

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Т.Б. Шаталова, О.А. Шляхтин, Е. Веряева

Москва 2011

Оглавление

1. Основы дифференциального термического анализа [1]	3
1.1 Факторы, влияющие на характер ДТА-кривых.	8
1.1.1 Факторы, связанные с измерительным прибором (термовесами).	9
1.1.2 Характеристики образца.	10
2. Основы термогравиметрического анализа [1]	11
2.1 Факторы, влияющие на характер ТГ кривых.	11
2.1.1 Факторы, связанные с измерительным прибором (термовесами).	12
2.1.2 Факторы, связанные с характеристиками образца.	14
3. Экспериментальная часть.	16
3.1 Пробоподготовка	16
3.2 Прибор STA 409 PC Luxx	16
3.3. Калибровка прибора.	18
3.3.1 Калибровка по температуре.	19
3.3.2 Калибровка по тепловому потоку	20
3.3.3 Результаты проведения калибровок по температуре и по чувствительности	20
3.4 Коррекция данных ТГ и ДТА	24
4. Инструкция по эксплуатации прибора Pirys Dimond (Perkin Elmer).	28
4.1 Руководство по запуску измерения	32
4.2 Руководство по обработке экспериментальных данных	46
5. Исследование влияния факторов на вид ТГ- и ДТА-кривых.	62
5.1 Влияние скорости нагрева на вид ТГ-кривых	62
5.2 Влияние массы образца на вид ТГ-кривых	64
5.3 Влияние атмосферы печи на вид ДТА-кривых	65
5.3.1 Окислительная и инертная атмосфера печи.	65
5.3.2 Статическая и динамическая атмосфера	67
5.3.2 Проверка баллона аргона на наличие примеси кислорода.	68
6. Сравнение приборов Netzsch и Perkin Elmer	70
7. Литература.	72

1. Основы дифференциального термического анализа [1]

Термическими методами называется группа методов физико-химического анализа, в которых измеряется какой-либо физический параметр системы в зависимости от температуры. Калориметрия и термогравиметрия относятся к термическим методам анализа. В термогравиметрии измеряемым параметром является масса вещества, в калориметрии – теплота.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и инертного образца сравнения при их одновременном нагревании или охлаждении. При изменении температуры в образце могут протекать процессы с изменением энтальпии, как например, плавление, перестройка кристаллической структуры, испарение, реакции дегидротации, диссоциации или разложения, окисление или восстановление. Такие превращения сопровождаются поглощением или выделением тепла, благодаря чему температура образца и эталона начинают различаться. Этим методом удастся зафиксировать даже малые изменения температуры образца, благодаря конструкции прибора, а именно тому, что регистрирующие термопары от образца и эталона соединены навстречу друг другу. Повышенная чувствительность дифференциального метода позволяет исследовать образцы малого веса (до нескольких мг).

Экспериментальный сигнал от двух ячеек (S и R, см. рис. 1) измеряется одновременно. Поскольку ячейки сконструированы максимально симметрично, все, не относящиеся непосредственно к образцу связанные с переносом тепла процессы, действуют на них одинаково, и могут быть исключены из рассмотрения путем вычитания сигнала от ячейки сравнения из сигнала от ячейки с образцом.

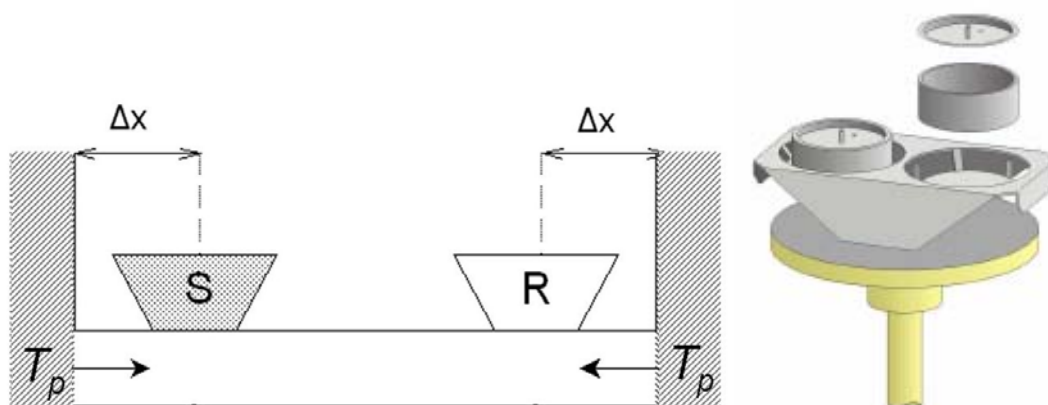


Рис. 1 Схема и рисунок измерительной ячейки дифференциального термического анализа. T_p – температура нагревателя.

Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии при различных процессах в образце и его массе. Таким образом, ДТА может использоваться как полуколичественный или количественный метод определения теплоты реакции или другого процесса в образце.

Общая теория описания кривых ДТА развита Греем. В общем случае ячейка состоит из контейнера с образцом, чью температуру обозначим T_s (sample), источника тепла при температуре T_p , и некоторой теплопроводящей колонки с термическим сопротивлением R , через которую тепловая энергия подводится или отводится от образца со скоростью dq/dt (рис. 2).

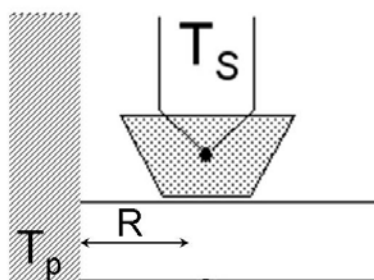


Рис. 2 Контейнер с образцом в измерительной ячейке ДТА

Для дальнейших рассуждений необходимо сделать следующие допущения: 1) T_s постоянна по всему объему образца и равна температуре контейнера; 2) суммарная теплоемкость образца с контейнером C_s и термическое сопротивление R постоянны в исследуемом интервале температур; 3) выделяемое образцом тепло dH/dt положительно, а поглощаемое – отрицательно.

Если в некоторый момент времени образец выделяет тепло dH/dt , то это тепло расходуется либо на увеличение температуры образца, либо рассеивается в окружающей среде. Сумма этих двух эффектов должна составлять dH/dt , т.е. имеем выражение:

$$\frac{dH}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{dq}{dt} \quad (1)$$

По закону Ньютона скорость тепловых потерь можно записать так:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{T_s - T_p}{R} \quad (2)$$

Подставляя это выражение а (1), получим

$$\frac{dH}{dt} = C_s \frac{dT_s}{dt} + \frac{T_s - T_p}{R} \quad (3)$$

Дифференциальные термические калориметры всегда конструируются с двойной измерительной ячейкой, что позволяет скомпенсировать посторонние воздействия (не относящиеся непосредственно к исследуемому образцу процессы, связанные с тепловыделением или теплопоглощением, «утечки тепла», о которых будет сказано ниже) на результат измерения. Принцип конструкции заключается в следующем. В приборе имеются две в идеале абсолютно идентичные измерительные ячейки. В одну из них помещается исследуемый образец (S - sample), в другую – образец сравнения, или эталон (R - reference). В качестве образца сравнения желательно использовать вещество, по физическим свойствам (теплопроводности, теплоемкости, свойствам поверхности и т.д.) максимально близкое к исследуемому образцу, но инертное в интересующем диапазоне условий. В ряде случаев ячейку сравнения оставляют пустой.

В эталонной ячейке $dH/dt=0$, поскольку в ней не протекает никаких процессов. Тогда по аналогии с (3) можно записать:

$$0 = \frac{dH}{dt} = C_R \frac{dT_R}{dt} + \frac{T_R - T_p}{R} \quad (4)$$

Вычтем из (3) уравнение (4) и преобразуем следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= C_S \frac{dT_S}{dt} + \frac{T_S - T_p}{R} - C_R \frac{dT_R}{dt} - \frac{T_R - T_p}{R} = \frac{T_S - T_p - T_R + T_p}{R} + C_S \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} = \\ &= \frac{T_S - T_R}{R} + C_S \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} + C_S \frac{dT_R}{dt} - C_S \frac{dT_R}{dt} = \frac{T_S - T_R}{R} + \left(C_S \frac{dT_R}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} \right) + \\ &+ \left(C_S \frac{dT_S}{dt} - C_S \frac{dT_R}{dt} \right) = \frac{T_S - T_R}{R} + (C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt} + C_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt} \end{aligned} \quad (5)$$

Таким образом, величину $R \frac{dH}{dt}$ можно представить для любого момента времени

суммой трех членов в единицах температуры:

$$R \frac{dH}{dt} = \underbrace{(T_S - T_R)}_I + \underbrace{R(C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt}}_{II} + \underbrace{RC_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt}}_{III} \quad (6)$$

Слагаемое I: $T_S - T_R$ - дифференциальная температура, т.е. сама регистрируемая кривая.

Слагаемое II: $R(C_S - C_R) \frac{dT_R}{dt}$ - смещение базовой линии от нулевого уровня.

Слагаемое III: $RC_S \frac{d(T_S - T_R)}{dt}$ - наклон кривой в любой точке, умноженный на постоянную RC_S . Величину RC_S называют постоянной времени системы, и она имеет размерность времени.

Теплота реакции по стандартам DIN 51007 и ISO 11357-1 равна площади, ограниченной экспериментальной кривой и базовой линией. Базовая линия содержит информацию о теплоемкостях исследуемого образца и образца сравнения и их температурной зависимости. Проблема заключается в том, что при стандартной методике проведения ДТА эксперимента ее положение необходимо моделировать (что вносит погрешность в рассчитанные величины тепловых эффектов).

Существуют несколько общепринятых способов моделирования базовых линий [2], они приведены на рис.3.

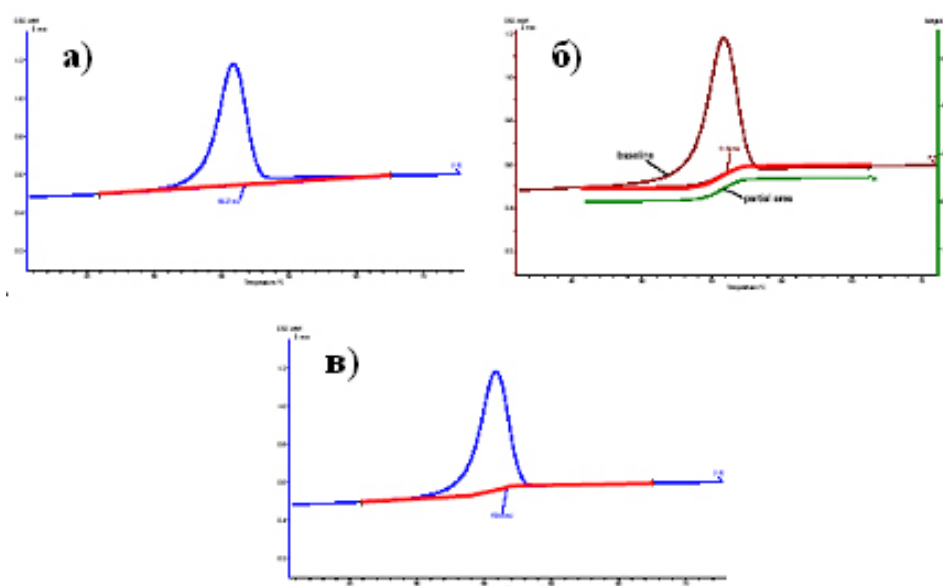


Рис. 3 Типы базовых линий: (а)линейная, (б) горизонтальная пропорциональная площади, (в) тангенциальная пропорциональная площади

Линейная (рис.2 (а)) соединяет прямой первую и последнюю точки оцениваемого интервала. Такой тип базовой линии подходит только тогда, когда теплоемкости препарата до и после превращения (пика) остаются практически неизменными и не зависят от температуры. Горизонтальная пропорциональная площади (рис.2 (б)) соединяет начальную и конечную точки при помощи кривой, пропорциональной площади пика между кривой и базовой линией. При этом начало и конец базовой линии горизонтальны. Такой тип базовой линии используется, когда процесс протекает со значительным изменением теплоемкости, но теплоемкости как реагентов, так и продуктов слабо зависят от температуры. Тангенциальная (рис.2 (в)) – это наиболее универсальный тип базовой линии. Она тоже соединяет начальную и конечную точки при помощи кривой,

пропорциональной площади пика. Однако в начальной и конечной точках базовая линия переходит в соответствующие касательные к измеренной кривой. Таким образом, она имеет наклон перед пиком и после него. Такой тип базовой линии учитывает как изменение теплоемкости системы после реакции, так и ее температурную зависимость.

Метод ДТА является очень востребованным как в фундаментальной, так и в прикладной науке. Ниже перечислены основные достоинства данного метода.

1 Широкая область применения.

С помощью метода ДТА можно проводить термодинамические и кинетические исследования. Непосредственно данным методом измеряются теплоты химических и фазовых превращений, а также теплоемкости веществ. Данные ДТА могут служить для построения фазовых диаграмм: с их помощью определяют, как правило, вид изобарных сечений в области равновесий кристаллическая фаза – расплав. В некоторых случаях ДТА измерения позволяют проводить кинетический анализ химических реакций: определять число, последовательность и кинетические параметры стадий реакции. По пикам плавления, полученным методом ДТА, можно определять содержание примесей в образце.

2 Широкий диапазон экспериментальных условий.

Конструкция современных приборов позволяет проводить измерения как при низких (от жидкого азота), так и при достаточно высоких температурах. Имеется возможность варьирования скоростей нагревания (охлаждения) от 1 до 50 и выше град/мин, проводить измерения в изотермическом режиме, при высоких давлениях, использовать различную по природе газовую атмосферу (статическую или поток различной скорости).

3 ДТА является экспресс-методом.

Этот калориметрический метод достаточно быстрый и, в сравнении со многими другими калориметрическими методами, недорогой.

Несмотря на очевидные достоинства дифференциального термического анализа, существует ряд проблем, связанных как с конструктивными особенностями приборов, так и с методикой постановки экспериментов. Основной проблемой данного метода (как и большинства калориметрических методов анализа) являются неизбежно возникающие «утечки тепла».

В идеальной модели калориметра тепловой поток от исследуемого образца полностью проходит по пути, на котором находится измерительный датчик. В случае ДТА таким путем является теплопроводящая колонка между термостатом (оболочкой) и измерительными ячейками. В реальных приборах теплоперенос отчасти осуществляется и другими (не фиксируемыми) путями – т.е. происходят тепловые утечки, которые всегда

вносят погрешность в измеряемые величины. В частности в рассматриваемом приборе теплопередача между ячейками и оболочкой осуществляется не только за счет теплопроводности колонки, но также путем теплового излучения и конвекции (свободной и вынужденной, когда эксперимент проводится в потоке газа).

Двойная конструкция измерительной ячейки ДСК не позволяет полностью исключить эффект тепловых потерь по следующим причинам:

- 1 невозможно сконструировать абсолютно симметричные измерительные ячейки,
- 2 невозможно подобрать инертный образец сравнения, по физическим свойствам полностью идентичный исследуемому образцу.

Эти факторы приводят к тому, что температура измерительных ячеек немного различается, а значит, различается и количество теплоты, переносимое между ячейками и оболочкой, в том числе и путем теплового излучения и конвекции.

Наличие «тепловых утечек» не только вносит погрешность в экспериментальные данные, но и приводит к необходимости многократной калибровки прибора, что также можно отнести к недостаткам метода, поскольку проведение калибровки связано с дополнительными временными и материальными затратами. Калибровка прибора в конкретных условиях эксперимента необходима для определения теплового потока из экспериментальных данных.

Таким образом, становится ясно, что экспериментально измеряемый сигнал является искаженным отражением вызвавшего его события. Экспериментальный сигнал – это результат наложения истинного сигнала и различных приборных функций. Более того, форма кривой ДТА существенно зависит не только от конструкции прибора, но и от условий эксперимента. Для того чтобы получить представление об истинном сигнале, проводят коррекцию сигнала измеренного.

1.1 Факторы, влияющие на характер ДТА-кривых.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) представляет собой динамический метод, в связи с этим число факторов, влияющих на ход кривых, довольно большое.

Можно выделить группы факторов, оказывающих влияние на результаты ДСК результатов.

- Факторы, связанные с измерительным прибором:
 - Атмосфера печи;
 - Размер и форма печи;
 - Материал держателя образца;

- Геометрия держателя образца;
- Скорость нагрева;
- Размещение термопары относительно образца;
- Характеристики образца:
 - Размер частиц образца;
 - Масса образца;
 - Теплопроводность;
 - Теплоемкость;
 - Плотность упаковки частиц образца;
 - Усадка образца;
 - Степень кристалличности;

Остановимся более подробно на некоторых из них.

1.1.1 Факторы, связанные с измерительным прибором (термовесами).

1) Скорость нагрева

Увеличение скорости нагревания приводит к увеличению температур T_i и T_f . Повышение скорости нагревания также ухудшает разрешение двух соседних пиков, поэтому один из них может стать плохо различимым. Невысокие скорости нагревания могут привести к такому уменьшению пика, что на некоторых приборах их очень сложно обнаружить.

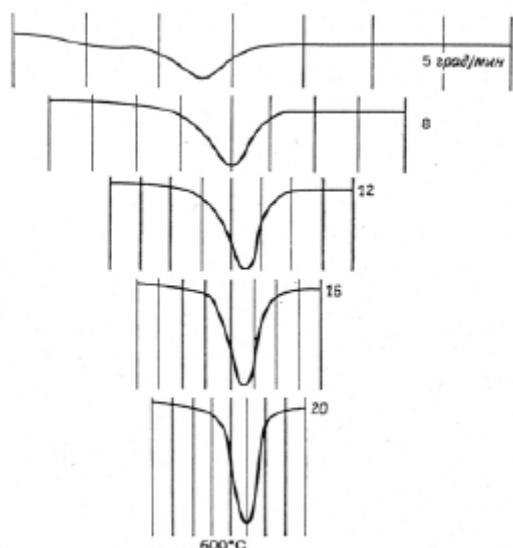


Рис. 4 Влияние скорости нагревания на пик температуры.

Влияние скорости нагревания может сказаться также на разрешение двух соседних пиков кривой ДТА.

Так, например, был проведен эксперимент нагревания холестеринпропионата с разными скоростями от 2,5 до 10 °/мин, и было обнаружено 3 перехода. Однако при увеличении

скорости нагревания до 30 °/мин один из пиков пропадал, но появлялся новый, небольшой пик при более низких температурах. [1]. Такой эффект указывает на то, что использование высоких скоростей нагревания может быть полезным для выявления слабо выраженных переходов, которые сложно обнаружить при низких температурах.

2) Атмосфера печи.

Когда изучаемый процесс связан с выделением или поглощением газообразного компонента, то давление газа в системе влияет на форму пика и его начальную температуру. Соотношение между температурой превращения и давлением можно выразить через уравнение Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V};$$

Для процесса перехода твердое тело-газ, возможно использовать приближенную форму Вант-Гоффа:

$$\ln \frac{(p_c)_2}{(p_c)_1} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{R(T_2 T_1)};$$

В динамической атмосфере, при варьировании продуваемого газа, можно регулировать парциальное давление газа, выделяющегося в ходе реакции. Например, если продуваемый и выделяющийся газы одинаковы по составу, то пик может сместиться в область более высоких температур. Если продуваемый и выделяющийся газы неодинаковы по составу, то парциальное давление выделяющегося газа уменьшается с увеличением расхода и пик смещается в область более низких температур. [1] Кроме того газовая среда может взаимодействовать с выделяющимися газами, что приводит к появлению дополнительных пиков на кривой ДТА.

Стандартно используют два типа газовой среды: статическая и динамическая. Эксперимент со статической средой сложно воспроизводить, потому что состав атмосферы вблизи поверхности образца непрерывно изменяется из-за выделения газа образцом и конвективных потоков.

1.1.2 Характеристики образца.

1) Масса образца.

Площадь пика кривой пропорциональна теплоте химической реакции или фазового перехода, и следовательно массе образца.

2. Основы термогравиметрического анализа [1]

Термогравиметрия (ТГ) – метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. Получаемая зависимость позволяет судить о термоустойчивости и составе вещества в начальном состоянии, на промежуточных стадиях процесса и о составе остатка. Метод эффективен при условии, что образец выделяет летучие вещества в результате физических или химических процессов в нем. В конструкцию приборов термогравиметрии входят термовесы, с помощью которых непрерывно измеряется масса образца, при этом образец нагревается или охлаждается в зависимости от поставленной задачи (рис 5).

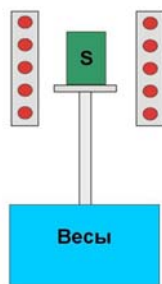


Рис. 5 Схема установки для проведения ТГ анализа.

2.1 Факторы, влияющие на характер ТГ кривых.

Воспроизводимость и точность результатов эксперимента определяется набором факторов. Этот набор можно разделить на две основные группы.

- Факторы, связанные с измерительным прибором:
 - Скорость нагревания печи;
 - Скорость записи;
 - Форма держателя образца и печи;
 - Атмосфера печи;
 - Чувствительность записывающего устройства;
 - Химический состав материала контейнера для образца.
- Характеристики образца:
 - Масса образца;
 - Растворимость в образце растворяющихся из него газов;
 - Размер частиц образца;
 - Теплота реакции;

- Плотность упаковки частиц образца;
- Состав образца;
- Теплопроводность;

Многие из этих факторов изучены в литературе недостаточно полно. Сложность заключается в том, что многие исследования такого типа применимы строго для заданных приборов и их результаты не распространяются на другие типы приборов. Хотя такие параметры, как форма держателя образца, скорость записи, чувствительность термовесов и выталкивающая сила постоянны для каждого типа термовесов.

Остановимся на некоторых факторах более подробно.

2.1.1 Факторы, связанные с измерительным прибором (термовесами).

1) Скорость нагревания печи.

Влияние изменения скорости нагревания на температуру фазовых переходов образца исследуется наиболее широко. Авторы [1] определили следующее отношение для температур T_i и T_f при быстром (б) и медленном (м) нагревании:

$$(T_i)_б > (T_i)_м$$

$$(T_f)_б > (T_f)_м$$

Интервал реакции $T_f - T_i$ изменяется в соответствии с выражением

$$(T_f - T_i)_б > (T_f - T_i)_м$$

Таким образом, в заданном интервале температур степень разложения определенного образца оказывается выше при более медленном нагревании. Это очень важно при изучении образцов, в которых протекает несколько последовательных процессов. При правильном подборе нагрева печи, возможно разделение таких реакций либо обнаружение промежуточных соединений.

Однако не стоит делать вывод, что высокие скорости нагревания при термическом анализе всегда оказывают отрицательное влияние на характер получаемых ТГ-кривых.

Большие скорости позволяют обозначить температурные интервалы, на которых происходят интересные реакции и получить первые оценочные результаты.

2) Атмосфера печи.

На кривую изменения массы существенно влияет атмосфера печи, это в свою очередь зависит от типа реакции, природы продуктов разложения и состава используемой атмосферы. Можно выделить три типа обратимых и необратимых реакций:



Если используется инертный газ, он служит для удаления газообразных продуктов разложения в реакциях (1) и (2) и для предотвращения реакции (3). Если атмосфера печи содержит тот же газ, что и выделяющийся во время реакции, то его влияние скажется только на обратной реакции (1) и не отразится на реакции (2). Если в реакции (3) состав газа В изменится, то влияние на реакцию будет зависеть от природы введенного газа [1].

