

DSC 测量中校正对热分析结果的影响

夏郁美¹, 韩 莉¹, 王世钧²

(1. 包头稀土研究院, 内蒙古 包头 014003; 2. 鄂尔多斯市特种设备检验所, 内蒙古 鄂尔多斯 017000)

摘要: 介绍了灵敏度及温度校正对基线和实验结果的影响. 仪器温度和灵敏度校正可以减小差示扫描量热法 (DSC) 曲线的漂移, 曲线上得到的温度和焓变值更接近理论值, 减小了实验误差. 所以, 定期对仪器进行重新校正是必要的.

关键词: 热分析; 校正; 基线; 差示扫描量热法

中图分类号: O657.3

文献标志码: B

文章编号: 1006-3757(2014)01-0052-04

由于差示扫描量热法 (DSC, Differential Scanning Calorimeter) 测试过程操作简单, 广泛应用于药物、矿物分析、热阻材料、微晶玻璃、塑料、纳米材料、复合材料等各种领域, 用于表征材料的结晶动力学、分解温度、晶型转变、比热等性能^[1-11]. 影响 DSC 测试结果的因素很多, 例如: 坩埚材料、测试气氛、样品量、升温速率、基线、日常使用造成的损耗、操作步骤等^[12-15]. 本文着重研究了校正对 DSC 测试结果的影响, 为同步热分析仪的使用者提供一定的参考和理论依据.

温度校正是校正热电偶测量到的温度 T_m 与样品实际温度 T_s 之间的偏离. 该偏离程度受到热电偶类型、坩埚导热性能、坩埚与热电偶的接触类型、所使用气氛的导热性能和热电偶的老化程度等因素的影响.

如图 1 所示, 由于坩埚热阻等因素, 样品实际温度 T_s 与热电偶检测到的温度 T_m 之间存在着一定的温度差 ΔT . 因此, 在实际的测量中, 要对热电偶的实际测量值 T_m 进行一定的修正 (扣除 ΔT), 才能得到样品的真实温度 T_s .

通过对某已知熔点的标准物质进行 DSC 测试, 将实际测量得到的熔点与理论熔点比较, 就能得到在该熔点温度下温度的偏差值 ΔT . ΔT 是一个随温度变化的值, 不同温度下该偏差值并不相同. 因此需要对多个不同熔点温度的标准物质分别进行熔点测试, 得到能大致涵盖仪器测量温度范围的多个

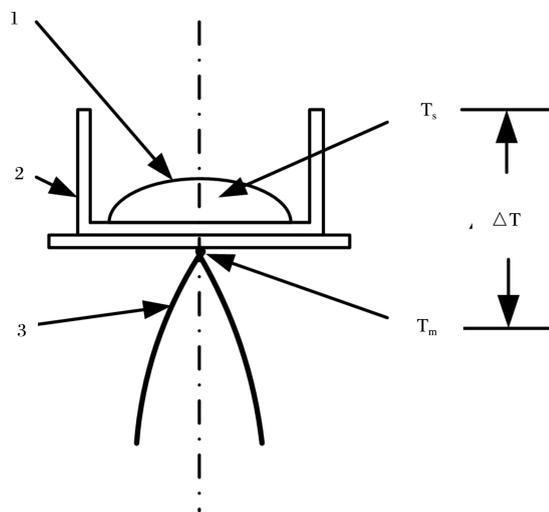


图 1 温度校正示意图

Fig. 1 Schematic of temperature correction

1. 样品; 2. 坩埚; 3. 热电偶

温度点下的 ΔT , 绘制 $\Delta T/T$ 曲线图并作曲线拟合, 就能得到一条 $\Delta T/T$ 校正曲线.

