

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ

Емелина, А. Л.



Лаборатория химического факультета, МГУ 2009 г.

1. Основы метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)	3
1.1. Явления теплопереноса	3
1.1.1 Теплопроводность.....	3
1.1.2. Конвекция	4
1.1.3. Тепловое излучение	4
1.2. Принцип действия и устройство измерительной системы ДСК	5
1.3. Основы теории метода ДСК	6
1.3.1. Нулевое приближение	6
1.3.2. Первое приближение	7
1.3.3. Второе приближение	9
1.4. Экспериментальные кривые ДСК	10
1.4.1. Характеристики аномалий на кривых ДСК.....	10
1.4.2. Коррекция экспериментального сигнала.....	13
1.5. Подготовка образца	19
1.6. Калибровка	19
1.6.1. Калибровка по температуре	20
1.6.2. Калибровка по теплоте	21
1.6.3. Калибровка по тепловому потоку	22
2. Практическое использование метода ДСК.....	23
2.1. Измерение теплоемкости веществ	23
2.2. Определение энтальпии химических реакций и фазовых переходов.....	25
2.3. Фазовые диаграммы бинарных систем.....	27
2.3.1. Специфика эксперимента.....	28
2.3.2. Анализ экспериментальных данных	30
2.4. Определение чистоты образца по пику плавления на кривой ДСК.....	33
2.5. Кинетический анализ.....	35
2.5.1. Безаприорные (изоконверсионные) методы анализа.....	37
2.5.2. Модельобусловленные методы анализа	38
3. Задача. Определение суммарного содержания примесей в воде различной степени очистки по пику плавления на кривой ДСК согласно норме <i>ASTM E 928 – 85</i>	41
3.1. Экспериментальная часть.....	41
3.2. Обработка результатов	41
3.3. Отчет	42

1. Основы метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК)¹

Калориметрия – группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется теплота различных процессов:

- 1 химических реакций,
- 2 фазовых переходов,
- 3 теплоемкость (теплота, необходимая для изменения температуры тела $C = \frac{\partial Q}{\partial T}$).

Теплота – функция, характеризующая процесс перераспределения внутренней энергии в пространстве; ее невозможно измерить при отсутствии процесса теплопереноса. Поэтому в конструкции любого калориметра предусмотрена возможность теплообмена между различными частями измерительной системы, и понимание явлений, связанных с теплопереносом, имеет принципиальное значение в калориметрии.

1.1. Явления теплопереноса

Теплоперенос может осуществляться различными по физической природе способами:

- 1 за счет теплопроводности веществ,
- 2 путем конвекции,
- 3 путем теплового излучения.

1.1.1 Теплопроводность

Теплопроводность – способ передачи энергии посредством изменения колебательных состояний молекул или атомов. Теплопроводность не сопровождается массопереносом и в чистом виде возможна только в твердых телах.

Уравнение теплопроводности для одномерного проводника

$$\Phi = \frac{\partial Q}{\partial t} = -\lambda(T)S \frac{dT}{dx}, \quad (1.1.1.1)$$

где $\Phi = \frac{\partial Q}{\partial t}$ – тепловой поток (количество теплоты, проходящее в единицу времени через единицу площади поперечного сечения проводника), λ – коэффициент теплопроводности материала проводника (существенно зависит от температуры, $\lambda \sim \sqrt{\frac{T}{m}}$, m – масса молекулы), S – площадь поперечного сечения проводника, знак «минус» показывает, что энергия передается

¹ 1. Hemminger W., Hohne G.. *Calorimetry. Fundamentals and Practice*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1984. 2. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003. 3. Brown M.E. *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001. 4. Шестак Я.. *Теория термического анализа*. Мир, Москва, 1987. 5. ISO 11357 – 1. 6. ASTM E 967 – 83. 6. ASTM E 968 – 99.

в направлении убывания температуры. Когда система выходит на стационарное состояние (тепловой поток перестает зависеть от времени), бесконечно малые изменения в (1.1.1.1) можно заменить конечными изменениями

$$\Phi = -\lambda(T)S \frac{\Delta T}{\Delta x} = -\frac{1}{r(T)} \Delta T, \quad (1.1.1.2)$$

где $r = \frac{\Delta x}{S\lambda}$ – тепловое сопротивление проводника.

1.1.2. Конвекция

Конвекция – перенос энергии с потоком жидкости или газа. При вынужденной конвекции поток генерируется за счет внешнего воздействия на систему (например, при действии мешалки). При свободной конвекции поток генерируется самопроизвольно за счет разницы плотности среды в точках с разной температурой.

Количество энергии, перенесенной путем конвекции из одной точки системы в другую, пропорционально разнице температур между этими двумя точками $\Phi \sim \Delta T$.

1.1.3. Тепловое излучение

Все тела непрерывно испускают и поглощают электромагнитное излучение. При нарушении теплового равновесия в системе самопроизвольно протекает процесс, направленный на восстановление равновесного состояния. Между телами появляется тепловой поток за счет того, что более нагретое тело тепловое излучение в большей степени испускает, менее нагретое – поглощает. Величина теплового потока в этом случае пропорциональна как разнице температур, так и абсолютной температуре тел.

Суммируя вышесказанное, можно сделать следующие общие выводы.

- 1 Теплоперенос между двумя точками может осуществляться только в том случае, когда температура этих точек различна. Наличие разности температур между двумя точками обязательно приводит к возникновению теплового потока между ними.
- 2 Величина теплового потока всегда пропорциональна разнице температур между точками. В случае теплового излучения величина теплового потока пропорциональна и их абсолютной температуре.

1.2. Принцип действия и устройство измерительной системы ДСК

В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени (отсюда в названии термин «дифференциальный»). Тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени $\Phi \sim \Delta T = T(x_2) - T(x_1) = f(x)$. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры оболочки (нагревателя) (калориметры такого типа называют «сканирующими»). В современных приборах предусмотрена возможность задавать различные температурные программы.

- 1 Линейное нагревание/охлаждение с заданной скоростью β : $T_F = T_0 + \beta t$, где T_F – температура нагревателя (furnace, F), T_0 – начальная температура измерительной системы, β – скорость изменения температуры нагревателя, t – время. Скорость изменения температуры может варьироваться в широких пределах (например, от 0.001 до 100°/мин).
- 2 Термомодулированный режим (ТМ-DSC). На линейное изменение температуры накладываются периодические колебания (ступеньки, зубцы, синусоида: $T_F = T_0 + \beta t + T_A \sin(\omega t)$, где T_A – амплитуда и ω – частота колебаний температуры).
- 3 Комбинация различных температурных сегментов (изотермических, динамических, модулированных).

Все ДСК (рис. 1.2) имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца (sample, S), в другую – ячейку сравнения (reference, R), помещают либо пустой тигель, либо тигель с образцом сравнения – эталоном (инертным в заданном диапазоне условий веществом, по теплофизическим свойствам близким к образцу). Ячейки конструируют максимально симметрично (одинаковые тигли, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя (furnace, F) до сенсора и т.д.). Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения.

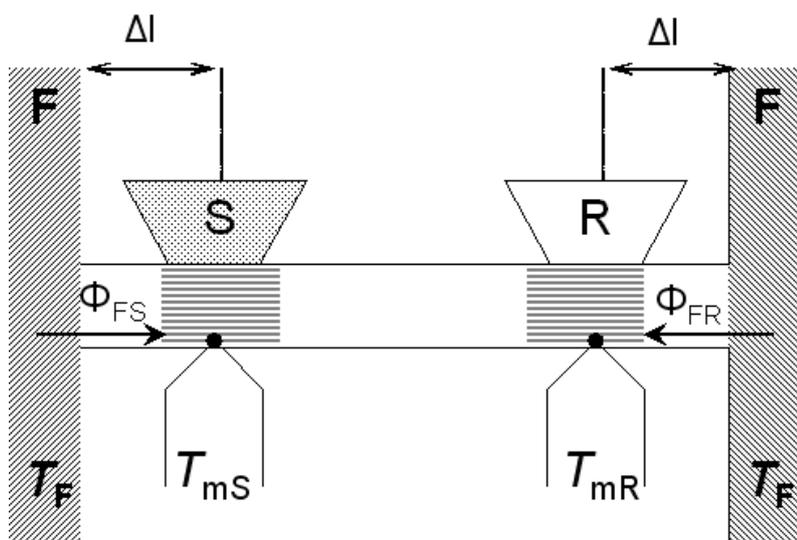


Рисунок 1.2. Схема измерительной системы ДСК

1.3. Основы теории метода ДСК

Теория любого экспериментального метода создается на основе математической модели измерительной системы и протекающих в ней процессов. Любая модель описывает реальную систему в некоторых приближениях.

1.3.1. Нулевое приближение

В нулевом приближении описываются системы, в которых не протекают химические реакции или фазовые переходы. Ниже перечислены ограничения, накладываемые на систему в нулевом приближении.

- 1 Стационарное состояние: $\Phi \neq f(t)$. Выводит из рассмотрения системы, в которых протекают химические или фазовые реакции, поскольку в этом случае тепловой поток от образца неизбежно зависит от времени.
- 2 Предполагается абсолютная симметрия измерительной системы: $r_{FS} = r_{FR} = r$.
- 3 Предполагается, что теплообмен между образцом и ячейкой сравнения отсутствует: $r_{SR} \rightarrow \infty$.
- 4 Не учитывается наличие нескольких границ раздела фаз между образцом (эталоном) и нагревателем (образец – тигель, тигель – сенсор, сенсор – теплопроводящая колонка и т.д.).
- 5 Учитывается теплоемкость только образца и эталона (при наличии последнего); теплоемкость элементов конструкции измерительной ячейки (тиглей, теплопроводящей колонки и т.д.), разделяющих образец и нагреватель в расчет не принимается.
- 6 Предполагается, что измеряемая температура равна температуре образца (не учитывается пространственное разделение образца и термопары).
- 7 Принимается, что все тепло от нагревателя к образцу передается только за счет теплопроводности колонки (не учитываются утечки тепла путем конвекции и теплового излучения).

При отсутствии утечек тепла тепловой поток от нагревателя к измерительным ячейкам (Φ_{FS} , Φ_{FR}) передается только за счет теплопроводности колонки. В условиях стационарности

его можно описать по соотношению (1.1.1.2):

$$\Phi_{FS} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_S) = \frac{1}{r}\Delta T_{FS}$$

$$\Phi_{FR} = \frac{A\lambda(T)}{\Delta x}(T_F - T_R) = \frac{1}{r}\Delta T_{FR}$$
(1.3.1.1)

Тепловой поток зависит от теплоемкости образца

$$\Phi_{FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{p,FS} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p,S} \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{p,S} \approx C_{p,S}\beta$$

$$\Phi_{FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{p,FR} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{p,R} \left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{p,R} \approx C_{p,R}\beta$$
(1.3.1.2)

Скорость изменения температуры образца (эталона) $\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right)_{p,S(R)}$ в отсутствии химических или

фазовых реакций приблизительно равна скорости изменения температуры нагревателя β , а производная теплоты по температуре при постоянном давлении (как правило, эксперименты ДСК проводятся в изобарном режиме) равна теплоемкости $S(R)$, поскольку теплоемкостями всех элементов конструкции прибора в нулевом приближении пренебрегают. Комбинируя (1.3.1.1) и (1.3.1.2), получаем

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \frac{1}{r}(T_F - T_S - T_F + T_R) = -\frac{1}{r}(T_S - T_R) = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} = \beta(C_{p,S} - C_{p,R}) = \beta\Delta C_{p,SR} \Rightarrow$$

$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\beta\Delta C_{p,SR}$$
(1.3.1.3)

1.3.2. Первое приближение

В первом приближении может нарушаться условие стационарности теплового потока. Таким образом, в рассмотрение вовлекаются объекты, в которых происходят фазовые переходы или химические реакции.

Если в образце протекает реакция, он выделяет или поглощает теплоту. В результате генерируется дополнительный тепловой поток Φ_r , причем $\Phi_r > 0$ для эндотермических реакций (процессов, протекающих с поглощением теплоты) и $\Phi_r < 0$ для экзотермических (процессов, протекающих с выделением теплоты). В этом случае тепловой поток от нагревателя к образцу определяется двумя факторами: теплоемкостью образца и теплотой протекающего в нем процесса

$$\Phi_{FS} = C_{p,S} \frac{dT_S}{dt} + \Phi_r = C_{p,S} \frac{dT_S}{dt} + C_{p,S} \frac{dT_R}{dt} - C_{p,S} \frac{dT_R}{dt} + \Phi_r \Rightarrow$$

$$\Phi_{FS} = \beta C_{p,S} + C_{p,S} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r$$
(1.3.2.1)

Необходимо обратить внимание на то, что скорость изменения температуры образца, в

котором протекает реакция, $\frac{dT_S}{dt}$, будет отличаться от скорости изменения температуры эталона $\frac{dT_R}{dt}$, которую можно считать равной заданной скорости изменения температуры нагревателя β .

