ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Блок спецпрактикума «Термические методы анализа»

Белова Екатерина (catrine2@mail.ru)

Часть I

Введение

Как устроен курс?

- Лекция
- Задачи:
  - Калибровка (ДСК)
  - Определение чистоты методом (ДСК)
  - Построение фазовой диаграммы (ДСК)
  - Стеклование (ДСК)
  - Определение теплоемкости (ДСК)*
  - Безаприорная термокинетика (ТГ)*
- Коллоквиум
- Приём задач

*в силу длительности измерения, расчет на основе предоставленных файлов после теоретического введения

Какую литературу использовать?

Основная (методическая разработка) и рекомендуемая литература выложена на странице:

http://td.chem.msu.ru/study/specialcourses/

В разделе: «Спецпрактикум для дипломников кафедры ФХ»

Дополнительно

Вебинары, проводимые производителями оборудования:

https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/meroprijatija-seminary/#!/ru/meroprijatija-seminary/

http://www.setaram.ru/application-notes/

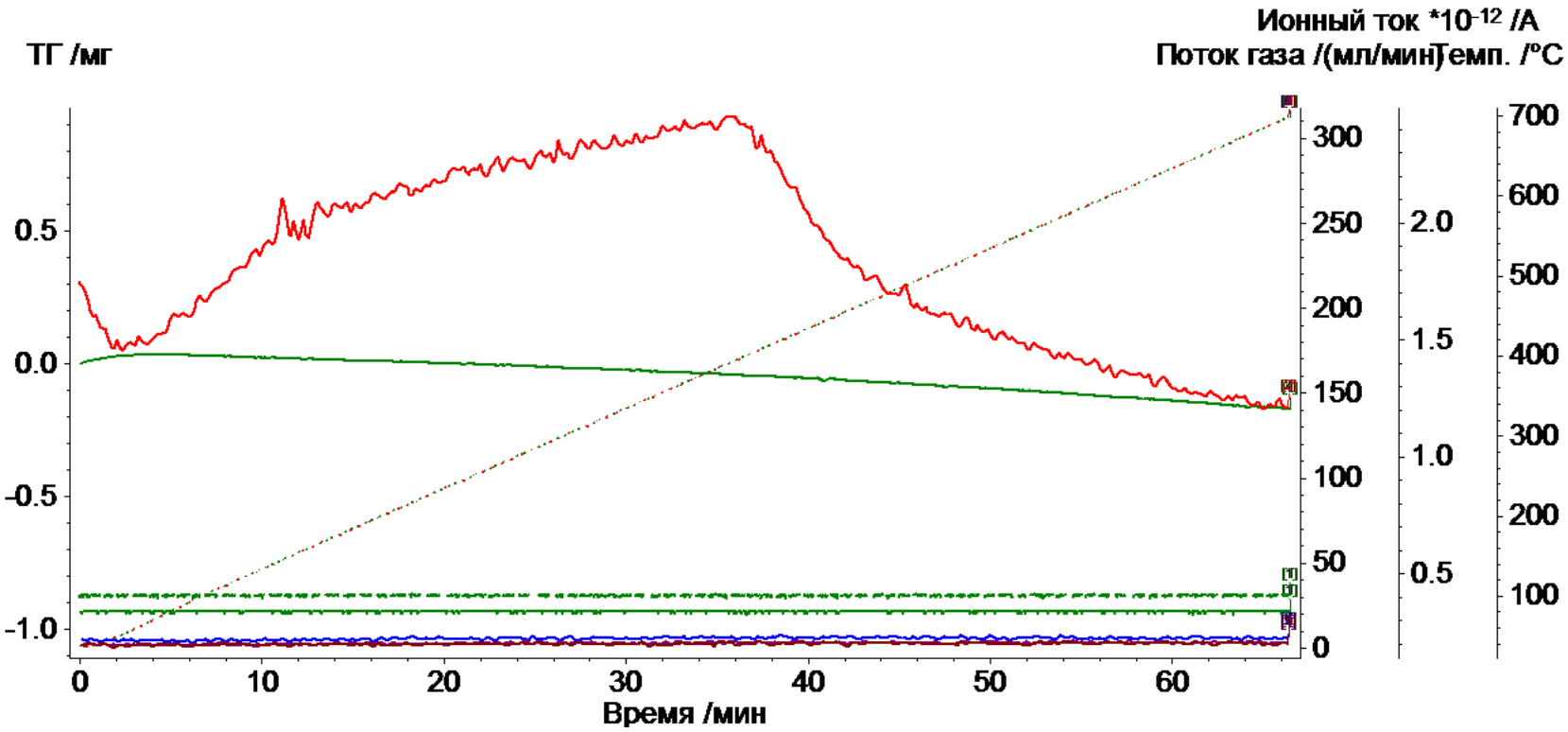
Производители термооборудования

- **Mettler Toledo**
- **Netzsch**
- **PerkinElmer**
- **Setaram Instrumentation**
- **TA Instruments**
- Shimadzu
- Linseis Thermal Analysis
- Microcal/Malvern Instruments

Или зачем это знать? У большинства из производителей есть свои решения, которых нет у конкурентов. Калориметры Тиана-Кальве производят только Setaram, ДСК с компенсацией мощьности – преимущественно PerkinElmer

Калориметрия vs. термоанализ

- Измеряем изменение свойства при известной зависимости температуры от времени T=f(t)?



- **Термоанализ!**

Методы термического анализа

Дифференциальный термический анализ (ДТА)
Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Фазовые переходы, температуры переходов, изменение энтальпии, удельной теплоемкости -180 … 2400°C

Термогравиметрия (ТГА)
СТА=ТГА+ДСК+МС

Изменение массы из-за разложения, выделения газов или взаимодействия с атмосферой -150 … 2400°C

Термомеханический анализ (DIL, TMA, DMA, прочее)

Изменение размеров, деформации, вязко-эластичные свойства, фазовые переходы, плотность -260 … 2800°C

Возможен анализ газов

Измерение теплофизических свойств (LFA, TCT, HFM, прочее)

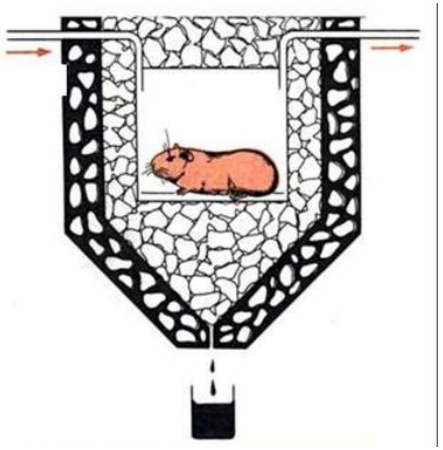
Температуропроводность, теплопроводность, транспортные свойства -125 … 2800°C

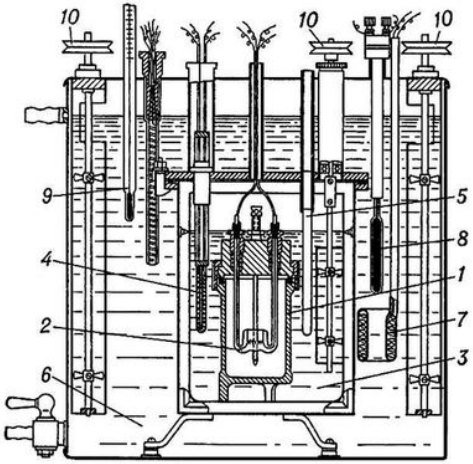
Диэлектрический анализ (DEA)

Ионная вязкость, поведение при отверждении, диэлектрические свойства комн. ... 400°C

Калориметрия vs. термоанализ

- Измеряем количество теплоты?





- Калориметрия!
  - Адиабатическая (нет обмена тепла с окружающей средой, меняется температура)
  - Изотермическая (обмен тепла с окружающей средой, температура не меняется)
  - Теплового потока (определяется не тепло, а поток тепла при обмене с окружающей среды)

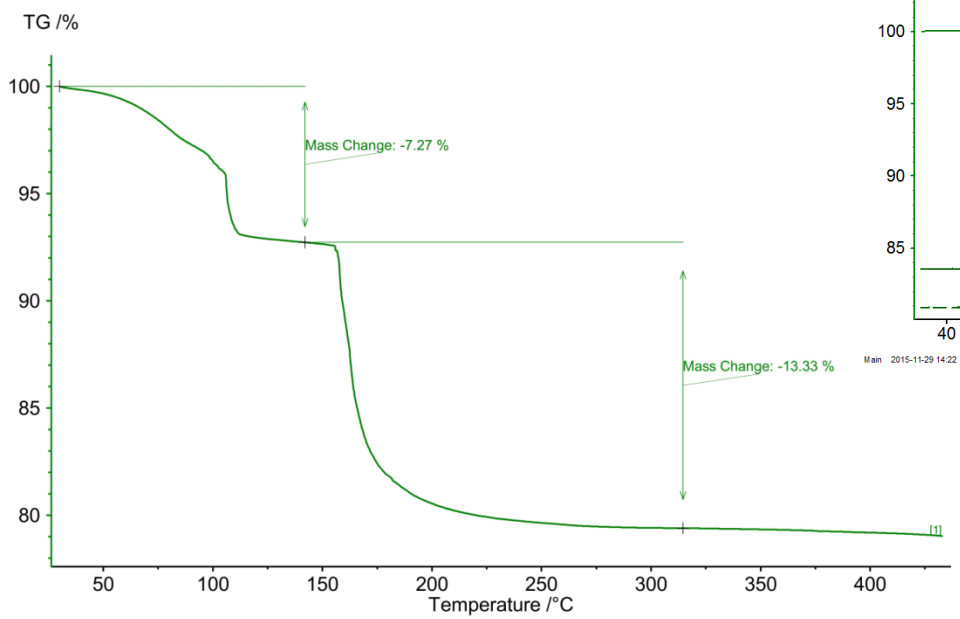
Часть II

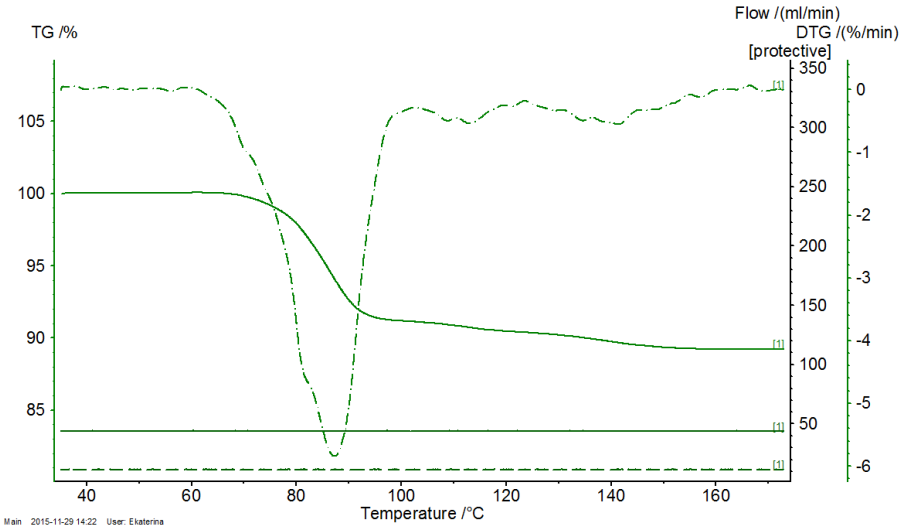
Термические методы анализа. Термогравиметрия и анализ газов

Термогравиметрия

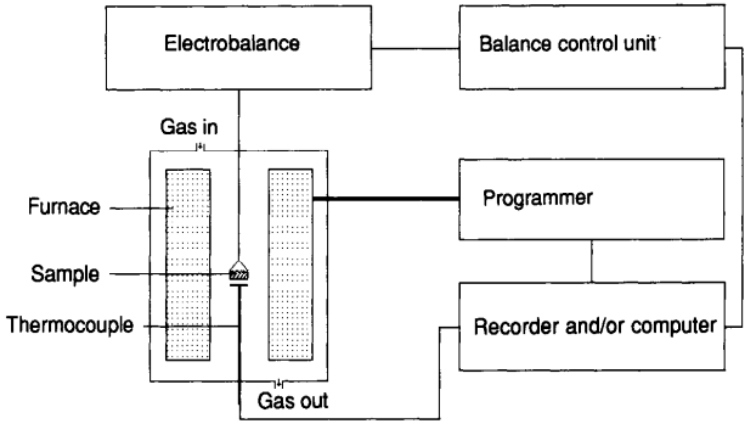
Термогравиметрия

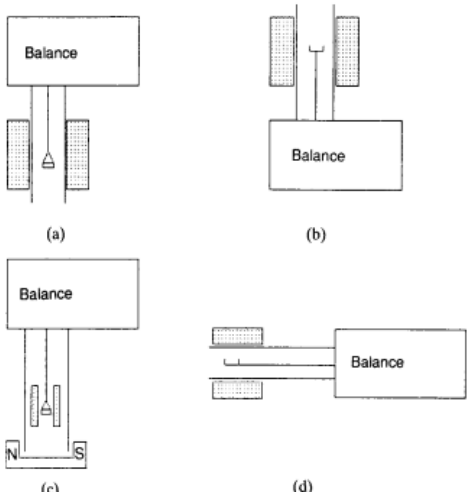
Измеряется изменение массы образца в зависимости от температуры или времени при определенных и контролируемых условиях (скорость нагрева, атмосфера)

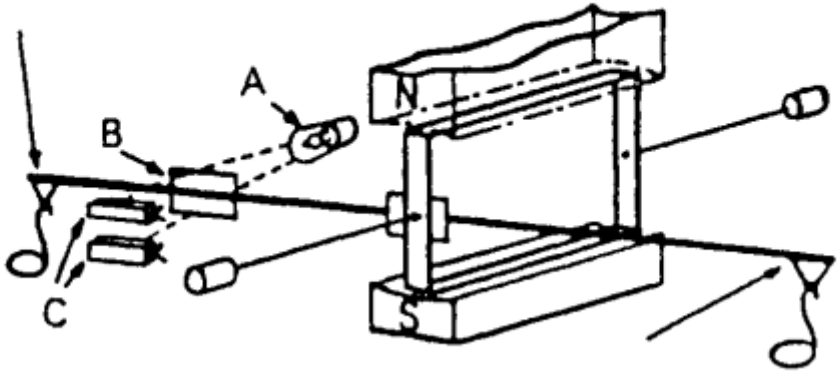




Устройство прибора







Процессы

- **Химические реакции**

– Термическое разложение
– Старение материалов
– Окисление
- Термокинетический анализ

- **Физические процессы**

– Испарение воды или другого растворителя
– Сублимация
– Адсобрция / десорбция

- **Побочные процессы**

– Все перечисленные для загрязненного тигля
– Изменение выталкивающей силы в зависимости от температуры и условий съемки
– Сигналы, связанные с устройством прибора (скачки напряжения, сильный удар по поверхности, где установлены весы)

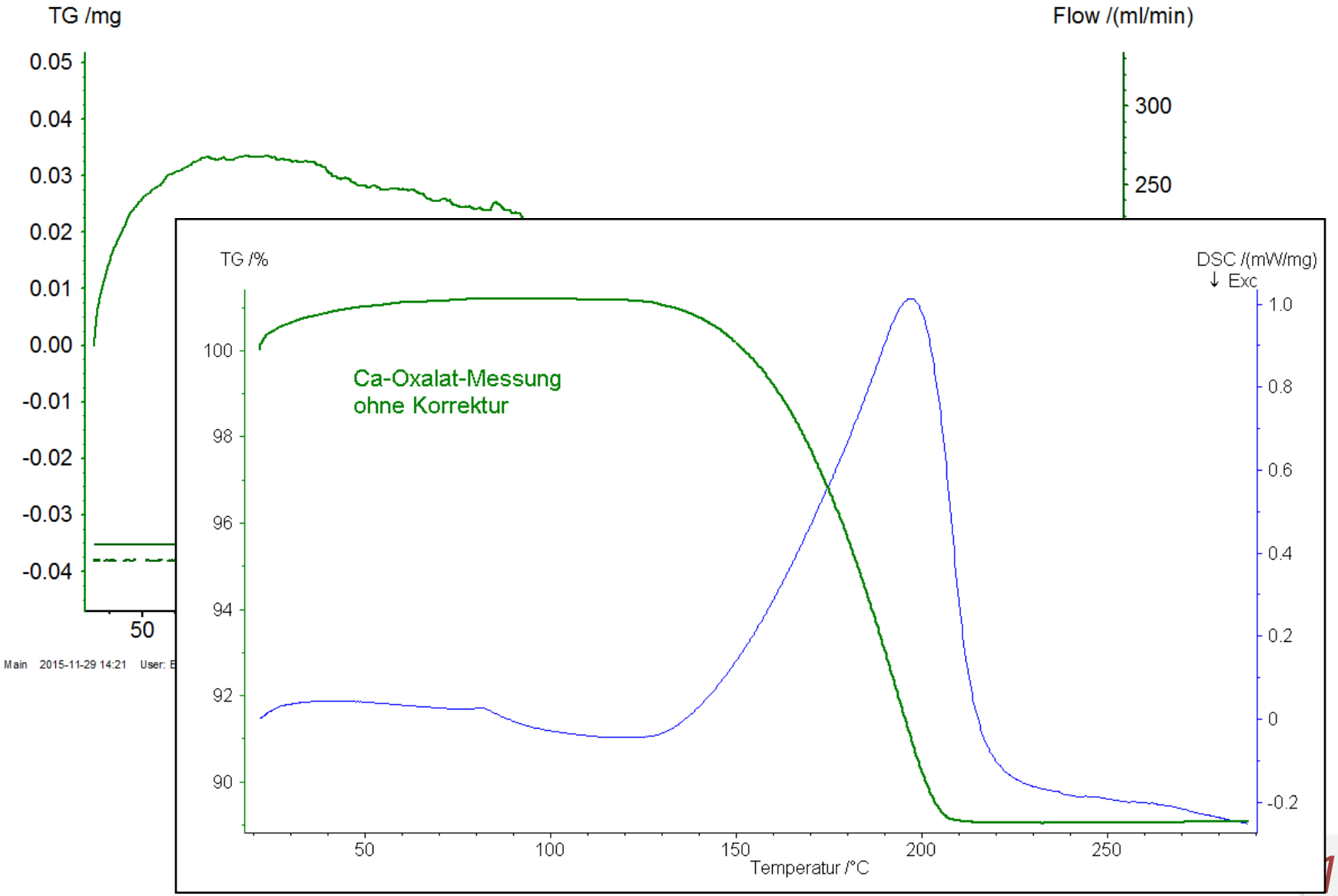
Что влияет на результат?