Применение статической атмосферы при наличии реакций с газообразными продуктами не рекомендуется, потому что в печи существуют конвективные потоки, которые меняют концентрацию газа вокруг образца. Наилучшая воспроизводимость результатов достигается в динамической атмосфере при строго регулируемых условиях.

3) Форма держателя образца.

Существуют различные типы держателей образца, как по форме (от тонких пластинок до глубоких тиглей), так и по материалу (стекло, окиси алюминия, керамика и различные металлы).

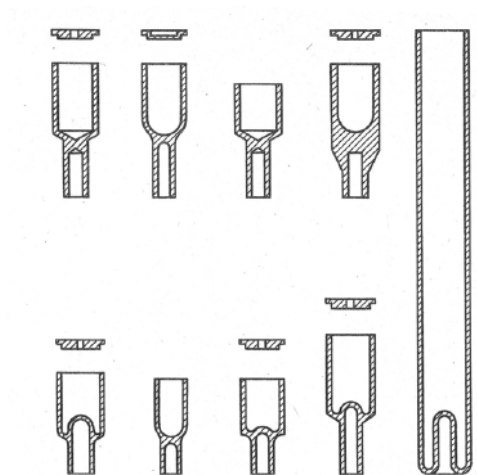


Рис. 6

Форма тигля может сказываться на оттоке выделяющихся газов в ходе реакции и протоке газов через образец. Так, например, при разложении гидрата оксалата кальция, дегидратация происходила быстрее на плоской кварцевой тарелочке, чем в фарфоровом тигле. Было также отмечено, что при разложение оксалата в тигле в токе азота давление паров воды и двуокиси углерода должно быть значительным.

Материал тигля также необходимо учитывать, чтобы избежать взаимодействия исследуемого образца с держателем либо термического разрушения держателя. Поэтому при низких температурах в качестве материала держателя часто используют: фарфор, шамот, кварц; а при высоких - корунд, алунд, платина, оксидциркония.

2.1.2 Факторы, связанные с характеристиками образца.

1) Масса образца.

Масса образца может влиять на ход ТГ-кривой:

- Вследствие отклонений температуры образца от линейного закона при эндотермической или экзотермической реакции (чем больше масса, тем больше отклонение);
- Вследствие различий в скорости диффузии образующегося газа через пустоты между твердыми частицами;
- Вследствие существования больших градиентов температуры внутри образца.

Например, было установлено [1], что при разложении карбоната кальция важно учитывать навеску образца, потому что можно ожидать, что при неоднородном процессе время, требуемое для полного разложения порошкообразного образца, будет возрастать с увеличением его массы.

2) Размер частиц образца.

Влияние размера частиц на результаты термогравиметрического измерения довольно мало изучены. Размер частиц влияет на процесс диффузии выделяющихся газов, что сказывается на скорости реакции и соответственно на форме кривой. Чем меньше размер частиц, тем быстрее достигается равновесие и тем больше для любой заданной температуры степень разложения.

3. Экспериментальная часть.

3.1 Пробоподготовка

До начала проведения термических исследований стоит подробнее остановиться на требованиях, которые предъявляются к исследуемому образцу.

Образец не должен взаимодействовать с материалом тигля, в противном случае полученные данные не могут быть верно интерпретированы. Если произошло взаимодействие тигля с образцом, то вероятнее всего, что такой тигель уже не может быть использован в дальнейших исследованиях. При исследованиях стараться учитывать физико-химические свойства образца и не допускать испарения компонентов исследуемого материала в том случае, когда это приводит к загрязнению печи.

Для получения более точных результатов стоит также учитывать, что образец должен быть как можно более однородным. В случае твердых фаз, необходимо предварительно измельчить образец до порошкообразного состояния. Материала должно быть столько, чтобы можно было покрыть дно тигля. Если вы работаете с пленками, то необходимо вырезать пленку такой формы, чтобы она также покрывала дно тигля. Это необходимо для более точного считывания значений температур образца.

При взятии навесок в данной работе использовались внутренние весы прибора, точность которых составляет $\pm 1 \mu\text{г}$. Однако также для измерения массы образца можно использовать аналитические весы, точность которых составляет $\pm 10 \mu\text{г}$.

3.2 Прибор STA 409 PC Luxx

При проведении экспериментов задачи, поставленной в рамках практики, преимущественно был использован прибор (фирма NETZSCH).

STA 409 Luxx

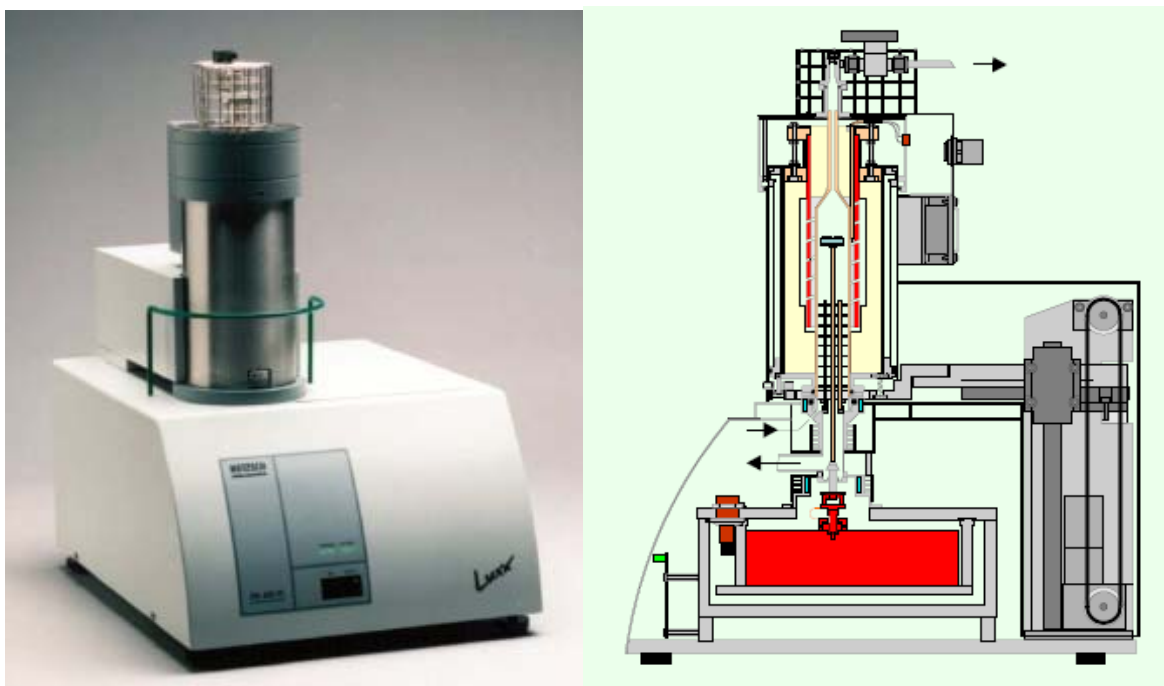


Рис. 7 Вид прибора STA 409 Luxx.

Данная модель позволяет одновременно проводить термогравиметрию (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Метод синхронного проведения ТГ и ДТА (или на английском языке Simultaneous Thermal Analysis-STA) на *одном* образце в *одинаковых* временных и экспериментальных условиях имеет ряд преимуществ:

- Отсутствие влияния неомогенности материала;
- Отсутствие влияния приготoвление материала;
- Отсутствие влияния условий измерений;
- Сокращает время проведения экспериментов ровно в 2 раза.

Однако непосредственное влияние на любые исследования в первую очередь имеет конструкция прибора. Дизайн прибора STA 409 PC рассчитан для вертикальной загрузки образца сверху, как показано на рис.8 ..

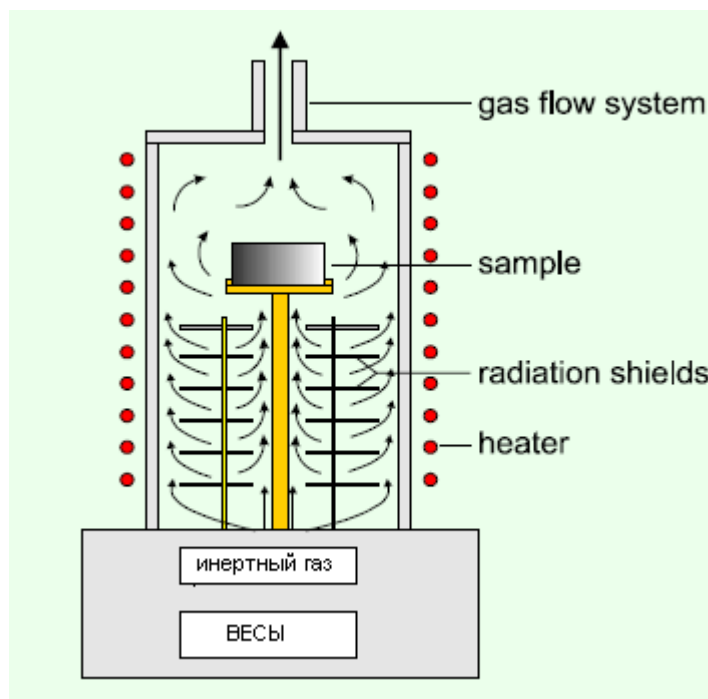
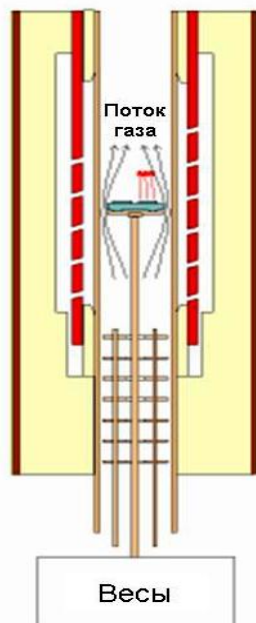


Рис. 8 Схема вертикальной печи прибора STA 409 PC и распределение конвекционных потоков внутри печи.

Такой способ загрузки образца позволяет контролировать конвекцию газов и увеличивает устойчивость держателя образца. Однако есть и свои недостатки, при вертикальной печи наблюдается довольно сильное проявления выталкивающего эффекта, связанного с Архимедовой силой конвекционных потоков.

Предел измерения массы на приборе составляет 18г, включая тигель. Температурный диапазон печи от 25С до 1550С. Максимальная рабочая температура 1500С. Максимально возможная скорость нагрева 50С/мин, но рекомендуется не превышать скорость больше, чем (20-30)С/мин. Атмосфера проведения эксперимента может быть как воздух (скорость потока 30мл/мин), так и инертный газ аргон (30мл/мин). Охлаждение прибора происходит неконтролируемо путем вентиляции воздуха. Время охлаждения от 1500С до 100С составляет около 45 мин.

3.3. Калибровка прибора.

Температурная калибровка позволяет установить связь между температурой T_{meas} , определяемой прибором и истинной температурой T_{cal} перехода калибруемого материала.

$$T_{\text{cal}} = T_{\text{meas}} + \Delta T_{\text{corr}},$$

Где ΔT_{corr} – коррекционная температура.

При термоаналитических исследованиях условия проведения и характеристики прибора измерений оказывают значительное влияние на получаемые результаты. Поэтому необходимо калибровать прибор, чтобы вычитать данные факторы из конечного анализа. Для калибровки используются материалы, проявляющие только фазовые переходы первого рода, например плавление чистых веществ.

3.3.1 Калибровка по температуре.

На данном приборе измерение температуры ячеек происходит с помощью термопар типа ДСК, т.е. происходит сканирование температуры сразу в нескольких точках дна прободержателя и по результатам такого сканирования выдается температура образца внутри ячейки. Как уже было описано выше, измерения проводятся относительно ячейки сравнения, в которой не происходит никаких процессов, связанных с тепловыделением и теплопоглощением. Потому, что температура ячейки сравнения измеряется не непосредственно в ней, а на некотором расстоянии, необходимо поводить калибровку, чтобы корректировать считываемую температуру, с истинной температурой ячейки сравнения.

Термоанализатор калибруется по рекомендованным веществам. При работе на приборе STA 409 PC использовались алундовые тигли. При работе с алундовыми тиглями рекомендуется калибровать термоанализатор по чистым металлам, таким как индий, висмут, олово, алюминий и др.

При проведении калибровки важно сохранять те условия (скорость нагрева, атмосфера, форма держателя, температурный интервал и т.д.), которые будут в дальнейшем использоваться в эксперименте. Стоит отметить, что температурный интервал калибровки может быть больше, чем в эксперименте, но не наоборот.

При калибровке по температуре, за температуру плавления вещества принимают температуру начала пика (T_{onset}). Температурой T_{onset} (согласно ISO 11357-1, DIN 51007) называется температура, при которой пересекаются экстраполированная базовая линия и касательная к точке перегиба пика ДТА (рис.9). Чем больше веществ используется в калибровке и чем шире интервал по температурам их плавления, тем точнее можно построить калибровочную кривую, которая и будет в дальнейшем использоваться при обработке экспериментальных данных.

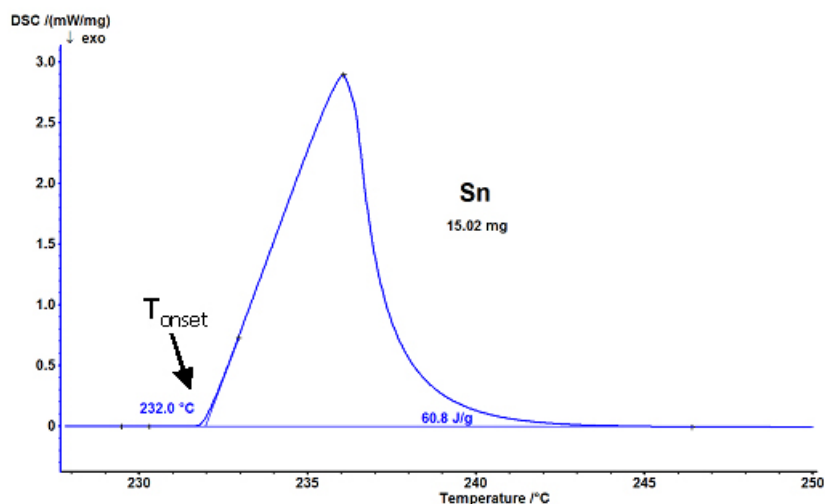


Рис. 9 Определение экстраполированной температура начала пика (T_{onset}) в методе ДТА - пересечение экстраполированной базовой линии и касательной к точке перегиба пика ДТА

3.3.2 Калибровка по тепловому потоку

Тепловой поток сложным образом зависит от сигнала ДТА. Для определения теплот различных процессов по площади пика ДТА проводят калибровку по чувствительности (ISO 11357-1). Для такого типа калибровки также необходимы особо чистые вещества с известными термодинамическими функциями их фазовых переходов (в данном случае это теплота плавления). Как для калибровки по температуре, так и по чувствительности, используются металлы : индий, висмут, олово, алюминий, цинк и золото.

Для каждого образца проводится по 2-3 измерения. По измеренным площадям пиков для указанных веществ вычисляются средние энтальпии перехода. Полученные величины используют для построения калибровочной кривой. Еще раз обращаем ваше внимание на то, что калибровку необходимо проводить в условиях, в которых будут проводиться дальнейшие эксперименты.

3.3.3 Результаты проведения калибровок по температуре и по чувствительности

Калибровки проводились по шести металлам: индий, висмут, олово, алюминий, цинк и золото. Для тигля, сделанного из оксида алюминия, калибровка всегда проводится по металлам. В случае платиновых тиглей, вместо металлов, которые могут образовывать твердые растворы с платиной, используют соли RbNO_3 , KNO_3 , KClO_4 , Ag_2SO_4 и CsCl .

Температуры плавления металлов, а также энтальпии их плавления приведены в табл.1

Таблица 1 Термодинамические параметры металлов, используемых в калибровке.

Металл	T_m , C	ΔH_m , Дж/г
--------	-----------	---------------------

In	156.6	-28.600
Sn	231.9	-60.500
Bi	271.4	-53.300
Zn	419.6	-107.500
Al	660.3	-397.000
Au	1064.2	-63.700

Каждая калибровка по температуре и чувствительности проводилась при двух скоростях: 5 и 20 С/мин, - в атмосфере аргона (30мл/мин).

Для того, чтобы можно было оценивать статистическую погрешность полученных результатов, одна температурная программа калибровки включала 3 цикла плавления (нагревание) и 2 цикла кристаллизации образца (охлаждение), т.е. программа разбивалась на пять сегментов. (рис.10)

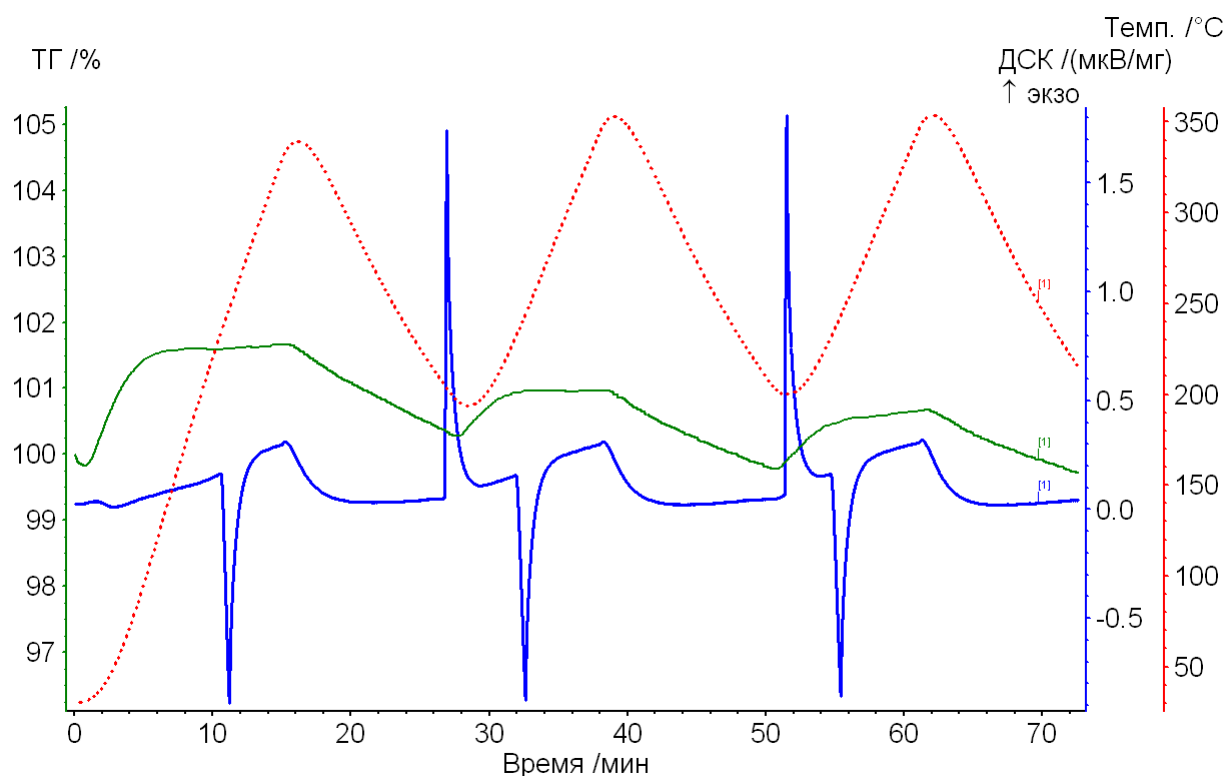


Рис. 10 Плавление и кристаллизация Sn при скорости нагрева и охлаждения 20 град/мин.

Образец всегда нагревался выше его температуры плавления в среднем на 10-50 градусов для полного плавления образца.

При первичном плавлении образца металла, температура плавления всегда получается завышенной по сравнению с температурами плавления второго и третьего пиков. Это можно объяснить степенью измельчения образца. Изначально образец металла

представляет кусок неидеальной формы, который может не полностью соприкасаться с дном тигля и покрывать его поверхность. Это приводит к неоднородному нагреванию материала, и запаздыванию его температуры плавления на ДТА сигнале. При повторном нагревании температуры плавления согласуются между собой и близки к температуре плавления стандарта.

Рассмотрим на примере калибровки по олову (при скорости нагрева и охлаждения 20С/мин в потоке аргона) пики плавления металла, полученные температуры T_{onset} и тепловые эффекты фазового перехода.

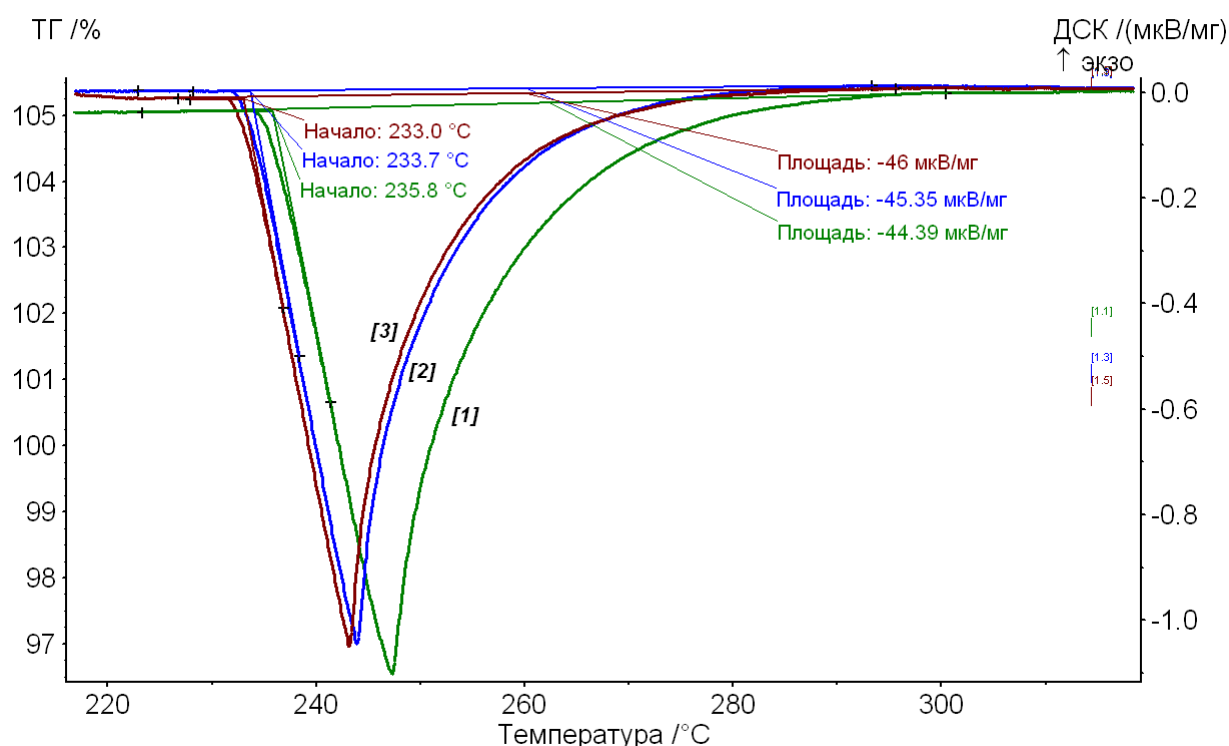


Рис. 11 Температурная зависимость ДТА-сигналов для образца Sn, скорость нагрева 20С/мин.