Эталон заведомо выбирается инертным в изучаемом диапазоне температур (либо ячейка сравнения оставляется пустой), в нем не происходит никаких экзо/эндотермических процессов, и тепловой поток описывается в нулевом приближении по соотношению (1.1.1.2). Тогда

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta C_{p,S} + C_{p,S} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r - \beta C_{p,R} = \beta \Delta C_{p,SR} + C_{p,S} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} + \Phi_r. \quad (1.3.2.2)$$

Согласно (1.3.1.3)

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = -\frac{1}{r} \Delta T_{SR} = \Phi_{SR}. \quad (1.3.2.3)$$

Суммируя (1.3.2.2) и (1.3.2.3), получаем выражение, описывающее сигнал ДСК

$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\Phi_r - \beta r \Delta C_{p,SR} - \tau_1 \frac{d\Delta T_{SR}}{dt}. \quad (1.3.2.4)$$

Из (1.3.2.4) видно, что измеряемый сигнал не пропорционален потоку Φ_r . Помимо второго слагаемого, определяющего асимметрию измерительной системы за счет различия теплоемкости S и R , сигнал запаздывает относительно спровоцировавшего его события (реакции). Время запаздывания зависит от термической инерционности измерительной системы (конструкции прибора и природы образца), оно определяется первой константой времени

$$\tau_1 = rC_{p,S}.$$

Теплоту реакции можно рассчитать путем интегрирования теплового потока Φ_r по времени

$$\begin{aligned} \Phi_r &= -\frac{1}{r} \Delta T_{SR} - \beta \Delta C_{p,SR} - \frac{\tau_1}{r} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} \\ \int_{t_s}^{t_f} \Phi_r dt &= Q_r = -\int_{t_s}^{t_f} \frac{1}{r} \Delta T_{SR} dt - \int_{t_s}^{t_f} (\beta \Delta C_{p,SR}) dt - \int_{t_s}^{t_f} \left(\frac{\tau_1}{r} \frac{d\Delta T_{SR}}{dt} \right) dt. \end{aligned} \quad (1.3.2.5)$$

Если можно принять, что теплоемкость образца и эталона и тепловое сопротивление в интервале аномалии не зависят от температуры (а, следовательно и от времени) $\Delta C_{p,SR} \neq f(T(t))$ и $r \neq f(T(t))$, тогда незадолго до начала ($t < t_s$) и сразу после окончания ($t > t_f$) пика на кривой ДСК (когда в образце не происходит реакций и справедливо нулевое приближение) измеряемый сигнал имеет одну и ту же величину $DSC(t \leq t_s) = DSC(t \geq t_f) = -\beta r \Delta C_{p,SR}$. Тогда при

интегрировании член $\frac{\tau_1}{r} \int_{t_s}^{t_f} \left(\frac{d\Delta T_{SR}}{dt} \right) dt$ обнуляется. Ограничение $\Delta C_{p,SR} \neq f(T(t))$ и $r \neq f(T(t))$ хорошо

соблюдается в том случае, когда процесс протекает в небольшом временном (температурном интервале). В противном случае третье слагаемое в (1.3.2.5) вносит определенную поправку при определении теплоты реакции.

1.3.3. Второе приближение

Выражения для экспериментального сигнала усложняются при дальнейшем приближении модели к реальным условиям эксперимента. Во втором приближении снимаются ограничения 1 и 6 из нулевого приближения.

Датчик термопары, измеряющей температуру, не расположен непосредственно в образце или эталоне. Он находится на некотором расстоянии и отделен границами раздела фаз (образец – тигель, тигель – сенсор) (рис. 1.3.3). Таким образом, измеряемая температура несколько запаздывает относительно реальной температуры образца. Время запаздывания характеризует вторая константа времени

$$\begin{aligned} T_{mS} &= T_S - \tau_2 \frac{dT_{mS}}{dt} \\ T_{mR} &= T_R - \tau_2 \frac{dT_{mR}}{dt} \end{aligned} \quad (1.3.3.1)$$

где T_{mS} , T_{mR} – измеряемая температура образца и образца сравнения соответственно, T_S , T_R – их истинная температура, $\tau_2 = t_2 - t_1$ – вторая константа времени. Величина τ_2 зависит от скорости теплообмена между образцом и датчиком термопары (теплопроводности и толщины слоя образца, плотности прилегания образца к дну тигля и дна тигля к сенсору, материала и толщины дна тигля, расстояния от тигля до датчика). Обычно предполагается, что от характеристик образца и эталона τ_2 зависит слабо, и она одинакова для обеих измерительных ячеек. Тогда из (1.3.3.1) получаем

$$\Delta T_{mSR} = \Delta T_{SR} - \tau_2 \frac{d\Delta T_{mSR}}{dt}. \quad (1.3.3.2)$$

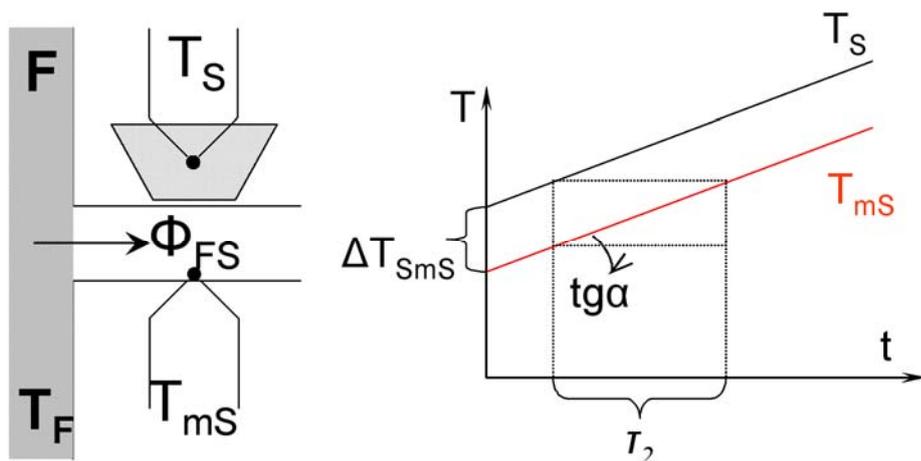


Рисунок 1.3.3. Определение второй константы времени τ_2

Комбинируя (1.3.2.4) и (1.3.3.2) получаем выражение для измеряемого сигнала ДСК во втором приближении

$$DSC = \Delta T_{MSR} = -r\Phi_r - \beta r \Delta C_{p,SR} - \tau_1 \frac{d\Delta T_{MSR}}{dt} - \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 \Delta T_{MSR}}{dt^2}. \quad (1.3.3.3)$$

Дальнейшее усложнение модели измерительной системы приводит к усложнению и уточнению полученных соотношений. В практических целях, как правило, можно ограничиться вторым приближением.

1.4. Экспериментальные кривые ДСК

1.4.1. Характеристики аномалий на кривых ДСК

Аномалией называется любое отклонение от монотонного изменения зависимости сигнала от времени. Такие отклонения возможны при протекании в образце процессов, связанных с выделением или поглощением теплоты (химических реакций, фазовых переходов первого рода) или с резким изменением теплоемкости образца (стеклование, фазовые переходы второго рода).

1.4.1.1. Температура

Три характеристические температуры можно использовать для описания пика на кривой ДСК: T_{onset} , T_{peak} и T_{end} (рис. 1.4.1.1.1). Начальная и конечная температура соответствуют пересечению экстраполированной в область пика базовой линии и касательных, проведенных через точку перегиба. Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый переход в предположении, что теплота процесса равна нулю. Она описывается в нулевом приближении (1.3.1.3).

Температуру фазового перехода первого рода определяют через T_{onset} , поскольку температура экстремума на кривой в большей степени зависит от конструкции прибора и условий эксперимента (рис. 1.4.1.1.2). Время, необходимое для завершения фазового перехода в образце, зависит от

- 1 свойств образца и тигля (теплопроводность, теплоемкость, количество вещества),
- 2 скорости изменения температуры в ячейке (одно и то же время перехода растягивается на разные температурные интервалы),
- 3 природы и скорости потока газа, температуры фазового перехода (тепловые утечки замедляют процесс «накапливания» образцом необходимого для фазового перехода количества энергии), и др..

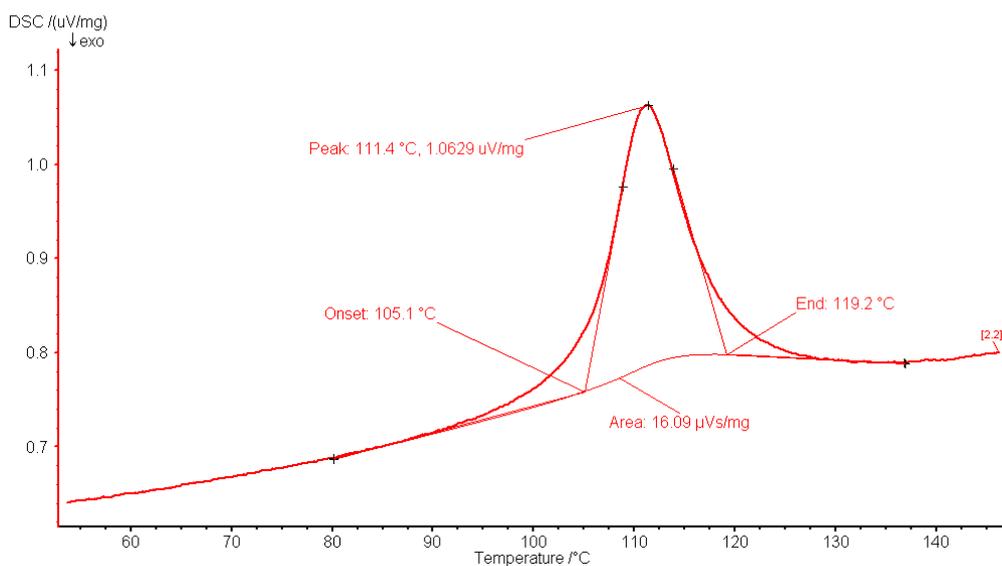


Рисунок 1.4.1.1.1. Характеристики пика на кривой ДСК

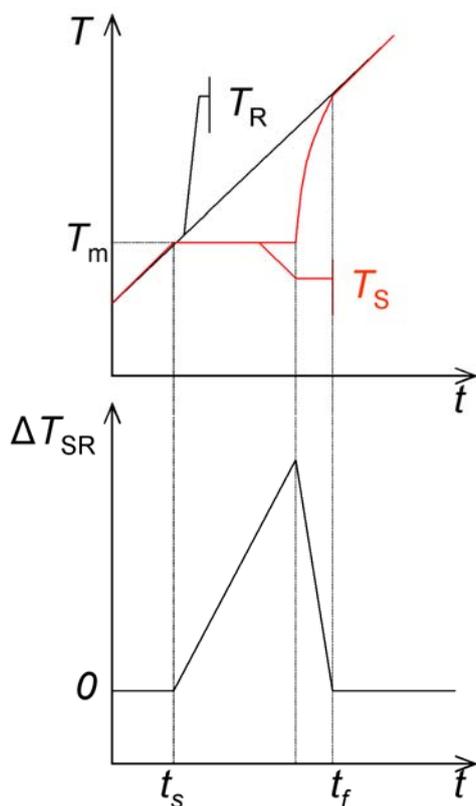


Рисунок 1.4.1.1.2. Определение температуры фазового перехода первого рода по пику на кривой ДСК

1.4.1.2. Площадь пика

Площадь пика – площадь, ограниченная экспериментальной кривой и базовой линией (рис. 1.4.1.1.1). Она пропорциональна теплоте реакции. Согласно (1.3.3.3) во втором приближении тепловой поток, генерируемый в образце, описывается соотношением

$$\Phi_r = -\frac{1}{r} \left(DSC - (-\beta r \Delta C_{p,SR}) + \tau_1 \frac{dDSC}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 DSC}{dt^2} \right). \quad (1.4.1.2.1)$$

В случае, когда теплоемкости образца и образца сравнения, а также термическое сопротивление слабо зависят от температуры (а, следовательно, от времени), до начала ($t < t_s$) и после завершения ($t > t_f$) процесса кривая ДСК параллельна оси абсцисс (см. (1.3.1.3)). Тогда при интегрировании по всему пику третьи и четвертое слагаемые в (1.4.1.2.1) обнуляются:

$$Q_r = \int_{t_s}^{t_f} \Phi_r dt = \int_{t_s}^{t_f} \left[-\frac{1}{r} (DSC - DSC_{BL}) \right] dt, \quad (1.4.1.2.2)$$

где сигнал базовой линии можно описать в нулевом приближении ($\Phi_r = 0$)

$$DSC_{BL} = -r\beta\Delta C_{p,SR}. \quad (1.4.1.2.3)$$

При стандартной методике базовая линия во время реакции экспериментально не измеряется; ее моделирование проводят следующим образом.