Факторы, связанные с прибором:

–Скорость нагрева
–Форма держателя образца, печи и контейнера для образца
–Атмосфера печи
–Чувствительность записывающего устройства
–Химический состав материала контейнера для образца

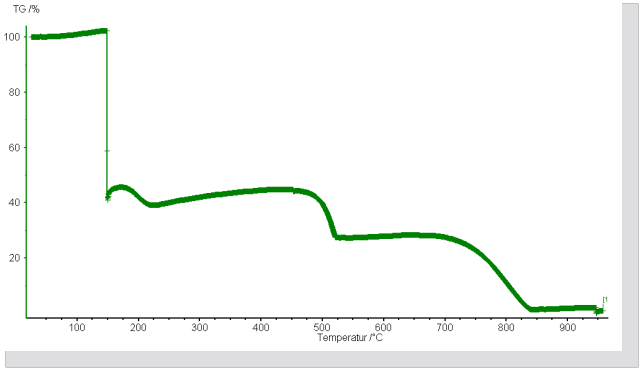
Факторы, связанные с образцом:
–Масса
–Состав
–Растворимость в нём выделяющихся газов
–Размер частиц и плотность упаковки
–Теплота реакции
–Теплопроводность

Базовая линия

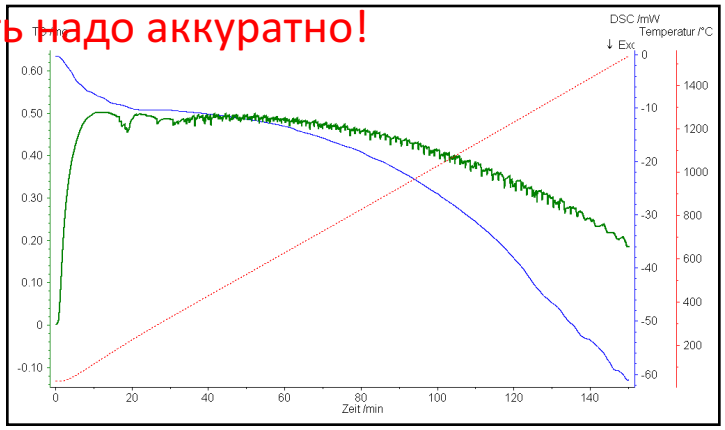


Артефакты ТГ

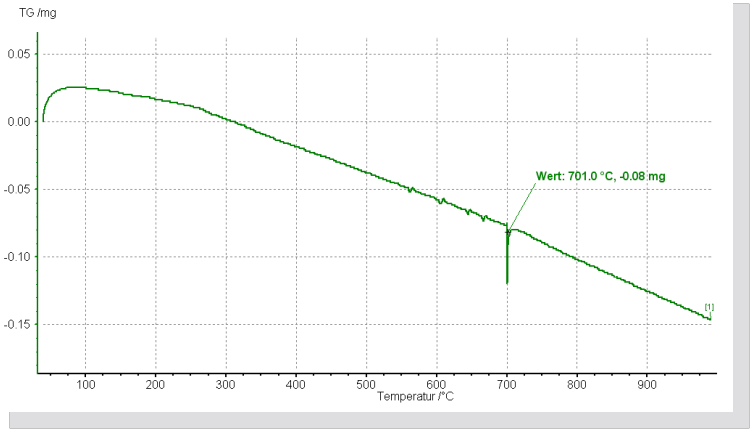
И много других “сюрпризов” при неправильной установке прибора, поломке контроллеров и т.д. Работать надо аккуратно!



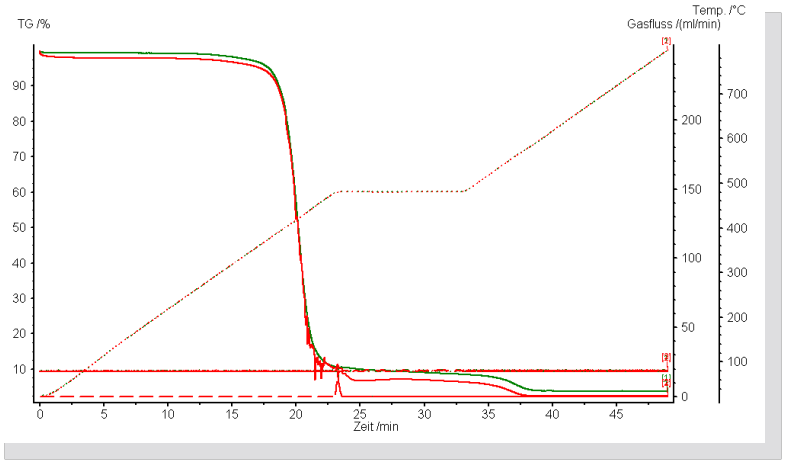
Мех. колебания во время измерения («хлопнул дверью»)



Колебания давления в комнате



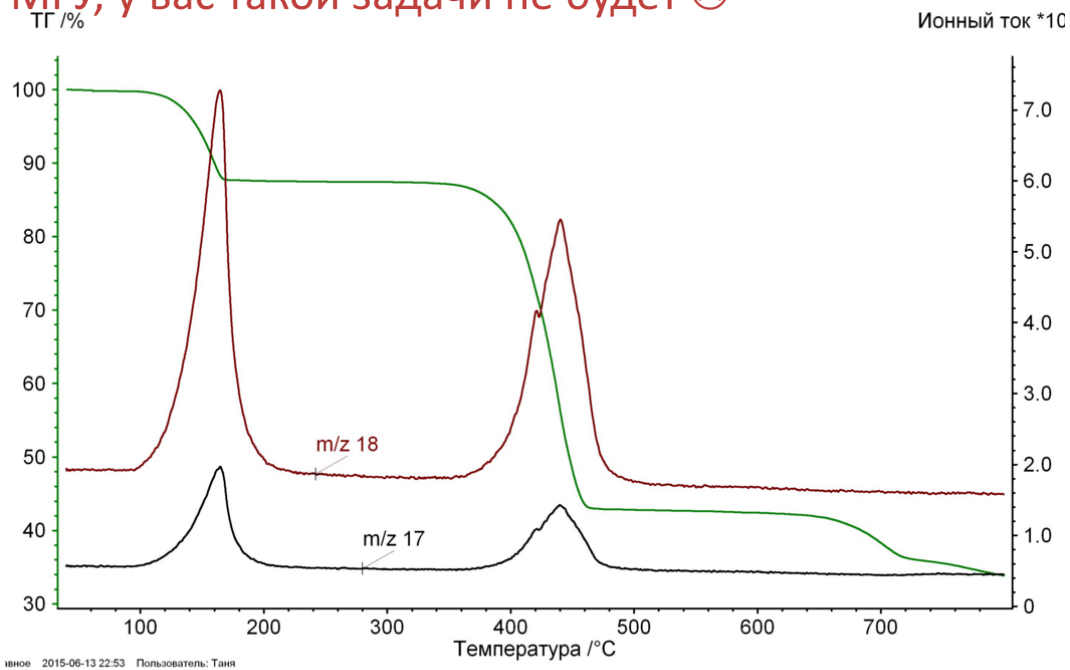
Смена потока газа во время измерения. Либо скачок напряжения в сети



Забился клапан, отводящий газ

ТГ и анализ газов. Масс-спектрометрия

Есть в ЦКП МГУ, у вас такой задачи не будет ☹



ивное 2015-06-13 22:53 Пользователь: Таня

рибор	Файл	Дата	Код образца	Образец	Масса/мг	Сегмент	Диапазон	Атмосфера
ГА 409 PC/PG	03667_Z_10_800-30_Air+MS.ngb-dsv	2015-06-13	03667	Z	12,852	1/1	40/10.0(К/мин)/800	AIR(80/20)/30 / ARGON/--- / ARGON/10
MS 403	03667_z_m17.00_s1.imp	2015-06-13	03667_z	Масса 17.00		1/1	40/10.0(К/мин)/800	
MS 403	03667_z_m18.00_s1.imp	2015-06-13	03667_z	Масса 18.00		1/1	40/10.0(К/мин)/800	

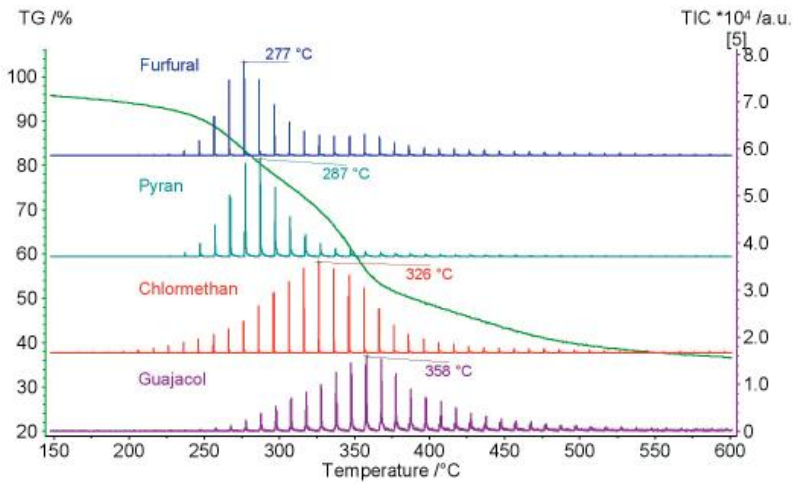
Вывод результатов: по выбранным массовым числам на весь температурный интервал; можно предварительно просканировать по диапазон массовых чисел

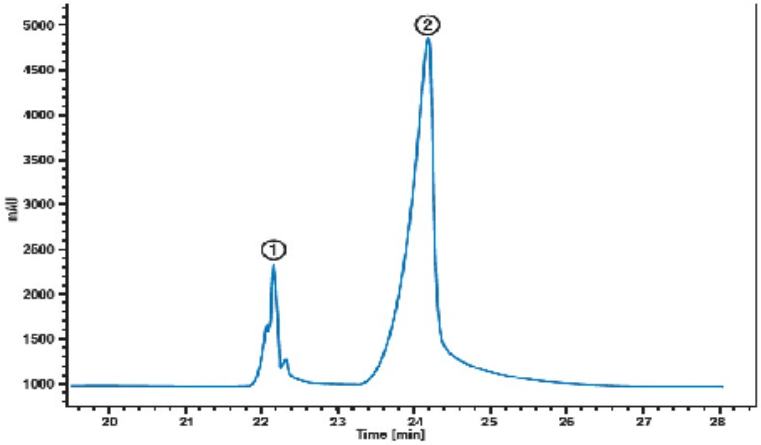
+Принцип МС позволяет быструю запись, масс-спектры доступны для всех температур

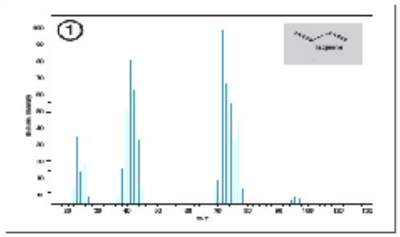
-Капилляр греется до 290°C , если продукт с высокой температурой кипения, вероятность забить капилляр

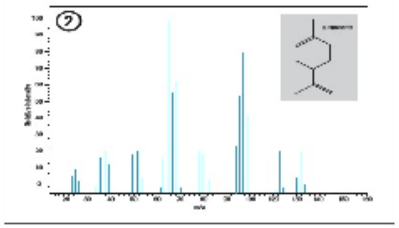
ТГ и анализ газов. Хромасс

Есть в Петербурге, у нас сейчас нет ☹
Но детали от него остались









+Раздельно определяется состав смеси газообразных продуктов в конкретный момент времени

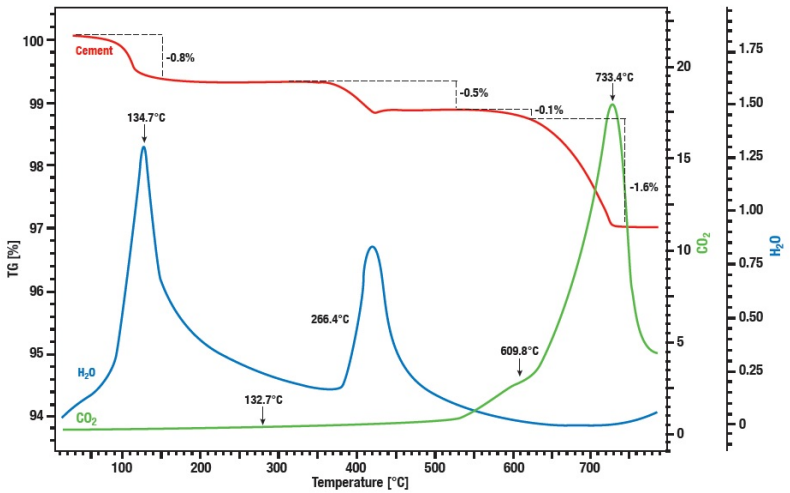
-Хроматографы позволяют хранить не более 20 набранных петель = 20 проанализированных температур

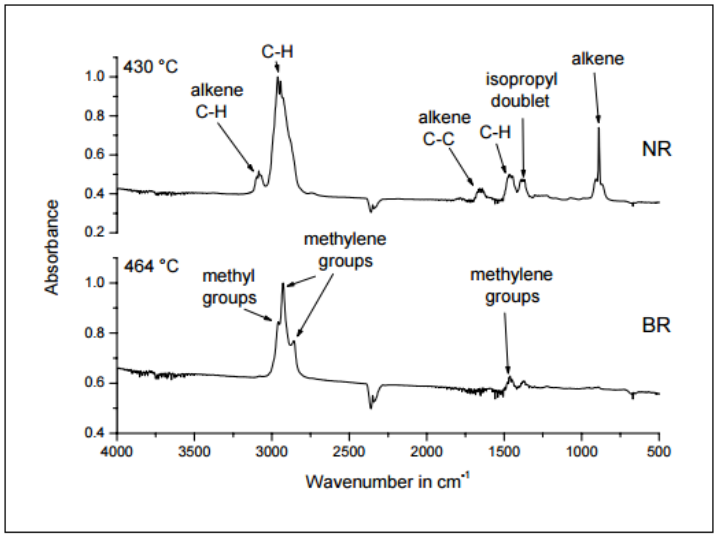
-Колонки хроматографов набиты адсорбентом под конкретную задачу

-Капилляр греется до 290°C , если продукт с высокой температурой кипения, вероятность забить капилляр

ТГ и анализ газов. ИК спектры

Есть в Петербурге, у нас нет ☹





Ожидание (тестовый случай у Linseis, летят вода и CO_2 по отдельности, ИК спектр от одного соединения)

Реальность (смесь продуктов при разложении органики в газовой фазе, неоднозначность трактовки)

Вывод результатов:по выбранным длинам волн на весь температурный интервал, либо спектры при конкретных температурах

+FTIR позволяет быструю запись, спектры доступны для всех температур
-В случае сложной смеси продуктов усложняется трактовка результатов
-Капилляр греется до 250°C, если продукт с высокой температурой кипения, вероятность забить капилляр

Практическое применение термоанализа

Термодинамика

Входит в рамки этого практикума:

•Экспериментальное построение бинарных фазовых диаграмм

•Определение высокотемпературной теплоёмкости (где не работает адиабатика)

•Определение параметров фазовых переходов чистых веществ…

•…и доказательство, что вещество - чистое

Не входит в рамки этого практикума (но можно обсудить в свободное время):

•Определение теплоты реакции (есть некоторые сложности)

•Экспериментальное построение тройных фазовых диаграмм

•Почему нельзя определять давление пара методом ТГ

Адсорбция, кинетика и катализ

Входит в рамки этого практикума:

•Безаприорная термокинетика на базе ТГ

Не входит в рамки этого практикума (но можно обсудить в свободное время):

•Использование результатов ДСК для термокинетики

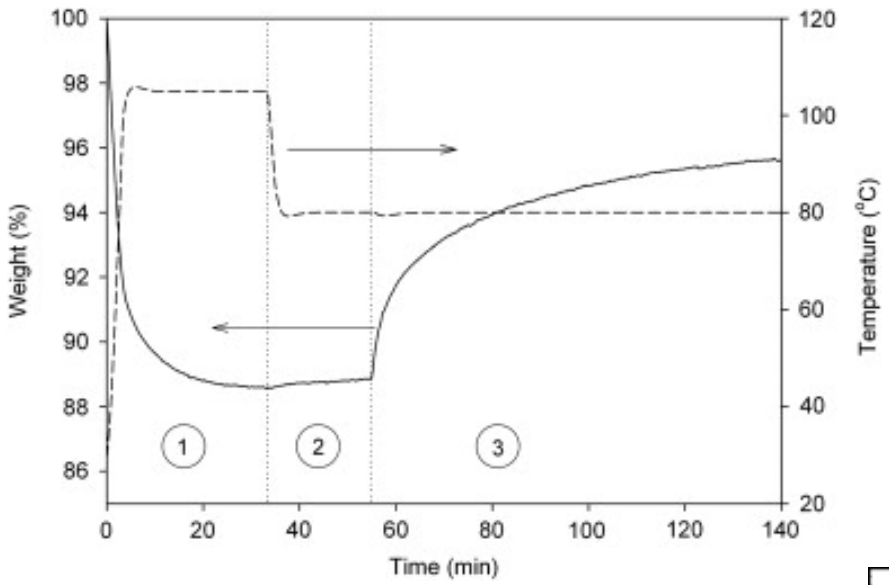
•Модельобусловленная термокинетика

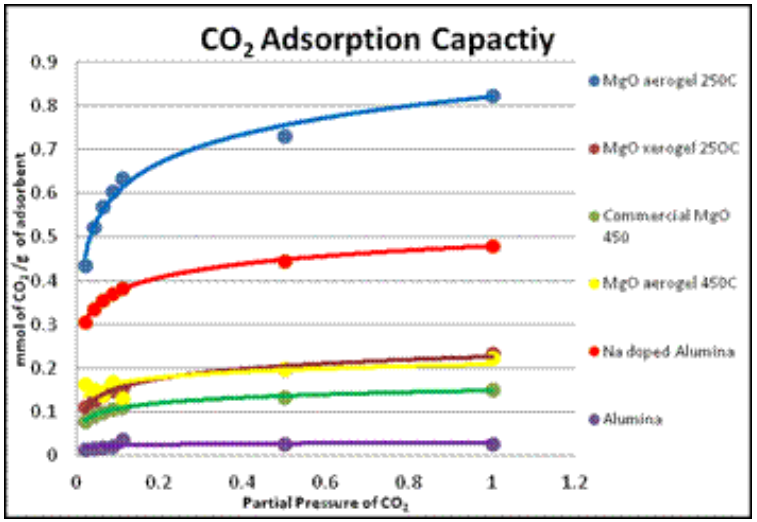
•Экспериментальное построение тройных фазовых диаграмм