Стоит также отметить, что использовании разных температур нагрева (5С/мин и 20С/мин), температуры плавления несколько отличались. Это связано с перегревом образца в случае более быстрого нагрева, при медленной подаче тепла образец успевает прогреться более однородно и процесс плавления проходит сразу по всему объему. Результаты по всем калибровкам и полученные температуры плавления см. в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 Температурная калибровка для двух скоростей нагрева, поток Ar 30 мл/мин.

Вещество	$T_{\text{теор.}}, ^\circ\text{C}$	средняя $T_{\text{экспер.}}, ^\circ\text{C}$, скорость нагрева 5 ⁰ /мин	средняя $T_{\text{экспер.}}, ^\circ\text{C}$, скорость нагрева 20 ⁰ /мин
In	156.6	158.3	159.3

Sn	231.9	232.8	233.3
Bi	271.4	271.9	271.6
Zn	419.6	418.6	419.1
Al	660.3	660.8	660.4
Au	1064.2	1064.3	1066.0

Таблица 3 Калибровка по чувствительности для двух скоростей нагрева, поток Ar 30 мл/мин.

Вещество	T _{теор.} , °C	Энтальпия, Дж/г	Площадь пика, мкВ*с/мг	Экспериментальная чувствительность, мкВ/мВт	Расчетная чувствительность, мкВ/мВт
скорость нагрева 5 ⁰ /мин					
In	156.6	-28.600	-24.365	0.852	0.858
Sn	231.9	-60.500	-48.305	0.798	0.756
Bi	271.4	-53.300	-39.940	0.749	0.707
Zn	419.6	-107.500	-58.165	0.541	0.550
Al	660.3	-397.000	-144.700	0.364	0.401
Au	1064.2	-63.700	-22.120	0.347	0.327
скорость нагрева 20 ⁰ /мин					
In	156.6	-28.600	-22.475	0.786	0.792
Sn	231.9	-60.500	-45.675	0.755	0.717
Bi	271.4	-53.300	-38.620	0.725	0.679
Zn	419.6	-107.500	-59.445	0.553	0.557
Al	660.3	-397.000	-154.800	0.390	0.426
Au	1064.2	-63.700	-22.180	0.348	0.330

На основании всех измеренных величин для шести металлов построены файлы калибровки по температуре и по чувствительности для двух различных температурных режимов. Для создания температурной калибровки в специальный файл заносятся значения температур и строится калибровочная кривая. Такая кривая в режиме нагрева 20 град./мин показана на рис.12

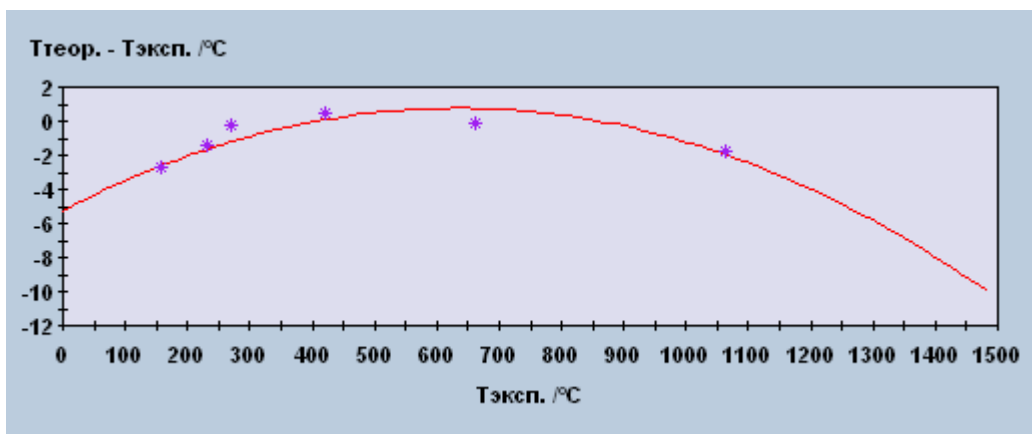


Рис. 12 Температурная калибровка. Условия съемки: скорость нагрева 20 град/мин, Ar 30 мл/мин

Аналогично для калибровки по чувствительности. (рис.13)

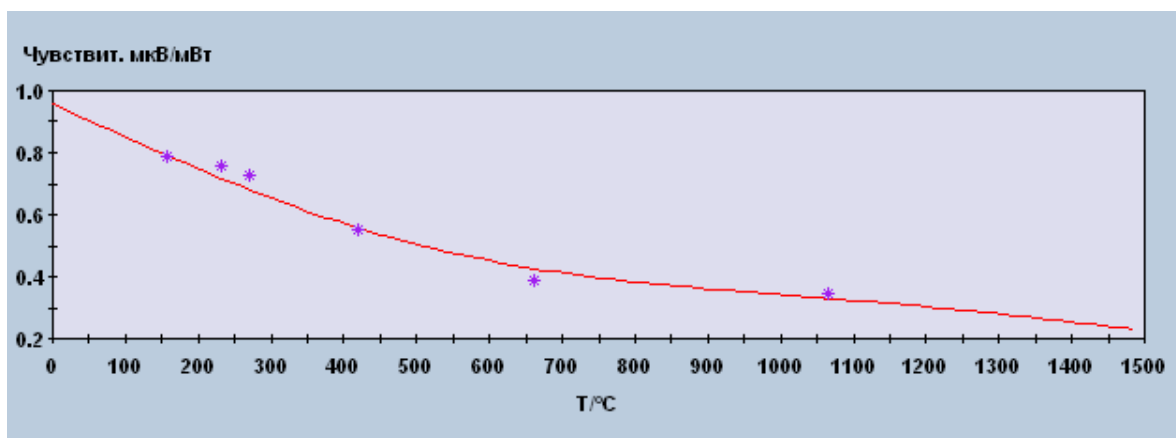


Рис. 13 Калибровка по чувствительности (по величинам энтальпии). Условия съемки: скорость нагрева 20 град/мин, Ar 30 мл/мин

3.4 Коррекция данных ТГ и ДТА

Выталкивающая сила уменьшается при росте температуры, поэтому термовесы показывают набор массы, хотя с образцом ничего не происходит. На рис показана кривая ТГ, снятая для пустого тигля, и видно, что масса сначала возрастает, а потом падает.

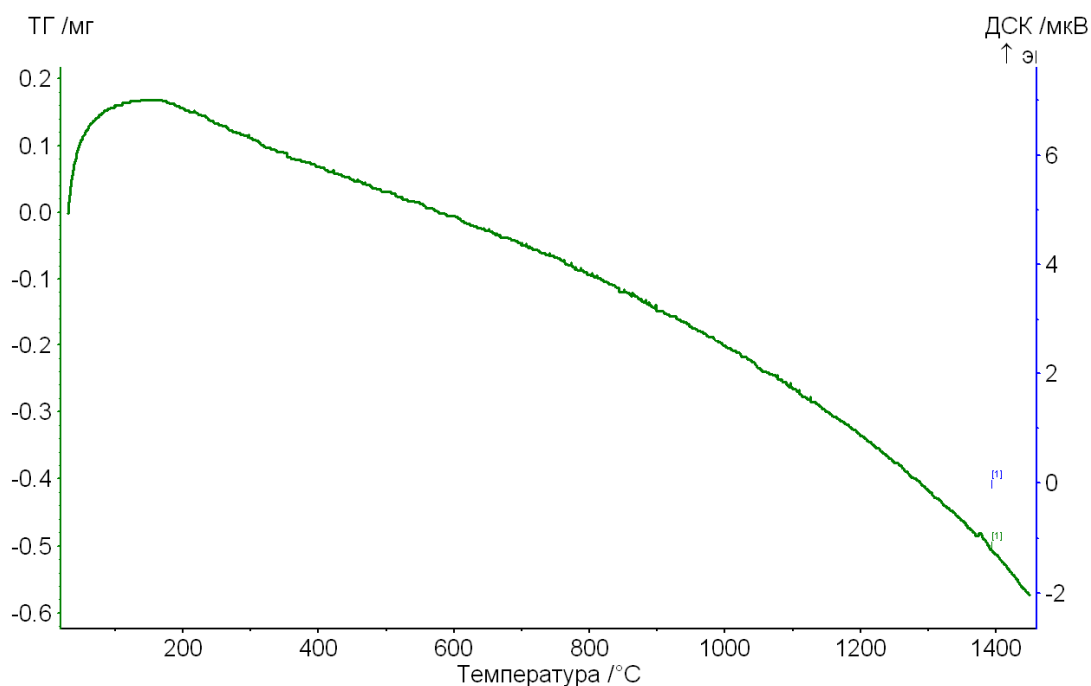


Рис. 14 Файл коррекции при скорости нагрева 5 град/мин, скорость потока воздуха 30 мл/мин.

Степень выталкивания зависит от газовой атмосферы, а также от скорости нагрева. На рисунке показаны кривые, полученные в различных условиях, а именно при разных скоростях нагрева.

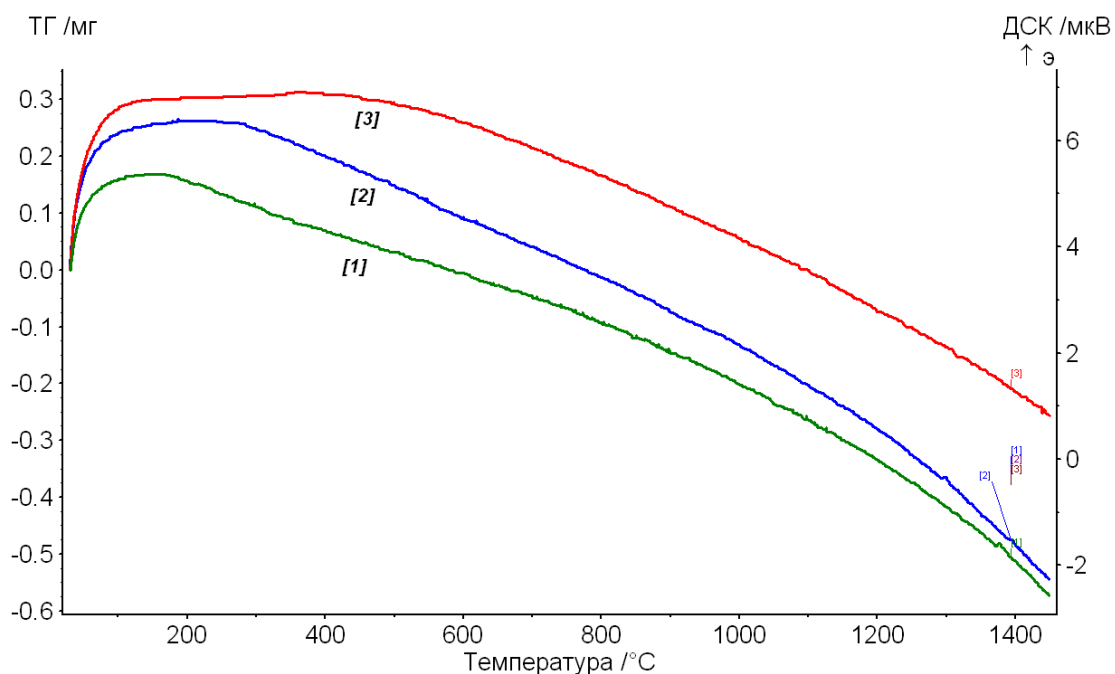


Рис. 15 Файлы коррекции, полученные при различных скоростях нагрева. Зеленая кривая [1] – скорость нагрева 5 град/мин, [2] - 10 град/мин, [3] - 20 град/мин.

На следующем рисунке показаны файлы коррекции в различных газовых атмосферах.

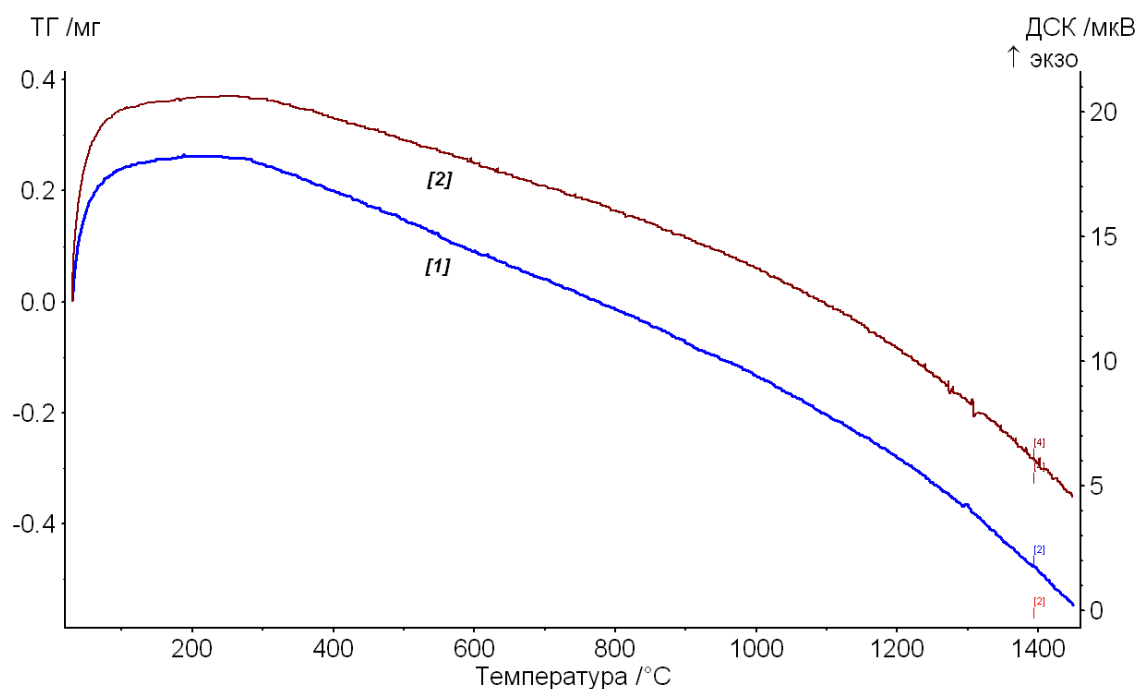


Рис. 16 Файлы коррекции в различных газовых атмосферах. Кривая [1] – в потоке воздуха 30 мл/мин, кривая [2] – поток Ar 30 мл/мин.

Учесть влияние атмосферы и скорости нагрева теоретически очень сложно, поэтому в каждом эксперименте необходимо проводить так называемую коррекцию. Файл коррекции измеряется с теми же тиглями и в тех же условиях, в которых впоследствии проводится измерение образца, но тигли оставляют пустыми.

На рис показаны кривые ТГ и ДТА одного и того же образца без вычета файла коррекции и после коррекции.

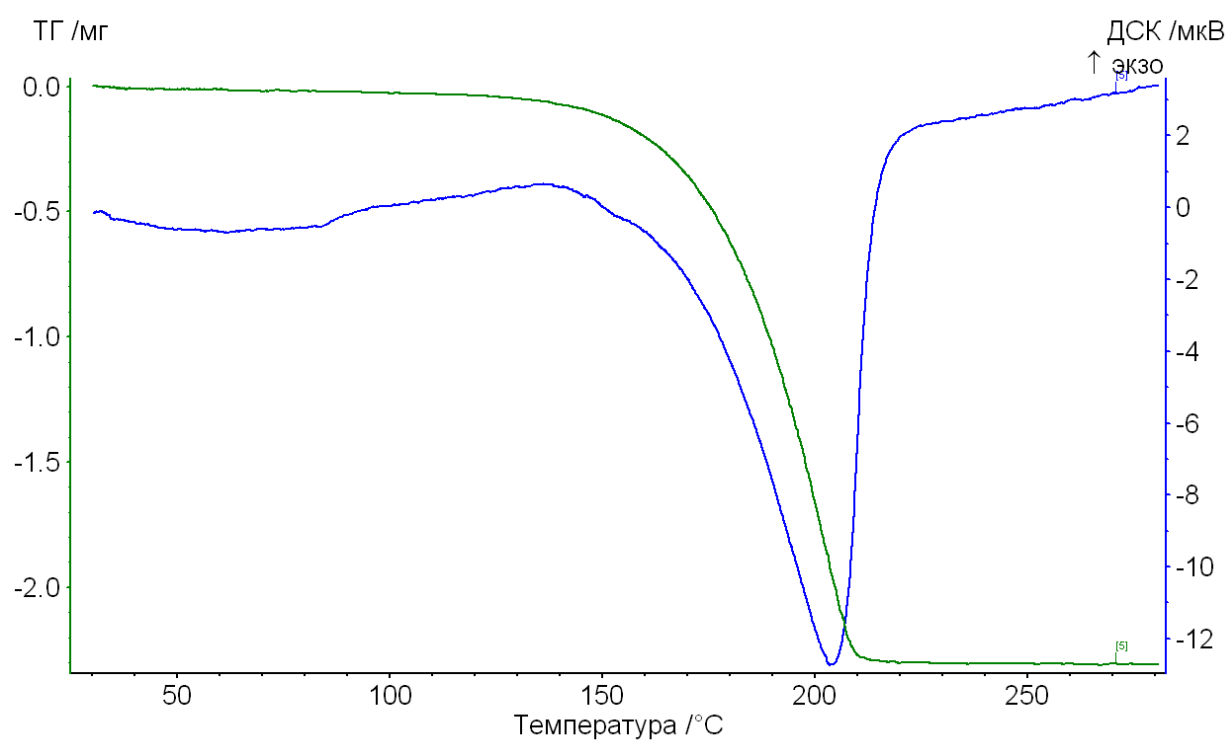
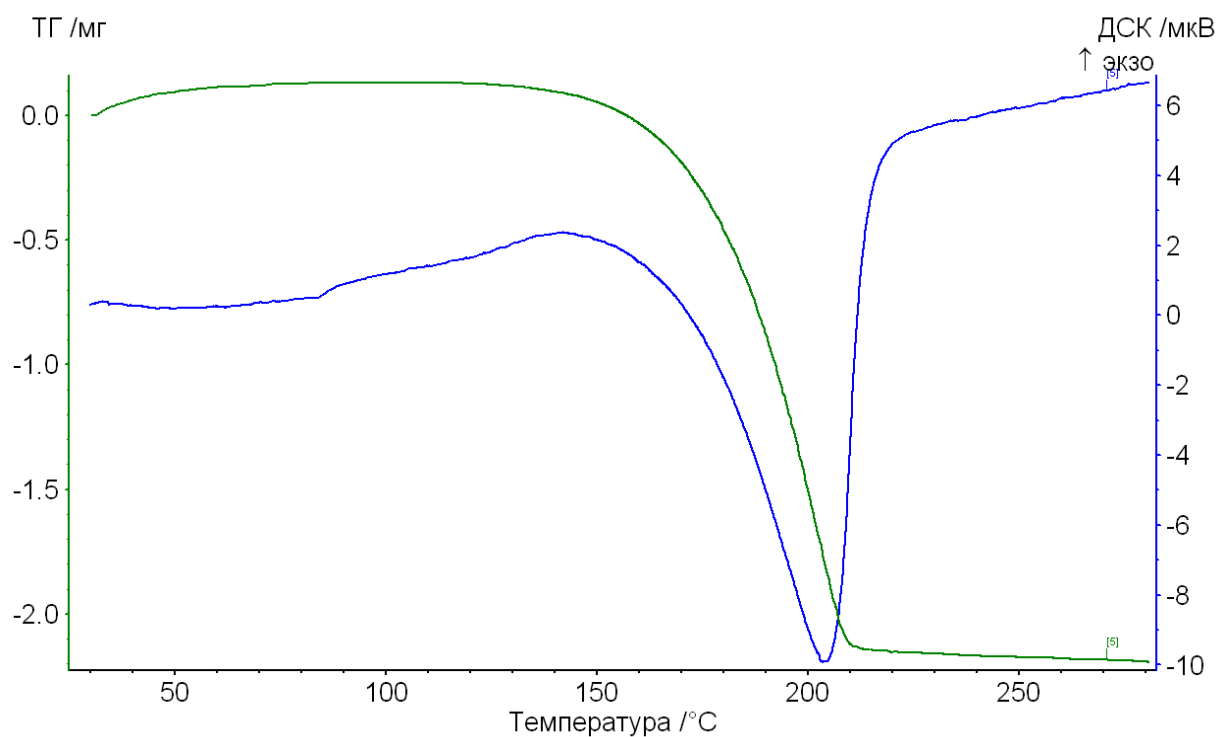


Рис. 17 Кривые ТГ и ДСК оксалата кальция (первая стадия) без коррекции и после вычета файла коррекции.

Если проводить съемку без предварительной коррекции, то на кривой потери массы образца отражается эффект выталкивающей силы. Становится не ясно, откуда отсчитывать начало потери массы, от начала измерения или от плато, на которое выходит прибор после незначительного роста массы. ДТА кривая становится более горизонтальной

после вычета файла коррекции. Это связано с тем, что в реальных термоанализаторах неизбежны незначительные различия в конструкции измерительных ячеек и незначительное отличие массы тигля образца от тигля сравнения. Такие различия приводят к тому, что даже при измерении двух пустых тиглей сигнал ДТА будет отличаться от 0. Устранить влияние асимметрии измерительных ячеек на сигнал ДТА можно, вычитая нулевую линию из экспериментальной кривой, то есть проводя описанную выше коррекцию.

В проделанной работе было измерено около десяти файлов коррекции для различных температурных программ. Один и тот же файл коррекции можно использовать для нескольких образцов, если условия съемки позволяют. Например, для всех веществ, измеряемых в потоке воздуха 30 мл/мин с температурной программой, включающей только нагрев со скоростью 5 град/мин, можно использовать файл коррекции для которого измерение проводилось в потоке воздуха 30 мл/мин при нагреве от 30⁰С до 1450⁰С (максимальная температура прибора) со скоростью 5 град/мин. В случае, когда образец необходимо измерить в тех же условиях, но не до 1450⁰С, а до более низкой температуры, например до 600⁰С, можно использовать этот файл коррекции. То есть любую коррекцию можно обрезать сверху, сузив тем самым температурный интервал. Остальные параметры при этом должны остаться неизменными (атмосфера, скорость оттока газов, скорость нагрева).

Для тех образцов, для которых температурная программа состоит из нескольких этапов: например, нагрев, изотерма, охлаждение, - необходимо было снимать файл коррекции в идентичном температурном режиме.

4. Инструкция по эксплуатации прибора Pirys Dimond (Perkin Elmer)

Перед тем, как начать анализировать полученные результаты на приборе Netzsch STA 409 РС, стоит сказать, что часть экспериментов была сделана еще на одном термоанализаторе Pirys Dimond фирмы Perkin Elmer. Принципиальная разница этих двух приборов заключается в первую очередь в типе печи, в случае Pirys Diamond она горизонтальная. К прибору Netzsch STA 409 прилагается хорошо проработанная инструкция на русском языке, не требующая каких-либо дополнений и доработок. В то же время для прибора фирмы Perkin Elmer имеется руководство по эксплуатации только на английском языке. Поэтому руководителями практики была поставлена задача ознакомления с прибором

Perkin Elmer, написание инструкции по его эксплуатации и проведение ряда экспериментов для возможности сравнения полученных результатов на двух приборах.

Основные принципы ТГ измерений.

