программы измерений следует также задать скорости подачи защитного газа (газ, защищающий измерительную часть прибора от коррозии и загрязнения в процессе измерений) и продувочного газа (газ, создающий атмосферу измерительной камеры и выводящий из камеры продукты испарения и разложения).

После написания программы следует сохранить созданный файл и запустить программу измерений. По окончании измерения все результаты записываются в ранее сохраненный файл. Для того, чтобы извлечь образец из измерительной камеры следует дождаться ее охлаждения до температуры

меньшей 100°C. По окончании измерений следует закрыть измерительную камеру, отключить подачу газа, закрыть кран редуктора.

Часто возникают ситуации, когда требуется изменить температурную программу непосредственно в процессе измерения. В этом случае программное обеспечение калориметра позволяет изменять (рис. 6)

- максимальную или минимальную температуру динамического сегмента, если время достижения вновь заданной температуры составляет более 30 сек.
- скорости нагрева/охлаждения в динамическом сегменте, температуру и длительность изотермического сегмента при условии, что сегменты еще не выполняются программой.
- скорость подачи защитного и продувочного газов.

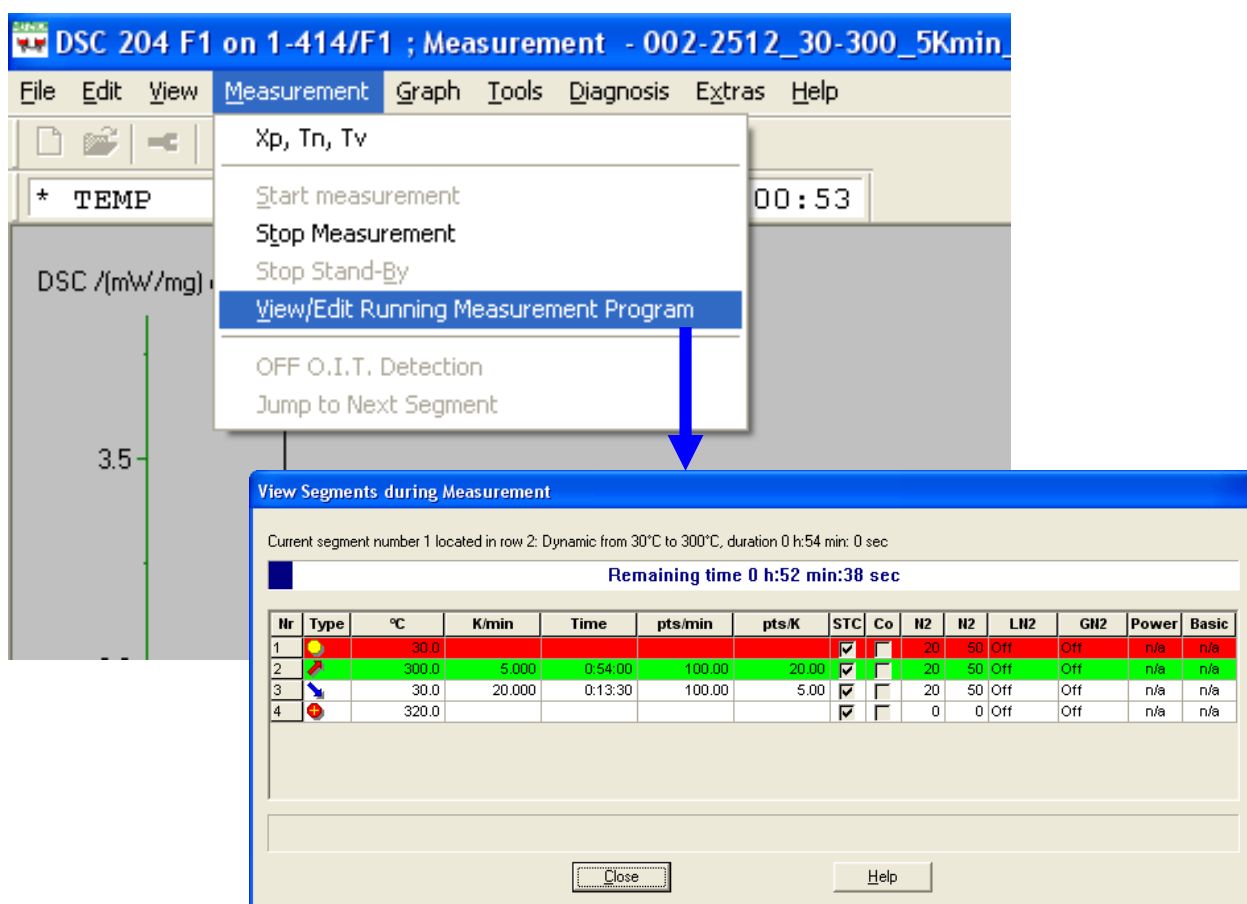


Рис. 6. Изменение температурной программы в процессе измерений.