- 1 В простейшем случае предполагают, что $\Delta C_{p,SR}$ не изменяется в результате реакции, а величина r не зависит от температуры. Тогда базовая линия представляет собой прямую, соединяющую точки t_s и t_f . Эти условия удовлетворительно соблюдаются для
 - 1.1. процессов, протекающих без удаления из измерительной ячейки газообразных продуктов (согласно правилу Дюлонга-Пти теплоемкость равна сумме атомных теплоемкостей),
 - 1.2. процессов, протекающих с достаточно высокой скоростью (за небольшой промежуток времени температура в системе меняется незначительно). Как правило, процессы плавления/кристаллизации и полиморфные переходы удовлетворяют указанным требованиям.
- 2 Если вышеописанные условия существенно не соблюдаются, в каждой точке сигнал базовой линии моделируют в предположении, что теплоемкость реакционной смеси изменяется пропорционально относительной парциальной площади пика, измеренной в данной точке (рис. 1.4.1.1.1). Основанием для данного предположения служит то обстоятельство, что площадь пика на экспериментальной кривой пропорциональна теплоте реакции. Соответственно, относительную парциальную площадь можно считать пропорциональной степени превращения в данный момент времени.

1.4.2. Коррекция экспериментального сигнала

Любой экспериментальный сигнал несет в себе информацию не только об изучаемом явлении, но и об особенностях метода, конструкции прибора и условиях проведения эксперимента. Например, при измерении теплоемкости экспериментальный сигнал ДСК пропорционален не только теплоте, затраченной на нагревание образца (полезная информация), но и о теплоте, затраченной на нагревание тигля, утраченной в результате теплового излучения, перенесенной с потоком газа (лишняя информация). В этой связи на первой стадии анализа экспериментальных данных необходимо проводить расшифровку экспериментального сигнала – выделение полезной информации. Такая процедура называется «коррекция» или «деконволюция».

1.4.2.1. Асимметрия измерительной системы

При отсутствии химических или фазовых процессов в системе сигнал ДСК определяется соотношением (1.3.1.3). При его выводе делается ряд приближений.

- 1 Предполагается, что измерительные ячейки в приборе сконструированы идеально симметрично, и $r_{FS} = r_{FR} = r$. В реальном приборе данное равенство выполняется приближенно $r_{FS} \approx r_{FR}$, поскольку $r = \frac{\Delta x}{\lambda(T)A}$, а площадь поперечного сечения колонки и расстояние от нагревателя до сенсора не могут быть абсолютно одинаковыми. Наличие даже такой незначительной асимметрии измерительной системы приводит к тому, что сигнал ДСК отличается от 0 и в том случае, когда измерения проводятся без тиглей (приборная нулевая линия).
- 2 Теплоемкость всех элементов конструкции прибора (включая измерительные тигли) при выводе (1.3.1.3) также не учитывается. На самом деле тигли обладают определенным значением теплоемкости $C_p(pan) = m(pan) \underline{C}_p(AI)$ (стандартные тигли для ДСК-экспериментов

изготавливаются из алюминия). Поскольку массы тиглей с образцом и эталоном близки, но не одинаковы, сигнал ДСК от двух пустых тиглей (нулевая линия) отличается от 0

$$DSC_{zeroline} = -\beta r C_p (Al) [m(\text{pan}, S) - m(\text{pan}, R)]. \quad (1.4.2.1)$$

Цель коррекции – исключить из измеряемого сигнала информацию об асимметрии измерительной системы, связанной с различием в величинах термического сопротивления со стороны S и R и теплоемкости тиглей S и R . Такую коррекцию следует проводить в тех случаях, когда важно знать абсолютное значение сигнала ДСК (например, для расчета теплоемкости). Для этого первоначально проводят измерения нулевой линии, затем образца, и из последнего сигнала вычитают первый. При проведении коррекции относительно нулевой линии важно соблюдать следующие условия.

- 1 Образец помещается в тот же тигель, для которого получена нулевая линия (другой тигель будет отличаться по массе, и асимметрия, связанная с разницей теплоемкости, не будет устранена).
- 2 Измерения образца и нулевой линии проводятся в одинаковых условиях.
 - 2.1. Скорость изменения температуры непосредственно входит в соотношение (1.4.2.1), ее изменение существенно изменяет величину экспериментального сигнала.
 - 2.2. Природа (теплопроводность) и скорость потока газа в ячейке влияет на величину коэффициента пропорциональности r . При выводе основных уравнений предполагалось, что теплота в измерительной системе переносится только за счет теплопроводности колонки, соединяющей нагреватель и тигли. В этом случае коэффициент пропорциональности представляет собой термическое сопротивление колонки и на его величину влияет только ее материал, геометрия и температура. В реальных приборах неизбежно происходят тепловые утечки в результате теплового излучения и конвекции. Доля тепла, не расходуемая на нагревания образца, заложена в коэффициенте r . Эта доля зависит как от температуры тигля и оболочки, так и от теплопроводности и скорости потока газа в измерительной системе.

1.4.2.2. Коррекция по температуре (1)

Цель данного вида коррекции – привести измеряемую температуру ячейки сравнения T_{mR} к истинной температуре T_R . Такую коррекцию следует проводить во всех случаях, когда необходимо точное измерение температуры.

Согласно (1.3.3.1) разница между истинной и измеряемой температурой равна произведению второй константы времени на скорость изменения температуры β . Таким образом, суть коррекции по температуре заключается в определении второй константы времени при заданной скорости нагревания/охлаждения измерительной системы.

Величина второй константы времени характеризует скорость теплообмена между образцом и датчиком термопары. Она зависит от большого числа различных факторов: скорости и направления изменения температуры, теплофизических свойства образца и тигля, толщины образца и дна тигля, теплового контакта образца и дна тигля, дна тигля и сенсора,

конструкции и материал сенсора и т.д.. Теоретически оценить константу времени невозможно. Ее находят путем калибровки прибора.

1.4.2.3. Коррекция по температуре (2)

Цель сводится к тому, чтобы привести зависимость сигнала ДСК от времени (поскольку температура эталона линейно зависит от времени – следовательно и от температуры эталона) к зависимости от истинной температуры образца. Данный вид коррекции необходимо проводить в следующих случаях:

- 1 определение вида изобарных сечений фазовых диаграмм,
- 2 кинетический анализ,
- 3 определение содержания примесей в образце.

Разница измеряемой температуры ячейки сравнения и температуры образца определяется по уравнению (1.1.1.2) через тепловой поток между этими двумя точками Φ_{SmR}

$$T'_S - T_{mR} = r_{SmR}^{eff} \Phi_{SmR} = r_{SmR}^{eff} C_{p,SmR}^{eff} \left(\frac{dT_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt} \right). \quad (1.4.2.3.1)$$

Здесь T'_S – температура граничащего с дном тигля слоя образца. Величины r_{SmR}^{eff} и $C_{p,SmR}^{eff}$ являются эффективными, они складываются из соответствующих характеристик

- 1 дна тигля образца,
- 2 сенсора ячейки образца,
- 3 теплопроводящей колонки, разделяющей образец и ячейку сравнения,
- 4 сенсора ячейки сравнения.

Кроме того, параметр r учитывает долю энергии, «потерянной» образцом в результате теплового излучения и конвекции, а так же рассеявшейся на границах раздела фаз. Таким образом, константа времени $\tau_{SmR}^{eff} = r_{SmR}^{eff} C_{p,SmR}^{eff}$ зависит от следующих факторов:

- 1 геометрии тигля (поверхность дна тигля определяет влияет на тепловой контакт между тиглем и сенсором),
- 2 фактуры прилегающей к дну тигля поверхности образца,
- 3 в меньшей степени – теплофизических свойств образца,
- 4 конструкции прибора,
- 5 скорости и направления изменения температуры,
- 6 температуры,
- 7 теплофизических свойств и скорости потока газа.

Данный коэффициент в хорошем приближении можно считать постоянной величиной для определенного прибора в одних и тех же экспериментальных условиях. Его величину определяют с помощью стандарта. В качестве стандарта обычно используют металл, температура плавления которого близка к температуре пика на кривой ДСК образца.

При плавлении металла разность температур определяется соотношением

$$T'_S - T_{mR} = - \left(\frac{d(DSC - DSC_{BL})}{dT} \right)^{-1} (DSC - DSC_{BL}) = - \frac{1}{tg \alpha} DSC', \quad (1.4.2.3.2)$$

где $DSC_{BL} = -r\beta\Delta C_{p,SR}$ описывается в нулевом приближении. Учитывая, что при плавлении

температура образца не изменяется ($\frac{dT'_S}{dt} = 0$), а скорость изменения температуры ячейки

сравнения равна скорости изменения температуры нагревателя β , из (1.4.2.3.2) получаем

$$\tau_{SmR}^{eff} \left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt} \right) = -\tau_{SmR}^{eff} \beta = - \frac{1}{tg \alpha} DSC' \quad (1.4.2.3.3)$$

$$\tau_{SmR}^{eff} = \frac{1}{\beta tg \alpha} DSC'$$

Определенную таким образом величину эффективной константы времени можно использовать для коррекции экспериментальных кривых других образцов при условии, что все параметры эксперимента одинаковы

$$T'_S = T_{mR} + \tau_{SmR}^{eff} \left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt} \right) = T_{mR} + \tau_{SmR}^{eff} \left(\frac{dT_{mS}}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt} \right) = T_{mR} + \tau_{SmR}^{eff} \frac{dDSC}{dt}. \quad (1.4.2.3.4)$$

Данный вид коррекции позволяет определить температуру слоя образца, граничащего с дном тигля. В режиме нагревания (когда тепловой поток от печи передается образцу в основном через теплопроводящую колонку), этот слой имеет самую высокую температуру. При удалении от дна тигля температура образца понижается из-за конечной величины его теплопроводности (в некоторых случаях градиент температур в объеме образца может достигать 10°). Температурный профиль в объеме образца описывается параболой. Среднюю температуру образца можно оценить по соотношению

$$\langle T_S \rangle = T'_S - C_{p,S} \rho \beta \frac{d^2}{3\lambda}, \quad (1.4.2.3.5)$$

где ρ , d , λ – плотность, толщина, коэффициент теплопроводности образца соответственно.

1.4.2.4. Коррекция по теплоте

Цель коррекции по теплоте – сопоставить площадь пика на экспериментальной кривой ДСК, соответствующего химической реакции или фазового перехода, с теплотой данного процесса. Этот вид коррекции необходимо проводить в тех случаях, когда планируется измерять теплоту.

Согласно (1.4.1.2.2) теплота реакции или фазового перехода пропорциональна площади экспериментального пика, и коэффициент пропорциональности равен обратному тепловому сопротивлению (при условии, что процесс протекает в небольшом временном интервале, и первая, вторая и др. производные сигнала ДСК по времени при интегрировании по всему пику

обнуляются). В реальных условиях коэффициент пропорциональности является эффективной величиной и обозначается K_Q (калибровочный коэффициент по теплоте).

$$Q_r = \int_{t_s}^{t_F} [K_Q (DSC - DSC_{BL})] dt \quad (1.4.2.4.1)$$

Он включает в себя

- 1 термическое сопротивление колонки от нагревателя до сенсора,
- 2 термическое сопротивление сенсора,
- 3 термическое сопротивление дна тигля,
- 4 термическое сопротивление образца, которое зависит от
 - 4.1. теплопроводности материала,
 - 4.2. толщины его слоя,
 - 4.3. дисперсности,
- 5 долю энергии, потерянной
 - 5.1. на границах раздела фаз,
 - 5.2. за счет конвекции и теплового излучения.

Величина K_Q зависит от многих факторов:

- 1 конструкции измерительной системы,
- 2 геометрии и материала тиглей,
- 3 теплофизических и физических свойств образца,
- 4 температуры,
- 5 скорости и направления изменения температуры,
- 6 теплофизических свойств и скорости потока газа.

Если реакция протекает достаточно быстро, коэффициент пропорциональности K_Q можно в хорошем приближении считать независимым от времени и вынести за знак интеграла.

$$Q_r = K_Q \int_{t_s}^{t_F} (DSC - DSC_{BL}) dt \quad (1.4.2.4.2)$$

Величину коэффициента пропорциональности определяют путем калибровки прибора.

Данный вид коррекции неприменим для определения теплоты процессов, значительно растянутых во времени, поскольку в этом случае приближение $K_Q \neq f(t)$ существенно искажает результат.

1.4.2.5. Коррекция по тепловому потоку

Такая коррекция позволяет сопоставить экспериментальный сигнал ДСК с истинным тепловым потоком. Ее следует проводить в тех случаях, когда необходимо знать абсолютную величину Φ , например – при измерении теплоемкости образца.

В стационарном режиме согласно (1.1.1.2) экспериментальный сигнал связан с истинным тепловым потоком соотношением

$$DSC - DCS_{zeroline} = \Delta T_{SR} = r_{SR} \Phi_{SR} = K_{\Phi} \Phi_{SR}, \quad (1.4.2.5)$$

где коэффициент пропорциональности K_{Φ} (калибровочный коэффициент по тепловому потоку) является эффективной величиной и складывается из термического сопротивления всего пути от образца до ячейки сравнения (колонка, сенсор, дно тигля, образец). Также в этом коэффициенте заложена доля энергии, рассеявшейся на межфазных границах и потерянной в результате конвекции и теплового излучения. Величина K_{Φ} зависит от сформулированных для K_Q условий.

Величину коэффициента пропорциональности K_{Φ} определяют путем калибровки прибора по стандарту.