Термоанализатор Pirys Diamond (TG/DTA6300) имеет горизонтальную печь и соответственно система взвешивания также является горизонтальной. Более подробно схема работы горизонтальных весов представлена на рис. 18

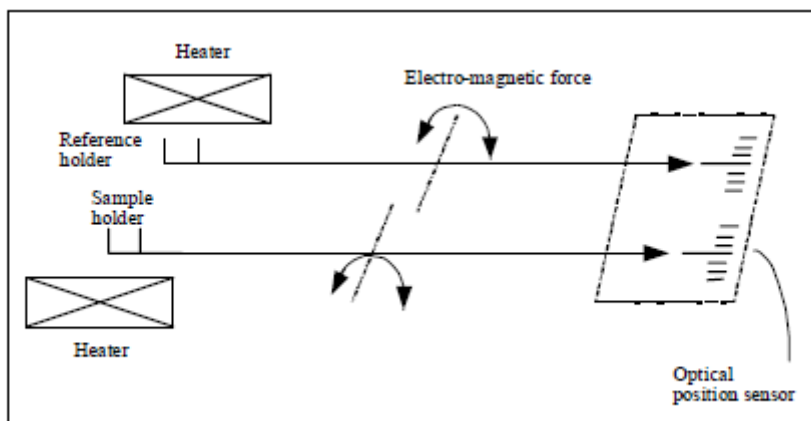


Рис. 18 Схема и потери массы .

Балансир образца и балансир сравнения независимо прикреплены к приводному стержню. Как только меняется положения щели оптического сенсора, сигнал передается на другой конец балансира через приводной стержень, и весы фиксируют изменение массы. Токи, идущие к приводному стержню от исследуемого образца и образца сравнения, определяются и переводятся в единицы массы.

Основные принципы DTA измерений.

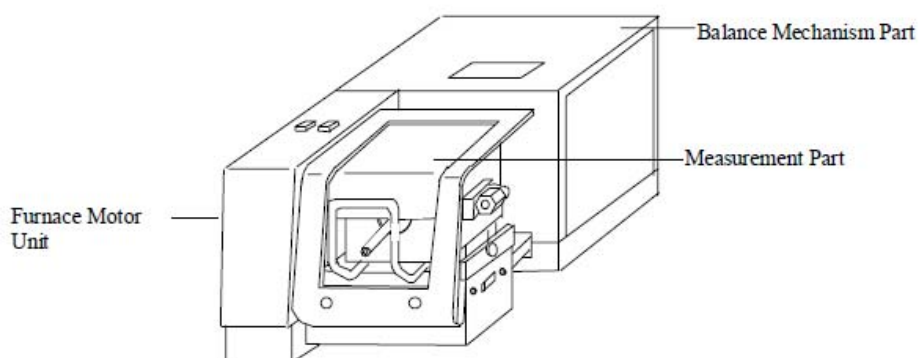
Термопары для ДТА измерений встроены в обоих концах керамических трубок балансиров, с помощью термопар и измеряется разность температур между держателями образца и образца сравнения. Этот сигнал и используется для измерения термических превращений образца.

Характеристики прибора TG/DTA6300

Измерение веса	Горизонтальный дифференциальный способ определения массы
----------------	--

Вес образца	Мах. 200мг
Температурный интервал	Комнатная температура ~ 1500С (нормально 1300С)
Скорость нагрева Интервал TG измерений Интервал DTA измерений Интервал DTG измерений	0.01С/мин ~ 100С/мин ±200мг (0.2μг) ±1000мВ (0.06μВ) 0.5мг/мин ~ 1г/мин
Поток газа	Мах. 1000мл/мин

Внешний вид прибора



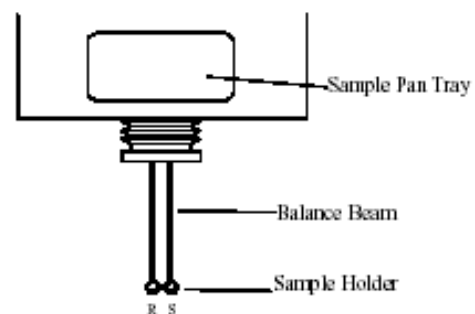
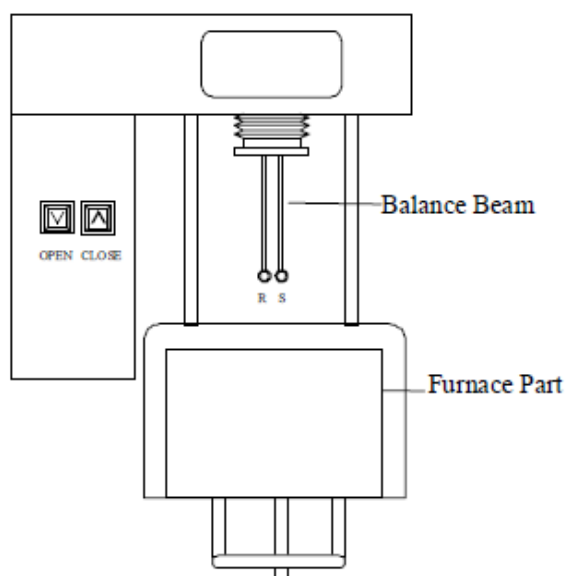
Measurement Part – часть прибора, куда помещается исследуемый образец;

Furnace Motor Unit – часть прибора, где расположены переключатели для включения и выключения прибора;

Balance Mechanism Part – часть прибора, где расположены весы.

Измерительная часть прибора

Измерительная часть прибора расположена справа на модуле TG/DTA. Чтобы открыть область измерений необходимо нажать кнопку open/close **V** на центральной панели прибора.



Balance Beam – балансир;

Furnace part – печка;

Sample Holder – держатель образца;

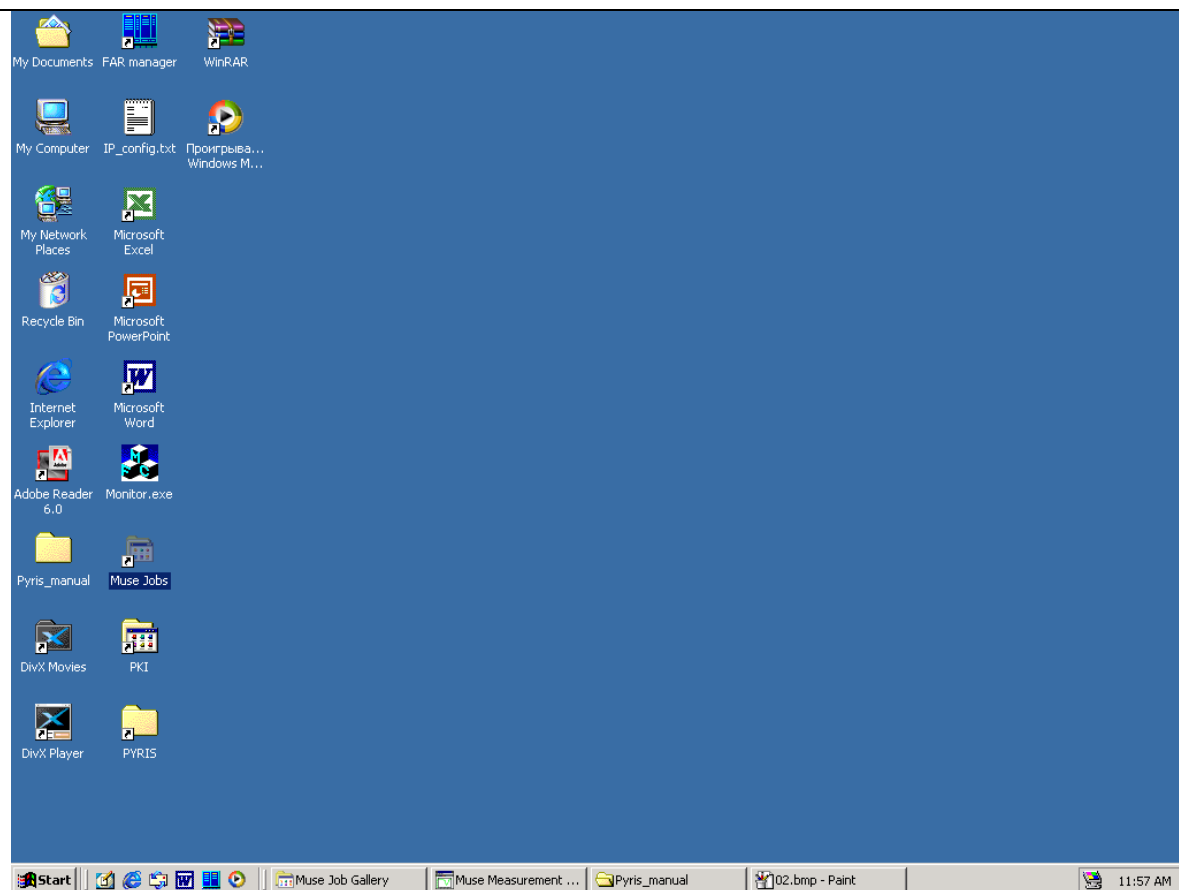
Образец сравнения (R) помещают на левую часть балансира, а исследуемый образец(S) – на правую. Балансир состоит из высокочистой алундовой трубки диаметром 1,6мм. На концах рубки встроены платина/платина-родиевые термопары, для проведения ДТА экспериментов.

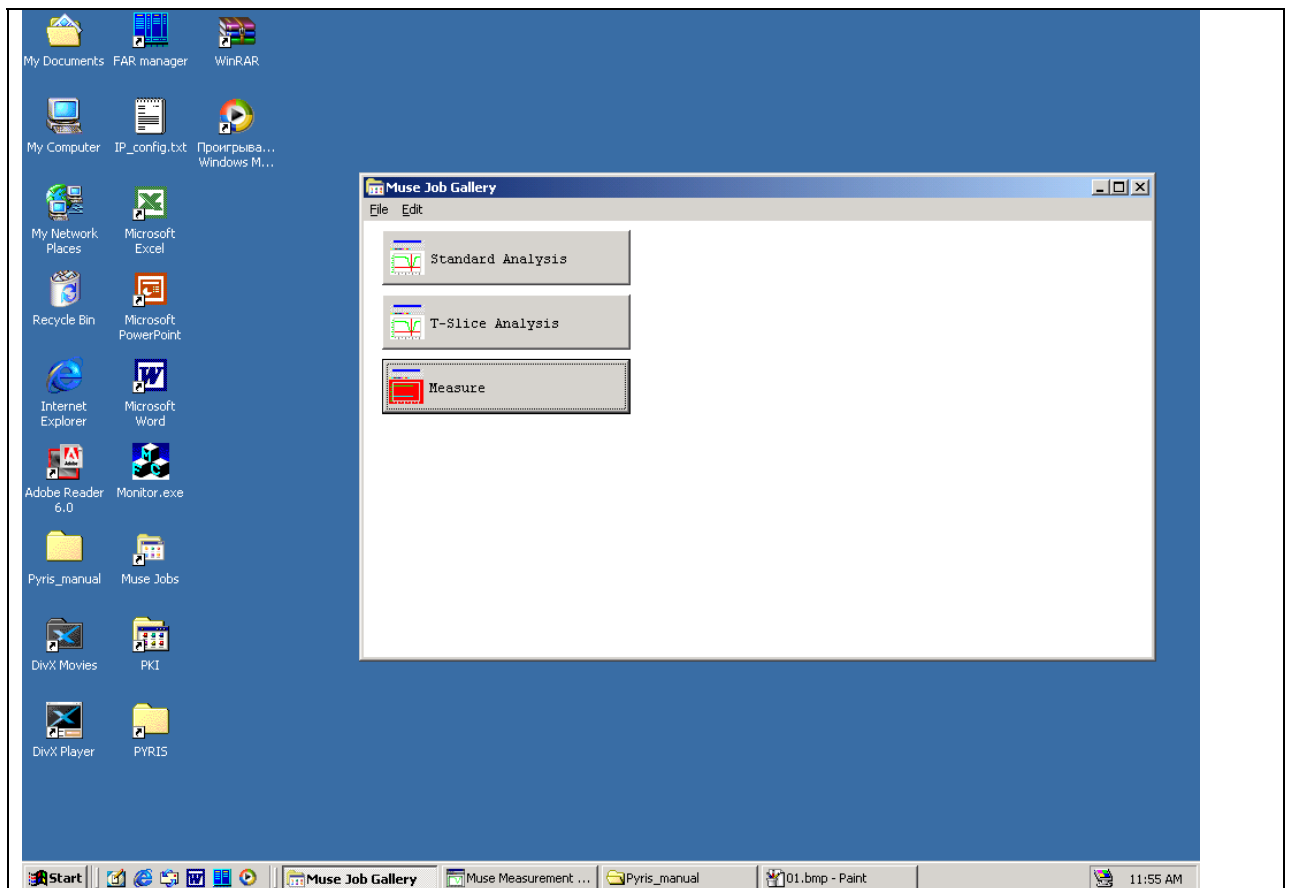
4.1 Руководство по запуску измерения

Перед тем, как запустить программу необходимо подготовить исследуемый образец. Стоит отметить, что при работе с данным прибором используются платиновые тигли, что приводит к некоторым ограничениям по возможным материалам для исследования. Металлические образцы будут образовывать сплав с материалом тигля, тигель после такого эксперимента будет испорчен. Как для любого термического анализа, если вы будете работать с порошком, то желательно измельчить его до проведения теста. Если вы работаете с пленками, то постарайтесь использовать пленку такой формы, чтобы она полностью покрывала дно тигля.

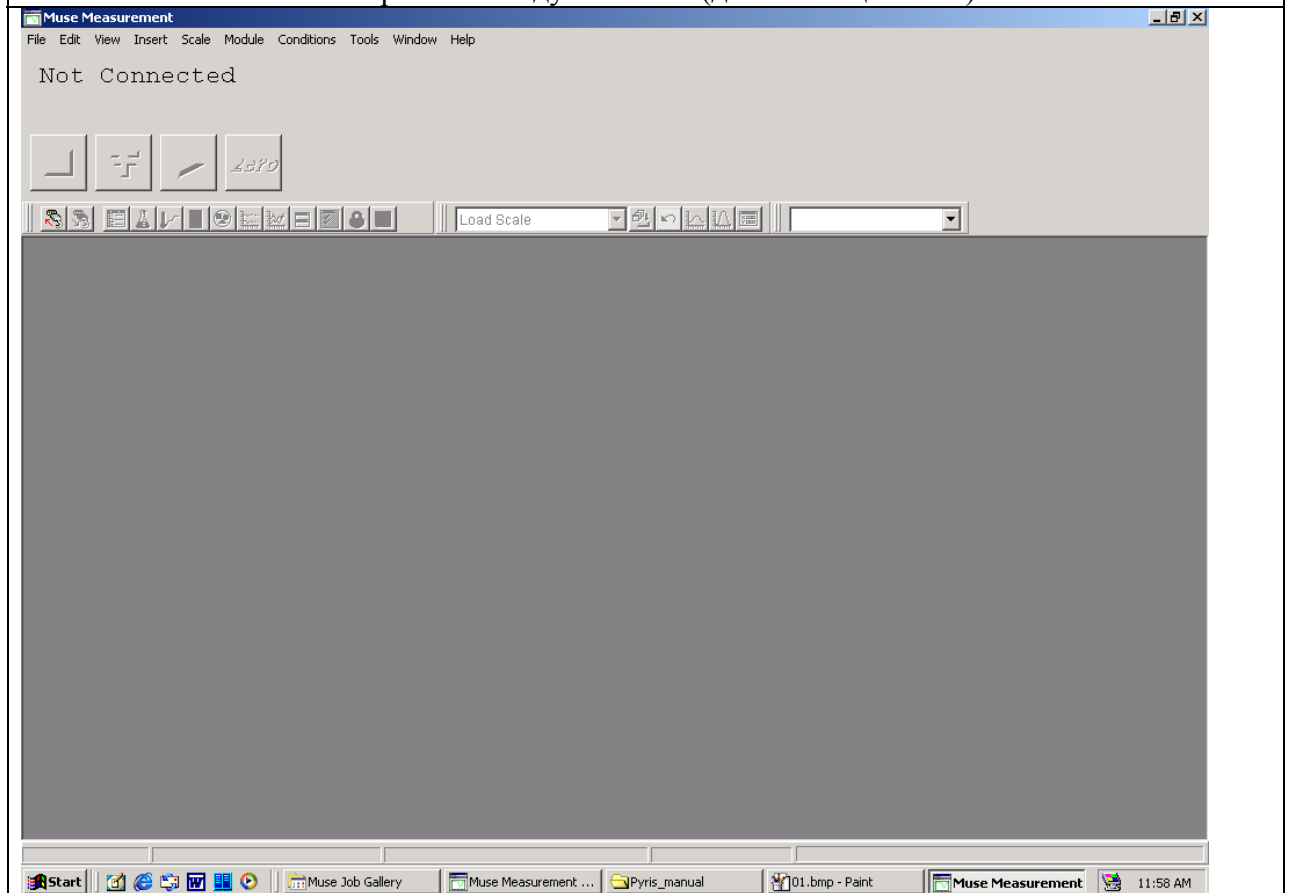
После пробоподготовки можно приступить к запуску измерительной программы.

Выберите на рабочем столе иконку **Muse Jobs**

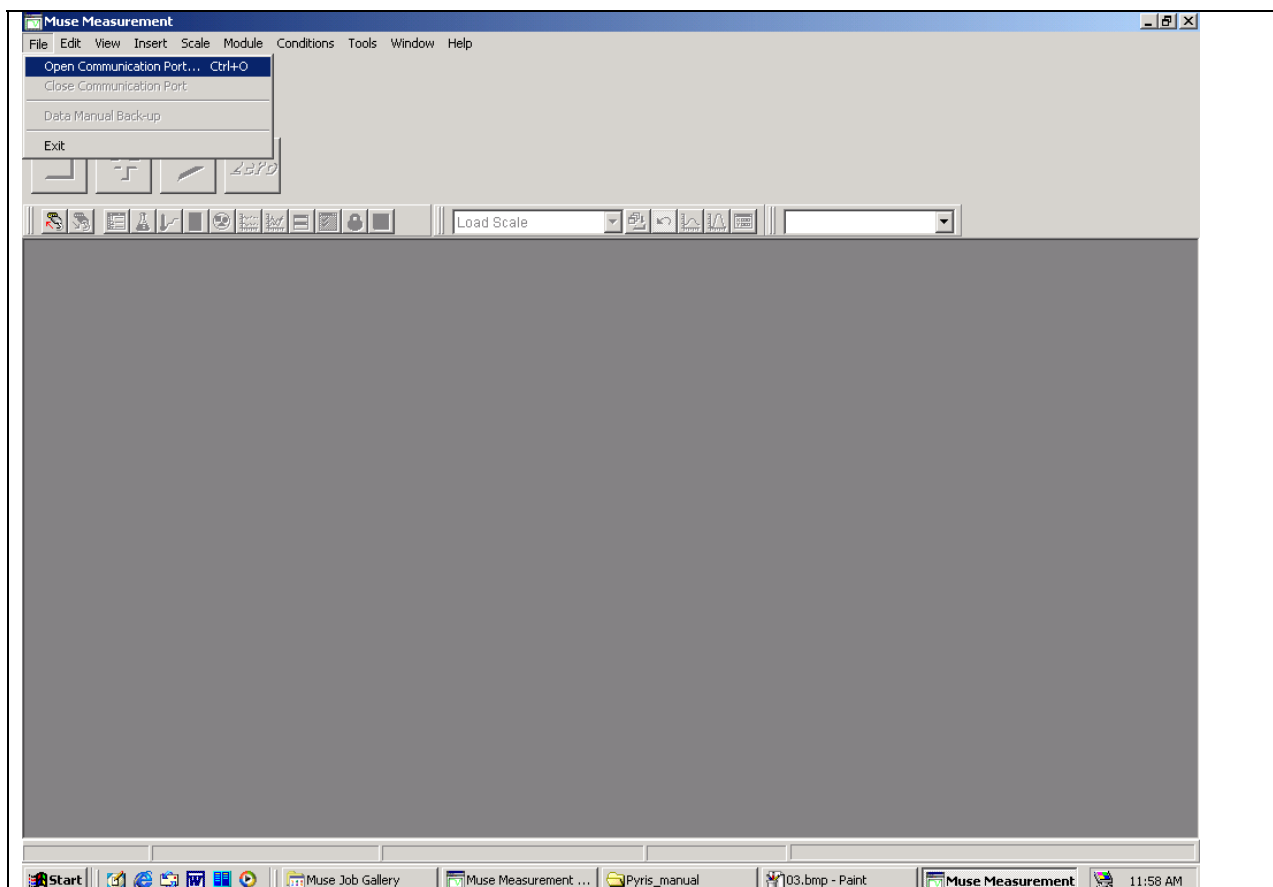




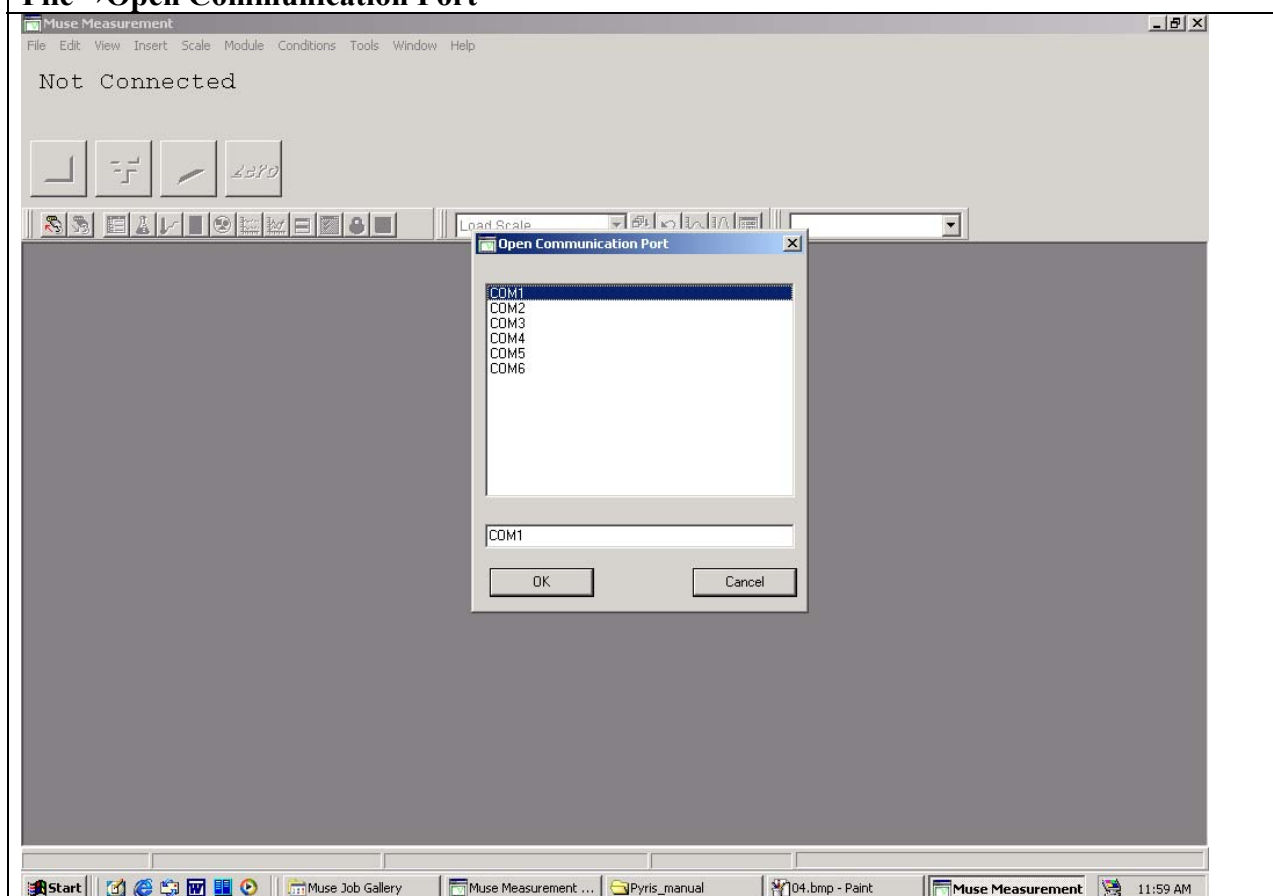
В появившемся окне выберите команду **Measure** (двойным щелчком)