О калибровке дифференциального сканирующего калориметра.

Дифференциальная сканирующая калориметрия измеряет значение разности тепловых потоков между образцом-эталоном и исследуемым образцом. Единицы измерения отклика ДСК в общем случае [мкВ] или [мкВ/г]. При наличии *калибровки по чувствительности* можно перевести [мкВ] или [мкВ/г] в единицы измерения теплоты и получить отклик ДСК в [Дж] или [Дж/г], что крайне важно при измерении энтальпии.

В ходе измерений необходимо помнить, что дифференциальная термопара не находится в непосредственном контакте с образцом, вследствие этого температуры образца и термопары несколько отличаются. Для устранения этой погрешности используется метод *калибровки по температуре*.

Для проведения калибровки прибора используется набор образцов (стандартов) с точно известными температурами и теплотами фазовых превращений. Для этих образцов измеряются кривые ДСК, и полученные в процессе измерений температуры и теплоты аномалий записываются в так называемые файлы калибровки, где они приводятся в соответствие со стандартными значениями и строится калибровочная кривая. Калибровку проводят в тех же условиях и с тем же материалом тиглей, что при измерении образца. Для калибровки необходимо использовать не менее трех образцов - стандартов. Существуют общие требования к стандартам, используемым для калибровки:

- Высокая степень чистоты (не менее 99.999%).
- Достоверно известные характеристики фазовых переходов (теплота, температура).
- Инертность по отношению к материалу тигля.
- Химическая стойкость, устойчивость по отношению к внешним воздействиям.
- Низкое давление насыщенного пара при температуре измерения.

Интерпретация и обработка экспериментальных результатов.

При наличии в исследуемом образце каких-либо процессов, или переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах протекающих в образце. Различают экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) аномалии ДСК (рис. 7). Любая аномалия (пик) ДСК полностью может быть описана следующими параметрами (рис. 8):

1. Температурами начала пика, которая характеризует начало процесса, и окончания пика (T_1 и T_2 на рис. 8, определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика).
2. Температурой максимума (минимума) пика (T_3 на рис. 8), которая характеризует окончание процесса.
3. Площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса ($J = Q/M$, где Q - количество поглощенного/выделенного тепла, M - масса исследуемого вещества). При использовании калибровки по чувствительности (см. п. "О калибровке...") выполняется соотношение:

$$Q = \int_{T_2}^{T_1} \Phi_R = \int_{T_2}^{T_1} DSC$$

4. Воспроизводимостью пика при охлаждении и последующем нагреве. Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового перехода.

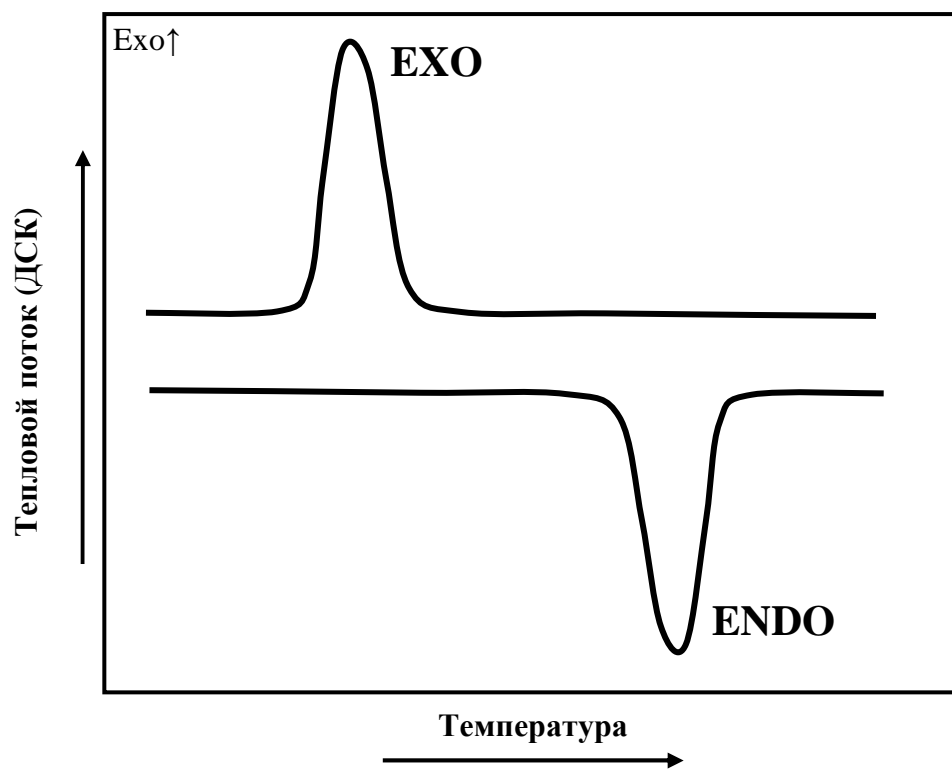


Рис. 7. Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК.

