



**Методические указания для выполнения  
лабораторной работы  
«Практические приемы работы  
на дифференциальном  
сканирующем калориметре»**

**по дисциплине  
«Инструментальные методы исследования  
в химической технологии»**

**Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения  
высшего образования «Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю.А.»**

**Методические указания для выполнения  
лабораторной работы  
«Практические приемы работы  
на дифференциальном  
сканирующем калориметре»**

по дисциплине «Инструментальные методы исследования  
в химической технологии»  
для студентов направлений

18.04.01 – Химическая технология,  
профиль «Химическая технология композиционных материалов и покрытий»  
очной формы обучения

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

**Цель работы:** освоить навыки приема работы на дифференциальном сканирующем калориметр

**Приборы:** дифференциальный сканирующий калориметр DSC823°, лабораторные весы, химическая посуда.

### Краткая теория

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

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

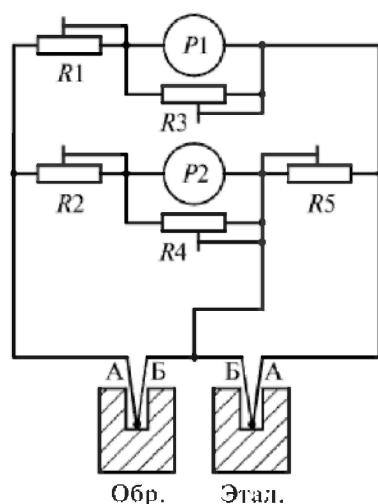


Рис.1. Принципиальная электрическая схема пирометра Н.С. Курнакова

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

наших дней. На ней основываются современные методы термического анализа:

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

- Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – измеряется разность тепловых потоков между образцом и эталоном.

- Синхронный термический анализ (СТА) - комбинация методов ДСК и ДТА с измерением изменения веса образца.

### **Подготовка образцов для измерений методом ДСК.**

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

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

Измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек (рис. 2), в одной (S) находится исследуемый образец, в другую, называемую ячейкой сравнения

(R), помещают эталон. Измерительную камеру конструируют максимально симметрично (одинаковые ячейки, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя печи (F) до ячеек -  $\Delta l$  и т.д.). В методе ДСК между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, которая позволяет измерять усредненную температуру со всей площади тигля.

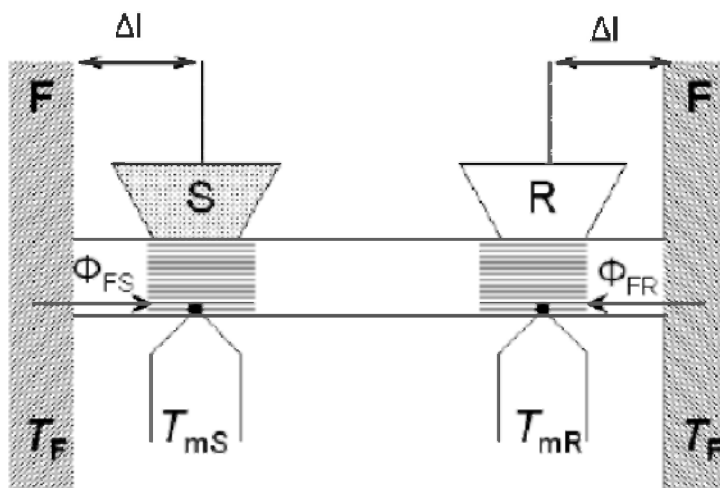


Рис . 2. Схема измерений методом ДСК: F - печь (нагреватель ) S - образец R - эталон  $T_F$ ,  $T_{mS}$ ,  $T_{mR}$  - температуры печи и спаев дифференциальной термопары образца и эталона;  $\Phi_{FS}$ ,  $\Phi_{FR}$  - тепловые потоки

Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Теплота в методе ДСК определяется через тепловой поток, производную теплоты по времени (отсюда термин "дифференциальный"). Тепловой поток измеряется как разница температуры печи и спаев дифференциальной термопары образца и эталона  $\Phi_{FS}$ ,  $\Phi_{FR}$  - тепловые потоки температур в двух точках измерительной системы в один момент времени . Измерения можно проводить как в изотермических условиях , так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи ( калориметры такого типа называют " сканирующими ").