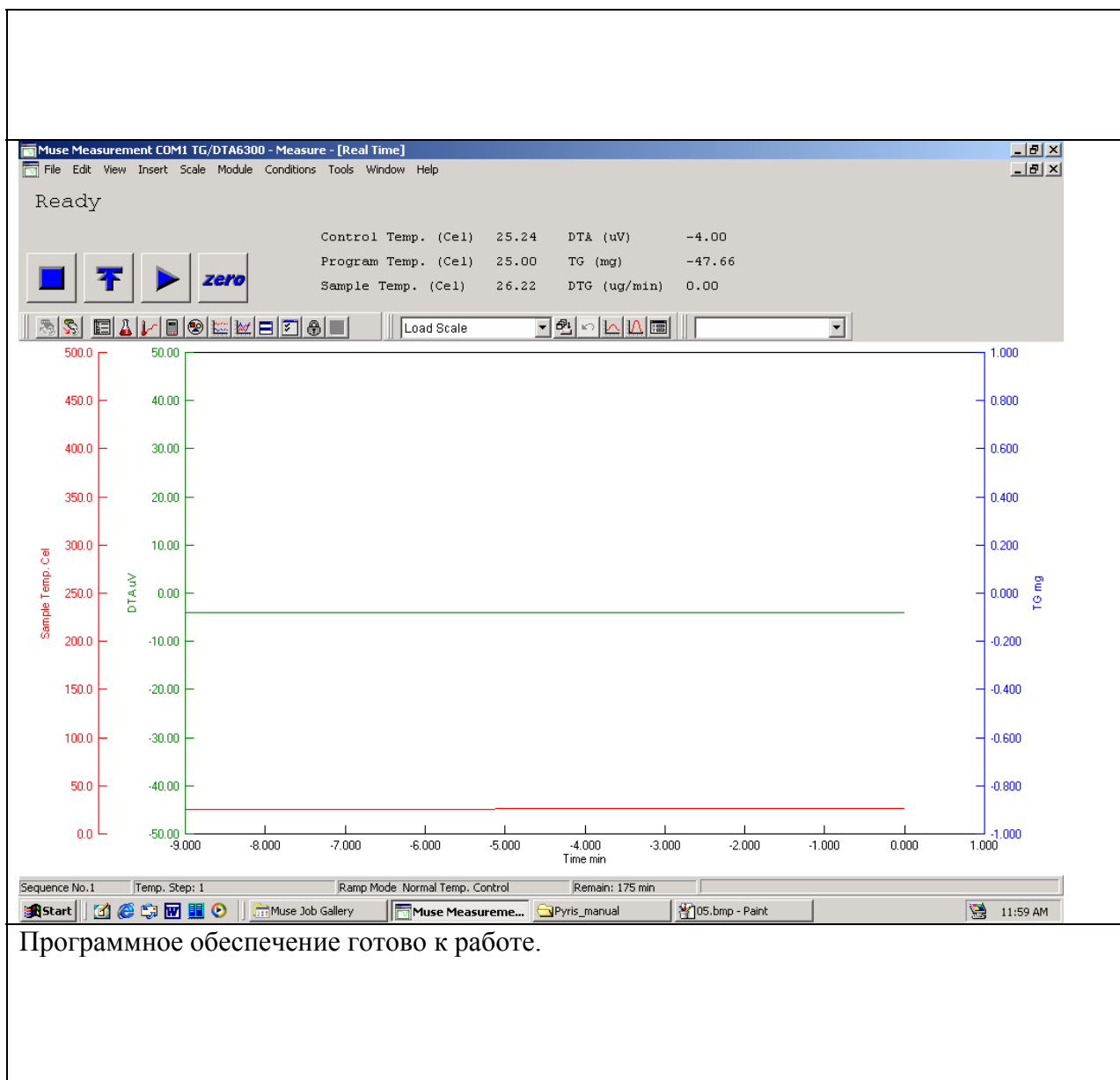
Программное обеспечение еще не подключено к прибору (Not connected)

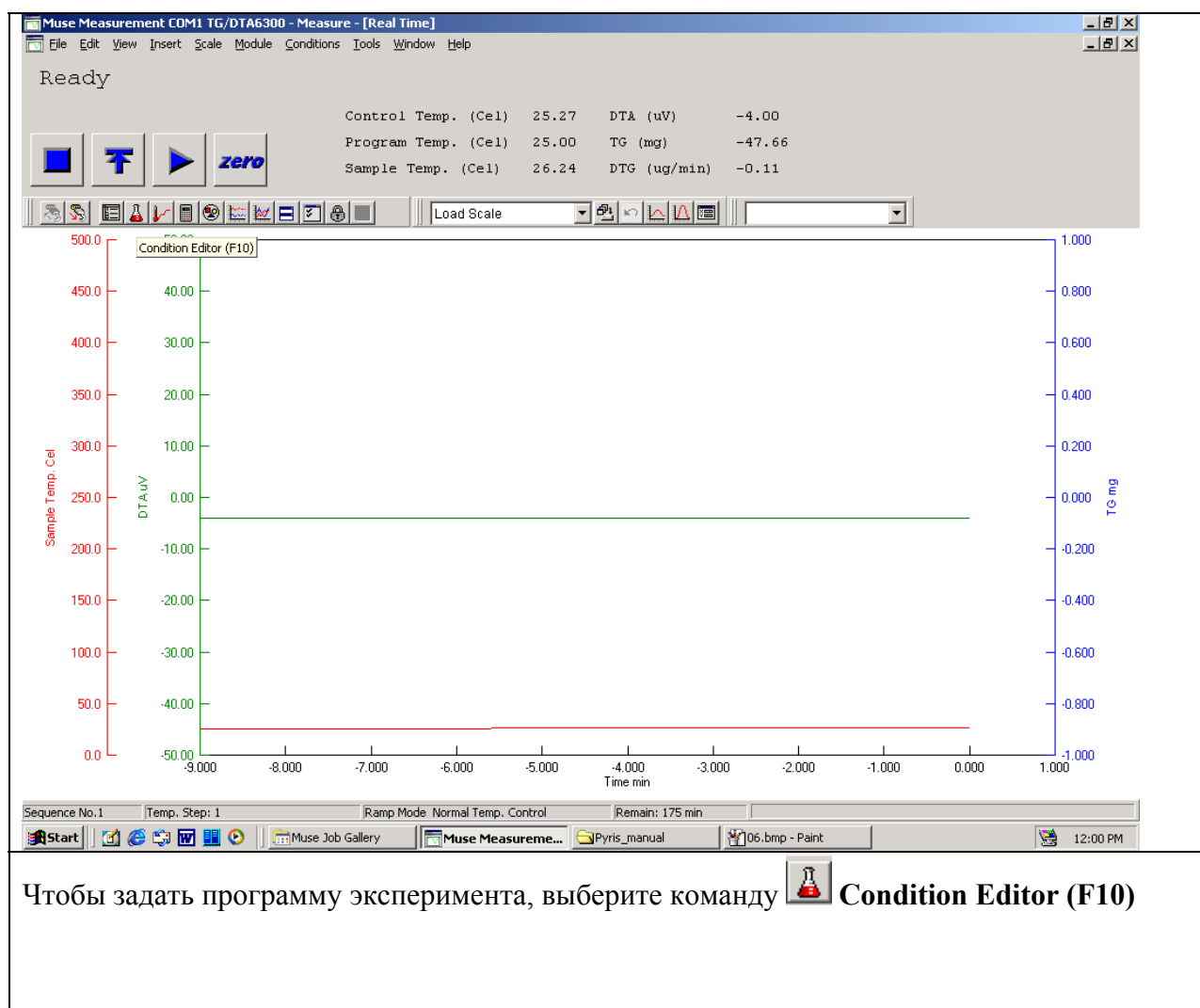


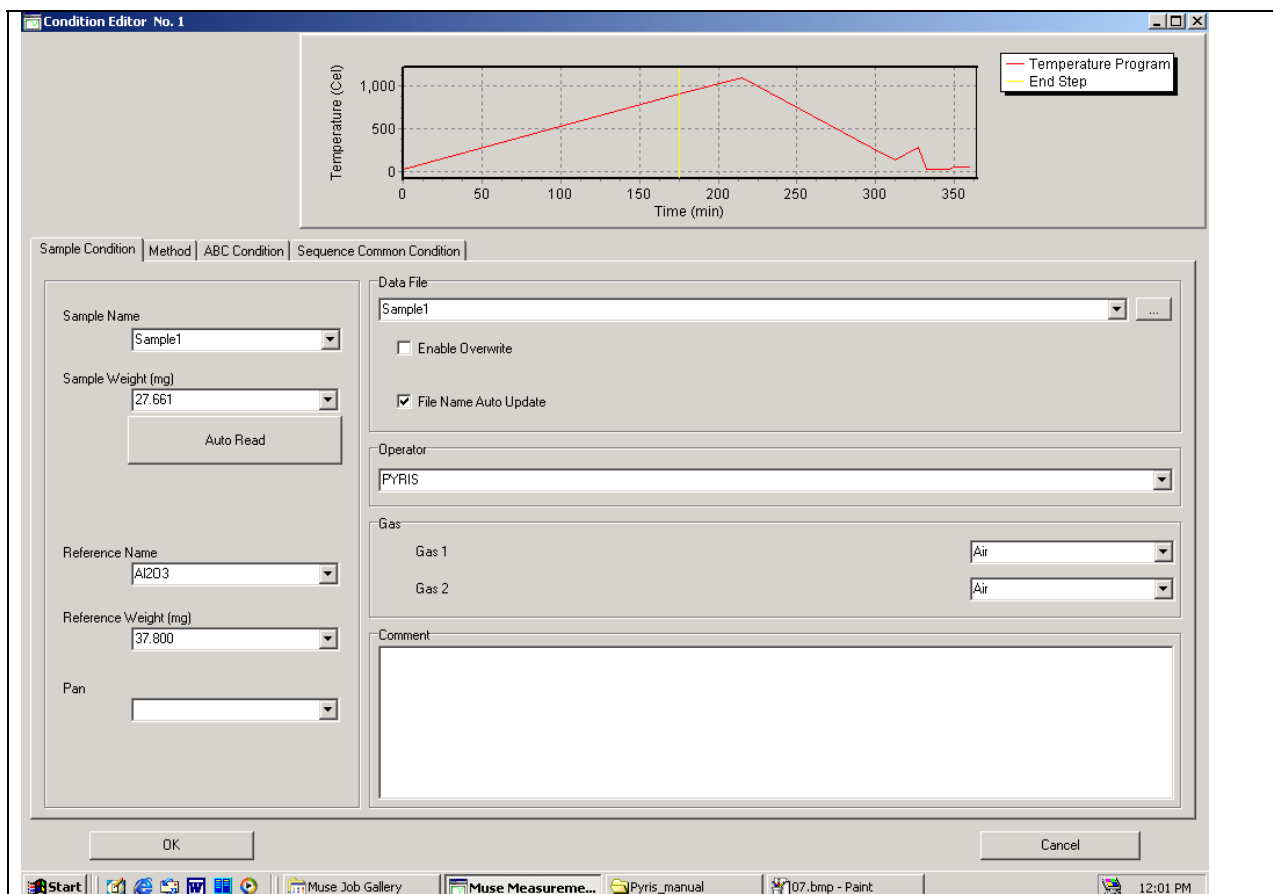
Чтобы подключить программное обеспечение к прибору, необходимо открыть **File→Open Communication Port**



В появившемся окне из предложенного списка выбрать COM1 и нажать OK





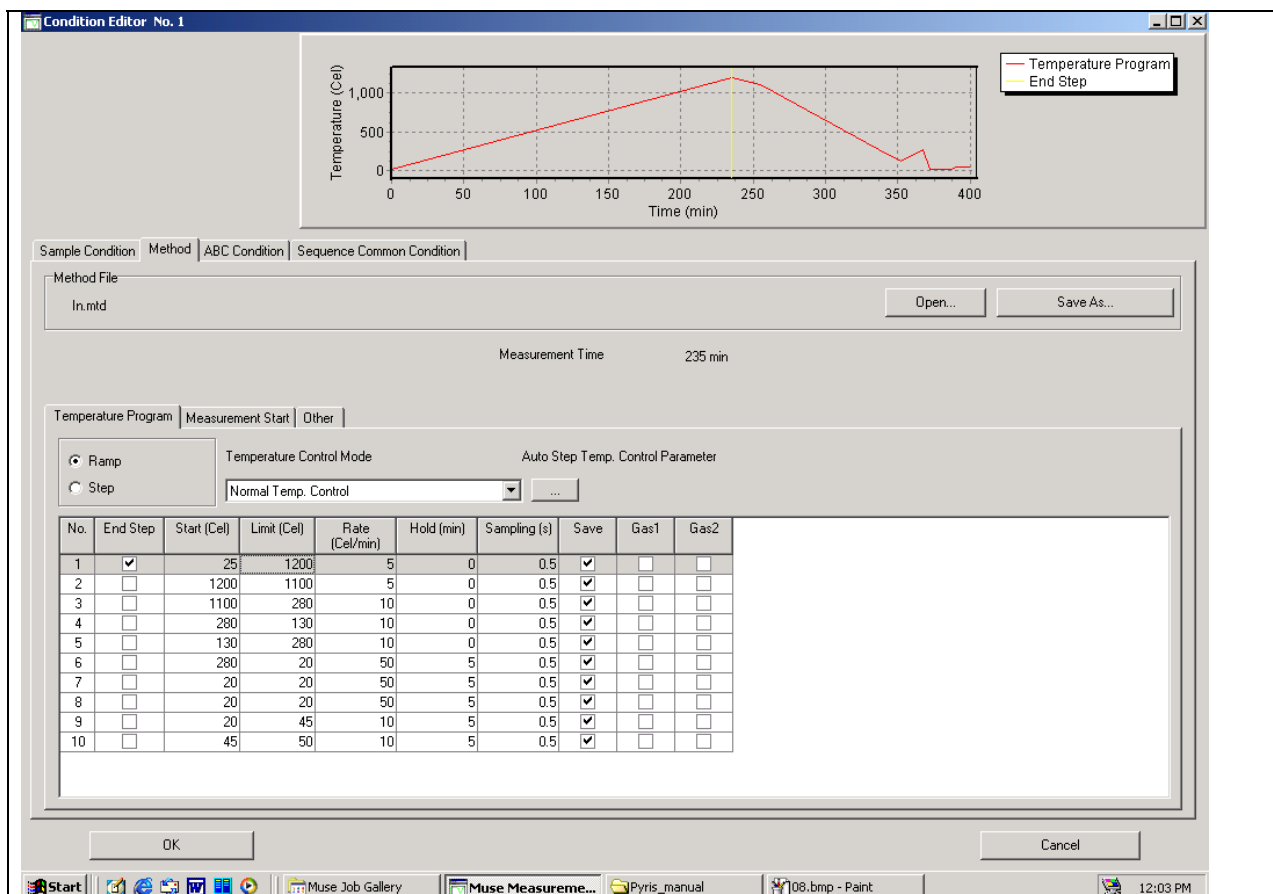


Перед тем как помещать в печьку тигель с образцом, необходимо обнулить массу тигля. Для этого вставьте тигель в печку и нажмите **Auto Read**. После этого в печку помещается тигель в образцом.

В окне **Sample Name** впишите название образца, например, "Sample1".

В окне **Data File** вводим имя файла "Sample 1", под которым файл будет сохранен.

Нажмите **Auto Read** и в окне **Sample Weight (mg)** отобразится масса образца в мг.



Выберите директорию **Method**, чтобы задать температурную программу эксперимента.

Галочкой в столбце End Step обозначается последний температурный интервал.

№ - номер температурного интервала;

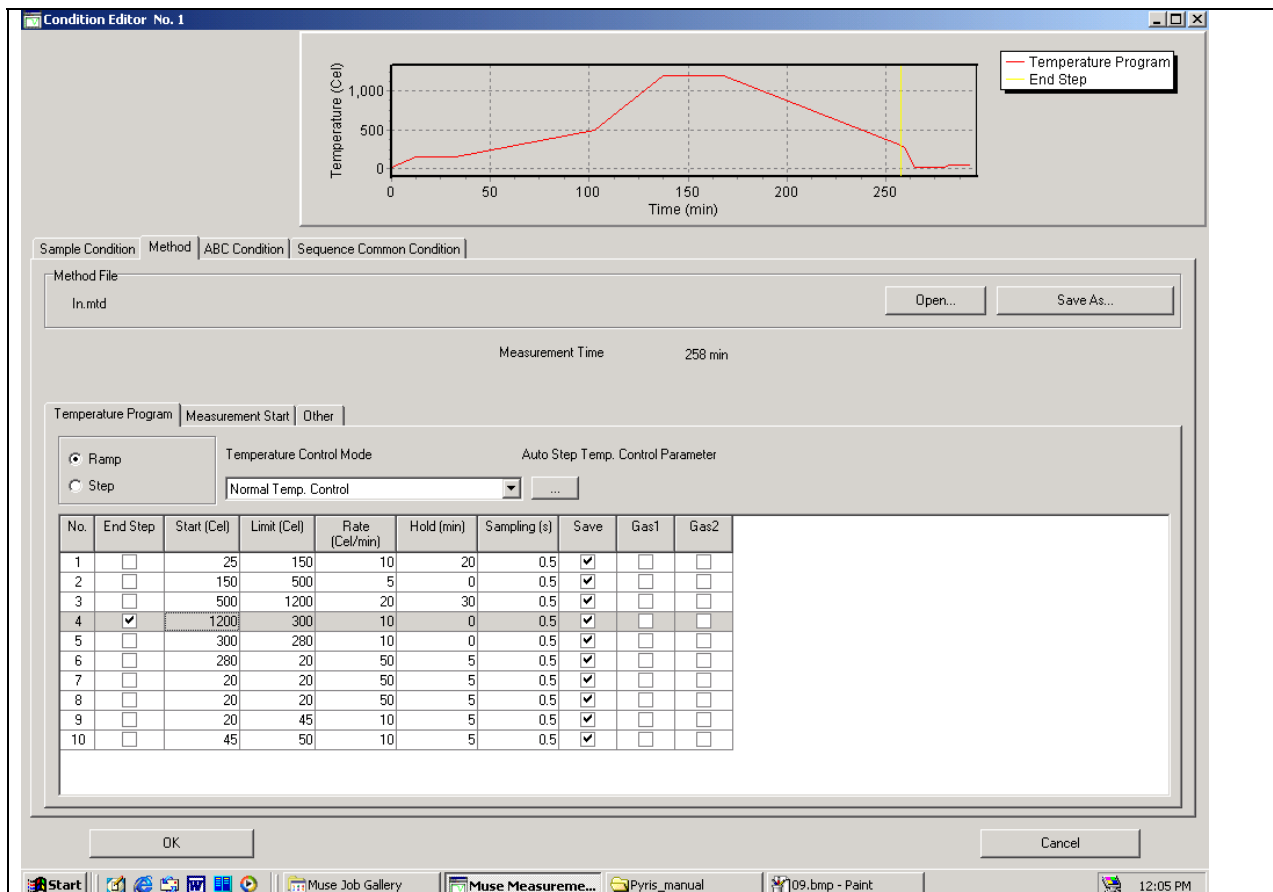
Start (Cel) – начальная температура интервала 1(°C);

Limit (Cel) – конечная температура интервала 1(°C);

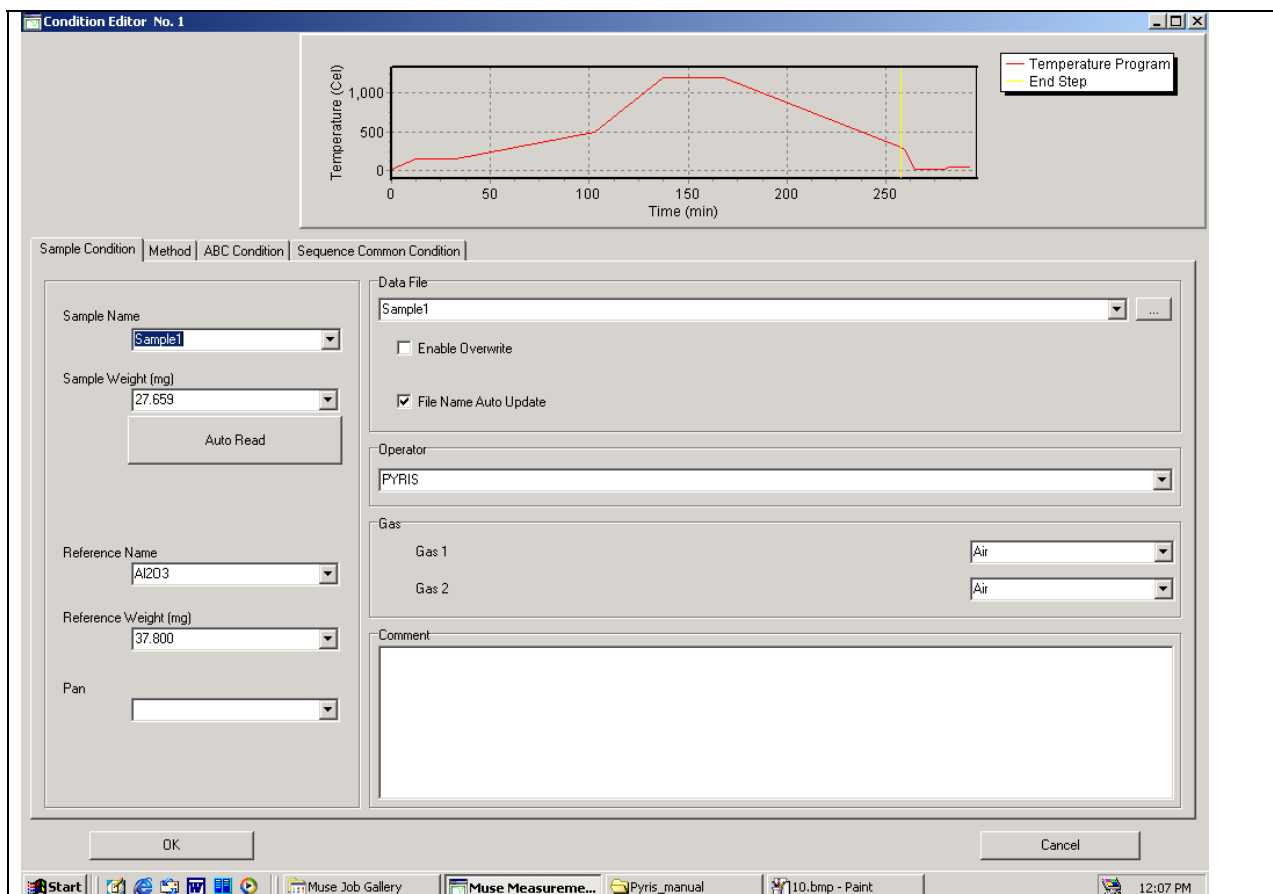
Rate (Cel/min) – скорость нагрева (°C/мин);

Hold (min) – время выдерживания (мин) образца при конечной температуре;

Save – сохранение полученных данных.