•Построение изотерм адсорбции-десорбции (требует сильно видоизмененного оборудования и подбора смесей газов)

•Политермы адсорбции-десорбции

Пример. Адсорбция CO_2





Промышленность

- Пищевая химия
  - Выявление фальсификатов
  - Подбор условий хранения
- Производство стройматериалов
  - Отвердевание цементов, эпоксидных смол и т.д.
  - Формовка стекол (пластовых, стекловолокна, стеклокерамики)
  - Энергосберегающие материалы
- Производство полимерных материалов
  - Аттестация образцов
  - Подбор условий формовки
- Фармацевтика
  - Чистота действующего вещества
- Нефтехимия
  - Температуры замерзания фракций
  - Окислительный тест

Пищевая химия

Пример 1. Плавление масла

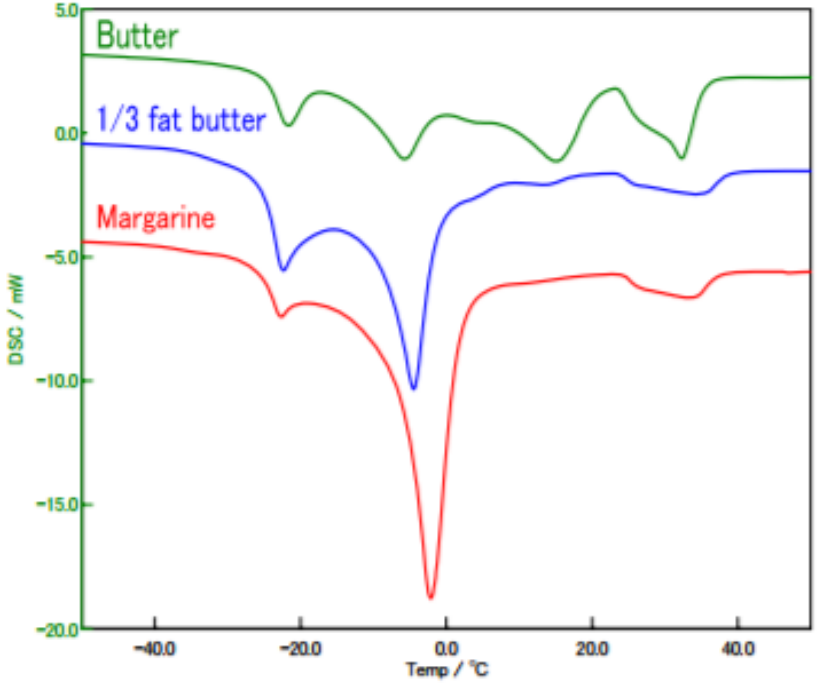


Figure 5 DSC curves for Butter, Margarine and 1/3 fat butter

Пример 2. Плавление шоколада

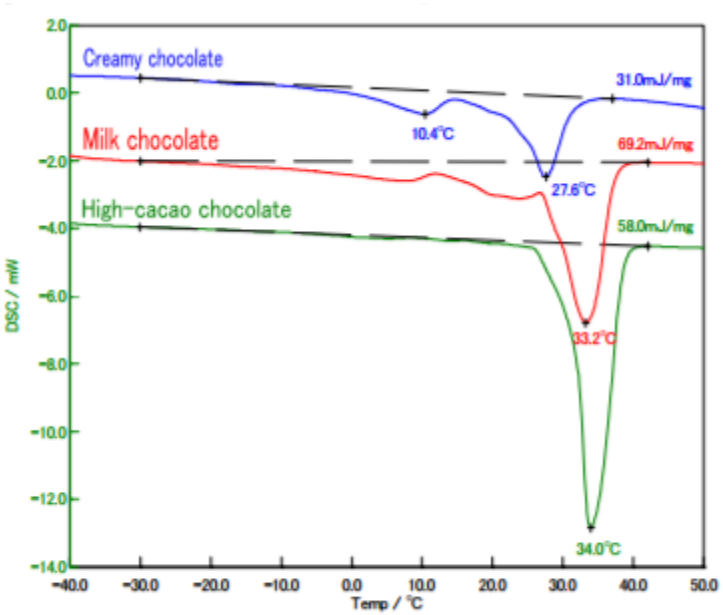


Figure 1 DSC curves for Chocolate (1st Run)

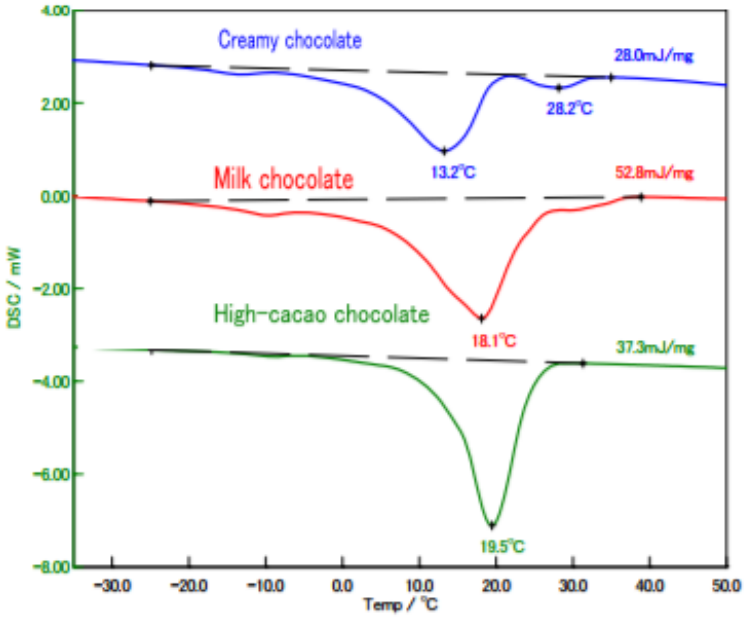


Figure 2 DSC curves for Chocolate (2nd heating)

А ещё любят подделывать мёд ☹

Фазвые переходы какао-масла

vs.

Фазовые переходы какао-масла

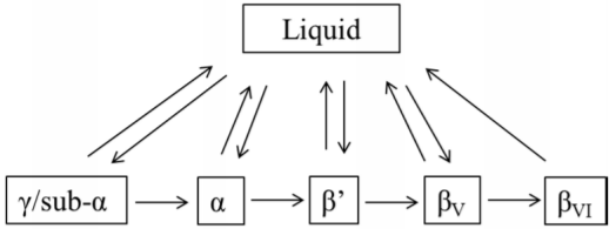
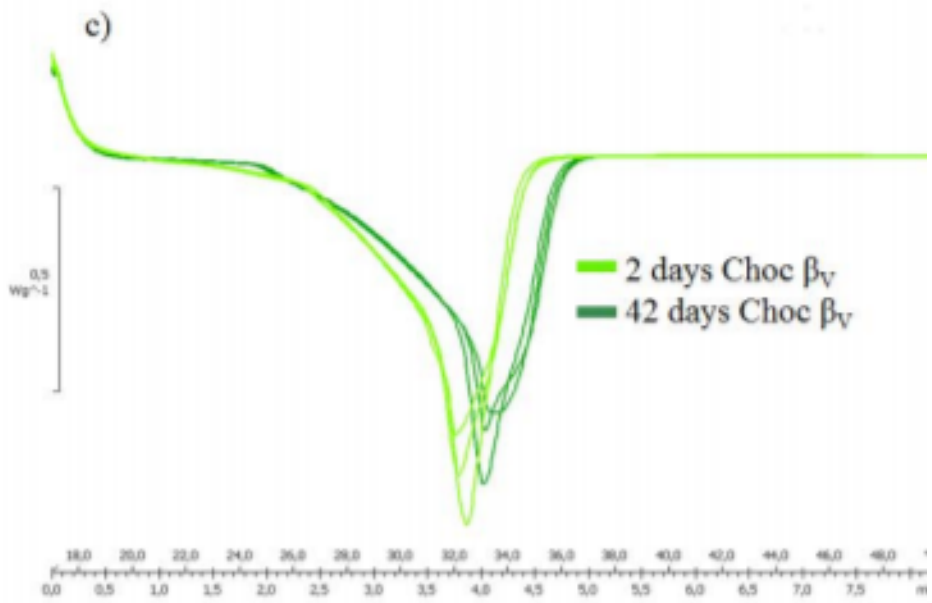
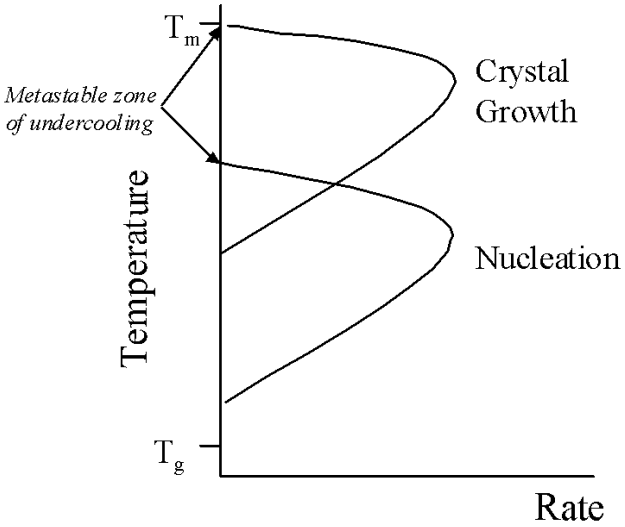


Figure 3. Schematic view of solid-solid phase transitions and melt-mediated phase transitions in cocoa butter. Adapted from (Lechter, 2009).

Table 1. Melting points and nomenclature of polymorphic forms reported in the literature.

Phase	Polymorph	(Wille & Lutton, 1966)	(Timms, 1984)	(Coultate, 2009)	(Lechter, 2009)
I	γ	17.3	17.3	~-5	17.3
II	α	23.3	23.3	~5	23.3
III	β'	25.5	25.5	25.5	25.5
IV	β'	27.5	27.5	27.5	27.3
V	β	33.8	33.8	33.8	33.8
VI	β	36.3	36.2	36.3	36.3





Как приготовить шоколад дома? ☺

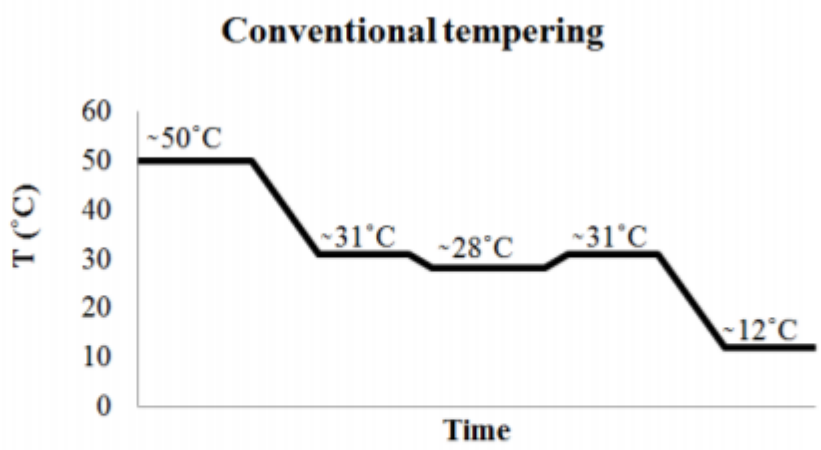
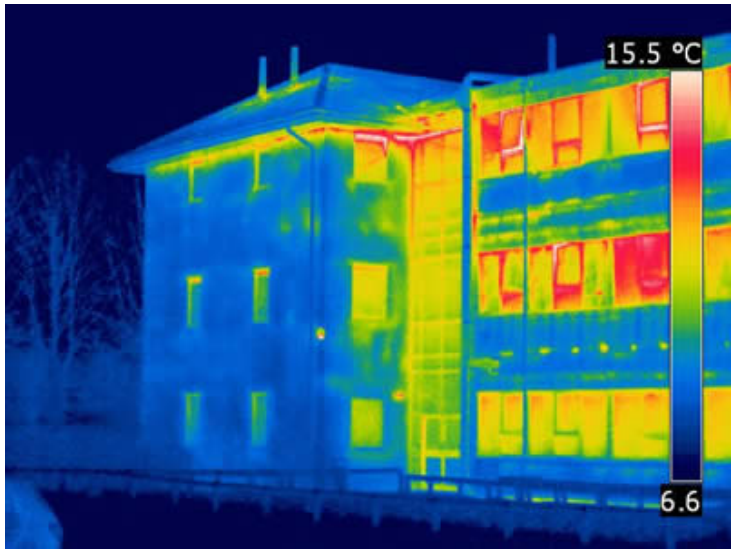


Figure 5. Schematic view of the conventional tempering process. The first step is the melting of the chocolate to~50°C. The pre-crystallization process starts by cooling the chocolate to~31°C and then by further cooling to~28°C. Unstable and stable crystals are formed and in the next step the chocolate is reheated to~31°C in order to melt the unstable crystals. The stable crystals remain and act as seeds when the chocolate is cooled to~12°C.

Энергосберегающие материалы

Что общего?

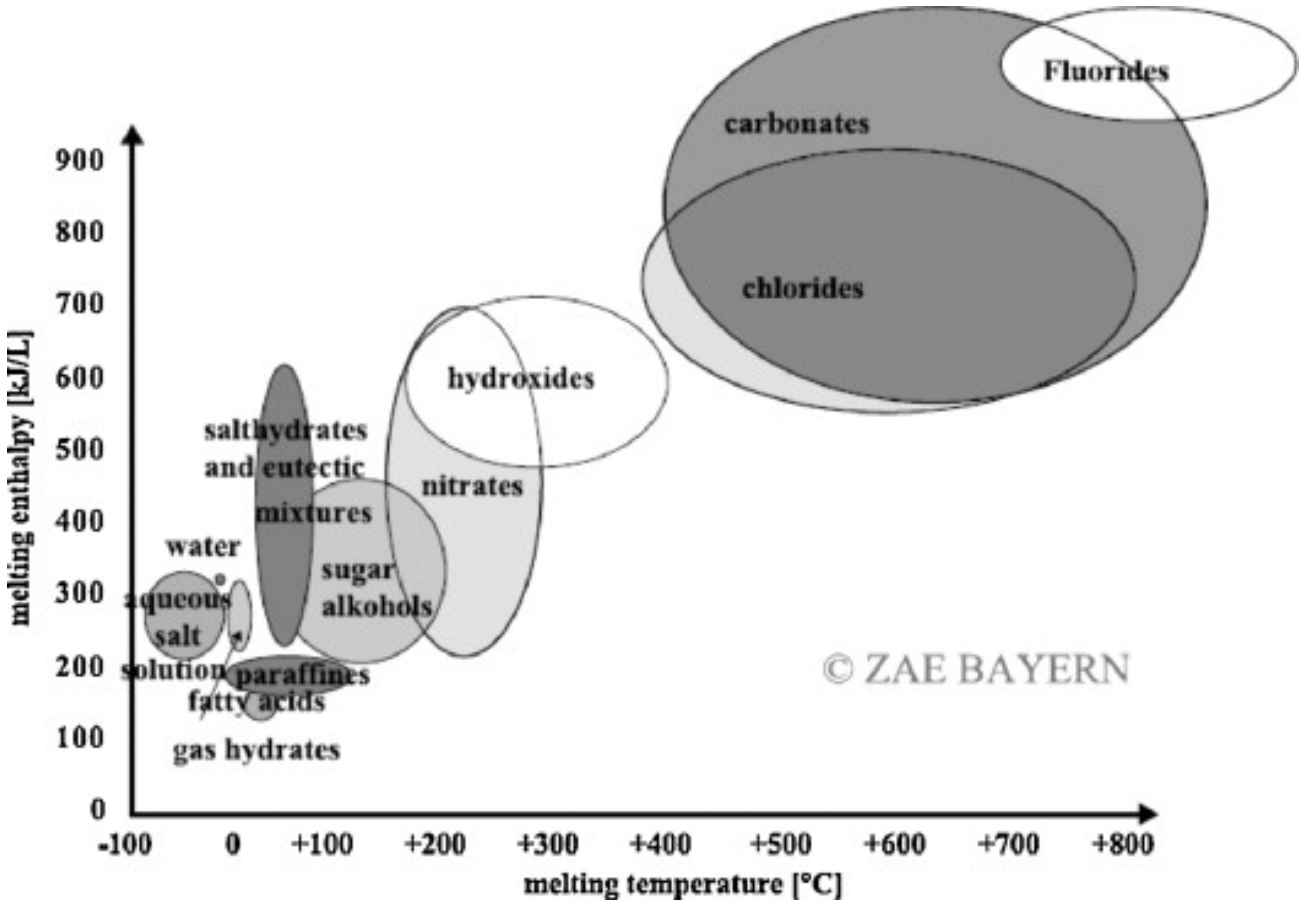


Материалы с высокой теплоемкостью

Задача «Теплоёмкость»

Material	Temperature Range (^oC)	Density - ρ - (kg/m^3)	Specific Heat - c_p - (J/kg^oC)	Energy Density ($kJ/m^3\ ^oC$)
Aluminum	max. 660 (melting point)	2700	920	2484
Brick		1969	921	1813
Cast Iron	max. 1150 (melting point)	7200	540	3889
Concrete		2305	920	2122
Fireclay		2100 - 2600	1000	2100 - 2600
50% Ethylene Glycol - 50% Water	0 - 100	1075	3480	3741
Dowtherm A	12 - 260	867	2200	1907
Draw salt - 50% $NaNO_3$- 50% KNO_3) (by weight)	220 - 540	1733	1550	2686
Granite		2400	790	1896
Liquid Sodium	100 - 760	750	1260	945
Molten Salt - 50% KNO_3 - 40% $NaNO_2$ - 7% $NaNO_3$ (by weight)	142 - 540	1680	1560	2620
Oak		769	2385	1833
Pine		496	2803	1391
Taconite		3200	800	2560
Therminol 66	-352	750	2100	1575
Water	0 - 100	1000	4190	4190

Phase change materials



Водно-солевые системы

Задача «Фазовые диаграммы»

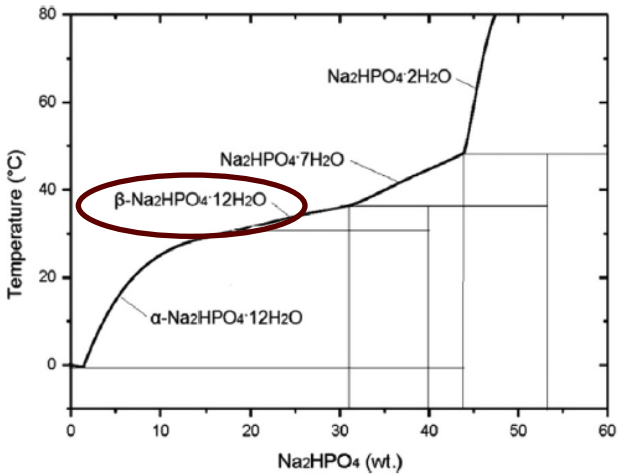


Fig. 19. Phase diagram of sodium hydrogen phosphate–water system.