При данном виде коррекции не вводится ограничение на зависимость K_{Φ} от времени; в этой связи величины K_Q и K_{Φ} не совпадают.

1.4.2.6. Деконволюция

Деконволюция позволяет очистить экспериментальный сигнал ДСК от всех наложений, связанных с конструкцией прибора, условиями эксперимента и т.д. и соотнести его с тепловым потоком, генерируемым в образце в процессе реакции. Данный вид коррекции необходимо проводить в тех случаях, когда принципиальное значение имеет форма пика на экспериментальной кривой (например – для кинетического анализа).

Тепловой поток реакции не пропорционален экспериментальному сигналу

$$\Phi_r(t) = K_Q(t) \left(DSC(t) - (-K_{\Phi}(t)\Delta C_{p,SR}(t)) + \tau_1 \frac{dDSC}{dt} + \tau_1\tau_2 \frac{d^2DSC}{dt^2} + \dots \right) \quad (1.4.2.6)$$

Коэффициенты K_Q и K_{Φ} в различных температурных (временных) интервалах определяют путем калибровки прибора. Неизвестными при этом остаются величины констант времени, которые определяются конструкцией прибора, геометрией и материалом тиглей и условиями проведения эксперимента. Их число и значения можно оценить путем оптимизации, аппроксимируя экспериментальную кривую полиномом типа (1.4.2.6). С этой целью удобно использовать простые по форме пики – как правило, полученные при плавлении металлов. Желательно, чтобы стандарт (металл) плавился при температуре, близкой к температуре протекающего в образце процесса, и его свойства (в первую очередь – теплофизические) были близки к свойствам образца. Полученные таким образом значения в дальнейшем вводятся для коррекции любого экспериментального сигнала, полученного в аналогичных условиях.

1.5. Подготовка образца

Ниже перечислены общие требования к образцам, используемым для измерений методом ДСК.

- 1 Образец не должен взаимодействовать с материалом измерительной ячейки и защитным газом, если данное взаимодействие не является предметом изучения.
- 2 Необходимо предотвратить переход образца в газовую фазу, если его сублимация или испарение не являются предметом изучения. С этой целью эксперименты, как правило, проводят в герметично завальцованных ячейках. В тех случаях, когда образец нагревают до температур, превышающих 100 – 150°C, в крышке делают небольшое отверстие чтобы избежать деформации ячейки в результате повышения внутреннего давления.
- 3 Необходимо обеспечить хороший тепловой контакт между образцом и сенсором. Для этого нужно подобрать ячейку с плоским недеформированным дном и плотно разместить пробу на дне ячейки. Твердые поликристаллические препараты желательно спрессовать или перетереть (предварительно необходимо убедиться, что механическое воздействие не приводит к протеканию в образце физических или химических процессов). Из сплошных материалов типа пленок и резин обычно вырезают тонкий образец нужного диаметра.
- 4 Масса образца подбирается в соответствии с поставленной задачей. Следует учитывать, что чем толще слой пробы в ячейке, тем выше нежелательный градиент температур в ее объеме. Взвешивать образец необходимо с точностью не менее $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ мг.
- 5 Необходимо обеспечить репрезентативность пробы. Жидкие образцы перед помещением в измерительную ячейку следует тщательно перемешивать. Небольшие количества пробы твердых поликристаллических препаратов берут из разных частей, после чего также тщательно перемешивают.

1.6. Калибровка

Калибровкой называют набор операций, проведенных в определенных условиях и устанавливающих связь между измеренным значением некоторой величины и соответствующим значением данной величины, точно известным для стандартов. В ДСК величинами, значения которых измеряются, являются тепловой поток, теплота и температура.

Существуют общие требования к стандартам, используемым для калибровки.

- 1 Высокая степень чистоты (не менее 99.999%).
- 2 Достоверно известные характеристики фазовых переходов (теплота, температура) для калибровки по теплоте и температуре и теплоемкость для калибровки по тепловому потоку.
- 3 Устойчивость на воздухе и к воздействию излучения.
- 4 Химическая стабильность.
- 5 Низкое давление насыщенного пара при температуре измерения.
- 6 Инертность по отношению к материалу тигля и атмосфере.
- 7 Близкие к исследуемым образцам теплофизические (теплоемкость, теплопроводность) и физические (масса, толщина, дисперсность) характеристики.

1.6.1. Калибровка по температуре

Данный вид калибровки позволяет сопоставить измеряемую температуру T_{mR} с истинной температурой ячейки сравнения T_R

$$T_R = T_{mR} + \Delta T_{corr}, \quad (1.6.1)$$

где ΔT_{corr} зависит от

- 1 конструкции прибора (термического сопротивления между поверхностью сенсора и датчиком термопары),
- 2 материал и геометрии тиглей,
- 3 природы газовой атмосферы и скорости потока газа через измерительную ячейку,
- 4 скорости и направления изменения температуры измерительной ячейки,
- 5 температуры.

В этой связи калибровку по температуре следует проводить в тех же условиях, что и измерения образца, отдельно в режимах нагревания и охлаждения. Необходимо использовать не менее трех стандартов, точки фазовых переходов которых перекрывают весь интересующий диапазон температур.

Для температурной калибровки калориметров в качестве стандартов, как правило, выбирают вещества, значения температуры фазовых переходов которых используются как фиксированные точки в Международной Температурной Шкале (*ITS – 90*). Стандарты, для температурной калибровки в режиме охлаждения должны отвечать следующим дополнительным требованиям:

- 1 наличие фазового перехода первого рода с незначительным эффектом переохлаждения,
- 2 наличие фазового перехода второго рода (для которого отсутствует эффект переохлаждения).

Калибровку в режимах нагревания и охлаждения проводят следующим образом. Измерительную ячейку со стандартом нагревают/охлаждают с заданной скоростью как минимум три раза. В качестве измеренного значения температуры находят среднее значение T_{onset} двух последних измерений (воспроизводимость обычно составляет $0.1 - 0.8^\circ$, иногда удается добиться величины 0.02°). Один и тот же стандарт измеряют не менее чем при трех различных скоростях сканирования, после чего экстраполируют результаты на нулевую скорость. Аналогичным образом проводят измерения для всех стандартов. С использованием полученных значений T_{onset} строится калибровочная кривая в координатах $T_{trs}(lit) = f(T_{trs}(exp, \beta \rightarrow 0))$. Данная кривая определяет коэффициент перехода от экспериментально измеренной температуры T_{mR} к T_R при нулевой скорости изменения температуры.

Более быстрый вариант температурной калибровки заключается в создании калибровочной кривой для одной заданной скорости сканирования (при которой в дальнейшем планируется проводить измерения образцов).

В современных ДСК в стандартный пакет анализа, как правило, входит функция создания калибровочной кривой. Выходящий экспериментальный сигнал формируется уже с учетом калибровки по температуре.

1.6.2. Калибровка по теплоте

Коэффициент K_Q определяют по энтальпиям фазовых переходов (плавление, полиморфизм) стандартов.

$$K_Q = \frac{\Delta_{pt} H_{T_{onset}}^0}{\int_{t_s}^{t_F} (DSC - DSC_{BL}) dt} . \quad (1.6.2.1)$$

Все операции проводят в тех же экспериментальных условиях, в которых планируется проводить измерения образцов (скорость и направление изменения температуры, скорость потока газа, конструкция и материал тиглей). В связи с тем, что калибровочный коэффициент существенно зависит от температуры, его значение определяют не менее чем в трех точках, полностью охватывающих интересующий диапазон температур.

Ниже перечислены дополнительные требования к стандартам для калибровки по теплоте.

- 1 Небольшая протяженность пика (позволяет не учитывать на этом участке зависимость K_Q от температуры (времени)).
- 2 При калибровке по энтальпии плавления рекомендуется не использовать стандарты с большой площадью поверхности (поликристаллические препараты, стружка).
- 3 Сила адгезии стандарта к материалу тигля не должна существенно изменяться в результате фазового перехода.

Источник ограничений 2 и 3 заключается в следующем. Энтальпией реакции (в том числе и фазового перехода) называется теплота, выделившаяся или поглотившаяся в результате реакции, при

- 1 постоянном давлении и температуре,
- 2 отсутствии немеханических видов работ.

Фазовые переходы протекают при постоянной температуре, и в этом случае условие 1 соблюдается всегда. Однако немеханические виды работ могут присутствовать.

- 1 Работа образования поверхности $\delta W = \gamma d\sigma$ существенно отличается от 0, если в результате процесса площадь поверхности образца значительно меняется (плавление мелкодисперсных образцов с образованием одной капли расплава).

2 При существенном изменении силы адгезии образца к материалу тигля фазовый переход сопровождается работой адгезии.

При калибровке в режиме охлаждения необходимо учитывать эффект переохлаждения

$$\Delta_{\text{freez}} H^{\circ}(T) = \int_{T_{\text{melt}}}^{T_{\text{freez}}} (C_{p,\text{solid}} - C_{p,l}) dT. \quad (1.6.2.2)$$

Точность измеренной теплоты процесса с учетом калибровки обычно составляет порядка 5%. В некоторых случаях эту величину можно понизить до 1%.

Функция создания калибровочной кривой, как правило, входит в стандартный пакет анализа современных ДСК, и выходящий экспериментальный сигнал формируется уже с учетом калибровки по теплоте.

1.6.3. Калибровка по тепловому потоку

Коэффициент пропорциональности K_{Φ} определяют по известной теплоемкости стандарта в условиях, идентичных измерениям образцов во всем интересующем температурном диапазоне по соотношению, полученному из (1.3.1.2) и (1.4.2.5)

$$K_{\Phi} = \frac{DSC_{St} - DSC_{\text{zeroline}}}{\beta C_{p,St}}. \quad (1.6.3)$$

Измерения образца и стандарта необходимо проводить в одном тигле с использованием одной нулевой линии. В качестве стандарта рекомендуется синтетический сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Массу стандарта подбирают таким образом, чтобы тепловой поток был близок по величине к тепловому потоку, генерируемому исследуемыми образцами.

Для ДСК теплового потока точность определения K_{Φ} составляет порядка 1 – 1.6%.

2. Практическое использование метода ДСК

2.1. Измерение теплоемкости веществ²

Метод ДСК является самым быстрым способом определения величины изобарной теплоемкости вещества в широком диапазоне температур. Нижний предел определяется температурой кипения азота ($\sim -170^\circ\text{C}$), верхний предел – конструкцией конкретного прибора и материалом тиглей (поскольку стандартные ячейки изготавливают из алюминия, максимально допустимая температура обычно составляет 600°C). Однако точность измерения теплоемкости методом ДСК уступает точности метода адиабатической калориметрии по ряду причин.

- 1 В методе ДСК больше относительная погрешность при определении массы образца и измерениях, поскольку эксперименты проводятся с малой (порядка нескольких миллиграмм) величиной навески.
- 2 Сравнительно высокая скорость сканирования ($5 - 20^\circ/\text{мин}$) приводит к возникновению заметного градиента температур в объеме образца.
- 3 В методе ДСК значительны неучтенные потери тепла за счет конвекции и теплового излучения.

В этой связи для получения достоверных значений рекомендуется проводить не менее трех независимых измерений теплоемкости и результаты статистически обрабатывать.

Способ расчета значений C_p из экспериментального сигнала основан на следующих соотношениях

$$DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline} = K_\Phi \beta m_S \underline{C}_{p,S}$$
$$K_\Phi = \frac{DSC_{St+pan} - DSC_{zeroline}}{\beta m_{St} \underline{C}_{p,St}}, \quad (2.1.1)$$
$$\underline{C}_{p,S} = \frac{DSC_{S+pan} - DSC_{zeroline}}{DSC_{St+pan} - DSC_{zeroline}} \frac{m_{St}}{m_S} \underline{C}_{p,St}$$

где DSC_{S+pan} , DSC_{St+pan} – экспериментальный сигнал от образца (S) и тигля (pan), в который образец помещен, и стандарта (St) и тигля соответственно, $DSC_{zeroline}$ – экспериментальный сигнал от пустого тигля (нулевая линия), K_Φ – коэффициент чувствительности по тепловому потоку, β – скорость изменения температуры в измерительной системе, m – масса, $\underline{C}_{p,S}$, $\underline{C}_{p,St}$ – удельная теплоемкость. Величина коэффициента пропорциональности K_Φ существенно зависит от условий эксперимента и теплофизических и физических свойств образца. В этой связи при измерении теплоемкости важно соблюдать следующие правила.

- 1 Серию экспериментов (измерения нулевой линии, образца и стандарта) проводить в одинаковых экспериментальных условиях (желательно, в один день).

² 1. ASTM E 1269 – 95. 2. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003

- 2 Серию экспериментов проводить в одном и том же тигле, тигель в приборе располагать одинаковым образом.
- 3 Использовать стандарт, близкий по физическим и теплофизическим характеристикам к исследуемому образцу.

Тщательное соблюдение этих условий позволяет добиться хорошей воспроизводимости (доверительный интервал не превышает 0.5%) и точности (отклонения составляют 1 – 2%) измеренных величин теплоемкости.