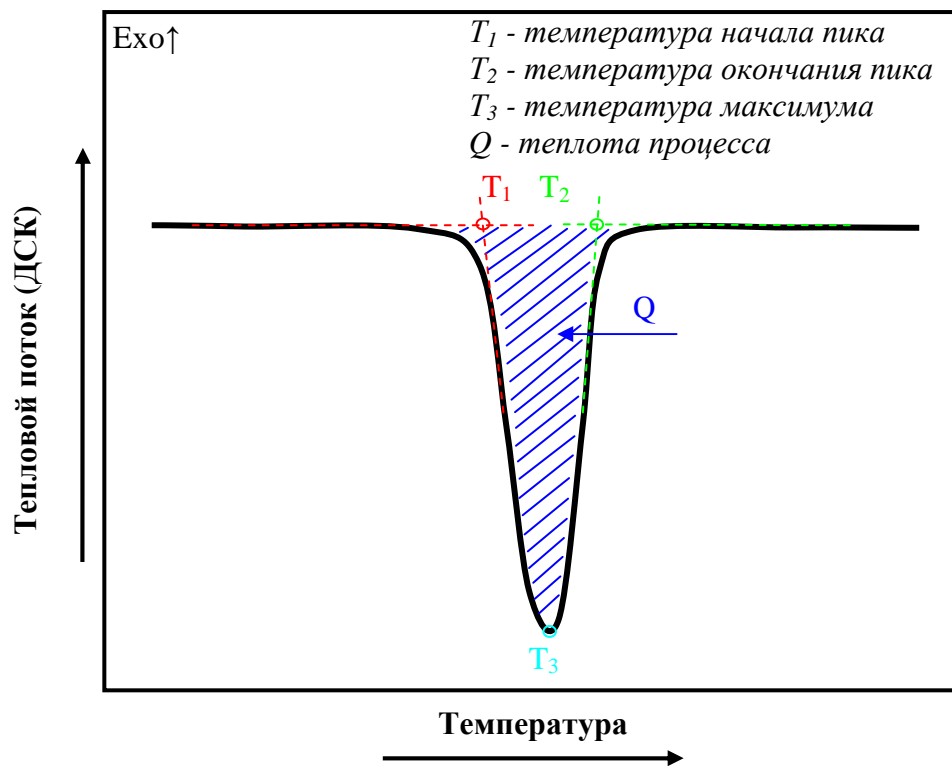


Рис. 8. Обработка аномалии ДСК.

Наличие пика на кривой ДСК всегда свидетельствует о прохождении фазового превращения, однако природу этого превращения невозможно определить основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий, для решения которой требуется привлечение дополнительных методов исследований, дифракционных, оптических, диэлектрических и пр. Однако в отдельных случаях, таких как плавление вещества или испарение некоторой его части, достаточно простого визуального осмотра образца после измерения.

Применение метода калориметрии для исследования плавления и фазового состава веществ.

Плавлением называется переход вещества из твердого кристаллического состояния в жидкое при нагревании. Главными характеристиками такого перехода чистых веществ являются температура и энтальпия (теплота) плавления.

Поскольку плавление это фазовый переход первого рода, происходящий с поглощением теплоты, это явление может быть зафиксировано методом ДСК. На кривой ДСК плавление и кристаллизация наблюдаются соответственно при нагревании и охлаждении как интенсивные эндотермический и экзотермический пики. Начало пика (температура T_1 на рис. 8) определяет температуру плавления вещества, а площадь пика - теплоту плавления. Процесс плавления и кристаллизации сопровождается характерными изменениями формы образца, поэтому определить какая из термических аномалий ДСК отвечает за процесс плавления достаточно просто с помощью визуального осмотра образца после измерения. В большинстве случаев по кривым ДСК можно также определить тип плавления вещества:

- *Конгруэнтное плавление* (плавление без разложения; состав расплава совпадает с составом твердой фазы) - пики плавления и кристаллизации воспроизводятся при повторных нагревах, пик кристаллизации выражен одной аномалией ДСК, площади пиков плавления и кристаллизации равны;
- *Инконгруэнтное плавление* (плавление с разложением; твердая фаза преобразуется в расплав и твердую фазу другого состава) - пик плавления не воспроизводится при повторном нагреве, процесс кристаллизации выражен не одной, а несколькими аномалиями ДСК.