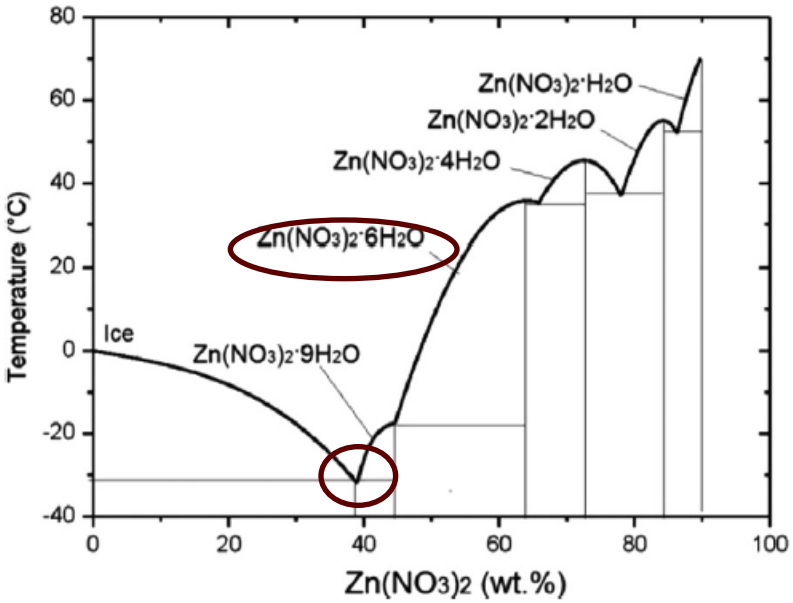
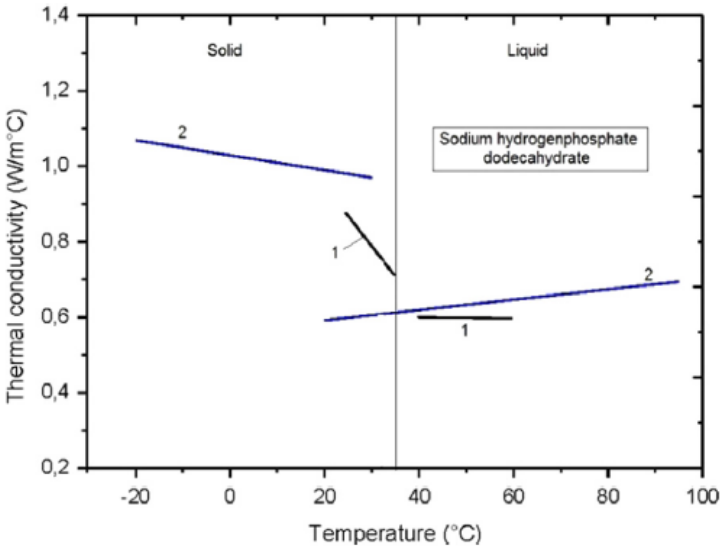
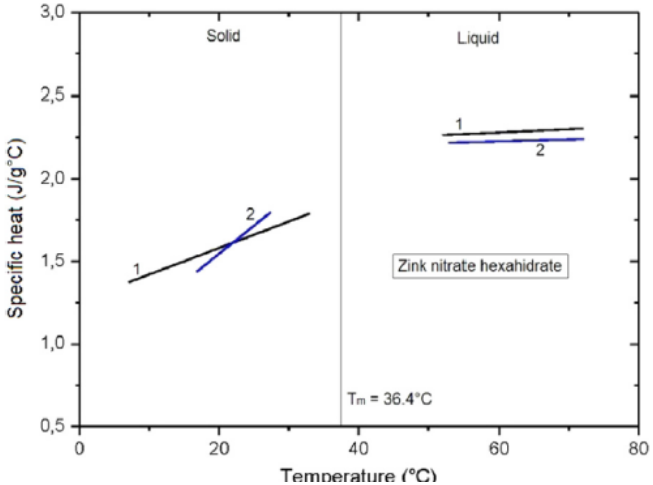


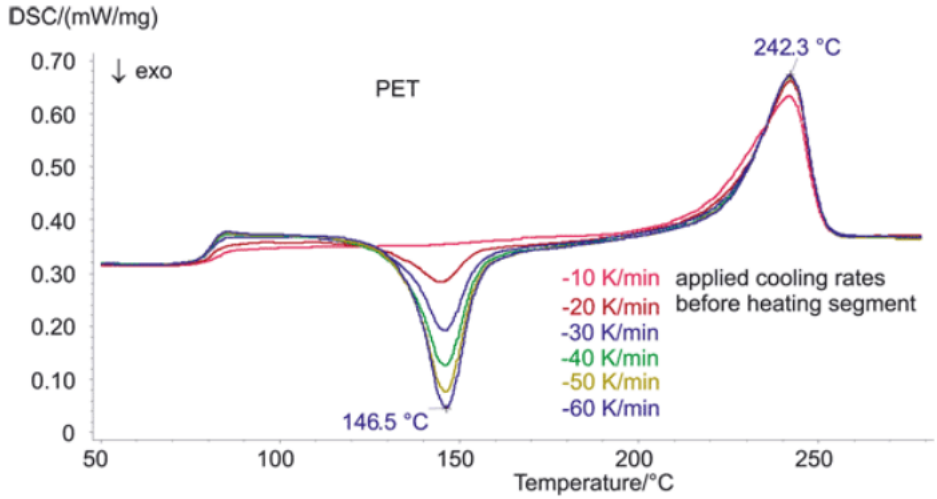
Fig. 17. Phase diagram of zinc nitrate–water system.

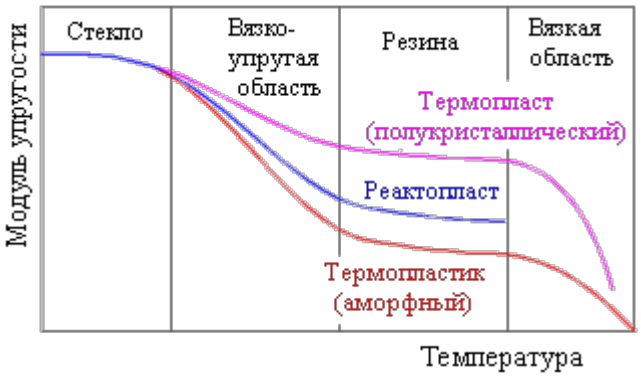




Полимеры

Полиэтилен

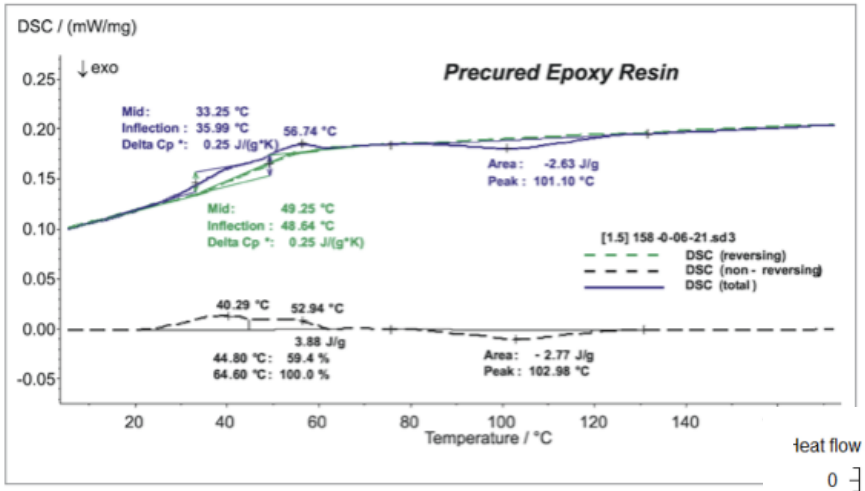




https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/materialy-primenenie/polimery/polimery-poliehtilen-peh/

Задача «стеклование»,
определение степени кристалличности

Отвердевание эпоксидных смол



Задачи «стеклование» и «термокинетика» (здесь по ДСК)

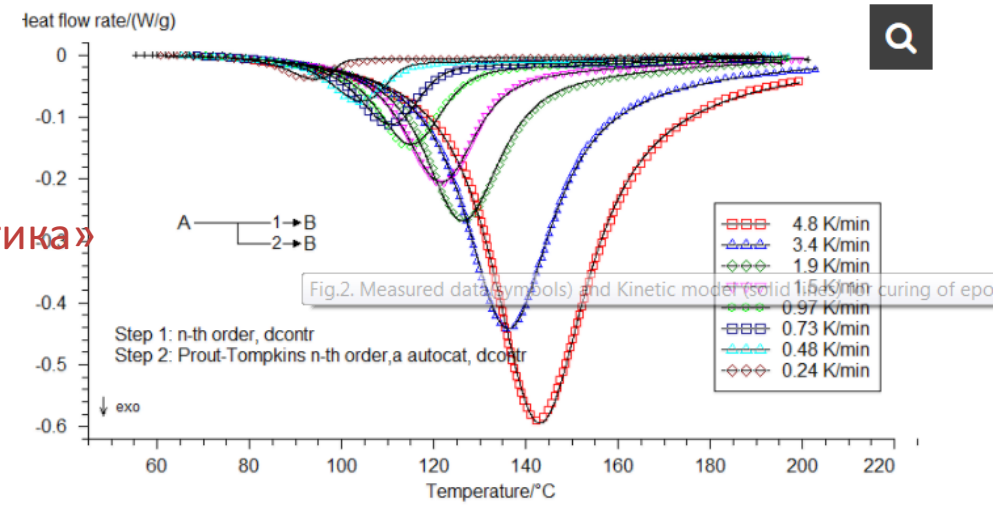
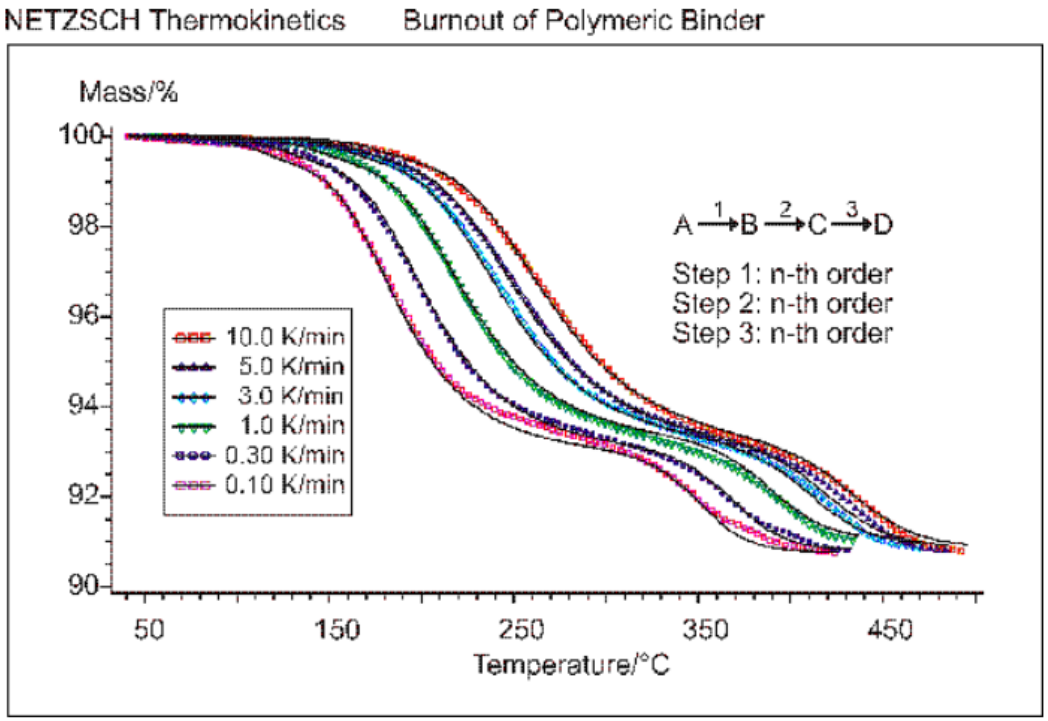


Fig.2. Measured data(symbols) and Kinetic model (solid lines) for curing of epoxy resin with diffusions control.

https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/materialy-primenenie

Выгорание полимерного связующего



Задача «термокинетика» (на основе ТГ)

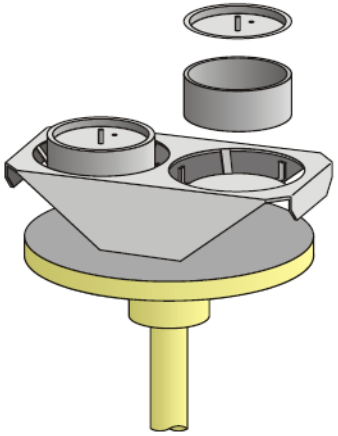
Часть III

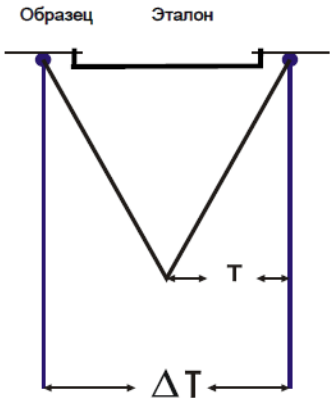
Термические методы анализа. ДТА и ДСК

Дифференциальный термический анализ

ДТА

Измеряется разница температуры образца и температур эталона в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе

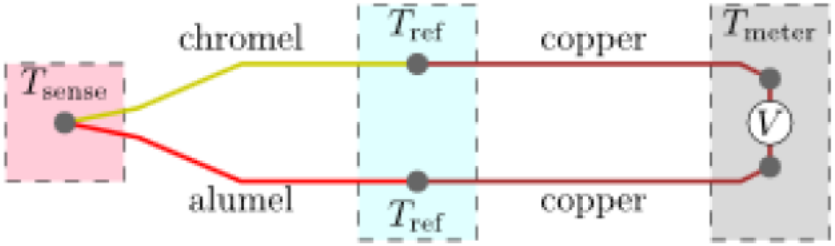


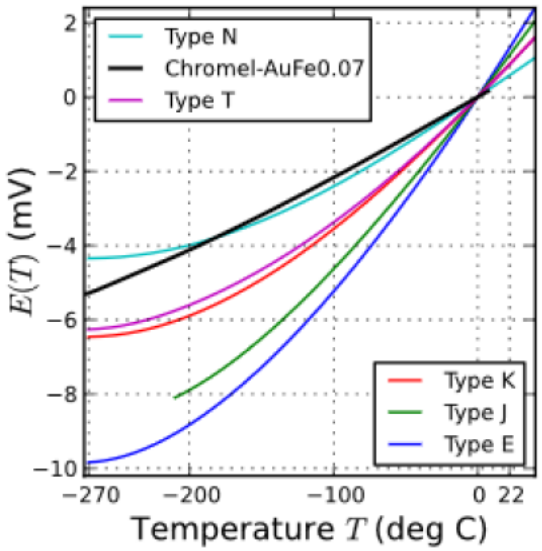


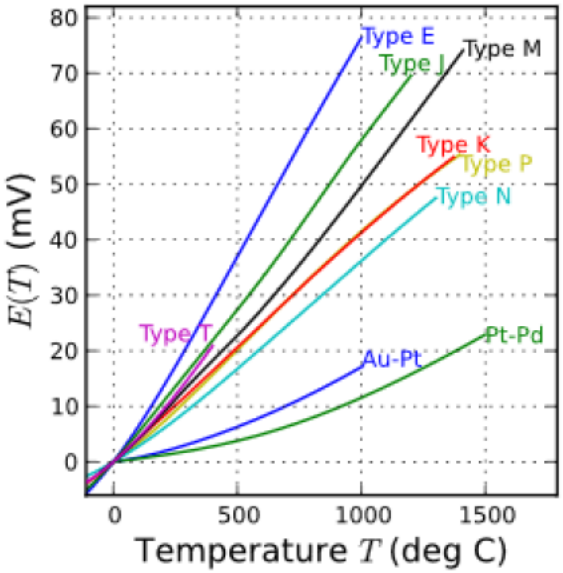
Контакт термопары с тиглями образца и эталона