灵敏度校正的意义是找到热电偶信号与热流功率之间的换算关系, 即灵敏度系数 $\mu V/mW$ (其中热电偶信号的输出信号为电压, 用 μV 表示; 热流的单位为 mW), 灵敏度就是实际产生 $1 mW$ 热流变化时, 热电偶的输出信号的变化量. 同样通过对某标准物质进行 DSC 测试, 将熔融段的实测信号积分面积除以熔融热焓, 就能够得到在该熔点温度下的灵

灵敏度系数 $\mu\text{V}/\text{mW}$ 。灵敏度系数也是一个随温度变化的值,因此需要对多个具有不同熔点的标准物质分别进行熔点测试,得到能大致涵盖仪器测量温度范围的多个温度点下的灵敏度系数,再绘制灵敏度-温度曲线图并作曲线拟合,就能得到一条灵敏度校正曲线。

在 DSC 测试过程中,正确的校正是获得真实实验数据的基础。然而实际操作过程中,校正会受到实验条件的影响,本文主要围绕校正和基线测量进行了两方面的工作:一是对比了不同时期的校正曲线及拟合度对基线的影响;二是探讨了不同的校正曲线及基线对测量结果的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

本实验所使用的仪器为德国耐驰公司生产的 STA449 F3 同步 TG-DSC 热分析仪,配备支架为 TG-DSC 传感器,适合同时测试热效应(转变温度、热焓)与质量的变化。可利用这台设备进行玻璃化转变、熔融、结晶、熔融热、热稳定性、氧化稳定性、反应

动力学、质量变化、分解温度等的测量分析。

本文以纯铝($\geq 99.999\text{wt.}\%$,耐驰公司)为研究对象,所使用坩埚为氧化铝坩埚(样品坩埚和参比坩埚)。

1.2 测试

升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度测量范围为室温到 $760\text{ }^\circ\text{C}$,取纯铝 $5\sim 10\text{ mg}$ 。为了比较不同的灵敏度和温度校正文件对基线及实验结果的影响,本文采用了不同时期的校正文件测试基线和样品,整个实验过程都是在高纯氩气($\geq 99.99\text{wt.}\%$)的保护下进行。

2 结果及讨论

2.1 灵敏度和温度校正文件的测量

本设备校正所用的标准物质有铟(In)、锡(Sn)、铋(Bi)、锌(Zn)、铝(Al)、金(Au)6种物质,测定出标准样品的熔点和熔融热焓测量值,调整软件参数导出合适的拟合曲线。图2(a)、(b)为旧灵敏度和温度拟合校正曲线。图2(c)、(d)为新的灵敏度和温度拟合校正曲线。

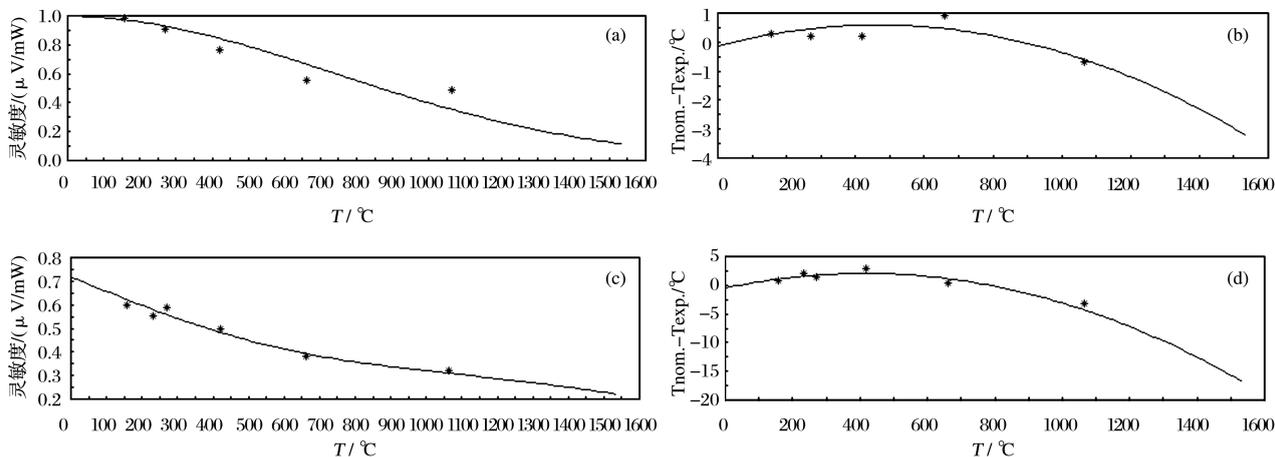


图2 旧灵敏度(a)和温度(b)拟合校正文件与新灵敏度(c)和温度(d)拟合校正文件比较

Fig.2 Previous sensitivity (a) and temperature (b) calibration file compared with new Sensitivity (c) and temperature (d) calibration file