Различные чистые вещества имеют различные значения температуры плавления и энтальпии, что можно использовать для определения состава исследуемого материала. В случае смеси фаз (при условии отсутствия реакции между ними) можно определить относительное содержание каждой фазы в образце по отношению площадей пиков плавления. Так для смеси двух фаз:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{S_2}{S_1} \frac{J_1}{J_2},$$

где M_1 и M_2 - массы первой и второй фаз в смеси, S_1 и S_2 - площади пиков плавления, измеренных по данным ДСК, J_1 и J_2 - известные из табличных данных, либо предварительно измеренные теплоты плавления чистых веществ, из которых состоит смесь.

Задание

Упражнение 1. Измерение кривой ДСК неизвестного образца.

Необходимо определить в какой области температур наблюдается эффект плавления. Для этого проводится измерение кривой ДСК в режимах нагрева и охлаждения образца, при этом диапазон температур в программе измерений изначально задается максимально широко. При этом следует помнить, что в большинстве случаев нельзя сильно перегревать образец во избежание процессов кипения и испарения, которые могут привести к

деградации образца и загрязнению измерительной ячейки. Таким образом, в ходе измерений непосредственно после наблюдения процесса плавления исследователю необходимо внести коррективы в температурную программу измерений и уменьшить заданный ранее температурный интервал.

1. Получить у преподавателя образец неизвестного состава, записать порядковый номер и массу образца.
2. Установить образец в измерительную ячейку калориметра.
3. Составить и запустить программу измерений ДСК в следующем режиме:
 - a. Режим измерения - нагрев/охлаждение.
 - b. Рекомендуемый начальный температурный интервал 30 - 600°C (либо будет указан преподавателем).
 - c. Скорость нагрева/охлаждения 10 град./мин.
 - d. Продувочный газ - 0 мл/мин. Защитный газ - 20 мл/мин.
4. Наблюдать прохождение пика плавления образца на кривой ДСК, после чего скорректировать программу измерений (снизить заданную максимальную температуру нагрева, см. рис. 6) и перейти в режим охлаждения.
5. Наблюдать пик кристаллизации. Завершить измерение.
6. С помощью программы обработки результатов измерений измерить температуры начала и окончания пиков плавления и кристаллизации (T1 и T2 на рис. 8).

Упражнение 2. Точное измерение температуры и теплоты плавления. Фазовый анализ.

Для точного определения теплоты и плавления материала, измерение кривой ДСК обычно проводится трижды. Проведение повторных измерений позволяет также исключить из рассмотрения случайные артефакты и определить тип плавления вещества (*с разложением* - пик плавления не

воспроизводится при повторном нагреве, процесс кристаллизации выражен не одной, а несколькими аномалиями ДСК; *без разложения* - пики плавления и кристаллизации воспроизводится при повторных нагревах, пик кристаллизации выражен одной аномалией ДСК, площади пиков плавления и кристаллизации равны).

1. Используя данные п. 6 упражнения 1 составить температурную программу измерений ДСК кривой, состоящую из двух циклов нагрев/охлаждение.
 - a. Температурный интервал следует выбрать таким образом, чтобы в течение измерения пики плавления и кристаллизации проходили полностью, при этом не следует допускать сильного перегрева образца.
 - b. Скорость нагрева/охлаждения 10 град./мин.
 - c. Продувочный газ - 0 мл/мин. Защитный газ - 20 мл/мин.
2. Измерить кривую ДСК.
3. Используя полученную кривую и кривую ДСК из упражнения 1 определить температуру плавления образца (T_1 на рис. 8) и теплоту плавления (площадь пика), определить погрешности измерений.
4. Определить состав вещества используя приложение 1.

Результаты задания должны быть представлены в виде графиков обработанных кривых калориметрии, данных о температуре и теплоте плавления, фазовом составе образца.

Приложение1. Температура и теплота плавления химических веществ.

	T, °C	J, Дж/г
Ga	29.8	-80.00
KNO ₃	127.7	-50.24
In	156.6	-28.60
RbNO ₃	164.2	-26.60
Sn	231.9	-60.50
Bi	271.4	-63.30
Pb	327.4	-23.00
Zn	419.6	-107.50
Ag ₂ SO ₄	426.4	-57.70
CsCl	476.0	-17.22
Al	660.3	-397.00
BaCO ₃	810.0	-94.9
Ag	961.8	-107.00
Au	1064.2	-63.7