Термопары

$E=\alpha_{12}(T_2-T_1)$







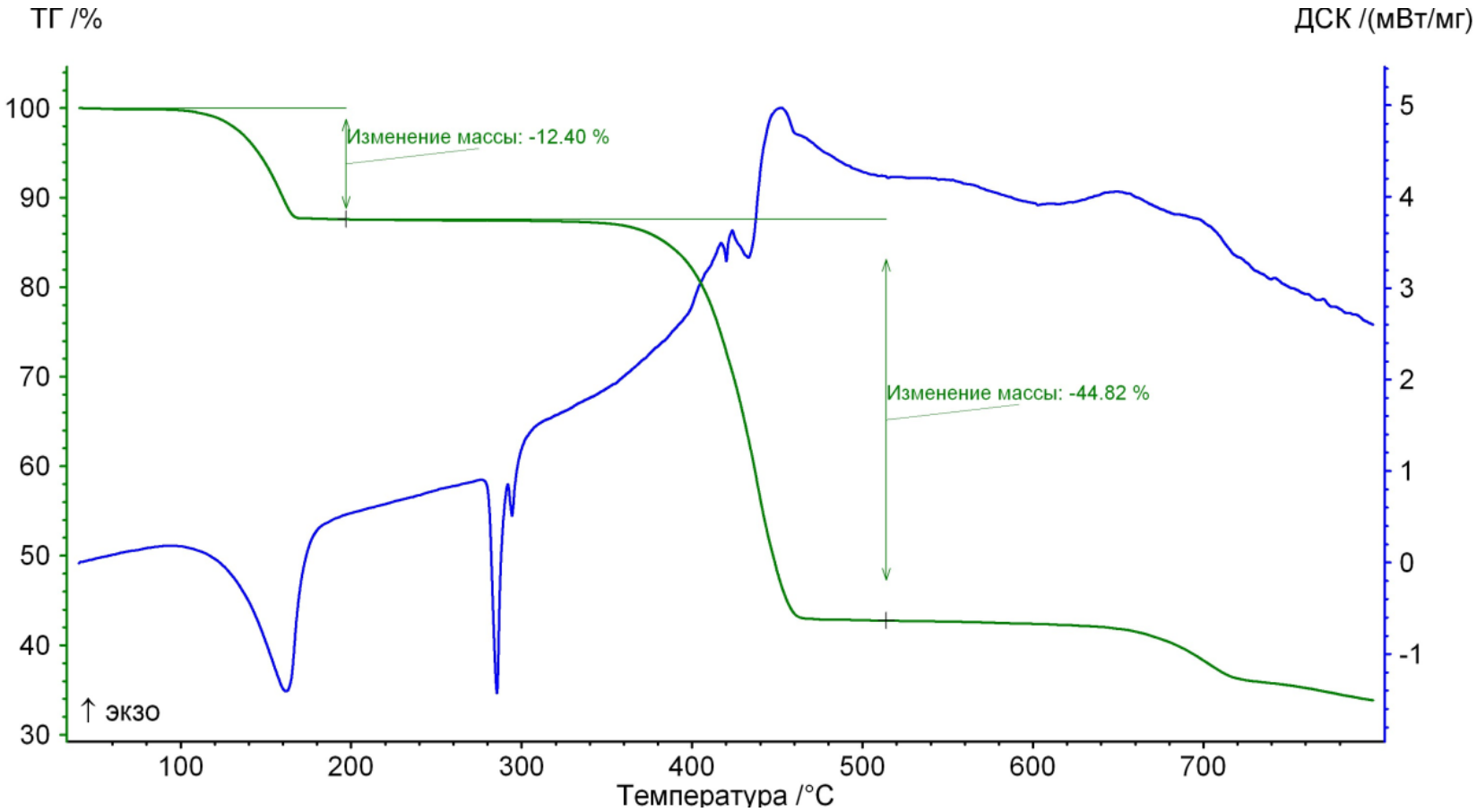
Термопары NETZSCH

Термопары согласно ITS 90 и IEC 584-1

NETZSCH

Тип термопары	(+) ветвь	(-) ветвь	Термо-эдс мкВ/℃ (холодные концы при 0℃)			Примерный рабочий диапазон температур	Примечания
			при 100℃	при 500℃	при 1000℃		
K	Ni-Cr (Chromel)	Ni-Al (Alumel)	42	43	39	0 …1100℃	most suited for oxidising atmospheres
T	Cu	CuNi (Constantan)	46	-	-	-185 … 300℃	excellent for low temperatures
J	Fe	CuNi	54	56	59	20 … 700℃	used in reducing atmospheres as an unprotected thermocouple
N	NiCrSi (Nicrosil)	NiSi	30	38	39	0 … 1100℃	very stable output signal at high temperatures
E	NiCr	CuNi	68	81	-	-200 … 800℃	highest thermal emf per ℃
R	Pt13Rh Platin-13%Rhodium	Platinum	8	11	13	0 … 1600℃	high resistance to oxidation and corrosion
S	Pt10Rh Platin-10%Rhodium	Platinum	8	9	11	0 … 1550℃	similar characteristics to type R
B	Pt30Rh Platin-30%Rhodium	Pt6Rh Platinum-6%Rhodium	1	5	9	0 ... 1600°	similar characteristics to type R and S

STA=DTA+TG


ТГ /%
ДСК /(мВт/мг)
Изменение массы: -12.40 %
Изменение массы: -44.82 %
↑ экзо
100
90
80
70
60
50
40
30
5
4
3
2
1
0
-1
100
200
300
400
500
600
700
Температура /°C

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Что значат эти слова?

- Д – дифференциальная – измеряется разница между сигналами от образца и образца сравнения
- С – сканирующая, т.е. это метод термоанализа, T=f(t)
- К – калориметрия, в итоге можно определеить количество теплоты (как интегральную величину, исходный сигнал «третьего типа» калориметров – тепловой поток)

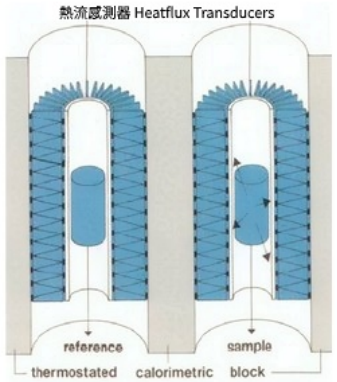
Как определить теплоту? Типы ДСК

- **Heat-flux/flow (теплового потока)**
  - Теплопередача через дно ячейки контактной площадке (большинство ДСК. Так проще и дешевле)
  - Теплопередача от всего образца множеству термопар, объединенных в кольца вокруг цилиндрической ячейке (калориметры Тиана-Кальве)
- **Power-compensated (компенсация мощности) – в образце поглощается-выделяется тепло?**

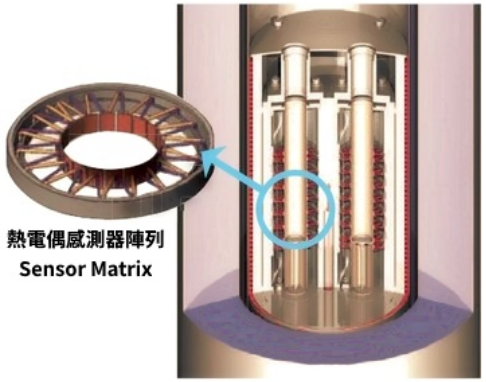
Подведем-отведем соответствующее количество в каждый момент времени, чтобы температура образца от программы не отклонялась. И посчитаем

  - Многие калориметры Тиана-Кальве можно калибровать и в таком режиме, по эффекту Джоуля

Как выглядят сенсоры



卡爾維式量熱儀 CALVET Calorimeter



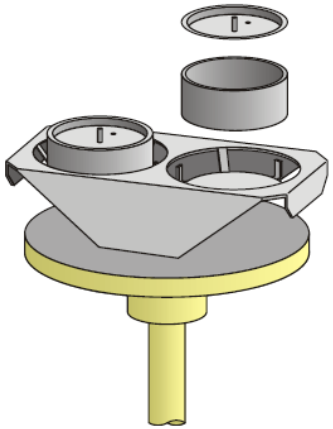
C80 量熱儀斷面 Sectional View

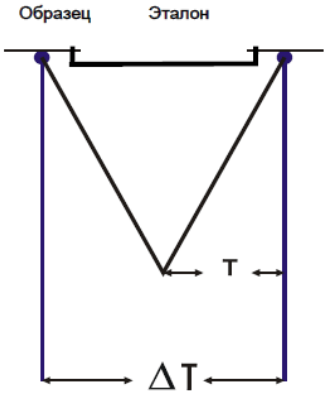
Такие можно использовать в изотермическом режиме, больше возможностей для реакционной калориметрии, определения теплот смешения и адсорбции
На порядок дороже ☹

ДСК – вариант теплового потока

Потомок метода ДТА. Измеряется разница теплот, выделяющихся в образце и эталоне (посредством измерения температур площадок) в течение времени или температуры, когда они подвергаются одинаковой температурной программе

Тепловой поток при **теплопроводности** пропорционален градиенту температуры (з. Фурье)





Контакт термопары с площадками с тиглями образца и эталона делают как можно лучше

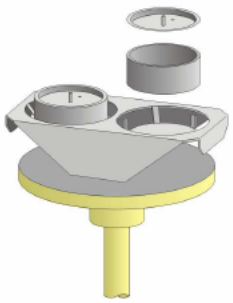
Максимальная передача Q, но не 100%

Почему?

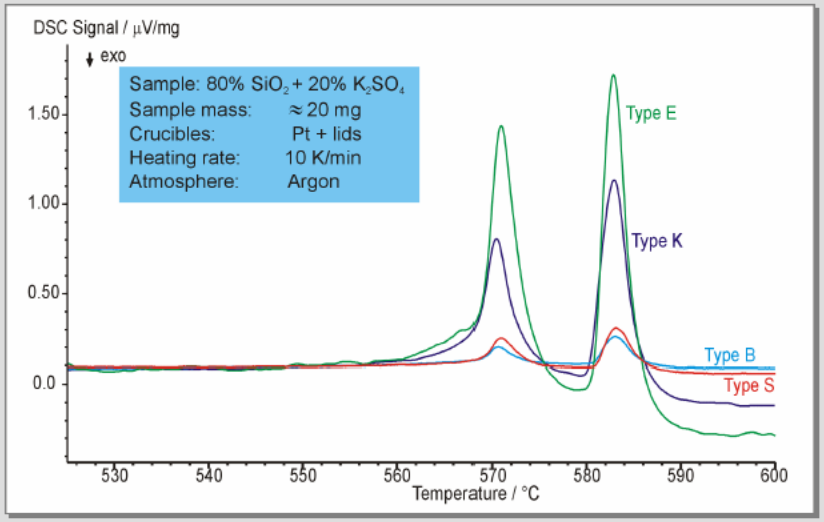
Чувствительность сенсоров

Сравнение различных ДСК-сенсоров

NETZSCH



DSC Sensors (Different Thermocouples)

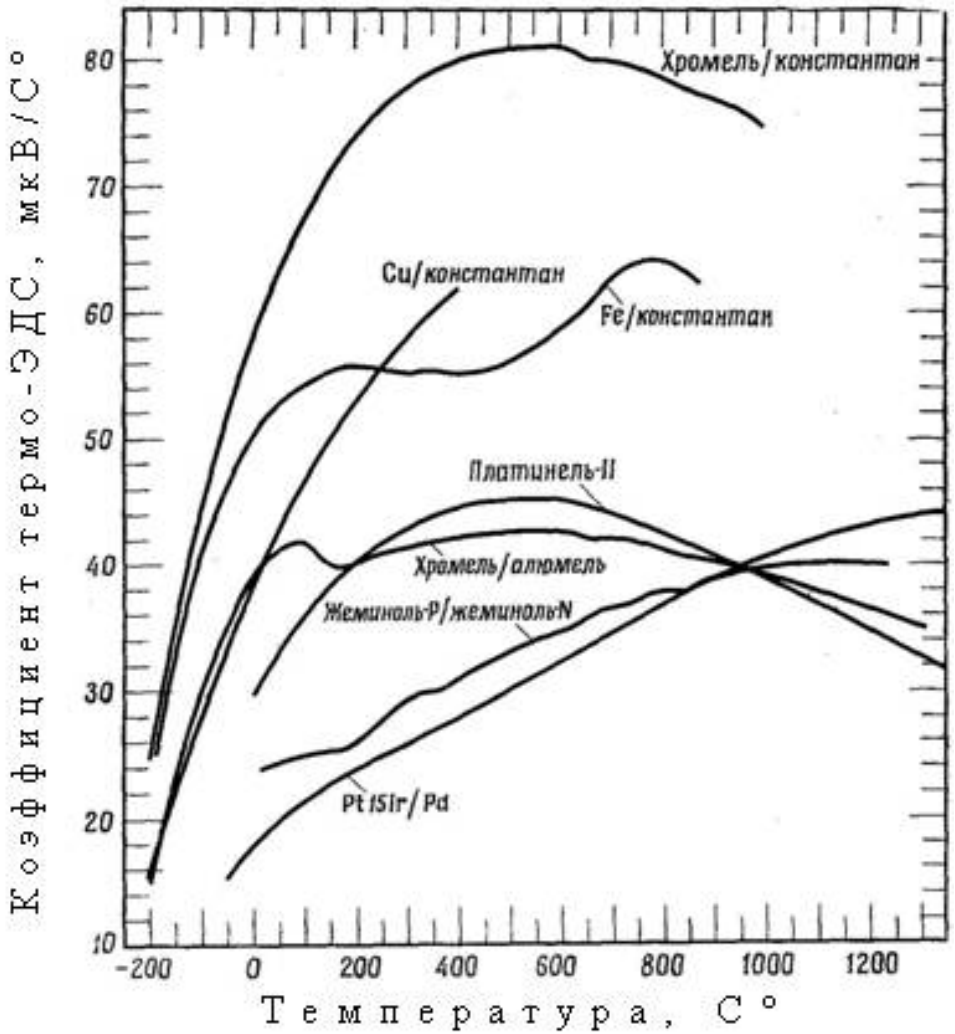


Чувствительность в Pt/Rh тиглях, атмосфера: аргон

B (Pt/Rh30%)	приблизительно 0.5 (мкВ/мВт) (при 500° C)
S (Pt/Rh10%)	приблизительно 1.2 (мкВ/мВт)
K (NiCr-Ni)	приблизительно 8 (мкВ/мВт)
E (NiCr-Constantan)	приблизительно 16 (мкВ/мВт)

Коэффициент термоЭДС

Или почему на калибровке по чувствительности не линия



А ещё из-за потерь тепла: на конвекцию и излучение
Теплопроводность тиглей и сенсора – велика (если из металла), но не мгновенна и не полна
У Perkin Elmer керамические сенсоры – хуже чувствительность, но стойкие к агрессивным образцам

Что измеряют?

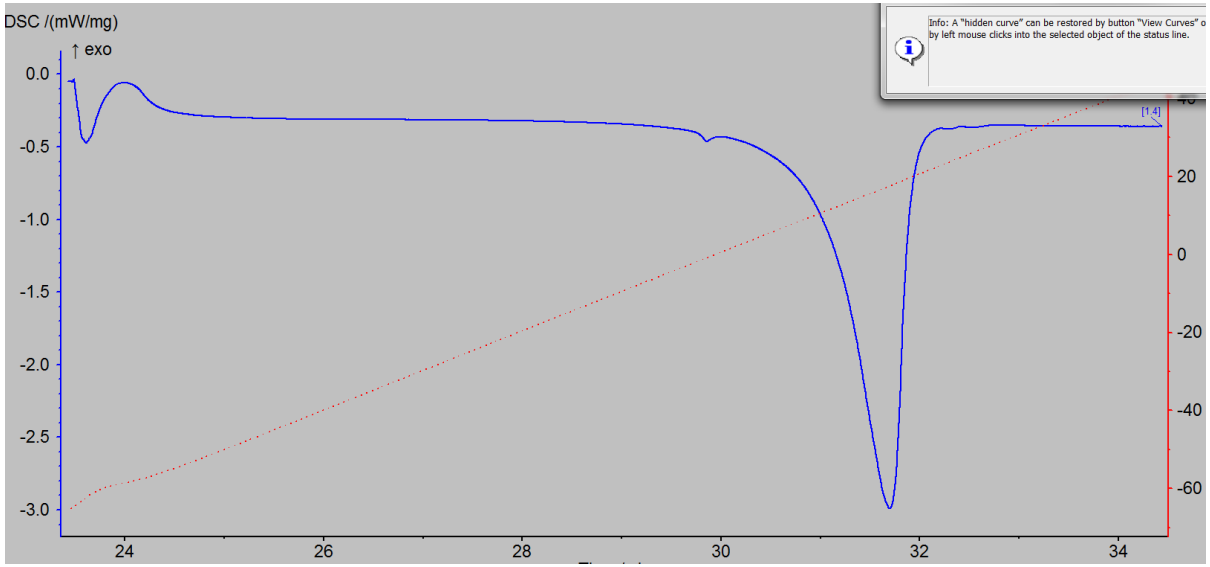
Процессы, сопровождающиеся изменением тепловых свойств или тепловыми эффектами

- **Определение теплоемкости**
  - Теплоемкость вещества при нагреве
  - Определение изменения теплоемкости при стекловании
- **Химические реакции**
  - Экзотермические
  - Эндотермические
- **Физические процессы**
  - Плавление и кристаллизация
  - Испарение и сублимация
  - Фазовые переходы
  - Переход стеклования

ДСК

Сигнал DSC- абсолютная температура образца и разница температур, возникающая между образцом и эталоном, пропорциональная разности теплового потока между ними.