В крышке каждого тигля обычно проделывают небольшое отверстие (рис. 3). Такое отверстие помогает избежать деформации и разрыва тигля в результате повышения внутреннего давления за счет термического

расширения воздуха в тигле, испарения воды и (или) других летучих веществ в процессе нагрева.

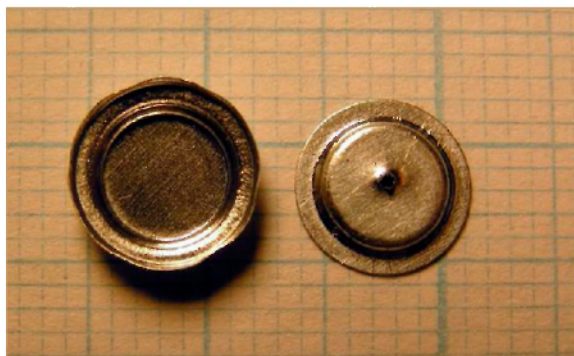


Рис. 3. Алюминиевый тигель с крышкой

Отверстие не делается в особых случаях:

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

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

- ранее не исследовавшихся неизвестных материалов;

- жидкостей;
- ядовитых веществ;
- материалов с бурным испарением или разложением при исследовании в соответствующей области температур.

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

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



Рис . 4. Измерительная камера  
ДСК

### **Обработка экспериментальных результатов**

При наличии в исследуемом образце каких-либо процессов, или переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах протекающих в образце. Различают экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) аномалии ДСК (рис. 5). Любая аномалия (пик) ДСК полностью может быть описана следующими параметрами (рис. 6):

1. Температурами начала пика, которая характеризует начало процесса, и окончания пика ( $T_1$  и  $T_2$  на рис. 6, определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика).

2. Температурой максимума (минимума) пика ( $T_3$  на рис. 6), которая характеризует окончание процесса.

3. Площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса ( $J = Q/M$ , где  $Q$  - количество поглощенного/выделенного тепла,  $M$  - масса исследуемого вещества).

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

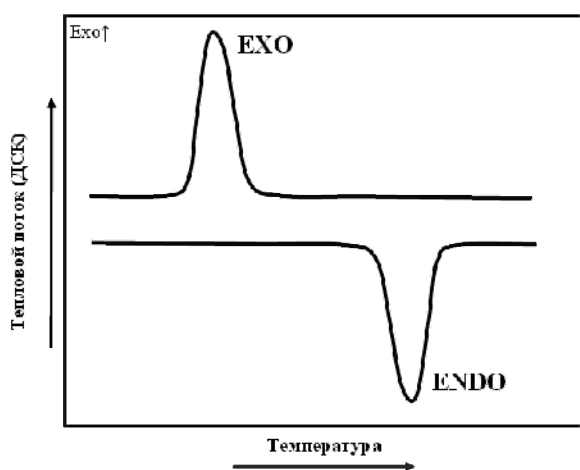


Рис. 5. Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК

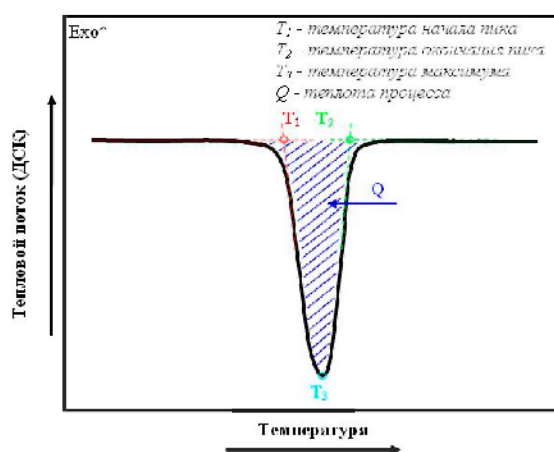


Рис. 6. Обработка аномалии ДСК

Наличие пика на кривой ДСК всегда свидетельствует о прохождении фазового превращения, однако, природу этого превращения невозможно определить, основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий, для решения которой требуется привлечение дополнительных методов исследований,

дифракционных, оптических, диэлектрических и пр. Однако в отдельных случаях, таких как плавление вещества или испарение некоторой его части, достаточно простого визуального осмотра образца после измерения.