Величина навески образца не стандартизована. Ее рекомендуется подбирать таким образом, чтобы сигнал ДСК от образца и стандарта имел близкую величину, что снижает суммарную погрешность при расчете по соотношению (2.1.1).

Существует несколько источников ошибок при измерении теплоемкости методом ДСК.

- 1 Изменение положения тигля в ячейке при измерении нулевой линии, образца и стандарта. Сигнал нулевой линии зависит, в том числе, от теплового контакта между дном тигля и сенсором, который может измениться при изменении положения тигля в ячейке. Для точного выполнения соотношений (2.1.1) необходимым условием является неизменность сигнала нулевой линии.
- 2 Различие в теплофизических и физических характеристиках образца и стандарта делает равенство коэффициентов пропорциональности нестрогим $K_{\Phi,S} \approx K_{\Phi,St}$.
- 3 Отличие средней температуры образца от измеряемой температуры. Данный фактор устраняется путем соответствующей температурной коррекции (см. разделы 1.4.2.2, 1.4.2.3).
- 4 Дрейф нулевой линии. Сигнал нулевой линии в некоторой степени (крайне незначительно) зависит от внешних условий – в первую очередь, от температуры в помещении. В случае, когда измерение занимает продолжительное время (широкий температурный интервал, низкая скорость изменения температуры), внешние условия могут измениться, что приводит к непредсказуемому и невоспроизводимому дрейфу нулевой линии. В этой связи желательно, чтобы температурный интервал измерений не превышал 200° при $\beta = 10^\circ/\text{мин}$. Учесть дрейф нулевой линии можно по изотермическим сегментам на экспериментальной кривой в начале и в конце измерения (рис. 2.1.1). В изотермическом режиме вся измерительная система находится при постоянной температуре, и тепловой поток (сигнал ДСК) равен 0. Обусловленные дрейфом отклонения экспериментального сигнала от нулевого значения в конце измерения можно скорректировать путем вычитания из сигнала прямой

$$DSC^{iso}(t) = DSC(t_1) + \frac{DSC(t_2) - DSC(t_1)}{t_2 - t_1} (t - t_1). \quad (2.1.2)$$

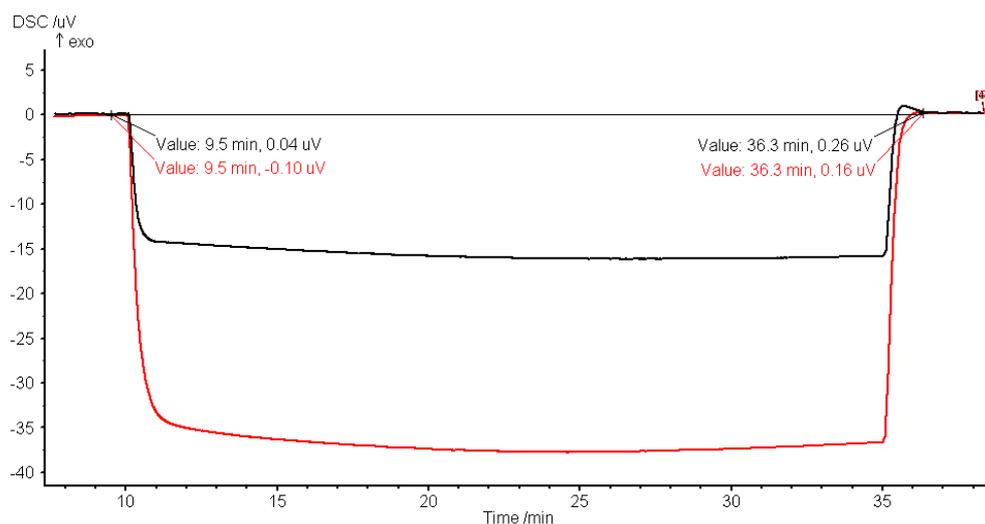


Рисунок 2.1.1. Экспериментальные сигналы ДСК стандарта (синтетический сапфир, черная кривая) и образца (LiCoO_2 , красная кривая); $t_1 = 9.5$ мин, $t_2 = 36.3$ мин

Измеренные температурные зависимости теплоемкости можно использовать для расчета ряда термодинамических функций.

- 1 Интегрирование экспериментальной кривой позволяет определить температурные вклады в энтальпию и энтропию образца

$$H_{T_2} - H_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2.1.3)$$

$$S_{T_2} - S_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

- 2 Аппроксимация экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$ полиномом, и экстраполяция полинома в область низких температур позволяет оценить абсолютное значение энтропии при заданной температуре

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (2.1.4)$$

2.2. Определение энтальпии химических реакций и фазовых переходов³

Теплота процесса пропорциональна площади пика на экспериментальной кривой (см. (1.4.2.4.2)). Способы моделирования базовой линии описаны в разделе 1.4.1.2.

Для корректного определения энтальпии химических реакций при подготовке образца необходимо учитывать следующее. Прессование препарата можно проводить только тогда, когда реакция протекает между твердыми веществами без выделения газообразных продуктов. В противном случае прессование затруднит контакт внутренних слоев твердого реагента с

³ 1. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003. 2. Brown M.E. *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001

газом и отвод газообразных продуктов из зоны реакции, что исказит динамику процесса. В этой связи твердый реагент желателен диспергировать. Масса образца должна быть достаточной для хорошего соотношения полезный сигнал/шум и уменьшения относительной погрешности взвешивания.

Ниже перечислены основные источники ошибок при определении энтальпии химических реакций и фазовых переходов методом ДСК.

- 1 Зависимость калибровочного коэффициента K_Q от температуры. При выводе соотношения (1.4.2.4.2) предполагалось, что интервал времени от начала до завершения процесса (а значит и температурный интервал) невелик, и зависимостью $K_Q = f(T(t))$ за этот период можно пренебречь. Данное условие хорошо соблюдается для твердофазных фазовых переходов. Химические реакции могут протекать в большом (порядка 100°) температурном интервале, и сделанное приближение вносит погрешность в измеренную величину теплоты реакции.
- 2 Зависимость K_Q от природы образца. Данный коэффициент определяется путем калибровки по стандартам, теплофизические и физические свойства которых неизбежно отличаются от свойств исследуемых образцов.
- 3 Изменение площади поверхности образца и силы адгезии в результате процесса связаны с протеканием немеханических видов работ в реакционной системе. Энтальпией реакции называется теплота, измеренная при отсутствии немеханических видов работ.
- 4 Изменение температуры образца за время реакции. Измерения методом ДСК, как правило, проводятся при сканировании оболочки по температуре. Таким образом, за период времени, в котором продолжается химическая или фазовая реакция, температура измерительной системы существенно изменяется. Это обстоятельство не имеет значения для фазовых переходов, поскольку температура образца остается постоянной до полного исчезновения одной из фаз и не зависит от температуры окружения. При протекании химических реакций температура образца до начала и после завершения реакции изменяется, что делает определение энтальпии реакции по площади пика на экспериментальной кривой некорректным. Существует два способа оценки энтальпий химических реакций из данных ДСК.

4.1. Измерение в изотермическом режиме. Образец вводится в измерительную ячейку, находящуюся при заданной температуре. В этом случае температура образца до и после процесса остается постоянной. Недостатком данного метода является погрешность, возникающая в результате нарушения стационарного режима в системе при введении образца (выход на стационарное состояние занимает не менее 10 – 15 с).

4.2. В случае, когда реакция не сопровождается образованием газообразных продуктов, поправку на изменение температуры образца можно внести по следующим соотношениям:

$$\Delta_r H(T_s) = H_P(T_s) - H_R(T_s) = (H_P(T_f) - H_R(T_s)) - (H_P(T_f) - H_P(T_s))$$

$$\Delta_r H(T_s) = \int_{T_s}^{T_f} C_{p,\xi}^{im}(T) dT - \int_{T_s}^{T_f} C_{p,P}(T) dT \quad (2.2.1)$$

где индексы s и f относятся к началу и завершению реакции, R и P – к реагентам и продуктам соответственно. Кажущуюся теплоемкость реакционной смеси можно рассчитать непосредственно из экспериментального сигнала ДСК после коррекции по тепловому потоку и нулевой линии

$$C_{p,\xi}^{im} = \frac{DSC(T_s < T < T_f) - DSC_{zeroline}}{\beta K_\Phi} \quad (2.2.2)$$

Температурную зависимость теплоемкости продуктов реакции можно найти двумя способами.

4.2.3. Точное определение. Измерение теплоемкости образца после завершения реакции.

4.2.4. Оценка. Экстраполяция правого участка экспериментальной кривой в область пика (рис. 2.2.1)

$$C_{p,P} = \frac{DSC(T > T_f) - DSC_{zeroline}}{\beta K_{\Phi}} \quad (2.2.3)$$

Предварительно необходимо провести коррекцию сигнала по тепловому потоку и нулевой линии.

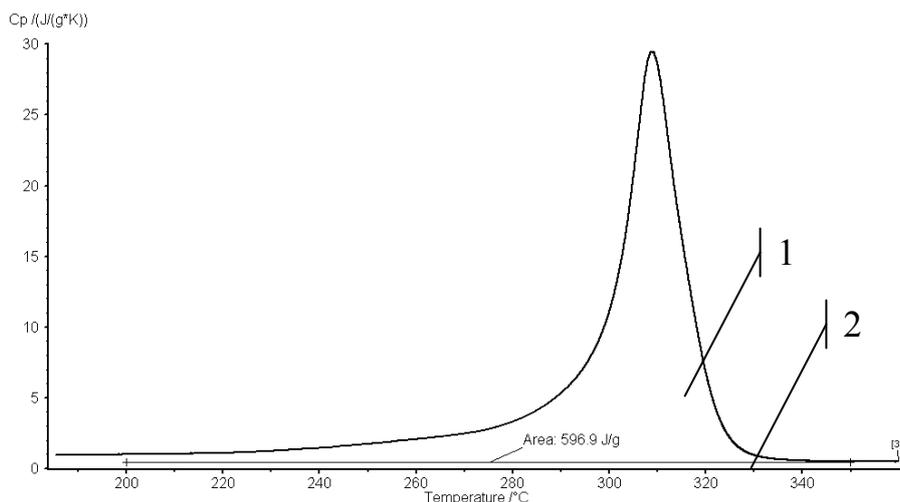


Рисунок 2.2.1. Оценка энтальпии первой стадии разложения $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$; $T_s = 200^\circ\text{C}$, $T_f = 500^\circ\text{C}$; $\Delta_s H = 1 + 2 - 2 = 1 = 569.9 \text{ Дж} / \text{г}$

В связи с вышесказанным метод ДСК можно использовать только для оценки энтальпий химических реакций.

2.3. Фазовые диаграммы бинарных систем⁴

Фазовые диаграммы отражают условия стабильности фаз в равновесной системе. Метод ДСК, как правило, используют для определения вида изобарных сечений фазовых диаграмм. На фазовых диаграммах полями называют области с двумя степенями свободы (в пределах поля на изобарном сечении можно менять и температуру, и состав без изменения фазового состава системы), моновариантами – области с одной степенью свободы (изменение температуры обуславливает изменение состава смеси и наоборот), инвариантами называют точки, в которых степени свободы отсутствуют. Изменение фазового состава системы соответствует пересечению моновариантов на сечении фазовой диаграммы. При этом в системе протекает равновесный фазовый переход первого рода (плавление, кристаллизация, полиморфизм и т.д.). Любой фазовый переход первого рода сопровождается выделением или поглощением тепла.

⁴ 1. Zhao J.-C.. *Methods for Phase Diagram Determination*. Elsevier, 2007, Chapter 5. 2. Hohn G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003. 3. Шестак Я.. *Теория термического анализа*. Мир, Москва, 1987

Температуру данного процесса можно зафиксировать с помощью метода ДСК. Т.о., метод ДСК позволяет найти координаты моновариант на сечении фазовой диаграммы, т.е. определить температуру фазовых переходов для заданного состава системы (рис. 2.3).

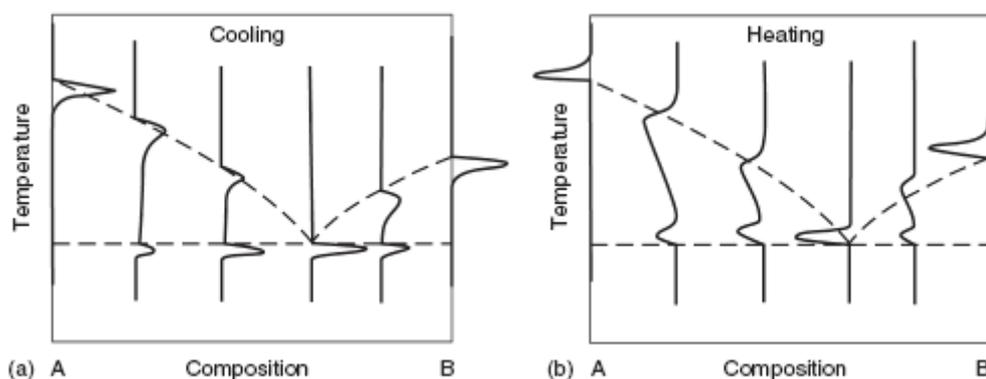


Рисунок 2.3⁵. Схема сигналов ДСК на примере простой эвтектической бинарной системы

2.3.1. Специфика эксперимента

2.3.1.1. Равновесие

При определении вида сечений фазовых диаграмм методом ДСК важно убедиться в том, что полученные результаты относятся к равновесным процессам в системе.