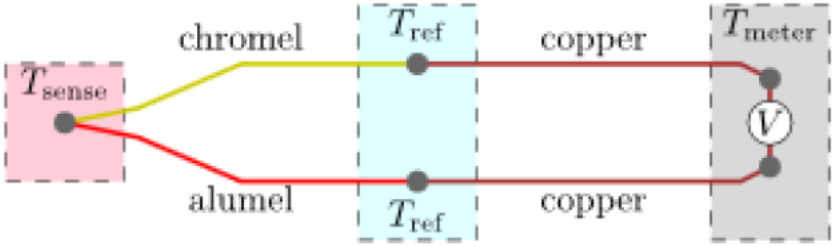
Программа показывает удельную величину, деля сигнал на массу навески
Это позволяет оценивать количественно тепловые эффекты:

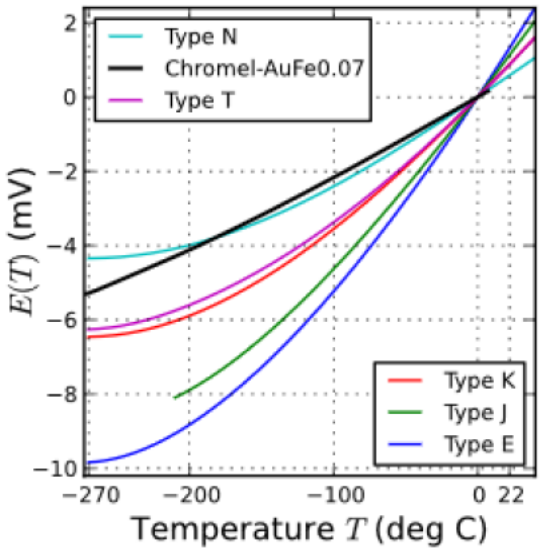


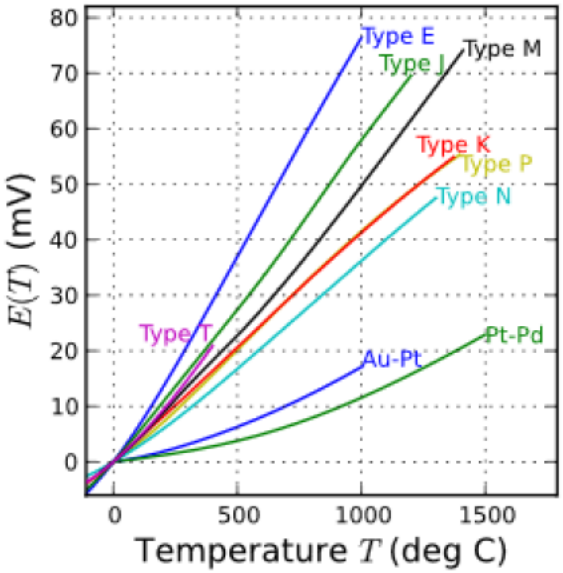
DSC~αΔT/dt /m (мДж*К/К/с/г=мВт/г)
Ось абсцисс – время (или *HR=dT/dt, температура)

Термопары

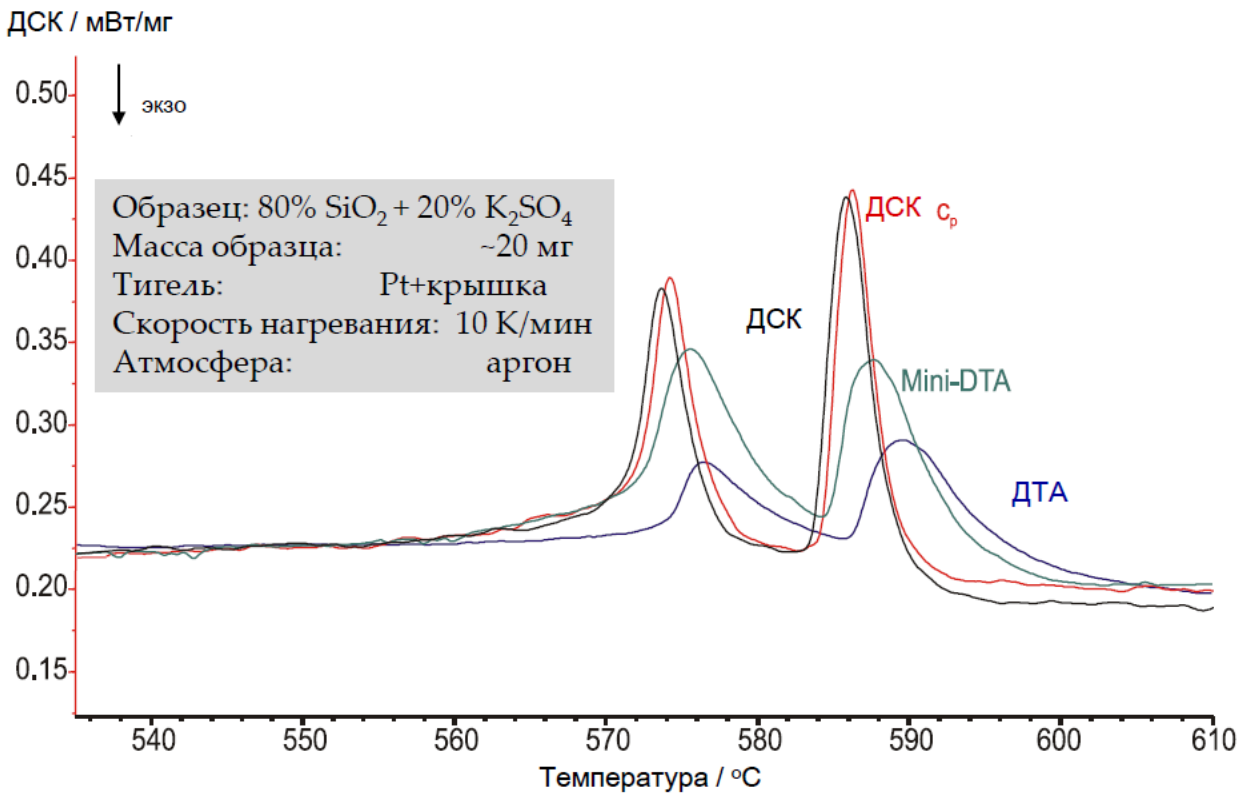
$E=\alpha_{12}(T_2-T_1)$





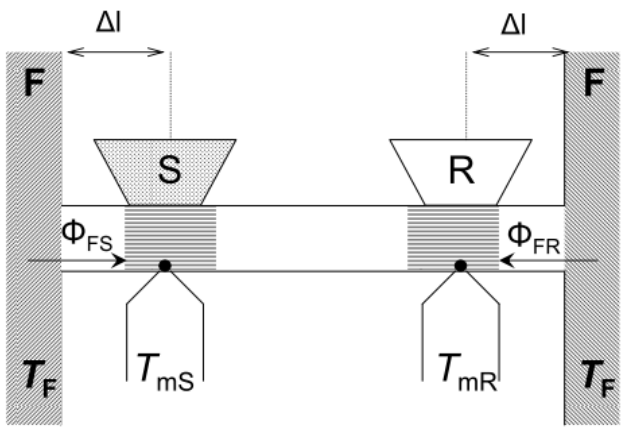


ДСК и ДТА


ДСК / мВт/мг
экзо
0.50
0.45
0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
Образец: 80% SiO_2 + 20% K_2SO_4
Масса образца: ~20 мг
Тигель: Pt+крышка
Скорость нагревания: 10 К/мин
Атмосфера: аргон
ДСК c_p
ДСК
Mini-DTA
ДТА
540
550
560
570
580
590
600
610
Температура / °C

ДСК

Это метод, в котором различие между скоростью теплового потока в образце и скоростью теплового потока в эталоне (стандартном образце) регистрируется как функция температуры и/или времени, когда они подвергаются одной и той же температурной программе в одной и той же атмосфере при использовании **симметричной (сдвоенной) измерительной системы.**



Теплоперенос

Теплопроводность (ФОРМИРУЕТ СИГНАЛ)

$$\Phi = \frac{\partial Q}{\partial t} = \lambda(T) S \frac{\Delta T}{\Delta x} = \frac{1}{r} \Delta T$$

Конвекция (потеря теплоты, «поступающей» на контакт – потеря сигнала)

$$\Phi \sim \Delta T$$

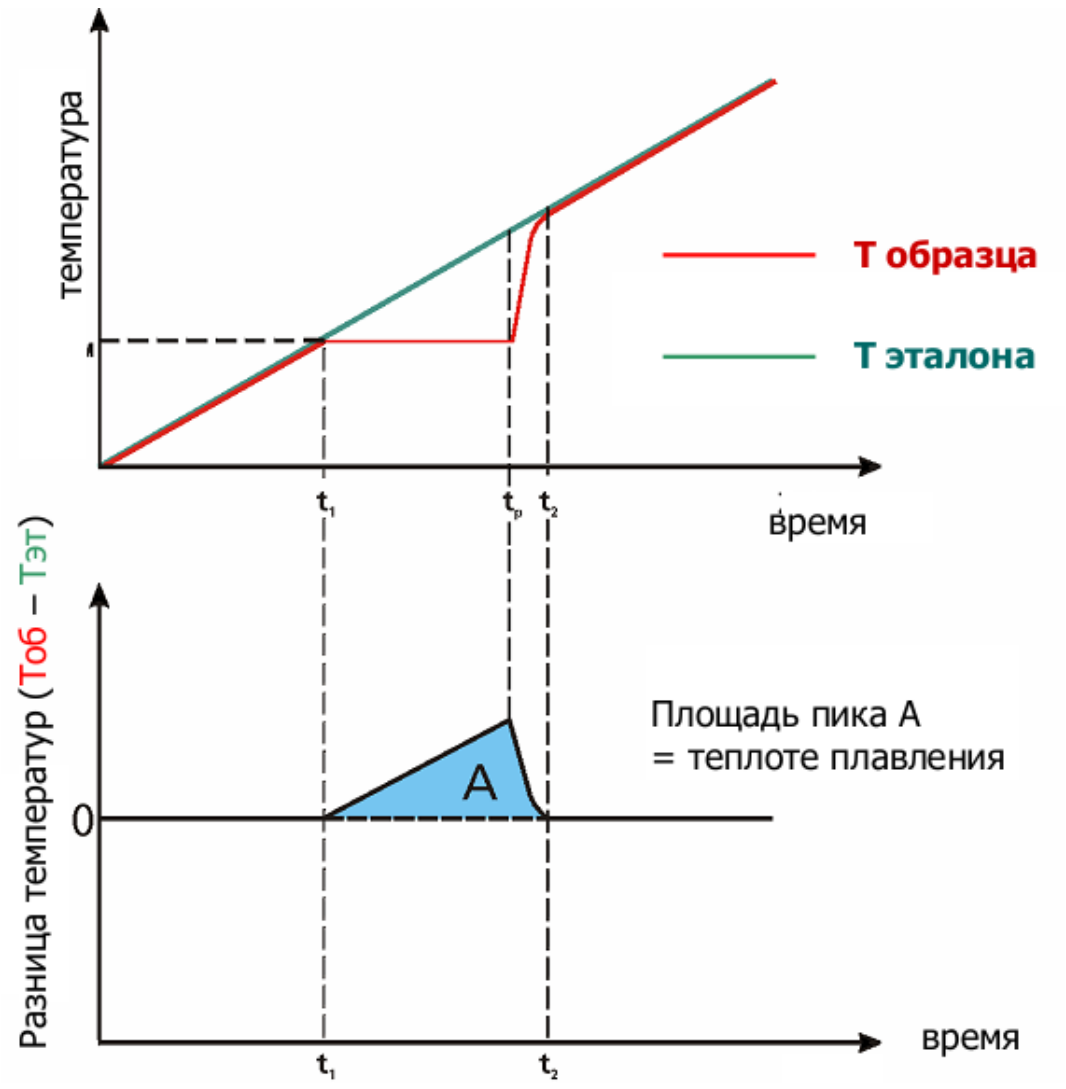
Поток газа

Излучение (потеря теплоты, «поступающей» на контакт – потеря сигнала)

$$\Phi \sim \Delta T, T$$

…цвет образца

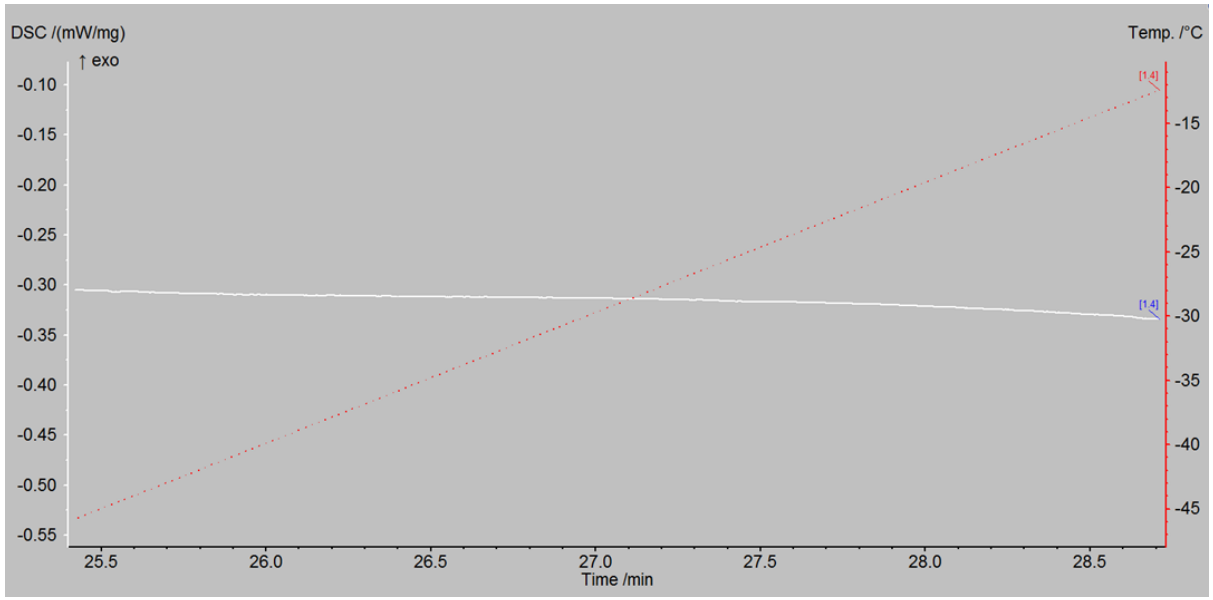
Формирование сигнала



Приближения для моделирования сигнала ДСК

«Нулевое приближение»

- Стационарное состояние
- Нет межфазных границ
- Учитывается теплоемкость только образца и образца сравнения
- Идеально симметричная конструкция измерительной системы
- Измеряемая температура равна температуре образца
- Нет тепловых потерь



Нулевое приближение

Температурная программа

$$T = T_0 + \beta t$$

Закон Фурье

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

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

Нам известна производная температуры по времени

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

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

Потоки тепла (образец S и эталон R, F- печь)

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \frac{1}{r}(T_F - T_S - T_F + T_R) = -\frac{1}{r}(T_S - T_R)$$

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = \beta(C_{p,S} - C_{p,R})$$

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

Мы можем узнать теплоёмкость образца!

Первое приближение

В образце что-то происходит с выделением/поглощением тепла

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

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

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

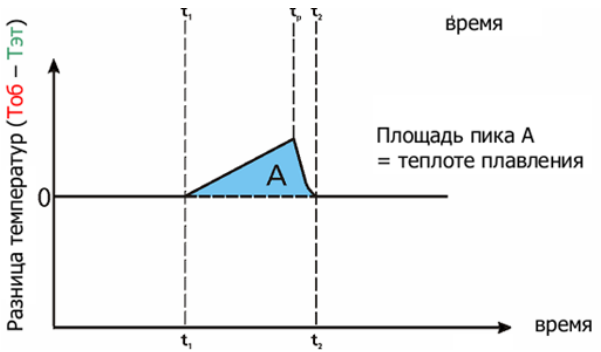
$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} = \Phi_{SR}$$

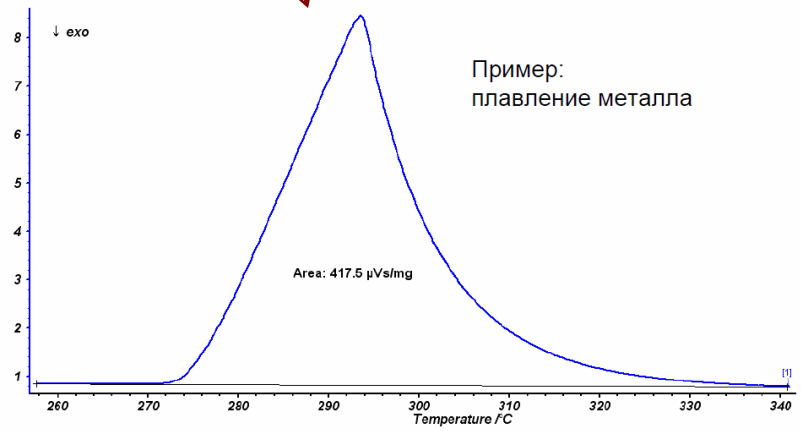
$$DSC \sim \Delta T_{SR} = -r\Phi_r - \beta r \Delta C_{p,SR} - \tau_1 \frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

Нам нужна теплота ФП, а не поток, поэтому интегрируем)

$$\Phi_r = -\frac{1}{r}\Delta T_{SR} - \beta \Delta C_{p,SR} - \frac{\tau_1}{r}\frac{d\Delta T_{SR}}{dt}$$

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

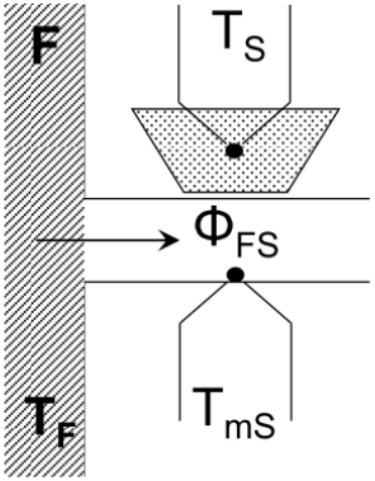


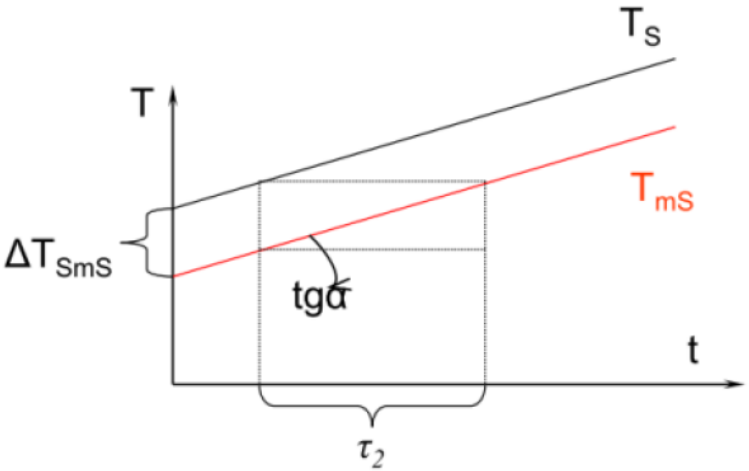


Второе приближение

Всё происходит в пространстве, сигнал будет запаздывать

Вопрос: что произойдет, если температурная программа окажется нелинейной?





$$T_{mS} = T_S - \tau_2 \frac{dT_{mS}}{dt}$$

$$T_{mR} = T_R - \tau_2 \frac{dT_{mR}}{dt}$$

$$\Delta T_{mSmR} = \Delta T_{SR} - \tau_2 \left(\frac{d\Delta T_{mSmR}}{dt} \right)$$

$$\Phi_r(t) = -\frac{1}{r} \left\{ \Delta T_{mSmR} + r\beta \Delta C_{SR} + \tau_1 \frac{d\Delta T_{mSmR}}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 \Delta T_{mSmR}}{dt^2} \right\}$$

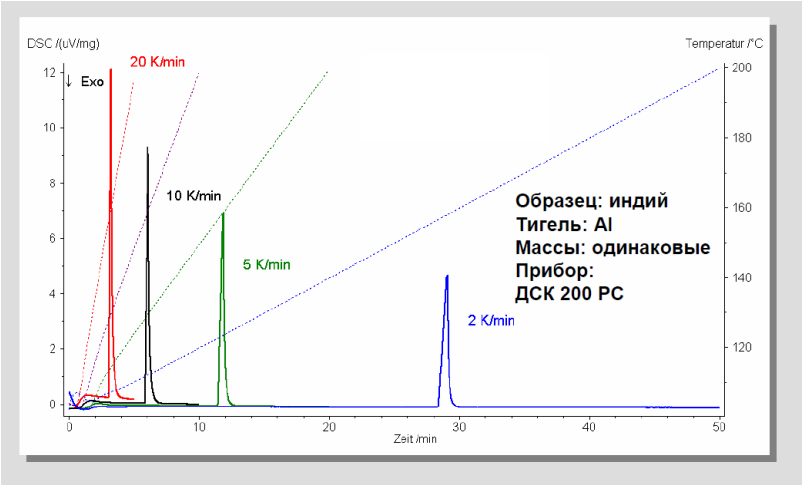
Что влияет на сигнал ДСК?