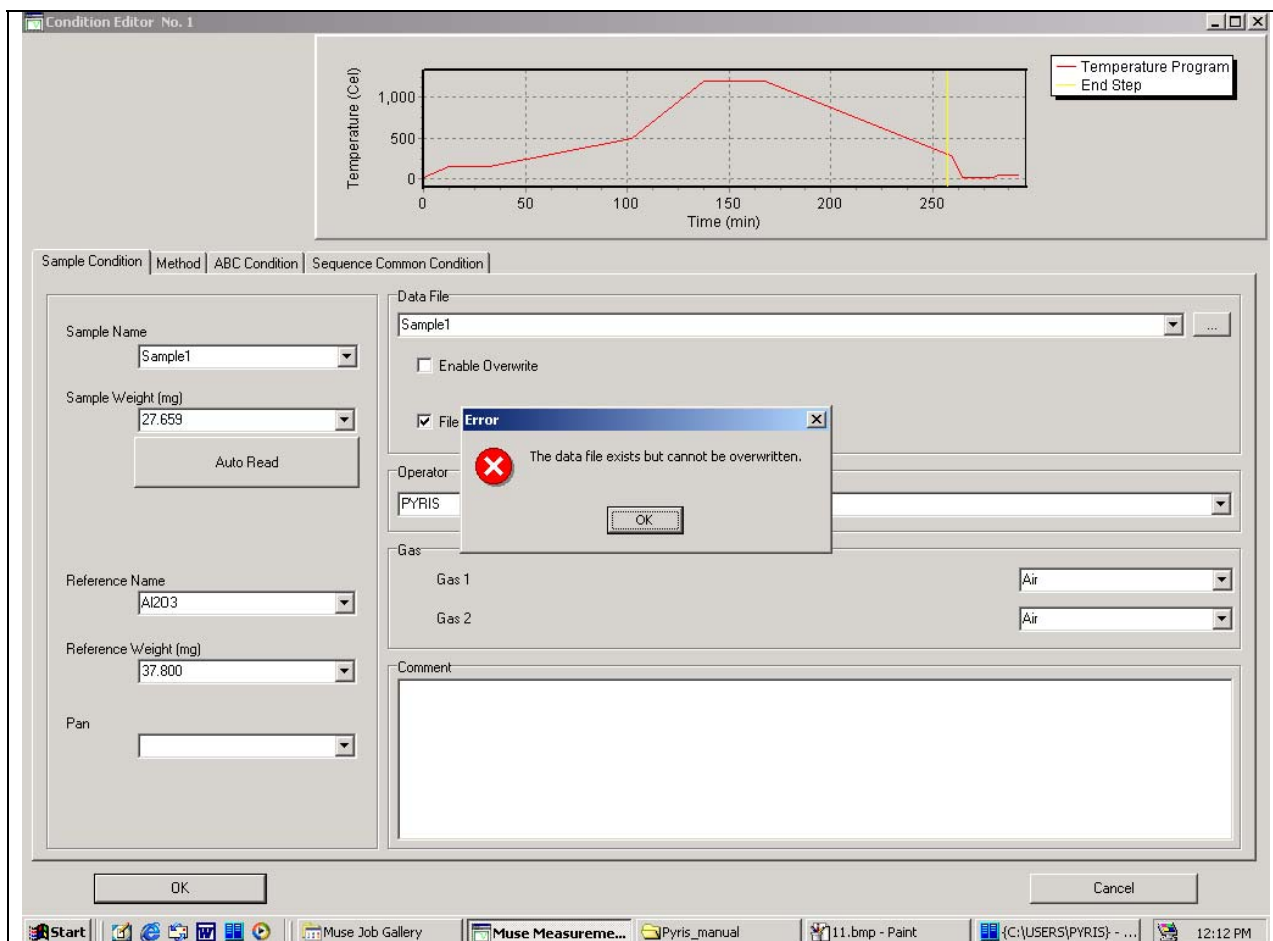


Более сложная программа нагрева образца с четырьмя температурными интервалами.

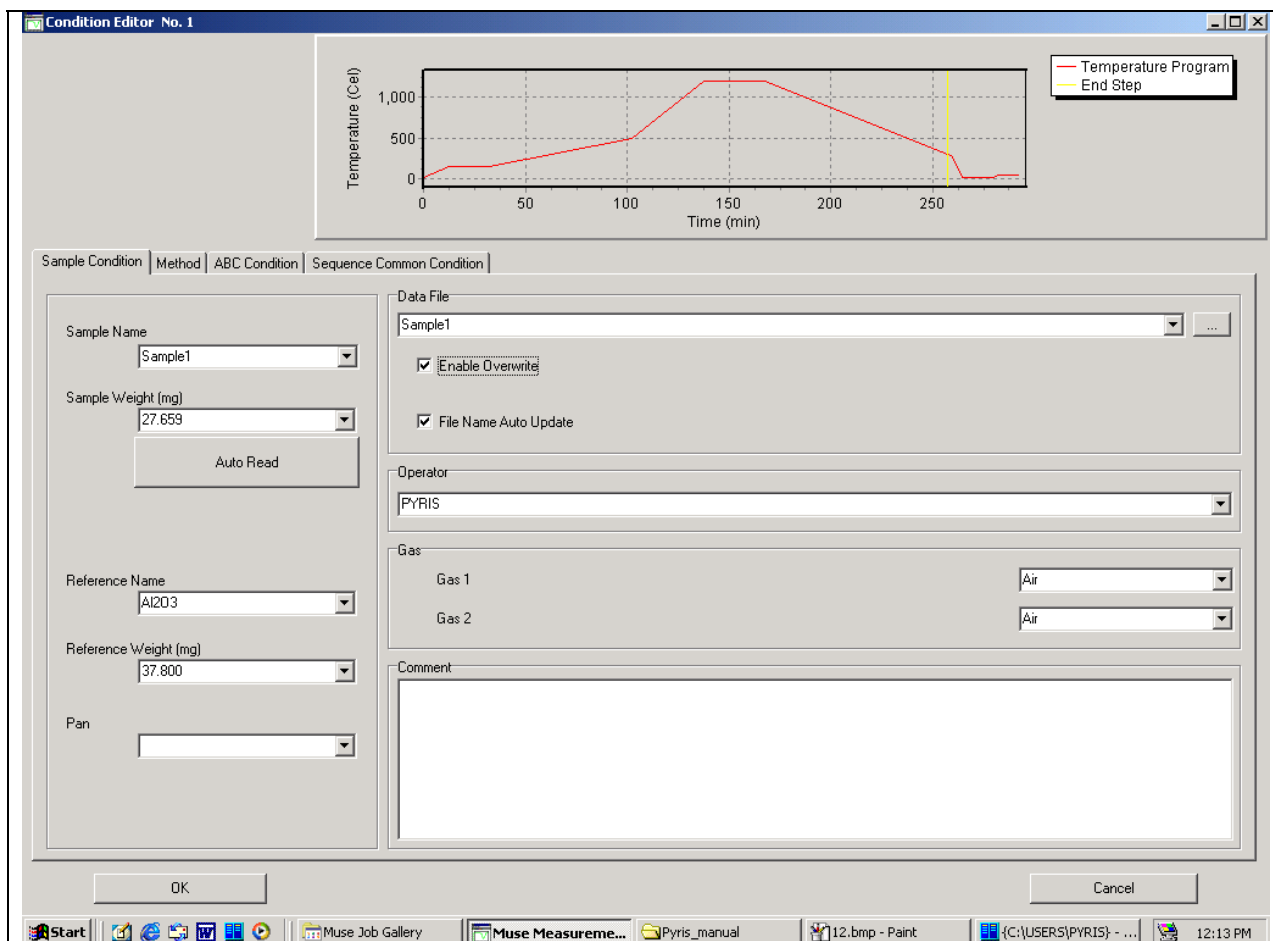


Выбрав снова директорию **Sample Condition** и нажав **Auto Read**, считываем конечную массу образца. Масса отображается в окне **Sample Weight (mg)**.

*Директории **ABC Condition** и **Sequence Common Condition** используются в случае калибровки прибора по температуре.*



Отсутствие галочки у команды **Enable Overwrite** не позволит назвать файл именем, которое уже существует, и на экране высветится предупреждающее окно.



Галочка у команды **Enable Overwrite** позволит назвать файл именем, которое уже существует, и перезаписать предыдущий файл с таким же именем.

Как и в случае термоанализатора STA 409 для избегания наложения дополнительных погрешностей связанных с прибором. перед экспериментом снимается пустой тигель (без образца). Полученные экспериментальные данные называются файлом коррекции и вычитаются из всех экспериментальных данных.

Sample Name: correction

Sample Weight (mg): 0.000

Auto Read

Reference Name: Al2O3

Reference Weight (mg): 37.800

Pan:

Data File: correction_10_20081213

☐ Enable Overwrite

☒ File Name Auto Update

Operator: PYRIS

Gas 1: Air

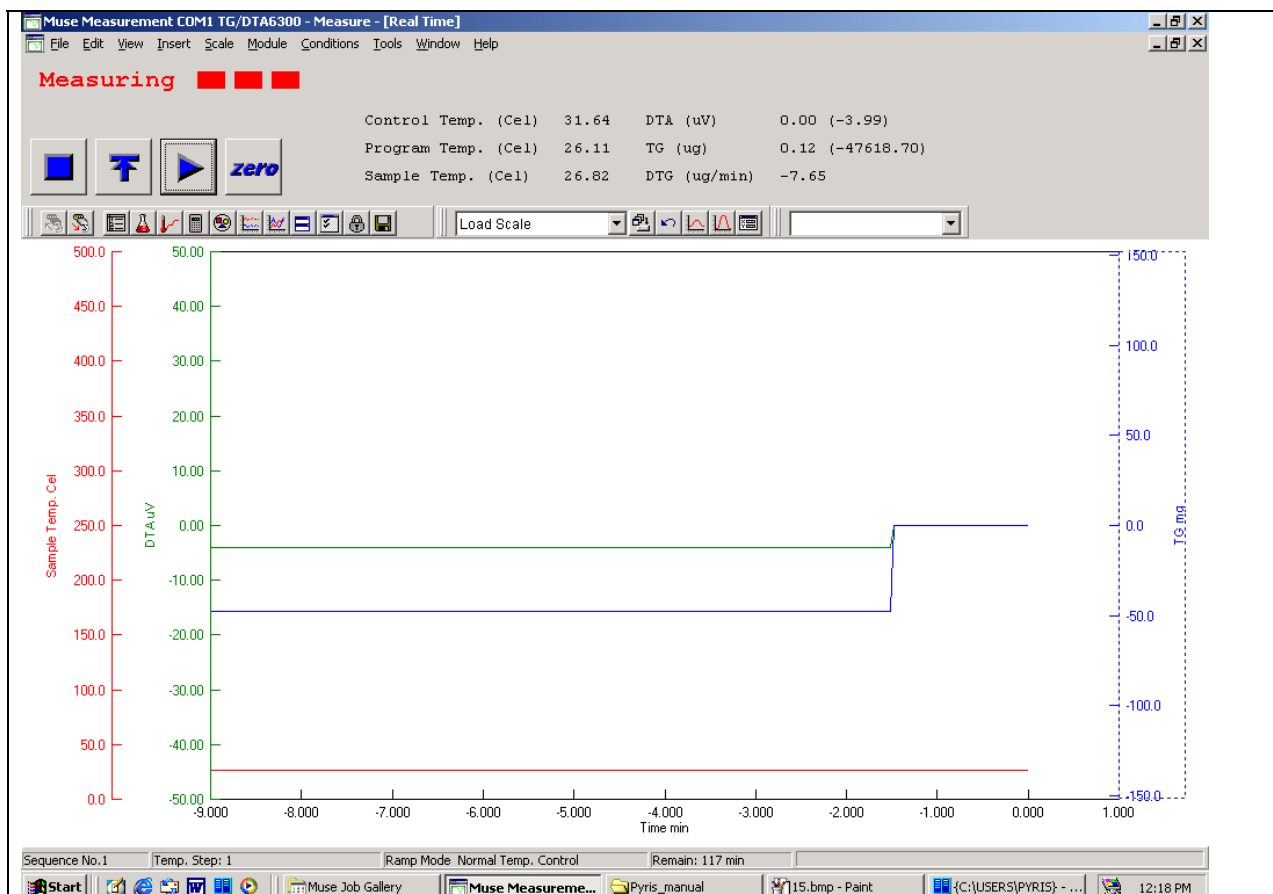
Gas 2: Air

Comment:

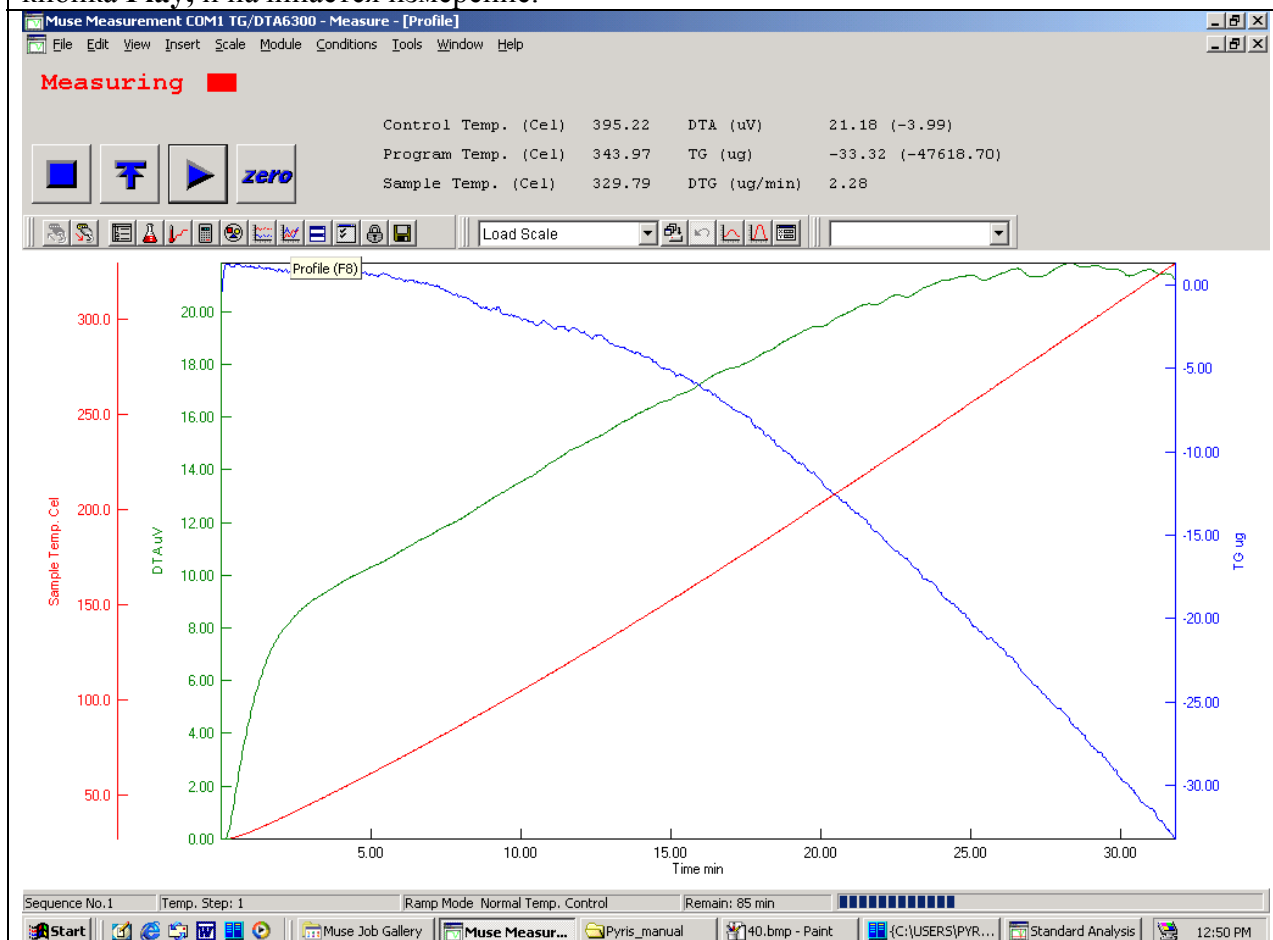
OK Cancel

Start | Muse Job Gallery | Muse Measureme... | Pyris_manual | 14.bmp - Paint | {C:\USERS\PYRIS} - ... | 12:17 PM

При создании файла коррекции масса образца обнуляется и задается соответствующее имя файла.



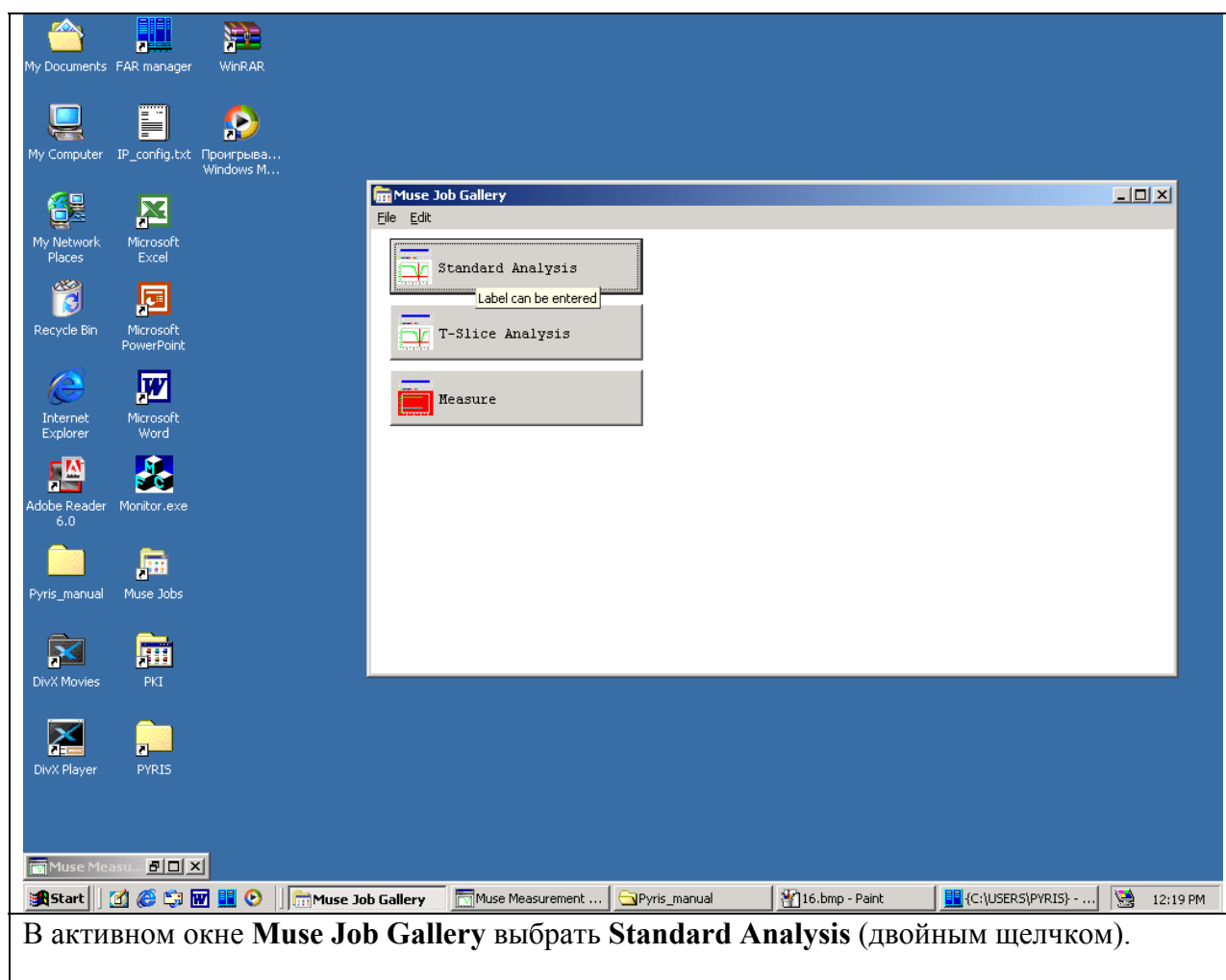
Нажатие кнопки **Zero** еще раз считывает массу и обнуляет значения. Затем нажимается кнопка **Play**, и начинается измерение.