Скорость сканирования

Равновесным называется процесс, который протекает под действием бесконечно малой разности обобщенных сил на контрольной поверхности. Применительно к методу ДСК обобщенной силой является температура, поскольку все изменения в изучаемой системе (образце) происходят в результате его нагревания или охлаждения. Пусть при начальных условиях система находится в состоянии равновесия. Любое изменение условий (например, температуры) приведет к тому, что она выйдет из этого состояния. С течением времени образец снова достигнет состояния равновесия уже с новыми внешними условиями (при новой температуре). Время, необходимое для возвращения в равновесное состояние, называется временем релаксации. Для того чтобы процесс в образце протекал равновесно необходимо, чтобы его время релаксации было меньше, чем скорость изменения температуры в измерительной системе. Т.о., чем ниже скорость сканирования, тем выше вероятность того, что процесс в образце протекает равновесно.

С другой стороны уменьшение скорости сканирования приводит к понижению соотношения сигнал/шум, что негативно влияет на точность измерения.

⁵ Zhao J.-C.. *Methods for Phase Diagram Determination*. Elsevier, 2007, Chapter 5

Таким образом, при выборе условий экспериментов необходимо принять компромиссное решение относительно скорости изменения температуры в измерительной системе. Часто таким решением является скорость 2°/мин.

Масса образца

Массу образца для экспериментов следует подбирать на основании следующих соображений.

- 1 Чем больше размер образца, тем больше градиент температур в его объеме.
- 2 Чем ниже теплопроводность образца, тем больше градиент температур в его объеме.
- 3 Чем меньше масса образца, тем меньше полезный сигнал ДСК, тем меньше соотношение сигнал/шум.

Здесь также следует найти компромисс между нежелательной разницей температур и точностью определения измеряемых величин. Оптимальные условия подбираются эмпирическим путем.

Диффузия в жидкой и твердой фазах

Конечная скорость диффузии в расплаве и, особенно, в кристаллической фазе приводит к неоднородности по составу образца после фазового перехода. Следующие меры можно предпринять для предотвращения связанных с этим фактором ошибок.

- 1 Проводить кристаллизацию и плавление образца при низкой скорости изменения температуры в измерительной системе. Оптимальную скорость сканирования находят эмпирическим путем для каждой отдельной системы.
- 2 Проводить изотермический отжиг закристаллизованного образца при температуре, близкой к температуре плавления.

При представлении результатов по определению вида изобарных сечений фазовых диаграмм методом ДСК необходимо доказать, что равновесие в изученной системе было достигнуто. Обычно с этой целью для каждого состава проводят серию циклов нагревание/охлаждение. Доказательством является хорошая воспроизводимость результатов. В том случае, когда кристаллический образец подвергается изотермическому отжигу, доказательством того, что продолжительность отжига достаточна для достижения однородности по составу, является воспроизводимость результатов при последующем увеличении времени отжига.

2.3.1.2. Другие факторы, влияющие на результат измерений

Атмосфера в измерительной системе

Как правило, ДСК-эксперименты проводят в потоке газа. Скорость потока не должна быть слишком большой, чтобы уменьшить погрешность измерения в результате потери тепла за счет вынужденной конвекции. Обычно выбирают скорость 10 – 20 мл/мин. Очевидно, что газ не должен взаимодействовать с исследуемым образцом. Для уменьшения утечек тепла за счет конвекции, в измерительной системе следует использовать газ, обладающий невысокой теплопроводностью.

Тигель

Для определения вида сечений фазовых диаграмм, как правило, используются тигли, завальцованные крышкой с небольшим отверстием. Отверстие необходимо для сохранения условия постоянства давления в системе, в этой связи оно должно быть не слишком мало по сравнению с площадью испарения образца. С другой стороны, оно не должно быть слишком велико, чтобы минимизировать потери образца в результате сублимации/испарения.

Материал тигля подбирают на основании следующего:

- 1 инертность по отношению к образцу и атмосфере,
- 2 высокая теплопроводность для понижения инерционности измерительной системы.

2.3.2. Анализ экспериментальных данных

При изменении температуры меняется фазовый состав системы, и, следовательно, ее энтальпия.

$$H(T) = \text{const} + C_p T + \Delta_m H (1 - f_s(T)). \quad (2.3.2)$$

Здесь $H(T)$ – энтальпия системы, C_p – ее изобарная теплоемкость (предполагается, что $C_p = C_{p,L} = C_{p,S}$ и не зависит от температуры), $\Delta_m H$ – энтальпия плавления системы (также полагается независимой от температуры), $f_s(T) = \frac{n_s}{n} = \frac{x_L(T) - x_0}{x_L(T) - x_S(T)}$ – доля твердой фазы при температуре

$$T, \quad x_L(T) = \frac{n_{B,L}}{n_L}, \quad x_S(T) = \frac{n_{B,S}}{n_L} - \text{мольные доли второго компонента (B) в расплаве и твердой фазе}$$

соответственно, x_0 – исходная мольная доля второго компонента, n , n_S , n_L – общее число молей, число молей в твердой фазе и расплаве соответственно. На рисунке 2.3.2 представлены рассчитанные кривые температурной зависимости энтальпии простой бинарной эвтектической системы. Сплошные линии получены в предположении полной равновесности системы (состав твердой фазы одинаков в любой точке), пунктир – в предположении бесконечно малой

скорости диффузии в твердой фазе (кристаллы неоднородны по составу). Рассмотрим первый вариант (сплошные линии).

- 1 Исходный состав смеси лежит в области твердого раствора α . При повышении температуры до T_S энтальпия линейно растет (тангенс угла наклона равен C_p , последнее слагаемое в правой части (2.3.2) равно 0). В точке T_S в системе появляется новая фаза – расплав. Угол наклона энтальпийной кривой увеличивается, теперь его величина определяется не только теплоемкостью системы, но и энтальпией плавления. Поскольку вблизи T_S состав твердой фазы $x_S \approx x_0$ и $f_S \approx 1$, резкого скачка энтальпии не происходит. Количество твердой фазы с ростом температуры уменьшается, и угол наклона кривой соответственно растет. Выше T_L в системе остается только фаза расплава, последнее слагаемое в правой части (2.3.2) обнуляется, и тангенс угла наклона кривой температурной зависимости энтальпии снова становится равен C_p .
- 2 Исходный состав смеси равен эвтектическому. Ниже и выше T_E вид энтальпийной кривой определяется соотношением $H(T) = const + C_p T$. При температуре T_E твердая фаза полностью переходит в расплав, и энтальпия системы возрастает на величину $\Delta_m H$.
- 3 Исходный состав смеси лежит в области $\alpha + \beta$ ($x_B < x_{B,E}$). Ниже T_E угол наклона энтальпийной кривой пропорционален теплоемкости твердой фазы. При эвтектической температуре количество твердой фазы резко уменьшается, что приводит к скачкообразному росту энтальпии системы. Далее энтальпия монотонно растет (аналогично варианту 1) до температуры, при которой твердая фаза полностью переходит в расплав.

Наличие концентрационного градиента наиболее существенным образом сказывается на виде кривой, рассчитанной для исходного состава α . В результате ограниченной диффузии в твердой фазе присутствуют фрагменты различного состава, в том числе и лежащего в области $\alpha + \beta$. Этим фактором обусловлен незначительный скачек энтальпии при T_E .

Сигнал ДСК пропорционален изобарной теплоемкости – производной энтальпии по температуре. По температурной зависимости энтальпии системы можно определить форму экспериментальной кривой ДСК, характерную для того или иного вида фазовых переходов в системе.

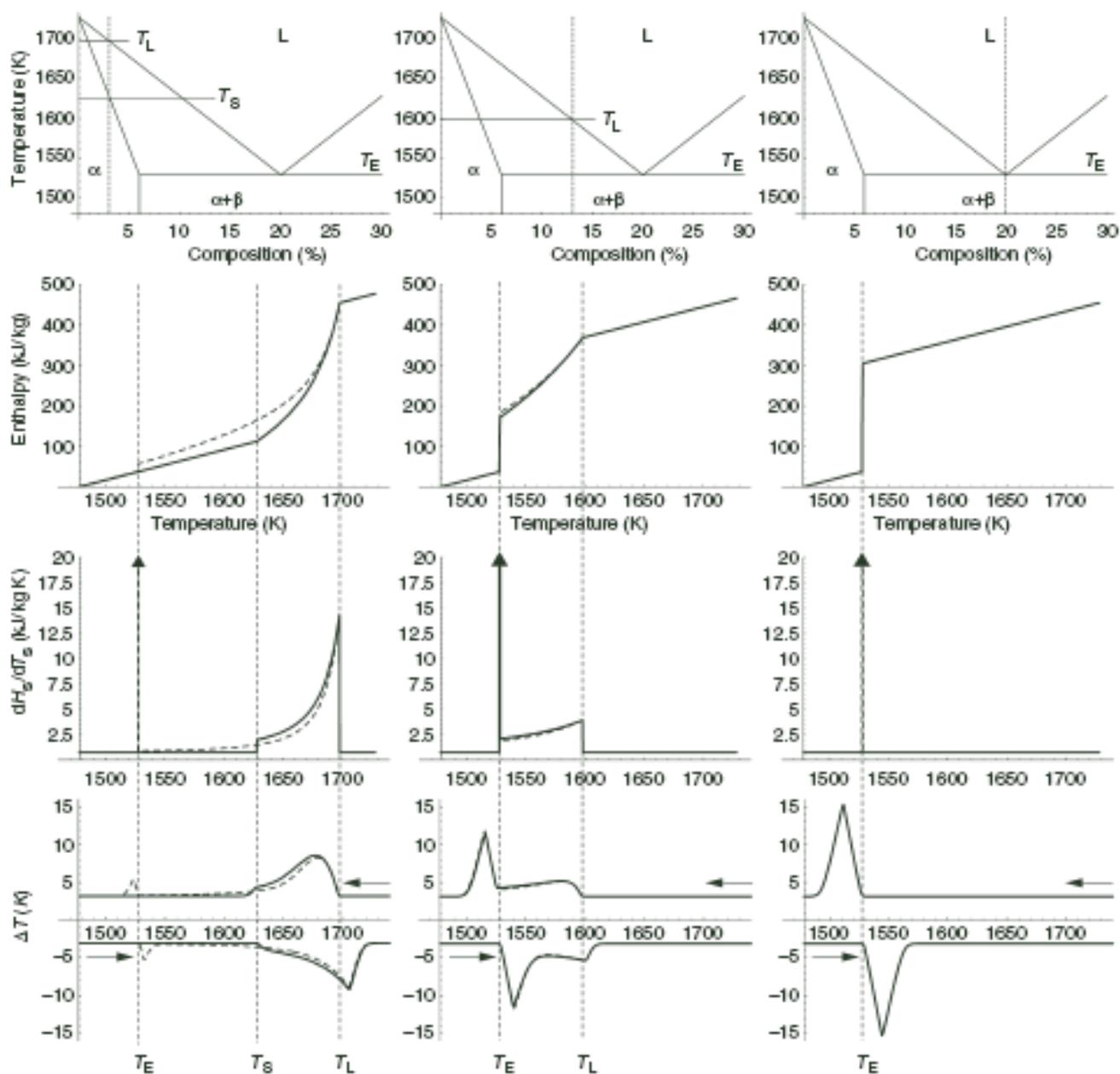


Рисунок 2.3.2⁶. Схема (T_x) сечения фазовой диаграммы простой бинарной эвтектической системы

1 Исходный состав смеси лежит в области твердого раствора α . Температура, при которой экспериментальная кривая отклоняется от базовой линии соответствует температуре солидуса (T_S). Следует обратить внимание на то, что определение T_S через T_{onset} пика не является корректным, поскольку начальный участок экспериментальных кривых сглажен. Температуре ликвидуса (T_L) соответствует температура пика на кривой ДСК после соответствующей коррекции экспериментального сигнала по тепловому сопротивлению (см. раздел 1.4.2.3). В случае если пик плохо выражен, T_L можно точно определить по следующей схеме. В первую очередь определяют верхнюю и нижнюю границы искомой температуры по температуре пика на кривой нагревания и T_{onset} на кривой охлаждения ДСК. После этого закристаллизованный образец выдерживают в течение некоторого времени при температуре, лежащей внутри этого интервала и нагревают. Если на экспериментальной кривой после отжига наблюдается соответствующий плавлению эндотермический эффект, выбранная температура отжига ниже температуры ликвидуса; в противном случае – выше

⁶ Zhao J.-C.. *Methods for Phase Diagram Determination*. Elsevier, 2007, Chapter 5

T_L . Методом последовательных приближений можно сузить интервал искомой температуры до 1° .