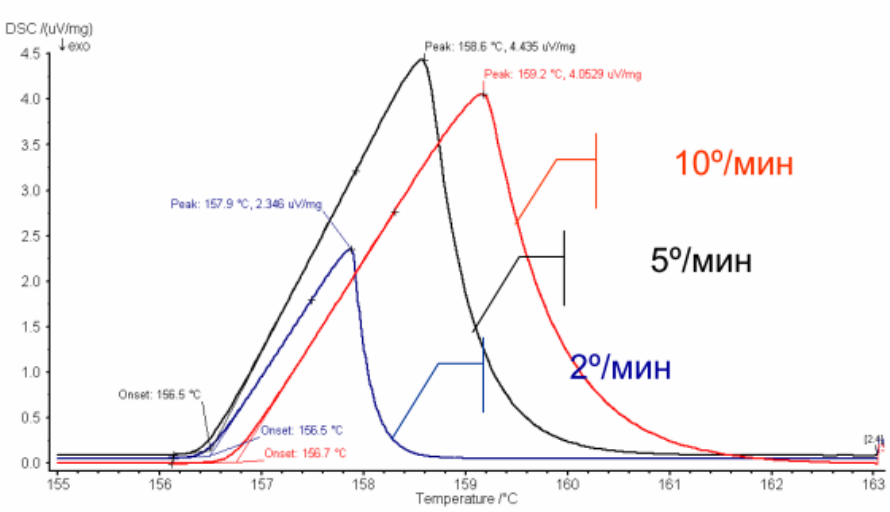
Факторы, связанные с измерительным прибором:

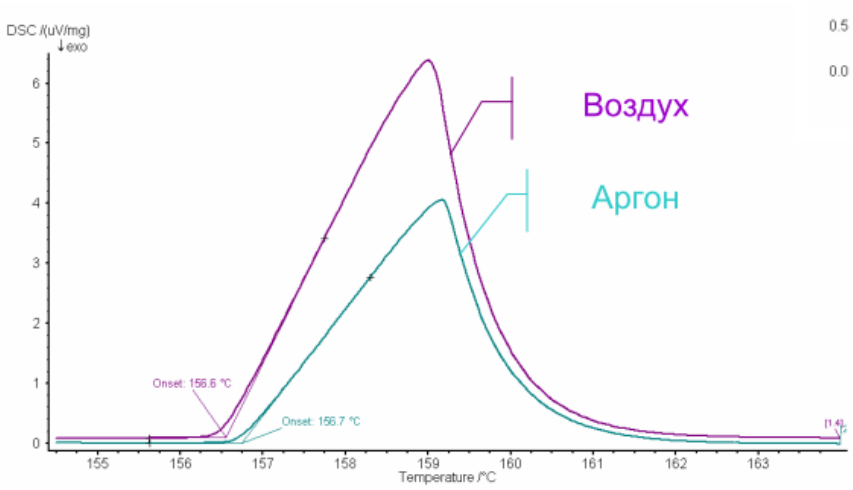
- Атмосфера печи
- Размер и форма печи
- Материал и геометрия держателя образца
- Скорость нагрева
- Размещение термопары относительно образца

Характеристики образца:

- Размер частиц и плотность упаковки
- Усадка
- Степень кристалличности
- Масса образца
- Теплопроводность
- Теплоемкость


DSC /(uV/mg)
Temperatur /°C
Exo
20 K/min
10 K/min
5 K/min
2 K/min
Образец: индий
Тигель: Al
Массы: одинаковые
Прибор:
ДСК 200 PC
Zeit /min

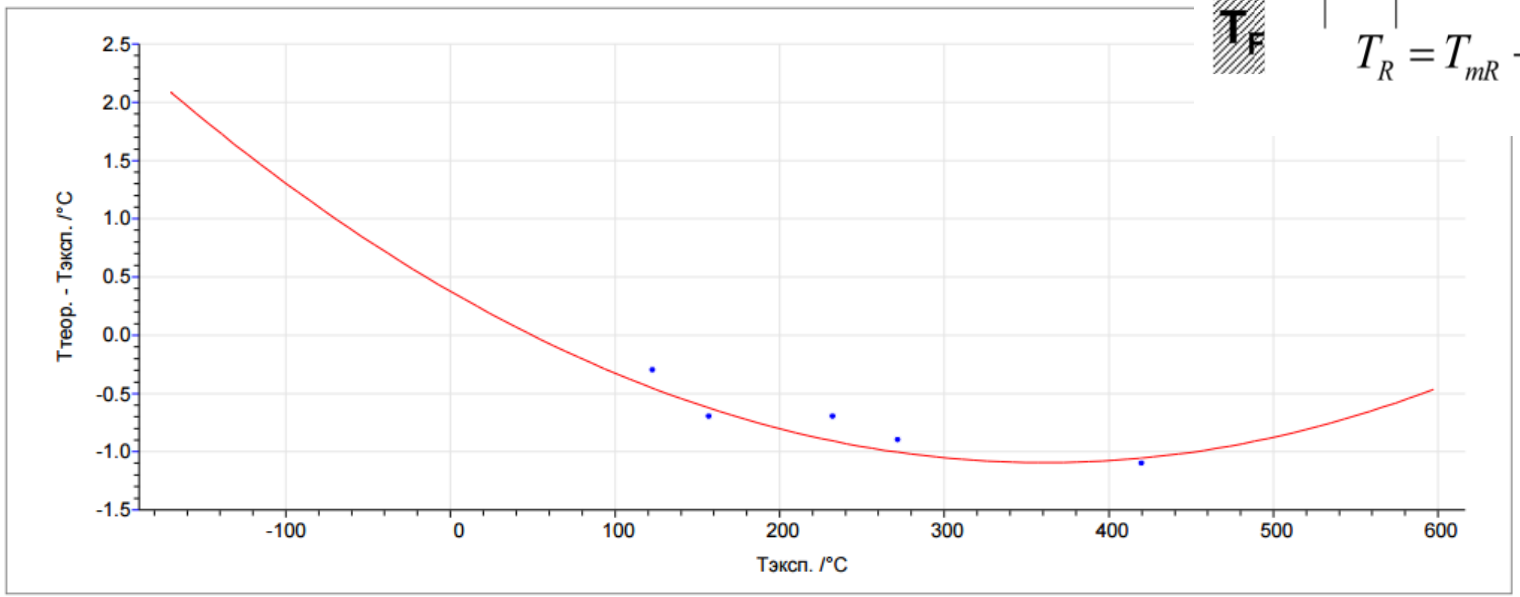

DSC /(uV/mg)
exo
Peak: 158.6 °C, 4.435 uV/mg
Peak: 159.2 °C, 4.0529 uV/mg
Peak: 157.9 °C, 2.346 uV/mg
Onset: 156.5 °C
Onset: 156.5 °C
Onset: 156.7 °C
10°/мин
5°/мин
2°/мин
Temperature /°C

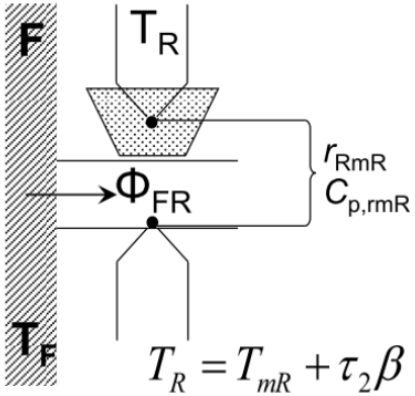

DSC /(uV/mg)
exo
Воздух
Аргон
Onset: 156.6 °C
Onset: 156.7 °C
Temperature /°C

Калибровка по температуре

NETZSCH температурная калибровка - DSC 200F3 t-sensor

Прибор:	NETZSCH DSC 200F3 240-20-067-L
Файл:	5grad_120_420_10.15.ngb-td5
Скорость нагрева:	5.0
Печь:	Std DSC 200F3
Тигель:	Pan Al, pierced lid
Атмосфера:	NITROGEN
Дата:	13.10.2015 15:02:36 (UTC+4)



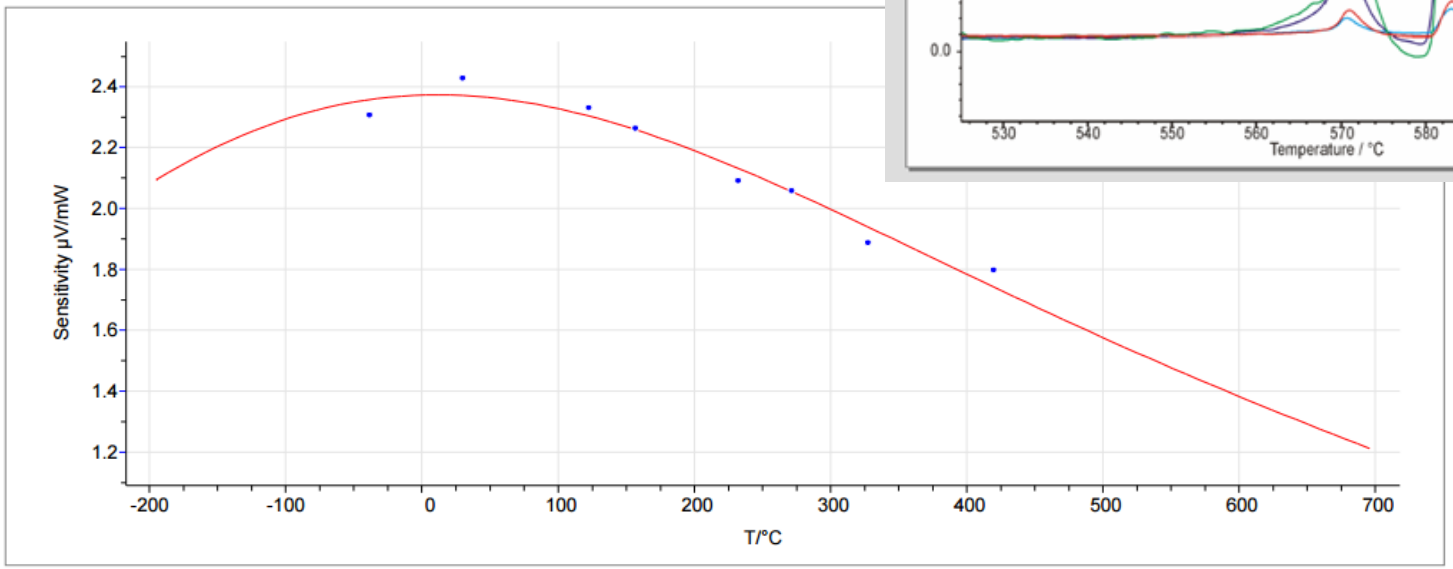


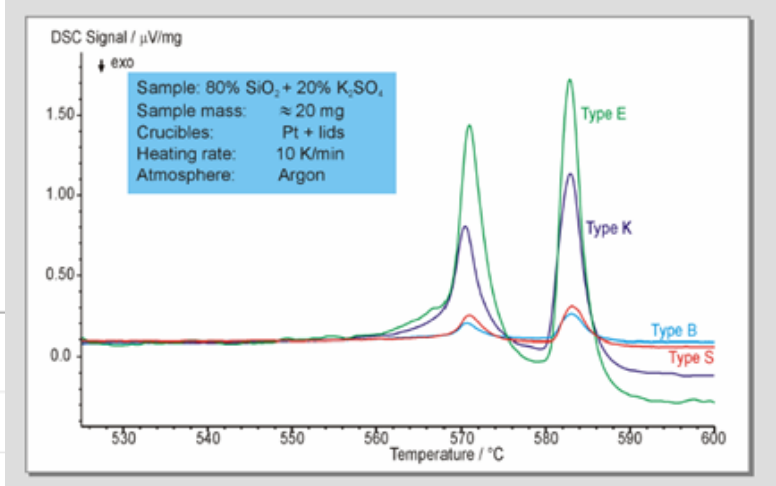
$$T_R = T_{mR} + \tau_2 \beta$$

Калибровка по чувствительности

NETZSCH Sensitivity - DSC 204F1 t-sensor

Instrument:	NETZSCH DSC 204F1 240-10-170-K
File name:	Calibration 10 N2 40_70 .ngb-ed3
Heating rate:	10.0
Furnace:	Standard DSC 204F1
Crucible:	Pan Al, pierced lid
Atmosphere:	NITROGEN
Date:	12.10.2015 17:28:21 (UTC+4)





$$K_Q(T_{onset}) = \frac{\Delta_m H_{T_{onset}}(St)}{\int_{t_S}^{t_F} (DSC_{St} - DSC_{BL})dt}$$

Конвекция, излучение, конструкция прибора, расстояния – аналитически точно не рассчитать

Стандарты

- высокая степень чистоты (не менее 99.999%)
- точно установленные характеристики фазовых переходов
- устойчивость на воздухе и к воздействию излучения
- химическая стабильность
- низкое давление насыщенного пара при температуре фазового перехода
- инертность по отношению к материалу тигля
- близкие к исследуемым образцам теплофизические (теплоемкость, теплопроводность) и физические (масса, толщина) характеристики,
- не слишком мелкие размеры твердых частиц

Стандарты

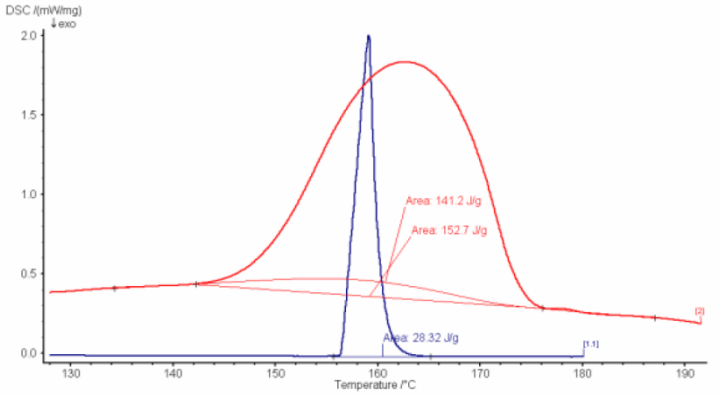
Substance	Temp. /oC	Enthalpy J/g
C6H12	-87.0	-79.400
C10H16	-64.5	-22.000
Hg	-38.8	-11.400
H2O	0.0	-333.400
Ga	29.8	-80.000
Biphenyl	69.2	-120.500
Benzoeacid	122.4	-147.400
KNO3	128.7	-50.000
Indium	156.6	-28.600
RbNO3(trig>kub)	164.2	-26.600
Sn	231.9	-60.500
Bi	271.4	-53.100
KClO4	300.8	-104.900
Pb	327.5	-23.000
Zn	419.5	-107.500
Ag2SO4	426.4	-51.900
CsCl	476.0	-17.200
Al	660.3	-397.000
K2CrO4	668.0	-37.000

О калибровках

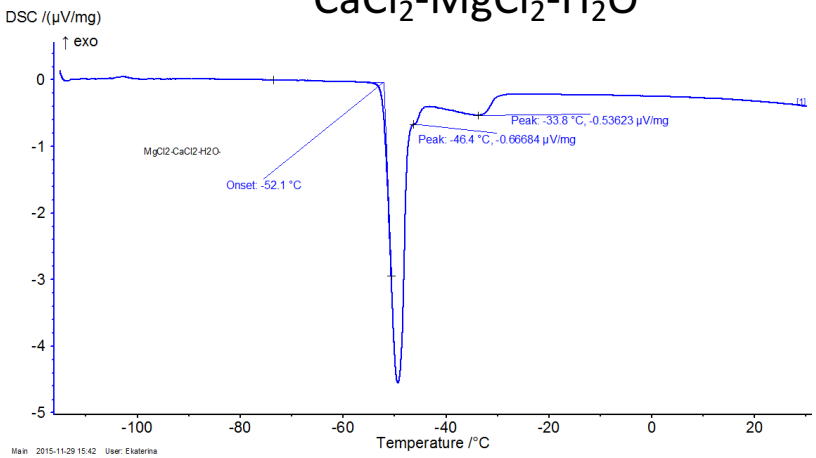
Для получения высокоточных измерений и возможности сравнения различных измерений необходимо проводить измерения в одних и тех же условиях:

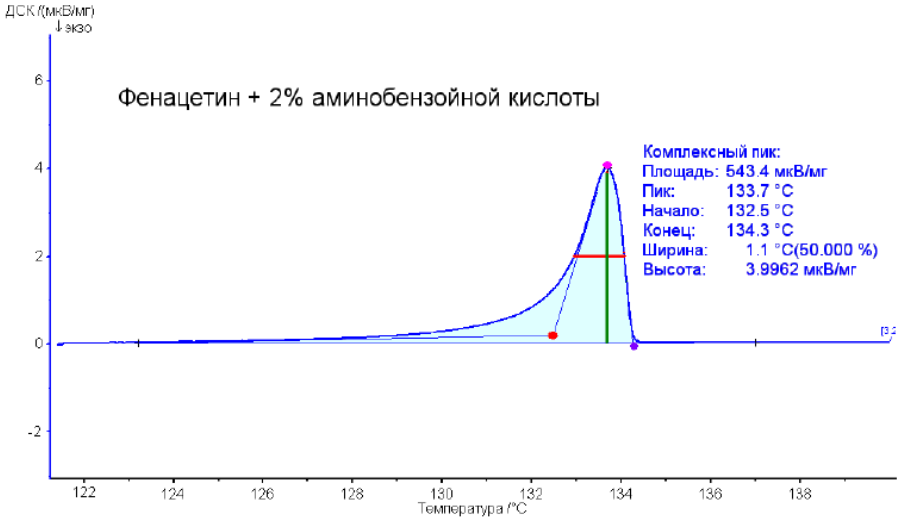
- Один и тот же держатель (ТГ/ДСК или ТГ/ДТА или ТГ)
- Одна и та же термопара (E или K или B или S)
- Один и тот же тип тиглей
- Одна и та же атмосфера (скорость потока, тип газа)
- Одна и та же скорость нагревания образца