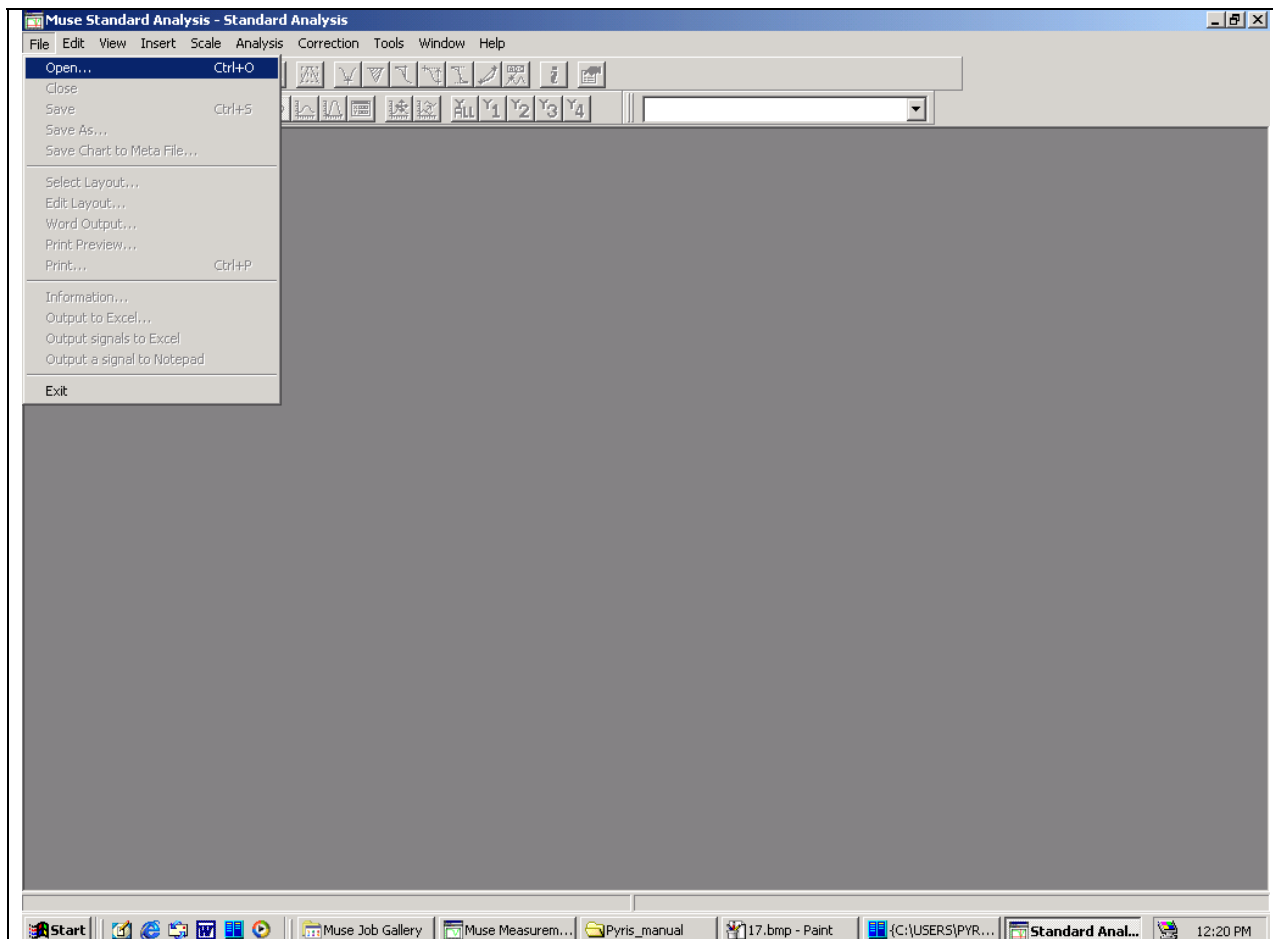


Во время измерений в активном окне отображается зависимость сигналов DTA и TG от

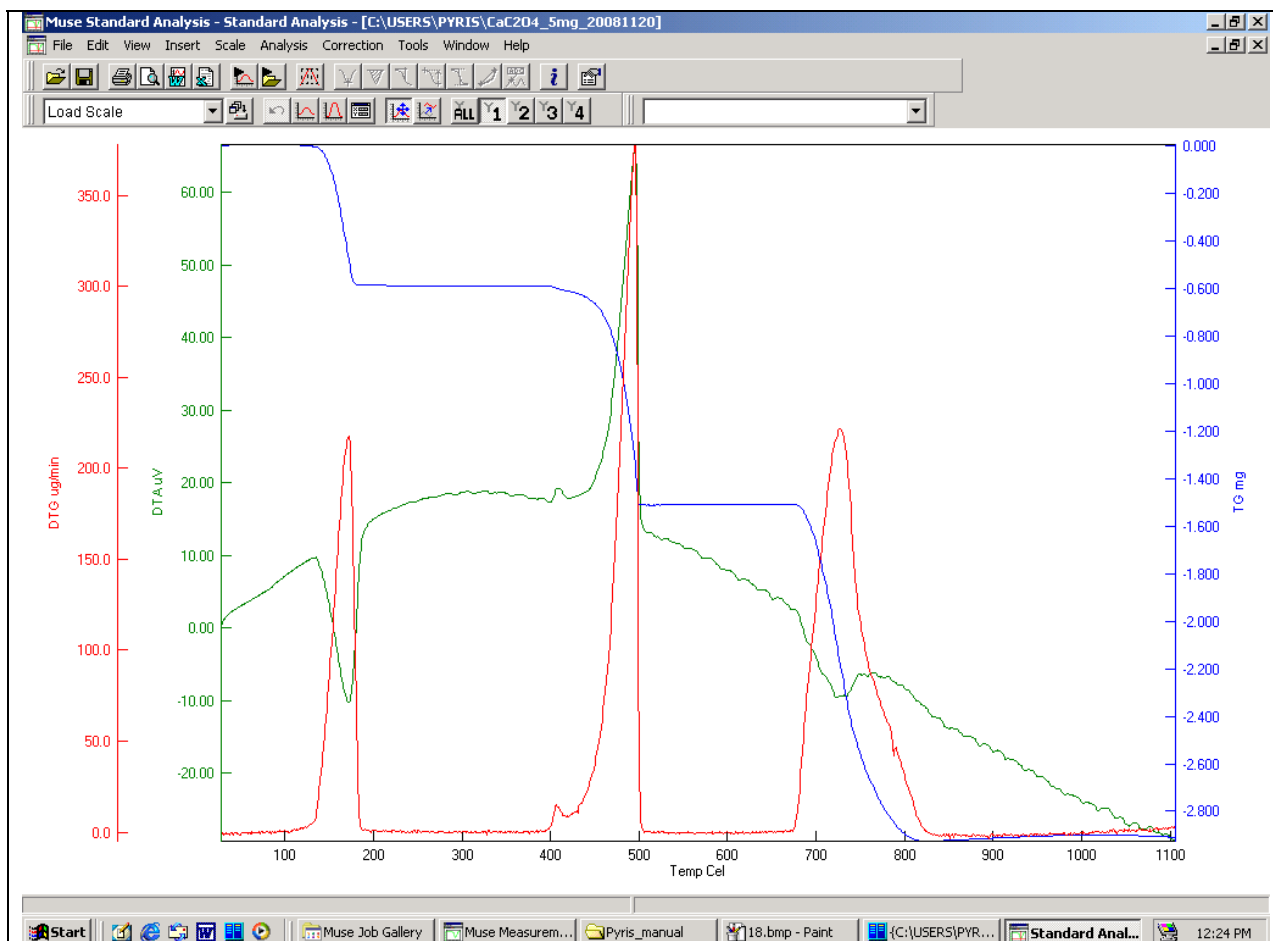
текущего времени. Левая кнопка мыши активизирует ось абцисс, и правой кнопкой мыши можно выбрать время (Time, min).

4.2 Руководство по обработке экспериментальных данных

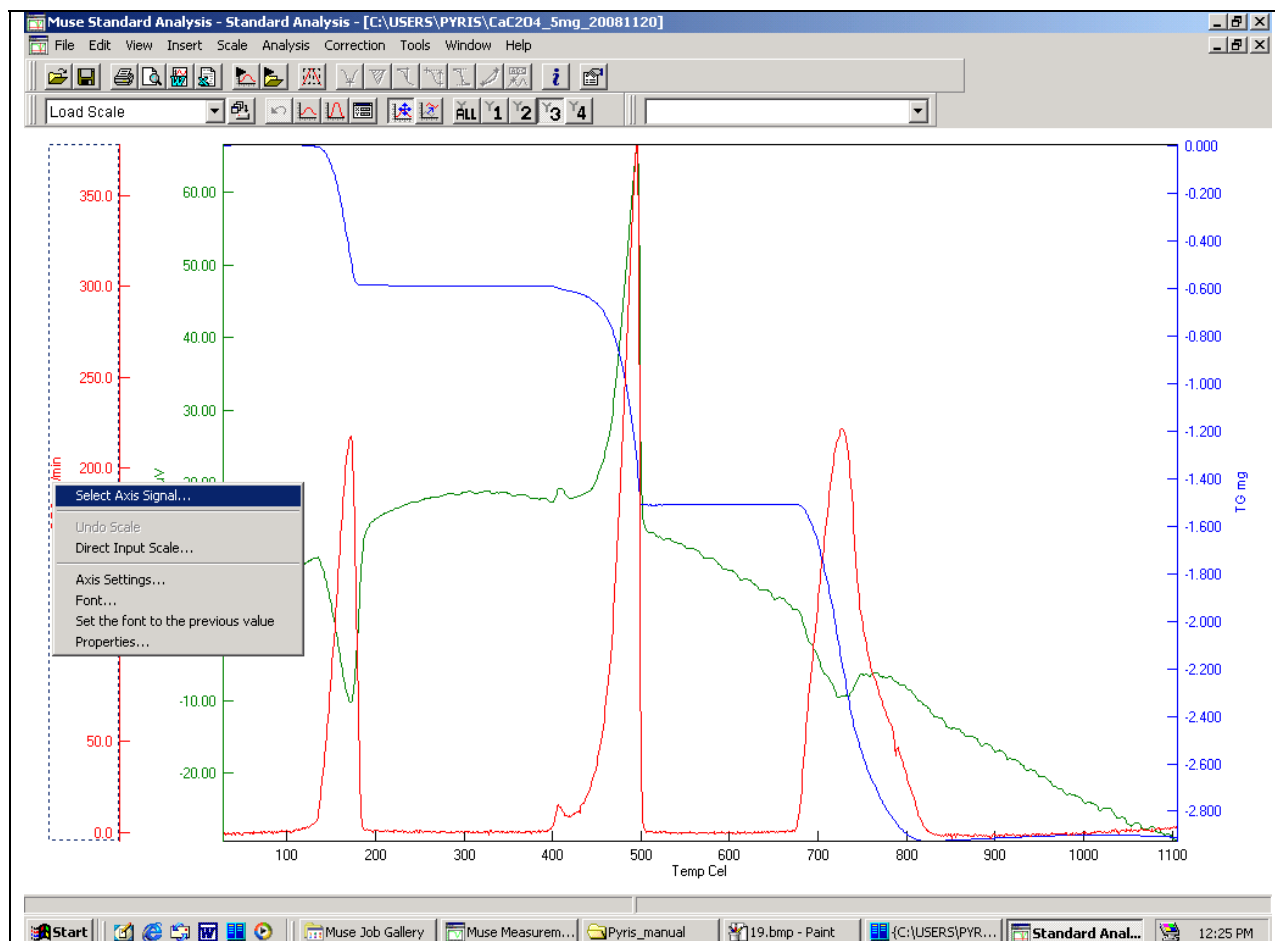




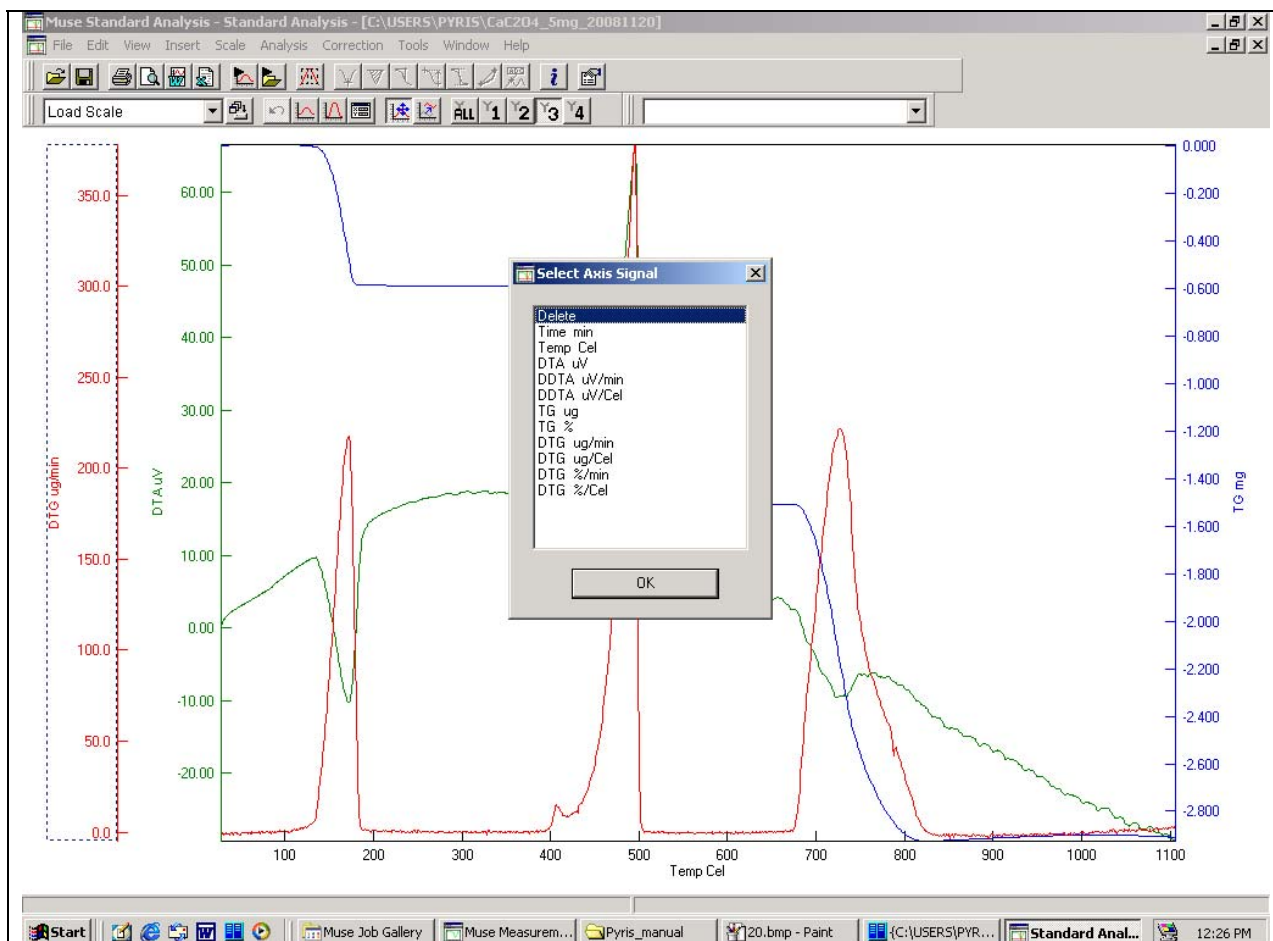
Открыть файл, который необходимо обработать, File→Open.



В активном окне отображается файл.

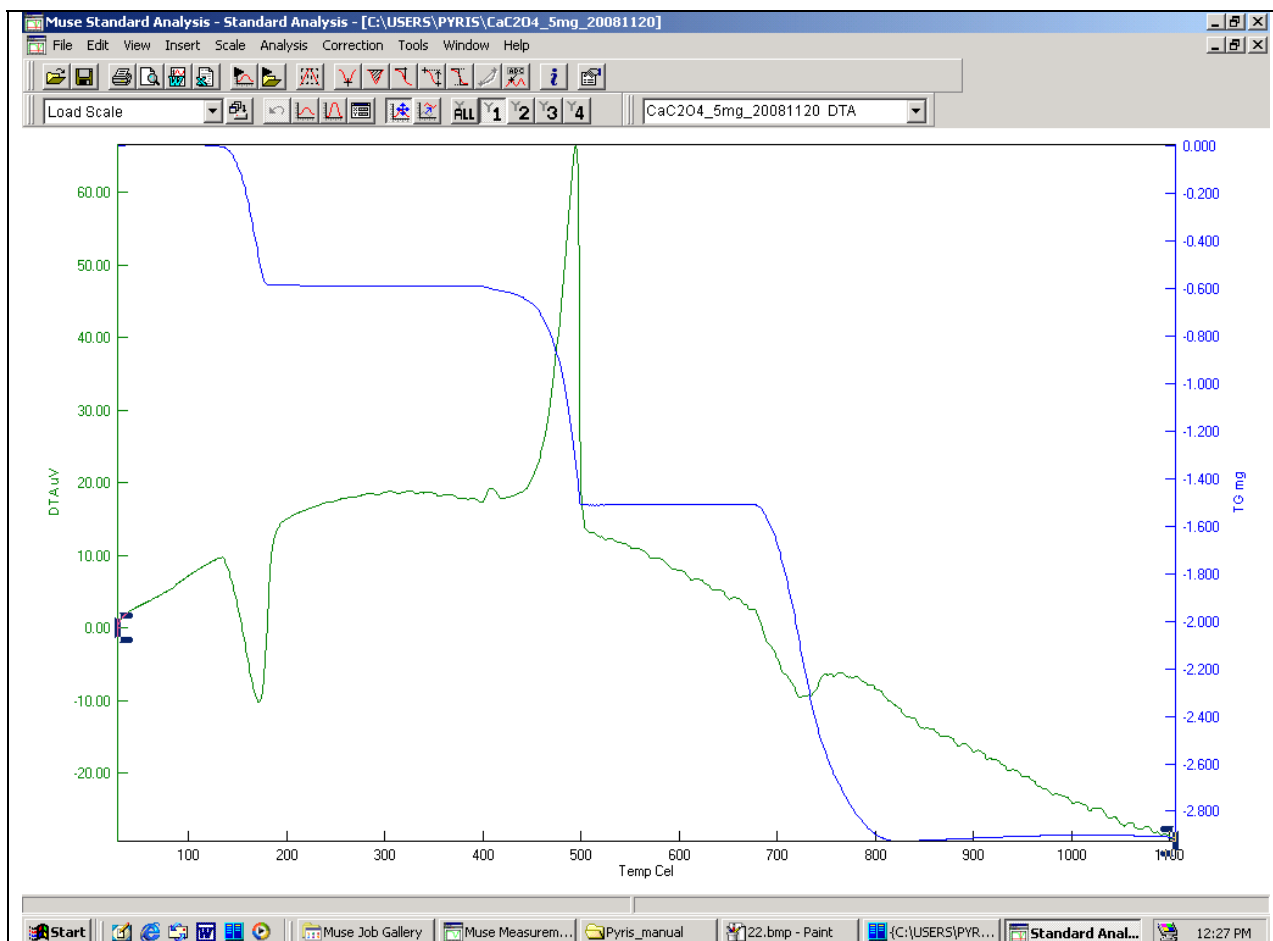


Настройка осей и выбор сигналов. Нажатие левой кнопки мыши – активация оси. Нажатие правой кнопки → Select Axis Signal – выбор сигнала.

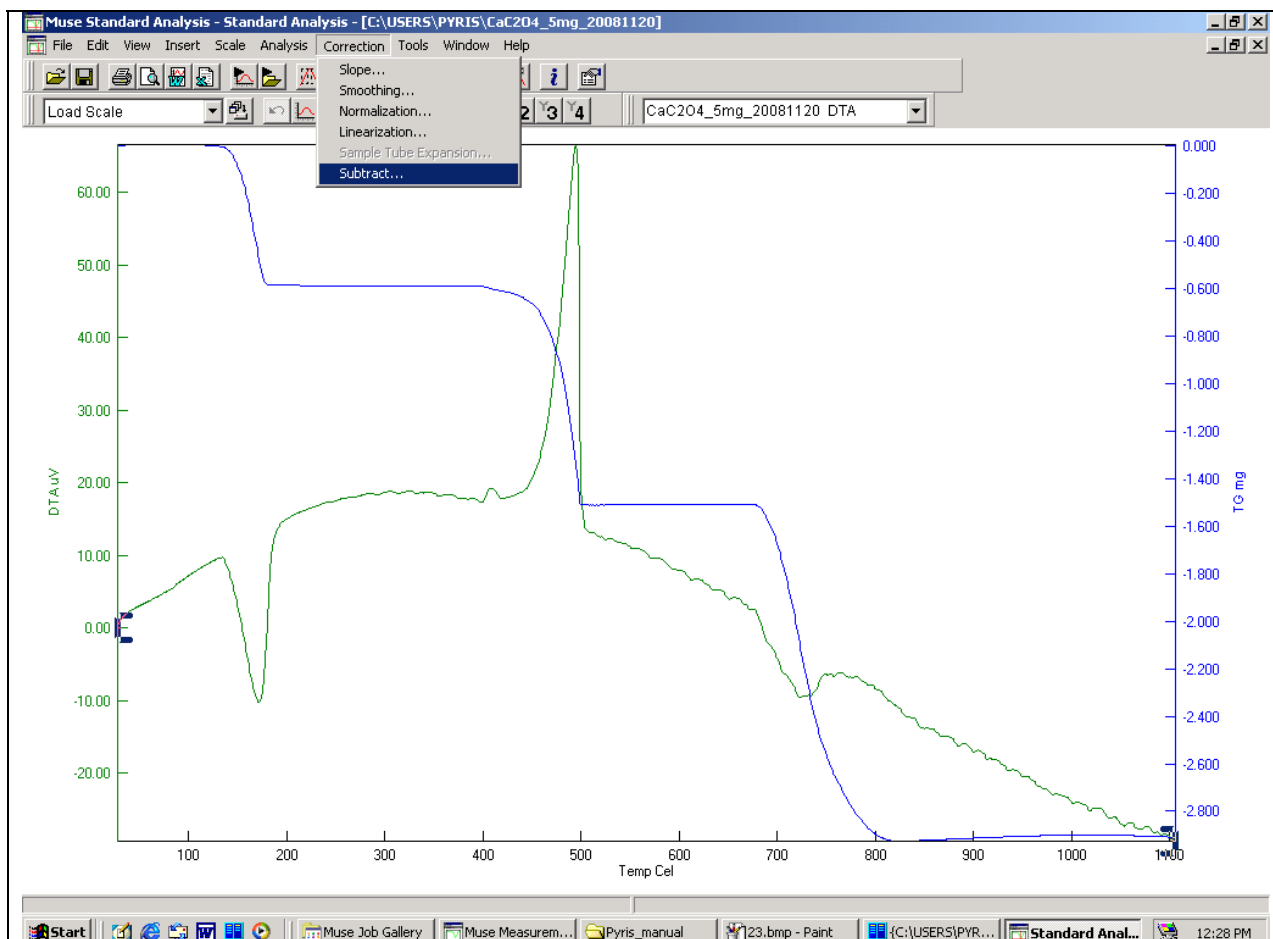


Возможные сигналы, которые могут отображаться на оси ординат.

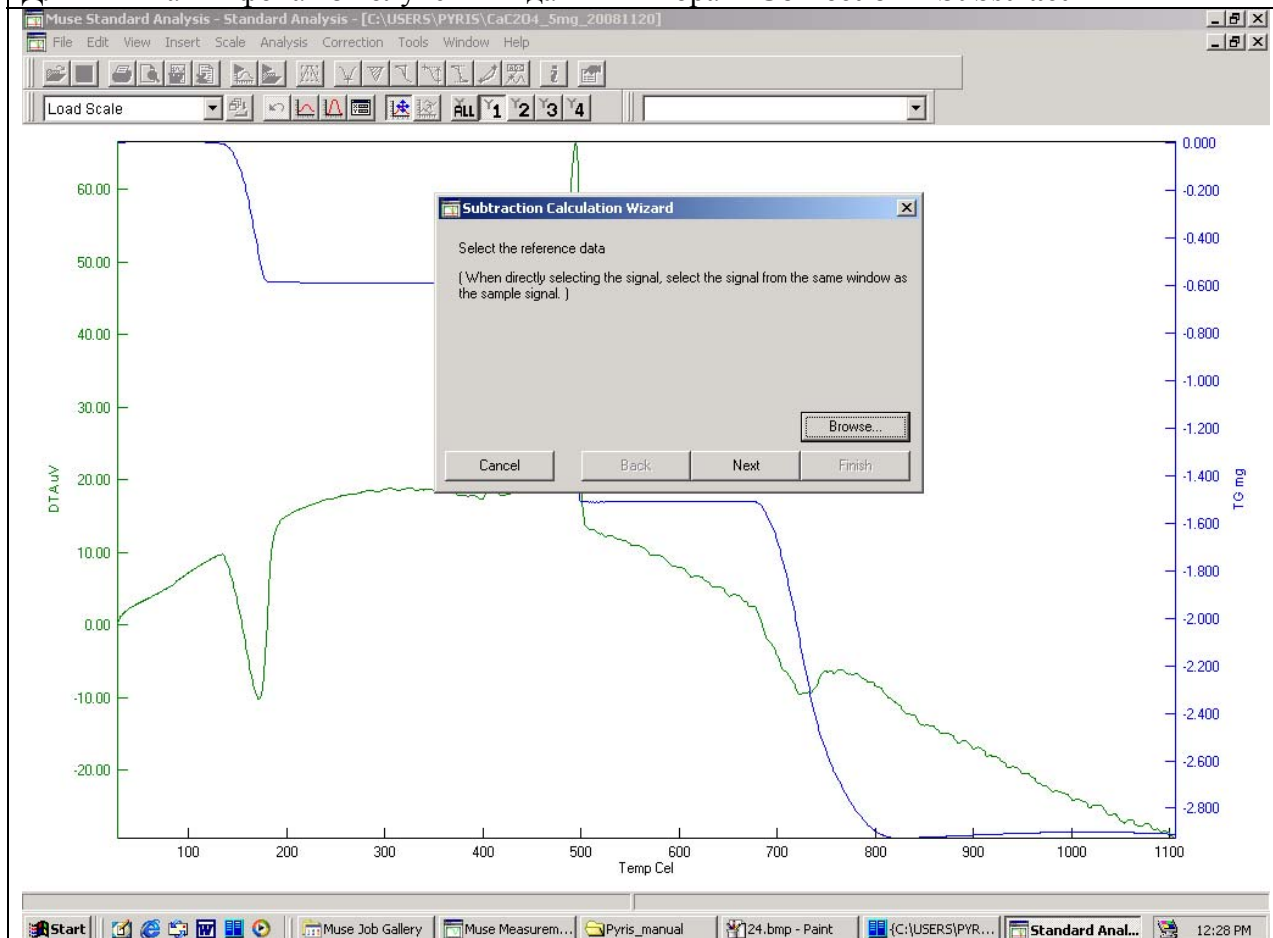
Delete – удаление активной оси с графика (в данном случае это сигнал DTG).