- 2 Исходный состав смеси равен эвтектическому. Эвтектическая температура соответствует T_{onset} пика на кривой ДСК.
- 3 Исходный состав смеси лежит в области $\alpha + \beta$ ($x_B < x_{B,E}$). T_E определяется по T_{onset} пика, T_L – по максимуму второго (размытого) пика после проведения коррекции по тепловому сопротивлению.

2.4. Определение чистоты образца по пику плавления на кривой ДСК⁷

Определение содержания примеси в веществе по пику его плавления проводят с использованием термодинамических соотношений теории фазовых равновесий применительно к бинарным системам. В большинстве случаев предполагается, что расплав является идеальным. Тогда для бинарной системы (основной компонент 1, примесь – 2) зависимость измеряемой температуры плавления T_S от мольной доли основного компонента x_1 определяется соотношением

$$\ln x_1(T_S) = \frac{1}{R} \int_{T_{m,0}}^{T_S} \frac{\Delta_m H_{T_{m,0}}}{T^2} dT, \quad (2.4.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T_S , $T_{m,0}$ – температура плавления смеси состава x_1 (температура образца) и чистого компонента 1 ($x_1 = 1$) соответственно, $\Delta_m H_{T_{m,0}}$ – энтальпия плавления чистого компонента 1 при температуре $T_{m,0}$. Энтальпия является функцией температуры, однако, в данном случае, этой зависимостью можно пренебречь, поскольку при незначительном содержании второго компонента (примеси) разница между T_S и $T_{m,0}$ невелика. Учитывая, что мольная доля основного компонента бинарной системы равна $1 - x_2$, где x_2 – мольная доля примеси, получаем

$$\ln(1 - x_2(T_S)) \approx \frac{\Delta_m H_{T_{m,0}}}{R} \left(\frac{1}{T_{m,0}} - \frac{1}{T_S} \right) = \frac{\Delta_m H_{T_{m,0}}}{R} \frac{T_S - T_{m,0}}{T_{m,0} T_S} \approx \frac{\Delta_m H_{T_{m,0}}}{R} \frac{T_S - T_{m,0}}{T_{m,0}^2}. \quad (2.4.2)$$

Мольную долю второго компонента, который полностью находится в расплаве при температуре, выше эвтектической T_e , $x_2(T_S)$ можно выразить из экспериментальных данных ДСК, если принять, что отношение парциальной площади пика, взятой при температуре T_S ($Q(T_S)$) к его общей площади (Q) равно отношению количества расплавившегося вещества к общему количеству вещества

$$\frac{Q(T_S)}{Q} = A = \frac{n_L(T_S)}{n_S + n_L} = \frac{n_{1,L}(T_S) + n_2}{n_{1,S}(T_S) + n_{1,L}(T_S) + n_2} = \frac{n_{1,L}(T_S) + n_2}{n_1 + n_2}, \quad (2.4.3)$$

где n_1 , n_2 – количество молей компонентов 1 и 2 в исходной смеси, индексы S и L относятся к

⁷ 1. ASTM E 928 – 85. 2. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003

твердой фазе и расплаву соответственно. При выводе соотношения учитывается, что в твердой фазе присутствует только основной компонент, тогда как вся примесь находится в расплаве.

$$x_{2,L}(T_S) = x_2(T_S) = \frac{n_2}{n_{1,L}(T_S) + n_2}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2.4.4)$$

$$\frac{x_{2,L}(T_S)}{x_2} = \frac{n_1 + n_2}{n_{1,L}(T_S) + n_2} = \frac{1}{A}$$

Подставляя (2.4.4) в (2.4.2), получаем соотношение, связывающее две измеряемые величины – температуру T_S и отношение парциальной площади пика при данной температуре к его общей площади A

$$T_S = T_{m,0} + \frac{RT_{m,0}^2}{\Delta_m H_{T_{m,0}}} \ln\left(1 - \frac{x_2}{A}\right). \quad (2.4.5)$$

Неизвестные коэффициенты из (2.4.5) – $T_{m,0}$ и x_2 – можно рассчитать путем нелинейной регрессии экспериментальных точек. Такой метод позволяет определять достаточно большие количества примесей. Верхним порогом здесь служит значение x_2 , при котором наблюдаются существенные отклонения поведения расплава от идеального (обычно порядка 10 мольных %). Однако подбор значений коэффициентов уравнения регрессии не всегда приводит к удовлетворительному результату, который, в том числе, существенно зависит от качества начальных приближений.

Когда количество примеси в веществе невелико (не более 5 мольных %) и A не слишком мало, можно воспользоваться линейным приближением разложения логарифма в ряд $\ln(1-x) \approx -x$. В этом случае получаем линейную зависимость измеряемой температуры от парциальной площади пика

$$T_S = T_{m,0} - \frac{RT_{m,0}^2}{\Delta_m H_{T_{m,0}}} x_2 \frac{1}{A}. \quad (2.4.6)$$

Здесь температура плавления чистого компонента 1 определяется по пересечению рассчитанной прямой с осью ординат, а энтальпия плавления основного компонента полагается равной экспериментально полученной величине теплоты. Поскольку содержание примеси априори предполагается небольшим, такое допущение лежит в пределах погрешности эксперимента. Далее, по тангенсу угла наклона зависимости (2.4.6), рассчитывается содержание примеси в веществе.

Следует обратить внимание на то, что T_S – измеряемая температура образца, поэтому все методы расчета требуют предварительной коррекции экспериментального сигнала по тепловому сопротивлению. Для того чтобы минимизировать искажение истинной формы пика и

снизить погрешность, неизбежную при значительной коррекции, измерения следует проводить при низкой скорости сканирования (рекомендованы значения от 0.3 до 0.7°/мин) с небольшими навесками образца (1 – 3 мг), тонким равномерным слоем распределенным по дну тигля. Интегрирования пика, как правило, проводят в пределах 10 – 50% площади. В некоторых случаях указанный диапазон не позволяет получить корректные результаты. В частности, при измерении образцов с низкой теплопроводностью значительные искажения экспериментального сигнала наблюдаются уже при $Q(T_s) = 15\%$ и менее, что требует понижения верхней границы. Нижний предел парциальной площади следует выбирать так, чтобы сохранялась корректность линеаризации (2.4.5) (обычно, не менее 2%).

2.5. Кинетический анализ⁸

Изучение механизма реакций, особенно, протекающих в гетерогенной среде, является сложной задачей и требует применения целого комплекса методов физико-химического анализа. Термические методы анализа (ТМА), в частности – ДСК, входят в совокупность этих методов. Они позволяют построить более или менее достоверную математическую модель процесса. Эта модель представляет интерес как для фундаментальных исследований, так и в прикладных целях.

- 1 В качестве отправной точки для последующего более детального изучения механизма процесса (в результате которого модель может быть как подтверждена, уточнена, так и опровергнута).
- 2 В перспективе оптимизации условий получения, хранения материалов, а также предсказания результатов процесса в зависимости от выбранных условий.

Кинетический анализ включает

- 3 определение числа и последовательности элементарных стадий реакции,
- 4 определение вида кинетических уравнений всех элементарных стадий,
- 5 определение значений параметров кинетических уравнений элементарных стадий.

При протекании в измерительной ячейке химической реакции сигнал ДСК после соответствующей коррекции пропорционален скорости данной реакции.

$$DSC^{\text{exp}}(T_{mR}(t)) = -r_{FS}^{\text{eff}} \Phi_r - \beta r_{FS}^{\text{eff}} C_{p,S} - \beta r_{FS}^{\text{eff}} C_p (Al)(m_{S\text{-}pan} - m_{R\text{-}pan}) - \tau_{FS}^{\text{eff}} \frac{dDSC}{dt} - \tau_{FS}^{\text{eff}} \tau_{SmS}^{\text{eff}} \frac{d^2 DSC}{dt^2} + \dots \quad (2.5.1)$$

- 1 Коррекция относительно нулевой $\beta r_{FS}^{\text{eff}} C_p (Al)(m_{S\text{-}pan} - m_{R\text{-}pan})$ и базовой $\beta r_{FS}^{\text{eff}} C_{p,S}$ линий (ячейка сравнения оставляется пустой, теплоемкость образца сравнения равна 0) позволяет получить

$$DSC^{\text{exp}} - DSC_{BL} = DSC^{\text{exp}}(T_{mR}(t)) = -r_{FS}^{\text{eff}} \Phi_r - \tau_{FS}^{\text{eff}} \frac{dDSC}{dt} - \tau_{FS}^{\text{eff}} \tau_{SmS}^{\text{eff}} \frac{d^2 DSC}{dt^2} + \dots \quad (2.5.2)$$

⁸ 1. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.J.. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Springer, Berlin, 2003. 2. Friedman, H.L., J. Polymer Lett., 1966(4). 3. Ozawa, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1965. **38**. 4. Opfermann, J., *Kinetic Analysis Using Multivariate Non-Linear Regression. I. Basic Concepts*. J. Therm. Anal. Cal., 2000. **60**: p. 641 – 658

- 2 Коррекция по температуре позволяет учесть различие измеряемой и истинной температуры ячейки сравнения

$$DSC'^{\text{exp}}(T_{mR}(t)) \rightarrow DSC'^{\text{exp}}(T_R(t)). \quad (2.5.3)$$

- 3 Последующая коррекция по температуре позволяет отнести сигнал ДСК к температуре нижнего слоя образца

$$DSC'^{\text{exp}}(T_R(t)) \rightarrow DSC'^{\text{exp}}(T_S(t)). \quad (2.5.4)$$

- 4 С помощью обратной развертки определяются значения всех входящих в выражение (2.5.1) констант времени и выделяется «истинный» сигнал ДСК, пропорциональный теплоте, генерируемой образцом в процессе реакции

$$DSC(T_S(t)) = DSC'^{\text{exp}}(T_{mR}(t)) + -\tau_{FS}^{\text{eff}} \frac{dDSC}{dt} + \tau_{FS}^{\text{eff}} \tau_{SmS}^{\text{eff}} \frac{d^2 DSC}{dt^2} + \dots = -r_{FS}^{\text{eff}} \Phi_r. \quad (2.5.5)$$

Эта теплота в любой момент времени пропорциональна количеству прореагировавших веществ. Соответственно отношение теплоты, выделившейся/поглотившейся в данный момент времени (Q_t), к теплоте, выделившейся/поглотившейся при полном завершении реакции (Q), равно степени превращения в момент времени t

$$\frac{Q_t}{Q} = \frac{\int_{t_f}^{t_s} \Phi_r dt}{\int_{t_f}^{t_s} DSC dt} = \frac{\int_{t_f}^{t_s} DSC dt}{\int_{t_f}^{t_s} DSC dt} = x_t, \quad (2.5.6)$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt} = \frac{DSC}{\int_{t_s}^{t_f} DSC dt}$$

где индексы s и f относятся к началу и завершению реакции, и предполагается, что коэффициент пропорциональности r_{FS}^{eff} не изменяется в интервале $t_s - t_f$.

На соотношении (2.5.6) основаны методы кинетического анализа кривых ДСК.

Кинетический анализ можно проводить по экспериментальным кривым ДСК, полученным как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме. Ниже кратко рассмотрены методы кинетического анализа применительно к неизотермическим кривым.

Скорость реакции можно описать соотношением

$$\frac{dx}{dt} = f(x) k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.5.7)$$

где $\frac{dx}{dt}$ – скорость реакции, $f(x)$ – функция, определяющая зависимость скорости реакции от степени превращения x (кинетическое уравнение), k_0 , E – независимые от температуры параметры реакции – частотный фактор и энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Данное уравнение получено в формальной кинетике гомогенных реакций. Однако его можно использовать и при описании гетерогенных процессов, поскольку в большинстве теорий и в этом случае предполагается экспоненциальная зависимость скорости реакции от температуры. Очевидно, что для гетерогенных реакций параметры k_0 и E имеют иной физический смысл, чем для реакций, протекающих в гомогенной среде.

Методы кинетического анализа данных ТМА можно разделить на две группы: безаприорные (модельнезависимые) и модельобусловленные.

2.5.1. Безаприорные (изоконверсионные) методы анализа

Безаприорные методы анализа позволяют оценить значение энергии активации реакции по тангенсу угла наклона изоконверсионных линий. Изоконверсионные линии соединяют точки с равной степенью превращения x на экспериментальных кривых, полученных при разных скоростях нагревания образцов. В расчетах по методу Фридмана (Friedman) (рис. 2.5.1.1) непосредственно используется соотношение (2.5.7)

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)_{x=x_j} = \ln f(x_j) + \ln k_0 - \frac{E}{RT_{x=x_j}}, \quad (2.5.1.1)$$

где x_j – заданная степень превращения. Стандартные алгебраические преобразования (2.5.7) позволяют получить уравнение (рис. 2.6.1.2), применяемое в изоконверсионном методе анализа Озава-Флинн-Уолла (Ozawa-Flynn-Wall) (рис. 2.5.1.2)

$$\ln \beta = -\ln g(x) + \ln\left(\frac{k_0 E}{R}\right) - 5.3305 + 1.052 \frac{E}{RT_{x=x_j}}, \quad (2.5.1.2)$$

где $g(x) = \int_0^{x_j} \frac{dx}{f(x)}$, β – скорость нагревания образца, а численные константы получены путем

аппроксимации Дойля (Doyle) интеграла $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$.