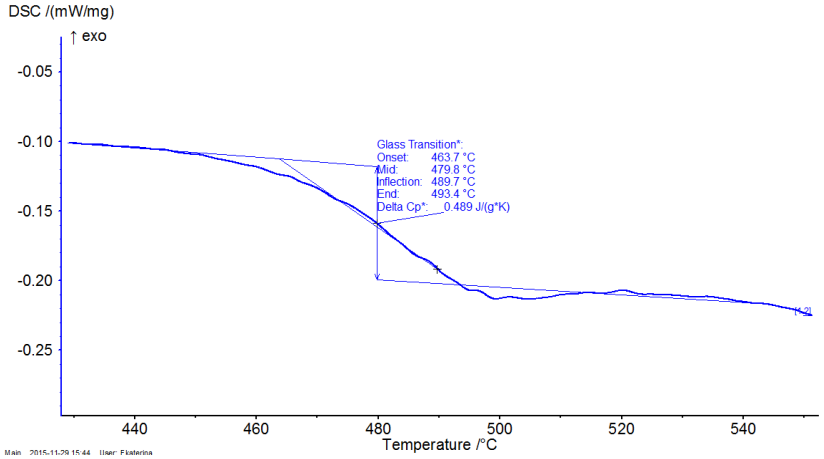
Различие процессов



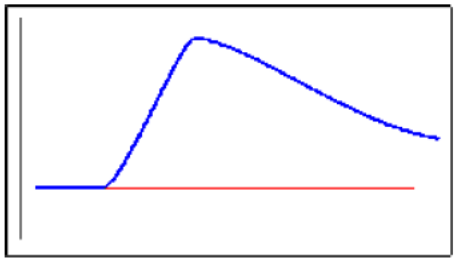
$CaCl_2$-$MgCl_2$-H_2O



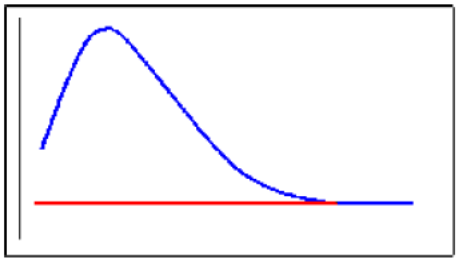




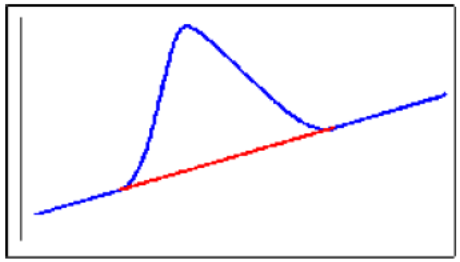
Базовые линии. ДСК



Горизонтальная слева

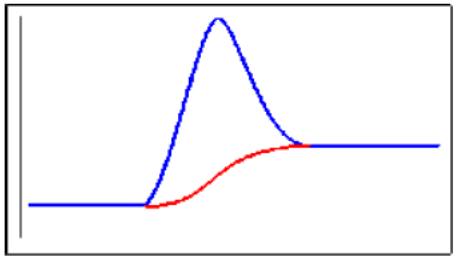


Горизонтальная справа

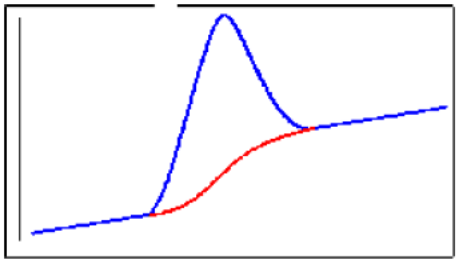


Линейная

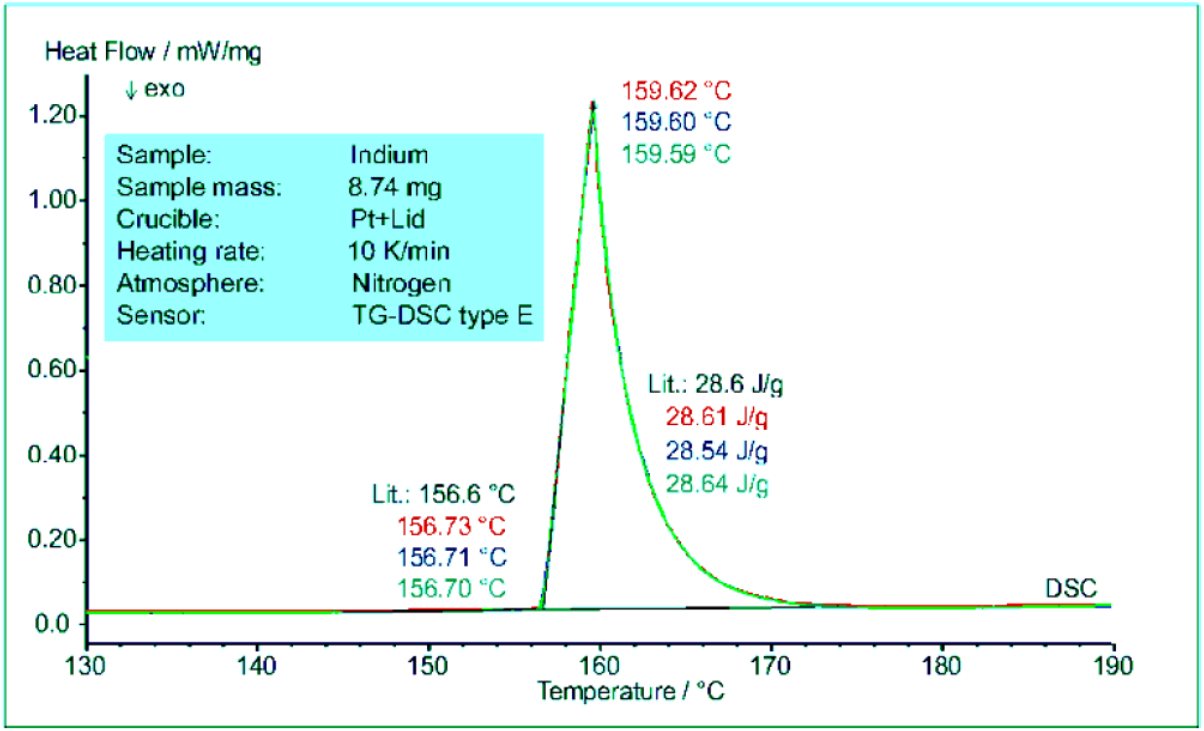
Горизонтальная пропорциональная площади



Тангенциальная пропорциональная площади



Теплота плавления чистого вещества



Кроме калибровок бывают коррекции

- Асимметрия измерительной системы
  - Измерение нулевой линии

Снимают для теплоёмкости

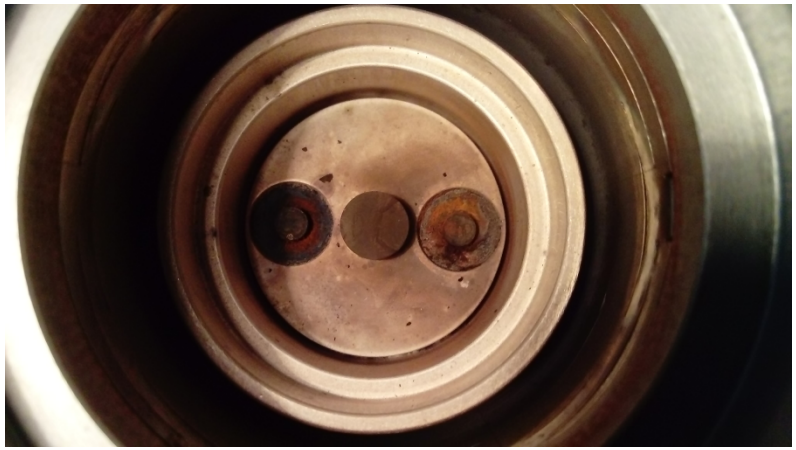
…или в случае околофатального загрязнения сенсора

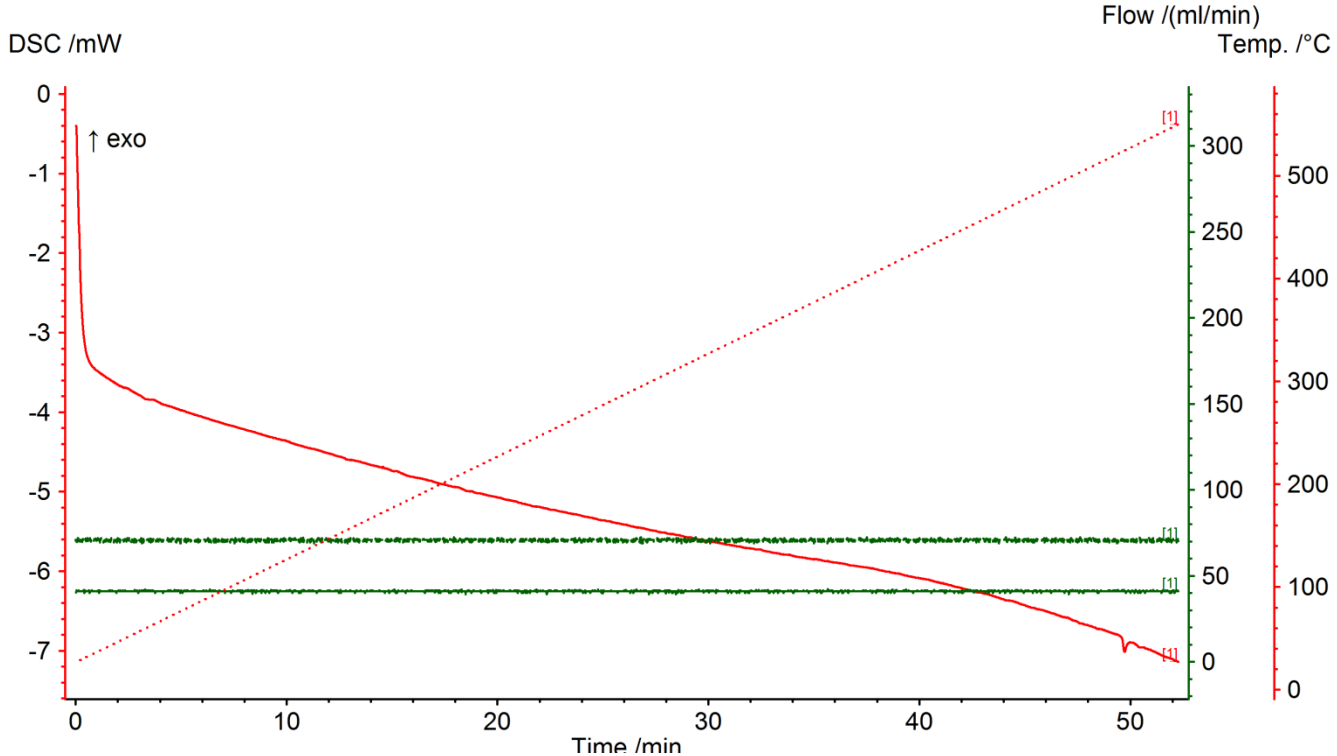
- Коррекция по температуре
  - ДСК(*t*) *(ДСК(TmR))* → *ДСК(TS)*

Когда хотят уточнить т-ру ликвидуса

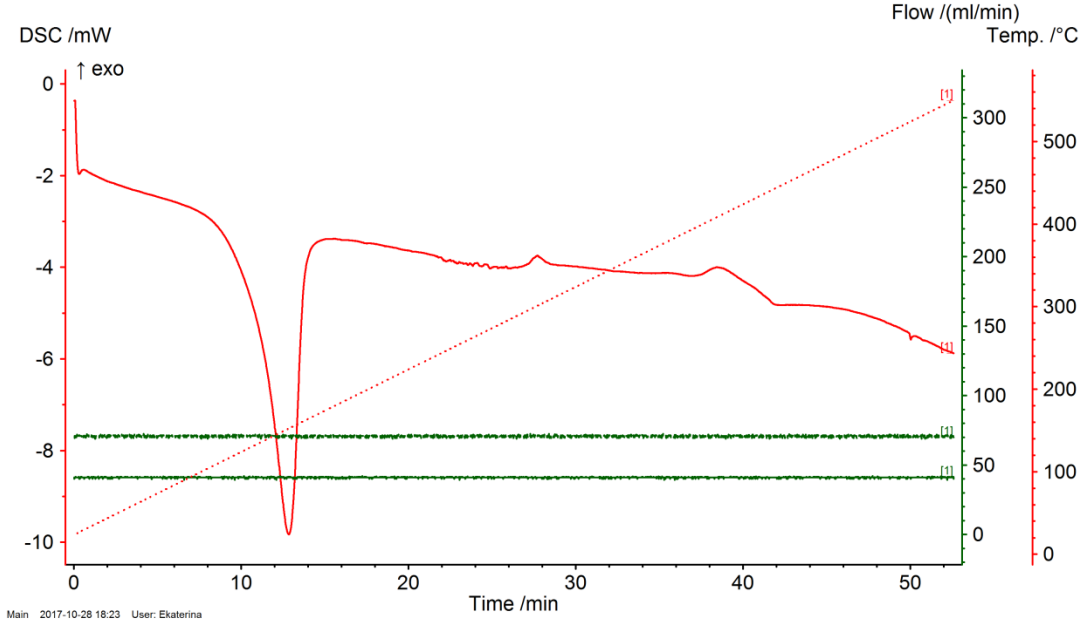
- Коррекция по теплоте
  - ДСК (*T*) → *Ф(T)*

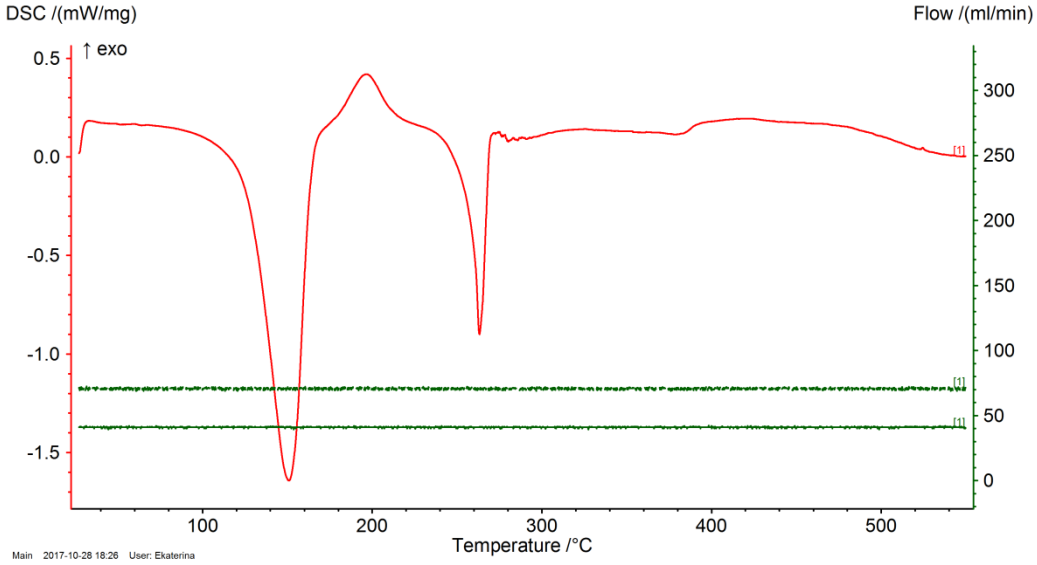
Ассиметрия измерительной системы



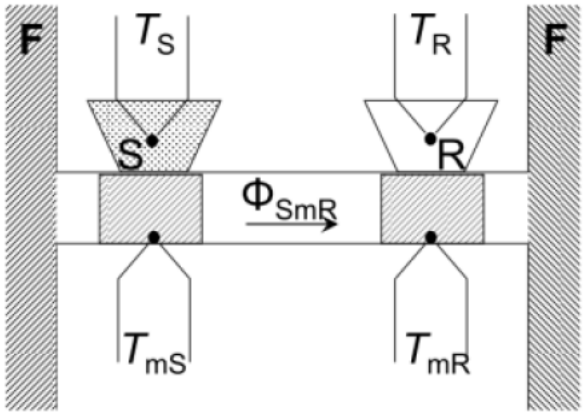


Ассиметрия измерительной системы





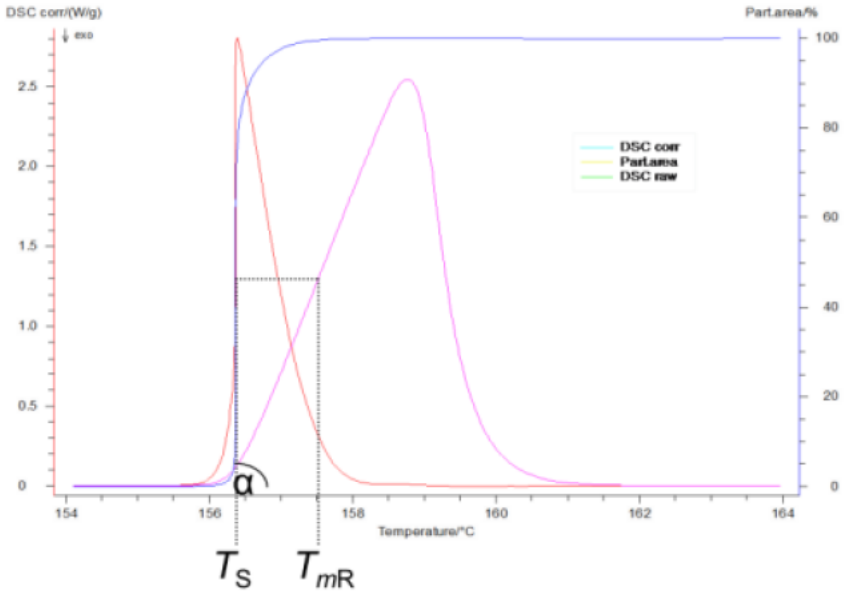
Коррекция по температуре



$$T'_S - T_{mR} = r^{eff}_{SmR}\Phi_{SmR} = r^{eff}_{SmR}C^{eff}_{p,SmR}\left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt}\right)$$

$$T'_S - T_{mR} = \tau^{eff}_{SmR}\left(\frac{dT'_S}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt}\right)$$

$$T'_{St} - T_{mR} = -\frac{1}{tg\alpha}\left(DSC_{St} - DSC_{BL}\right)$$

$$T'_{St} - T_{mR} = \tau^{eff}_{SmR}\left(\frac{dT'_{St}}{dt} - \frac{dT_{mR}}{dt}\right) = -\tau^{eff}_{SmR}\beta$$

$$\tau^{eff}_{SmR} = \frac{1}{\beta tg\alpha}\left(DSC_{St} - DSC_{BL}\right)$$