### **Задания к лабораторной работе и порядок действий при их выполнении**

1. Включите модуль DSC823<sup>e</sup>:
  - сначала включить DSC823<sup>e</sup>, затем систему охлаждения и компьютер.После включения прибора индикатор на корпусе DSC823<sup>e</sup> последовательно три раза мигает. Процесс установления связи между прибором и ПК занимает около 1 минуты.
2. Подготовьте образец согласно описанной выше методике.
3. Снимите пинцетом крышку печи. Измерительная ячейка теперь открыта. Аккуратно поместите чашку с образцом в левое гнездо сенсора ДСК. Убедитесь, что в правом гнезде имеется пустая эталонная чашка. Установите с помощью пинцета крышку печи.
4. Запустите программное обеспечение STARe
5. Пройдите по вкладке «Редактор эксперимента»
6. Выберите метод для проведения эксперимента (по указанию преподавателя)
7. Введите название эксперимента и массу исследуемого образца.
8. Нажмите кнопку «Переслать эксперимент», затем кнопку «ОК».
9. В открывшемся окне запустится эксперимент, дождаться его окончания.
10. Для обработки полученных данных пройти по вкладке «Обработка»
11. После нажатием иконки «Открыть кривую» выбрать проводимый эксперимент.
12. Выделить необходимый участок кривой, пройти по вкладке «ТА» и выбрать необходимый метод расчета кривой – «Интегрирование».

13. Взвесить тигель с образцом для определения разности масс. Зафиксировать полученные значения.

**Задание 1. Идентификация вещества (образца) по точкам начала и конца теплового эффекта, определяемых по кривой ДСК.**

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

1. Получить у преподавателя образец неизвестного состава, записать порядковый номер и массу образца.

2. Установить образец в измерительную ячейку калориметра.

3. Составить и запустить программу измерений ДСК в следующем режиме:

a. Режим измерения - нагрев/охлаждение.

b. Рекомендуемый начальный температурный интервал 30 - 500°C (либо будет указан преподавателем).

c. Скорость нагрева/охлаждения 10 град./мин.

4. Наблюдать прохождение пика плавления образца на кривой ДСК, после чего скорректировать программу измерений (снизить заданную максимальную температуру нагрева, см. рис. 6.) и перейти в режим охлаждения.

5. Наблюдать пик кристаллизации. Завершить измерение.

6. С помощью программы обработки результатов измерений измерить температуры начала и окончания пиков плавления и кристаллизации ( $T_1$  и  $T_2$  на рис. 6).

**Задание 2. Определение суммарного теплового эффекта (энтальпии) вещества, по кривой ДСК.**

1. Используя данные п. 6 задания 1 составить температурную программу измерений ДСК кривой, состоящую из двух циклов нагрев/охлаждение.

а. Температурный интервал следует выбрать таким образом, чтобы в течение измерения пики плавления и кристаллизации проходили полностью, при этом не следует допускать сильного перегрева образца.

б. Скорость нагрева/охлаждения 10 град./мин.

2. Получить кривую ДСК, используя программное обеспечение прибора DSC823<sup>e</sup>.

3. Используя полученную кривую ДСК из упражнения 1 определить суммарный тепловой эффект (энтальпию)

4. Определить термодинамические характеристики вещества.

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

**Контрольные вопросы**

1. Перечислите основные методы термического анализа.
2. Какие требования должны соблюдаться при подготовке образцов для измерений методом ДСК?
3. Зачем в крышке тигля проделывают отверстие? В каких случаях это делать запрещено?
4. О чем свидетельствует наличие пика на кривой ДСК?

## **Литература**

1. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий [Текст]: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. -431 с.
2. Технология материалов микро- и нанoeлектроники [Электронный ресурс]: монография / Л.В. Кожитов [и др.], 2012. – 862 с