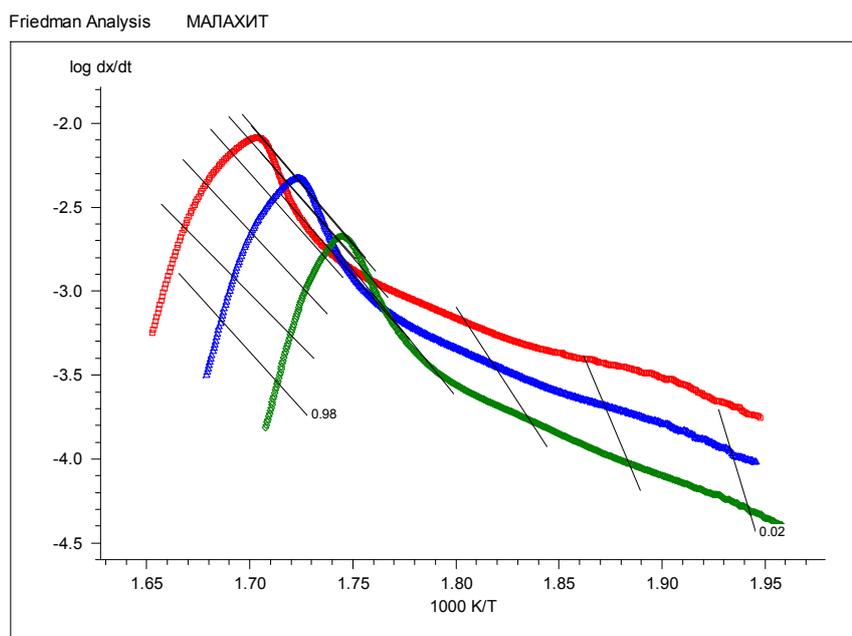


Рисунок 2.5.1.1. Анализ первой стадии разложения малахита ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) по методу Фридмана

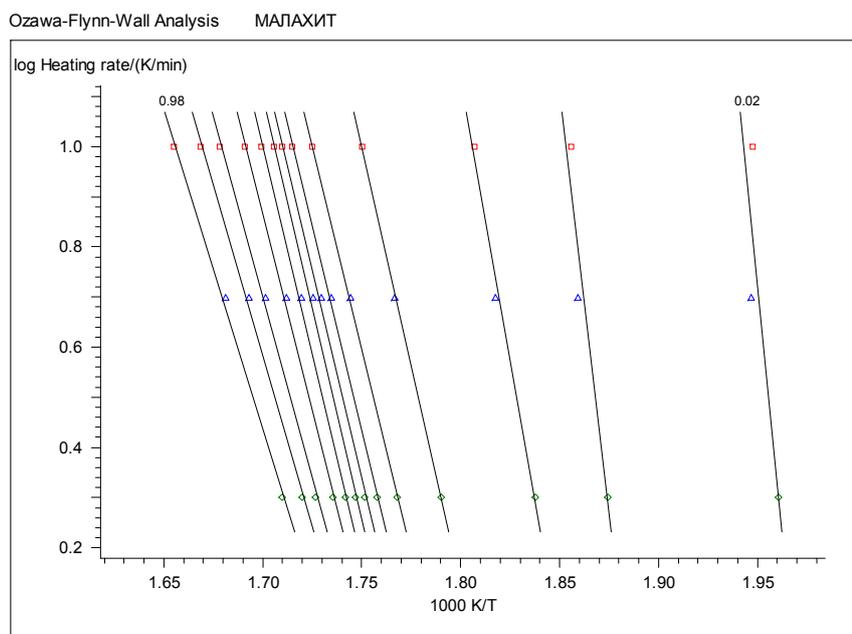


Рисунок 2.5.1.2. Анализ первой стадии разложения малахита ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) по методу Озава-Флинн_Уолла

Анализ рисунков 2.5.1.1 и 2.5.1.2 позволяет заключить, что реакция $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{2,s} \rightarrow 2\text{CuO}_s + \text{H}_2\text{O}_g + \text{CO}_2$ протекает в две стадии, поскольку наблюдаются две группы изоконверсионных линий с разным углом наклона, причем энергия активации первой стадии выше.

Основное преимущество изоконверсионных методов анализа заключается в том, что результат расчета не зависит от вида кинетического уравнения $f(x)$. Полученные с помощью различных изоконверсионных методов значения параметров кинетической модели являются вполне достоверными, поскольку хорошо согласуются как между собой, так и с результатами других физико-химических методов анализа.

Недостатки изоконверсионных методов.

- 1 Невозможно однозначно определить тип кинетических уравнений элементарных стадий. Существуют критерии, которые позволяют оценить, протекает ли стадия с ускорением, торможением или индифферентно.
- 2 Из всех параметров элементарных стадий однозначно определяется только энергия активации.
- 3 Невозможно получить однозначные результаты при изучении многостадийных процессов в тех случаях, когда стадии протекают в один промежуток времени (конкурирующие или независимые реакции).

2.5.2. Модельобусловленные методы анализа

В модельобусловленных методах необходимо изначально задать число и последовательность стадий реакции и тип описывающих их кинетических уравнений. Априори принимается принцип независимости реакций. На базе выбранной кинетической модели строится система дифференциальных уравнений, описывающих скорость реакции на всех

стадиях. Для каждой стадии реакции параметры кинетических уравнений (порядок реакции, коэффициент диффузии и др.), частотный фактор и энергия активации определяются путем оптимизации коэффициентов уравнения регрессии (рис. 2.5.2). Начальные представления о механизме реакции и значениях параметров кинетических уравнений (последние вводятся в качестве начальных приближений для итерационной процедуры) можно получить, например, из результатов модельнезависимых методов.

NETZSCH Thermokinetics МАЛАХИТ

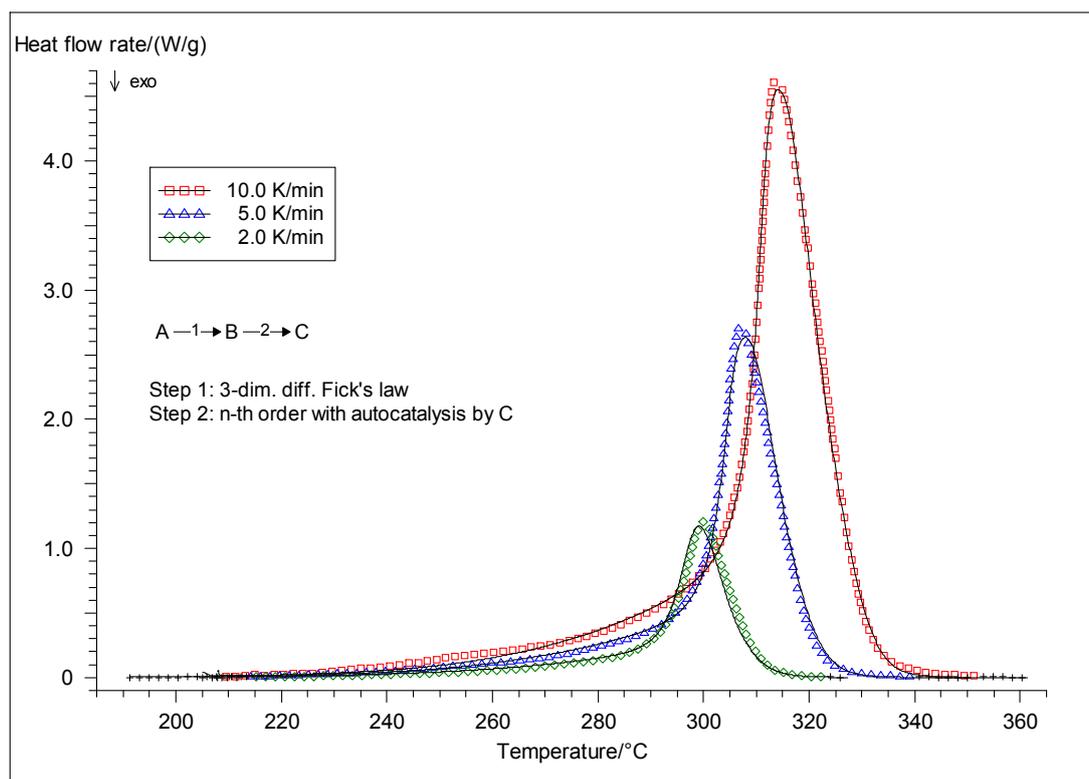


Рисунок 2.5.2. Экспериментальные кривые ДСК первой стадии реакции термодеструкции малахита, полученные при разных скоростях нагревания образца (цветные маркеры) и рассчитанные путем оптимизации параметров заданной кинетической модели кривые (сплошные линии)

Основное преимущество данной группы методов перед безаприорными состоит в том, что они

- 1 позволяют определять тип и параметры уравнения $f(x)$,
- 2 могут использоваться для анализа сложных реакций, включающих конкурирующие и независимые стадии.

Однако к результатам модельобусловленного кинетического анализа следует относиться критически. Ниже приводятся два фактора, которые чаще всего являются причиной ошибок.

- 1 Рассчитанные значения параметров k_0 и E существенно зависят от типа выбранного кинетического уравнения. При анализе одной неизотермической кривой различные модели $f(x)$ могут оказаться статистически равноценными, и результат расчета не является однозначным. Использование для анализа набора экспериментальных кривых, полученных при разных скоростях нагревания, как правило, позволяет понизить число вероятных моделей до одной – двух.

- 2 Даже в том случае, когда тип кинетического уравнения однозначно определен, рассчитанные значения частотного фактора и энергии активации могут варьироваться в широких пределах в зависимости от используемой итерационной процедуры и заданных начальных приближений параметров уравнения регрессии. Причина такого явления заключается в существовании линейной корреляции между значениями k_0 и E .

3. Задача.

Определение суммарного содержания примесей в воде различной степени очистки по пику плавления на кривой ДСК согласно норме ASTM E 928 – 85

3.1. Экспериментальная часть

Задача заключается в том, чтобы получить пик плавления воды на кривой ДСК. Обязательные условия для получения удовлетворительных результатов расчета состоят в следующем.

- 1 Получить гомогенную по составу твердую фазу. С этой целью эксперименты проводятся с небольшими навесками образца при невысокой скорости охлаждения измерительной системы.
- 2 Минимизировать искажения истинной формы пика плавления. Для этого также необходимо использовать небольшие навески образца, и измерения проводить на невысокой скорости сканирования.

Схема эксперимента.

- 1 Подготовка образца. Взвесить пустую стандартную алюминиевую ячейку с крышкой, поместить в нее каплю воды, распределить воду по дну тигля, завальцевать и снова взвесить. Рассчитать массу образца с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ мг.
- 2 Измерение. Измерения проводить в потоке осушенного аргона (10 мл/мин) согласно приведенной в таблице температурной программе.

№ сегмента	Интервал T , °C	Скорость нагрева/охлаждения измерительной системы, °/мин
1	25 – –30	2
2	–30 – –5	5
3	–5 – 4	0.5
4	4 – 25	10

3.2. Обработка результатов

Для расчетов необходимы следующие данные:

- 1 зависимость сигнала ДСК от температуры для пика плавления индия,
- 2 зависимость сигнала ДСК от температуры для пика плавления воды,
- 3 зависимость сигнала ДСК от времени для пика плавления воды.

Расчет проводить по приведенной ниже схеме.

- 1 По экспериментальному пику плавления воды оценить энтальпию (Дж/г) и температуру плавления (К) чистого растворителя (предполагается, что данные величины приблизительно равны соответствующим параметрам образца). Результаты сравнить с литературными данными по чистой воде.

- 2 Провести парциальное интегрирование экспериментального пика плавления воды в диапазоне 10 – 50% Q (не менее 10 точек). Построить зависимость $T_R = f(1/A)$.
- 3 Провести коррекцию экспериментального сигнала по температуре $T_R \rightarrow T_S$. С этой целью линейный фрагмент левого участка пика плавления индия аппроксимировать прямой и определить тангенс угла ее наклона $\text{tg}\alpha$. Прямые с тем же $\text{tg}\alpha$ провести через точки T_R , соответствующие каждому измеренному значению парциальной площади. Откорректированную температуру определить по пересечению данных прямых с экстраполированной в область пика базовой линией.
- 4 Построить зависимость $T_S = f(1/A)$.
- 5 Линеаризовать полученную зависимость $T_S = f(1/A)$.
- 6 Рассчитать температуру плавления чистого растворителя (воды) и суммарное содержание примесей (в мольных %).

3.3. Отчет

- 1 График с экспериментальной кривой ДСК в области пика плавления воды, значениями температуры плавления T_{onset} , площади пика Q и энтальпии плавления $\Delta_m H^{\circ}_{273.15}$ (на графике отобразить способ определения величин T_{onset} и Q).
- 2 График $T_R = f(1/A)$, $T_S = f(1/A)$ в исходной и линеаризованной форме.
- 3 Рассчитанные из графика Вант-Гоффа температура плавления растворителя и суммарное содержание примесей в растворе (в мольных %).