从图2可以明显看出,两组校正文件的整体形状差别不大。但是新的灵敏度和温度校正文件的拟合度要高于旧的灵敏度和温度校正文件。两组校正文件计算出的值也相差很大,证明长时间的使用导致热电偶发生了变化。为了考察这两组校正文件对测量结果的影响,本文就这两组校正文件分别做了基线并做了纯铝的 DSC 曲线。

2.2 基线的测量

采用两组校正曲线所测得的基线如图3所示。可以看出,采用不同的校正文件得到的基线差别很大,旧基线相对平稳,新基线的漂移要远远大于旧基线,表明设备使用的时间越长,传感器的灵敏度和温度越偏离实际值。随着时间的增加,要得到正确的测量数据,校正的作用越来越重要。从图3可以观

察到,在1 200 °C以后,新基线和旧基线上都存在微小的波动,证明所使用坩埚的材料对实验过程有一定的影响^[15].

2.3 试样 DSC 的测量

从图4可以看出,采用旧基线及旧校正曲线得到的DSC曲线整体向下漂移,熔融热焓也远小于标准值,这也是由于长时间使用后仪器灵敏度的测量值与实际值之间的偏离程度增加导致的,原有的校正曲线已经不能消除这个偏差值.采用新基线及新校正文件测得的DSC曲线比较平缓,熔融热焓也更接近标准值.两组结果得到的熔点温度都与理论值偏差很小,证明设备在经过长时间的使用后,温度的偏差没有发生太大的变化.实验结果证明,校正后的实验结果更接近真实值,并达到了减小误差的效果.

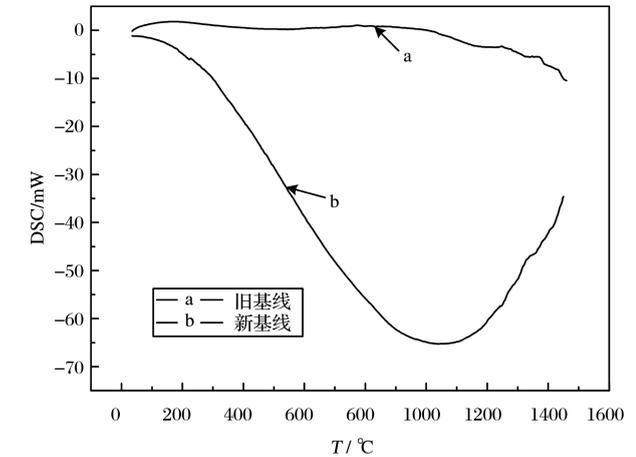
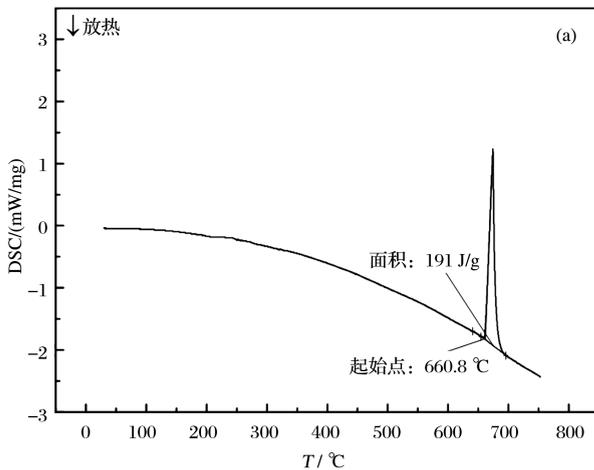


图3 采用不同校正曲线得到的基线比较
Fig. 3 Comparison of baselines obtained using different calibration curves

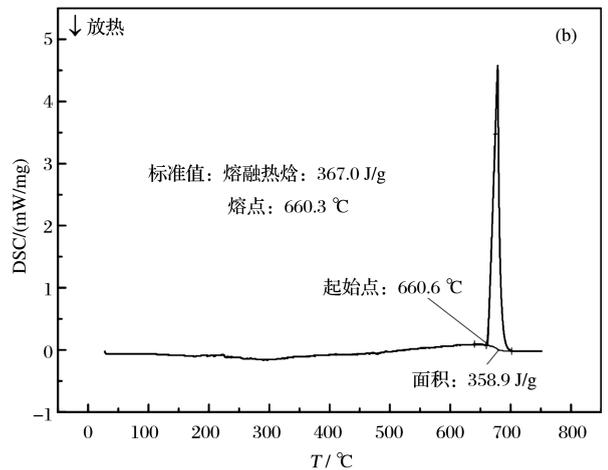


图4 采用不同校正文件和基线测量的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves obtained using different calibration files and baselines

对比以上分析结果可知,不同的校正曲线对DSC的灵敏度有很大影响,选择正确的校正曲线对获得真实可靠的实验结果至关重要.

3 结论

基于以上分析可知,同步热分析仪的校正和基线的选择会对测量结果产生至关重要的影响,采用最新得到的校正曲线测量的基线能更好的修正测量曲线,测得的DSC曲线的漂移更小,温度和焓变值更接近标准值.所以,为保证实验结果的科学性和真实性,定期对仪器进行重新校正是必要的,最新的校正曲线才是最可靠的.

参考文献:

- [1] 袁钻如, 张爱明, 方江邻. 差示扫描量热法(DSC)定量测试阿德福韦酯晶型的研究[J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(2): 105-108.
- [2] 彭平, 郑采星, 胡艳军, 等. 非晶合金晶化过程中结晶度的DSC法测定与控制(I)[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2003, 30(3): 40-43.
- [3] 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [4] 胡源, 吴勇. 热分析技术在阻燃材料研究中的应用[J]. 火灾科学, 1999, 8(1): 74-78.
- [5] 陈国华. 差热分析在微晶玻璃中的应用[J]. 洛阳

- 工业高等专科学校学报, 1995, 5(4): 5-9.
- [6] 包世星, 张立军, 赵平. 差示扫描量热法测定塑料的熔融和结晶温度及热焓 [J]. 炼油与化工, 2005, 16(3): 34-36.
- [7] 张平余, 吴志申. 表面修饰 TiO_2 , ZrO_2 纳米微粒的 DSC, TGA 表征 [J]. 分析测试技术与仪器, 1995, 1(4): 48-51.
- [8] 徐笑非. 聚丙烯/纳米蒙脱土复合材料的结晶动力学研究 [J]. 分析测试技术与仪器, 2002, 8(1): 26-30.
- [9] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [10] 陈镜泓. 热分析及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
- [11] 曾春莲, 蔡涛, 张伟庆, 等. 用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 研究比热测试与 MDSC 条件的相关性 [J]. 分析测试技术与仪器, 2008, 14(2): 100-104.
- [12] 余磊, 徐颖. 热分析 SDT-2960 操作经验介绍 [J]. 分析测试技术与仪器, 2012, 4: 15.
- [13] 薛青松, 蒋金刚, 陈丽. TGA/SDTA 851° 热分析仪炉箱部分常见故障的剖析 [J]. 分析测试技术与仪器, 2011, 17(4): 241-243.
- [14] 张建策. 热分析实验条件选择对实验结果的影响 [J]. 化工技术与开发, 2010, 39(12): 44-45.
- [18] 张均艳, 李成栋, 田学雷. 基线处理方法在 DSC 测量中的应用 [J]. 山东大学学报, 2002, 32(6): 552-554.

Effects of Correction on Thermal Analysis Results in DSC Measurement

XIA Yu-me¹, HAN Li¹, WANG Shi-jun²

(1. Baotou Research Institute of Rare Earth, Baotou 014003, China;

2. Ordos Institute of Special Equipment Inspection, Ordos 017000, China)

Abstract: In this study, we describe the effects of the correction of temperature and sensitivity on the base line and the experimental results. The correction of temperature and sensitivity of the instrument can reduce the drift of the differential scanning calorimeter (DSC) curve. The differences between the measured values of temperature and enthalpy and the theoretical values are reduced and the experimental error is reduced significantly. Therefore, regular correction of the instrument is necessary.

Key words: thermal analysis; correction; base line; DSC

Classifying number: O657. 3