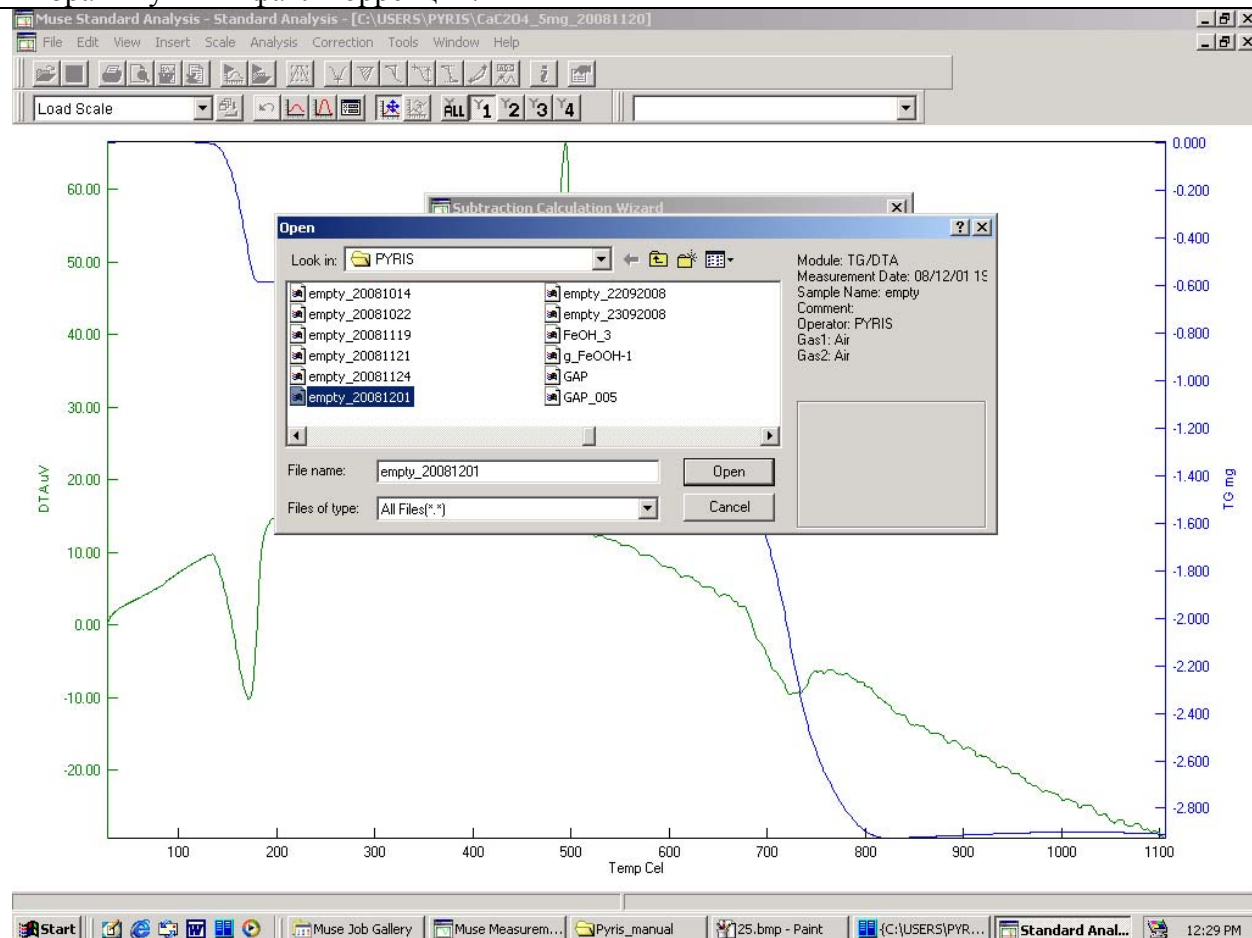
Левой кнопкой мыши наводим на кривую, чтобы активировать ее. Активированная кривая отмечается черными квадратными скобками на концах.



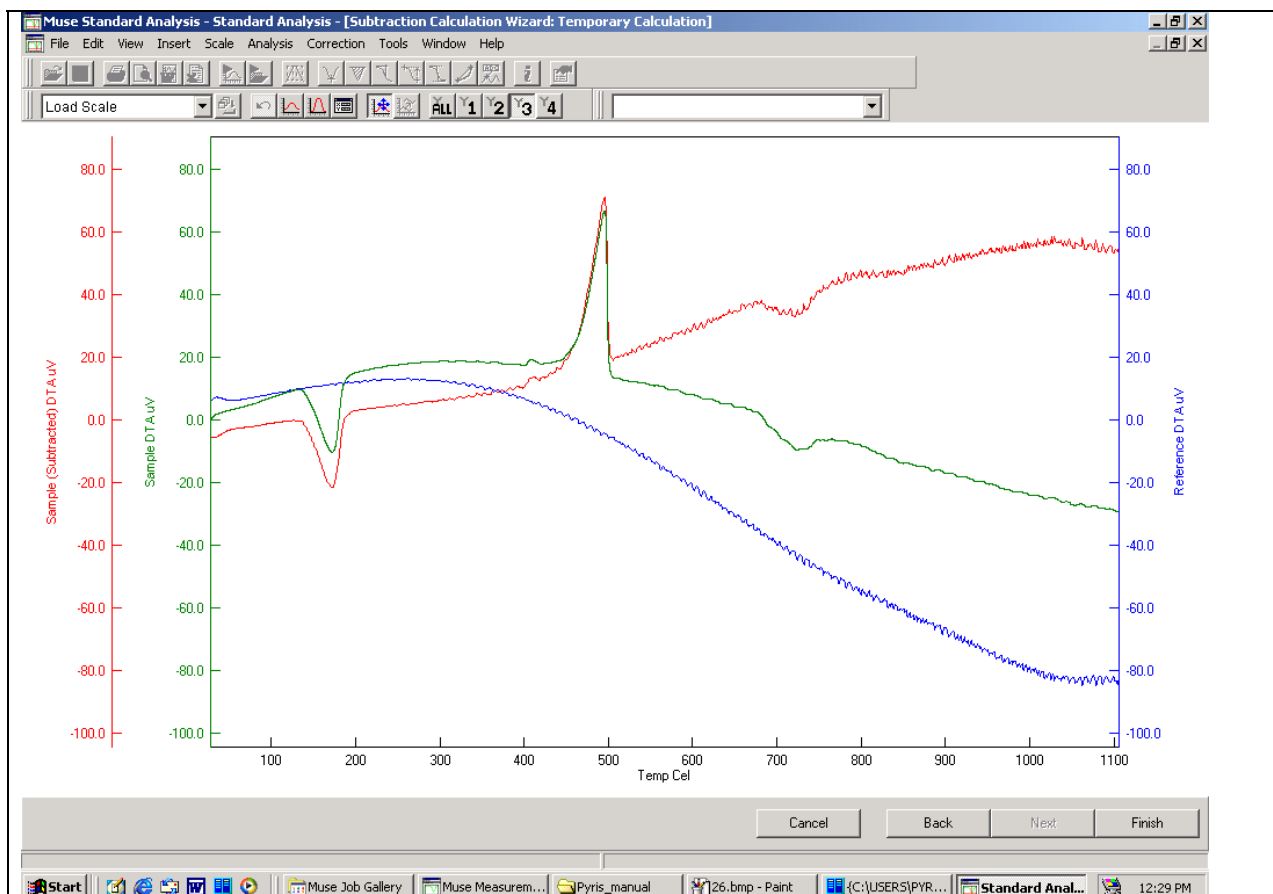
Для вычитания фона из полученных данных выбрать **Correction**→**Subtract**



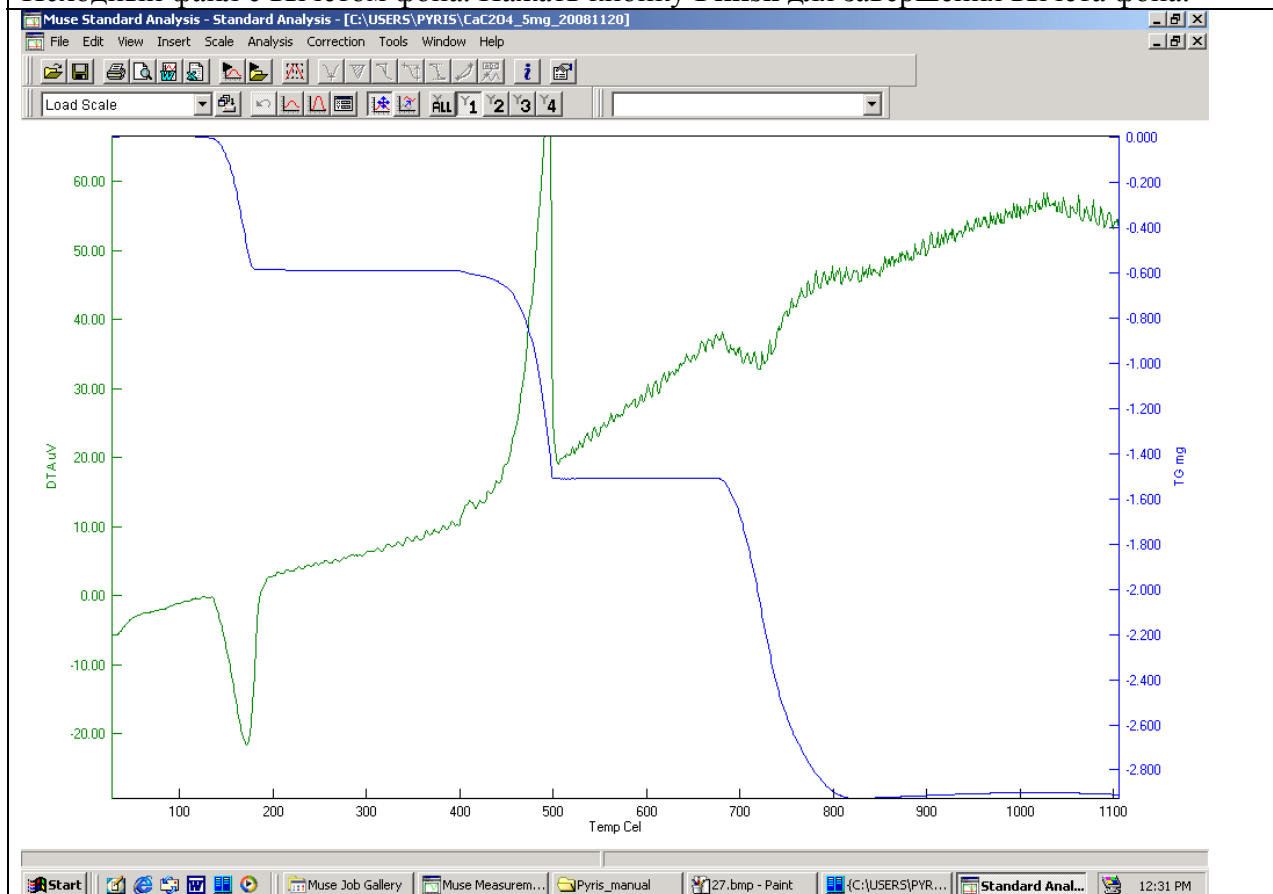
Появляется окно для выбора нужного файла коррекции. Нажать кнопку **Browse**, чтобы выбрать нужный файл коррекции.



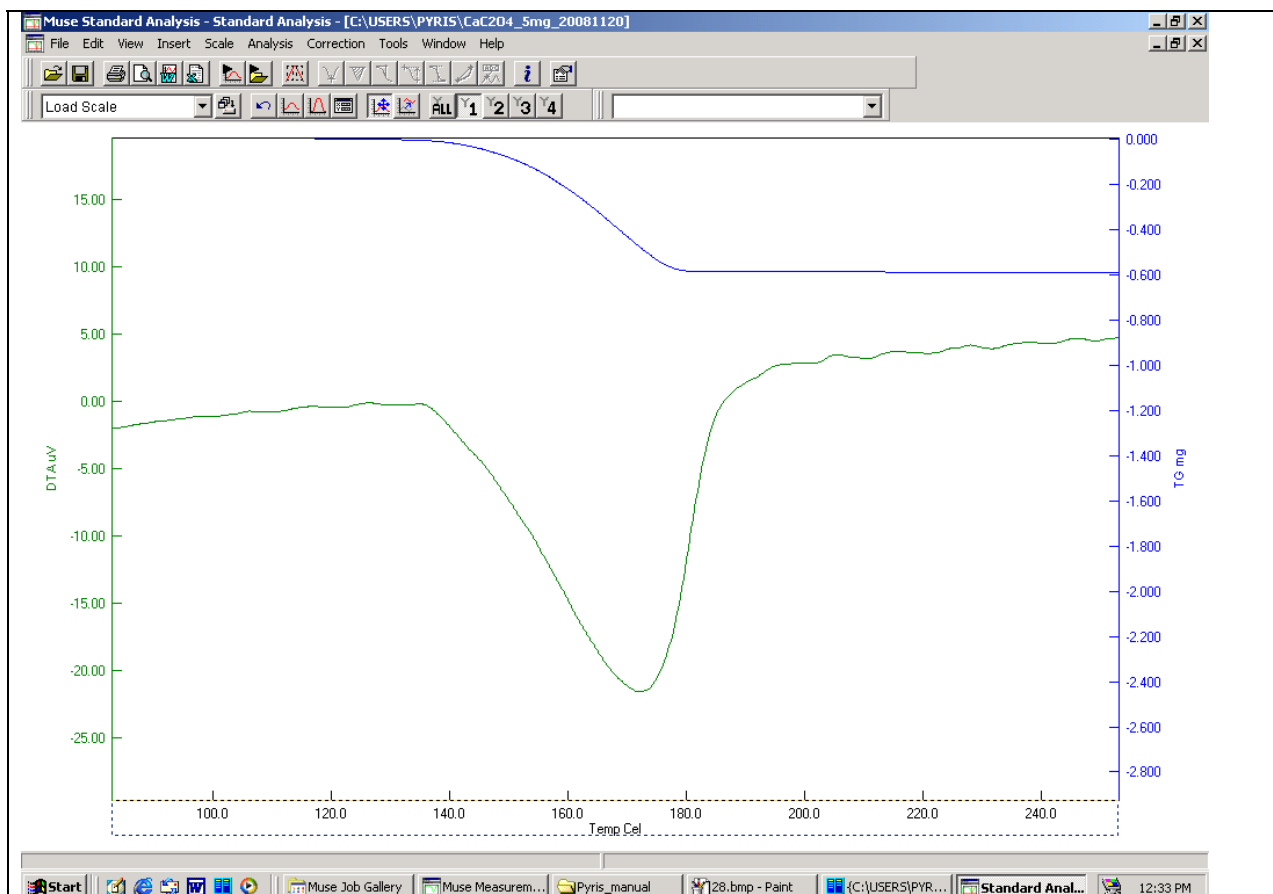
Выбор файла коррекции. После выбора нажать кнопку **Open**.



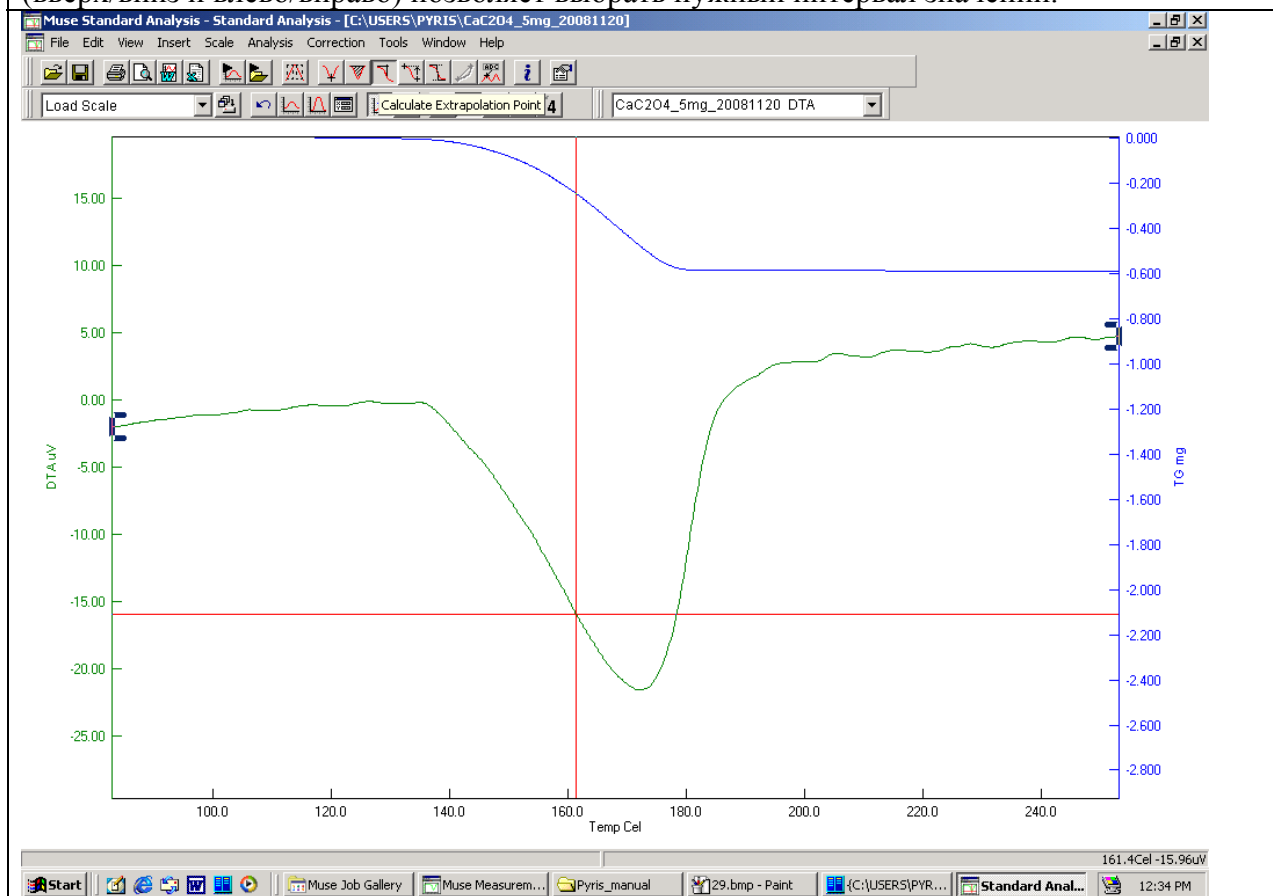
Исходный файл с вычетом фона. Нажать кнопку **Finish** для завершения вычета фона.



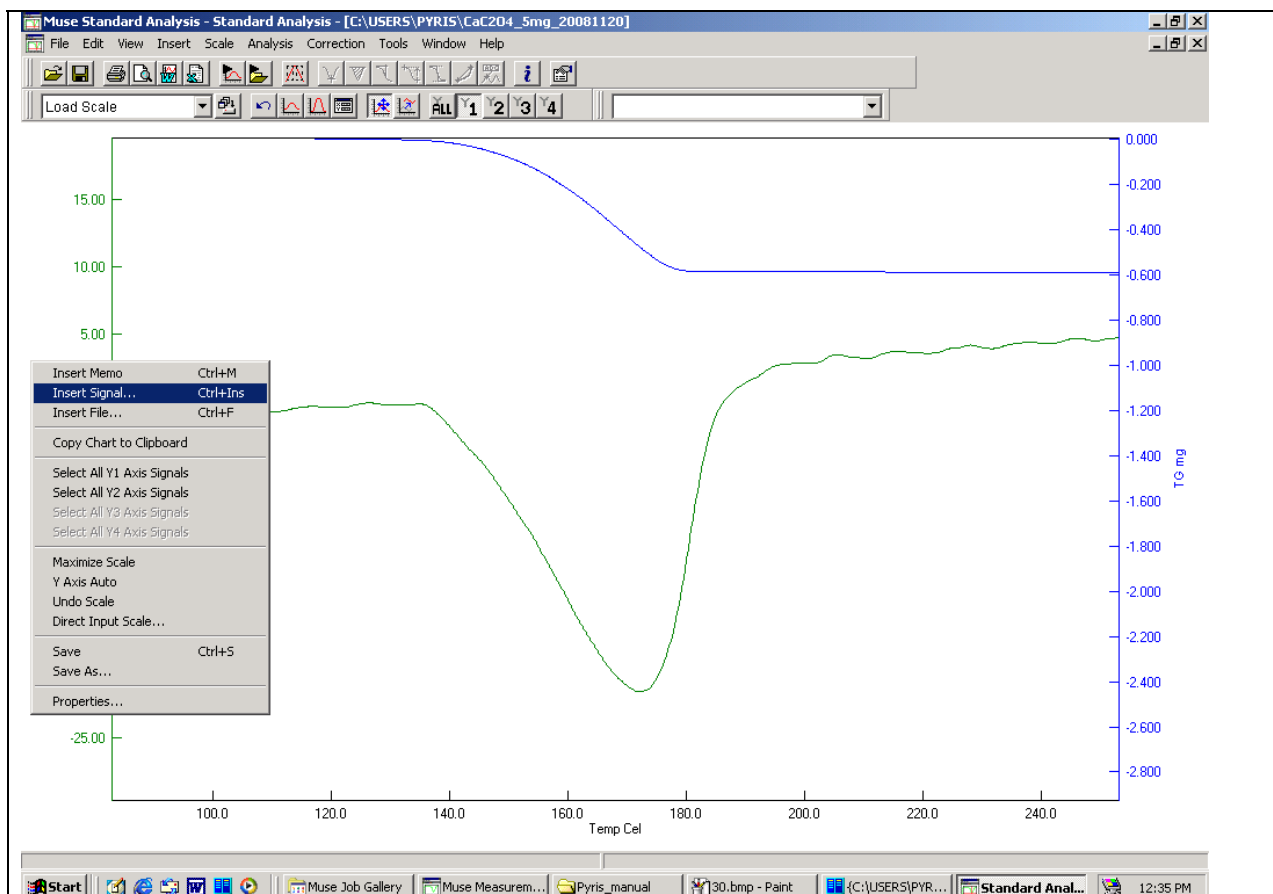
Файл готов к анализу.



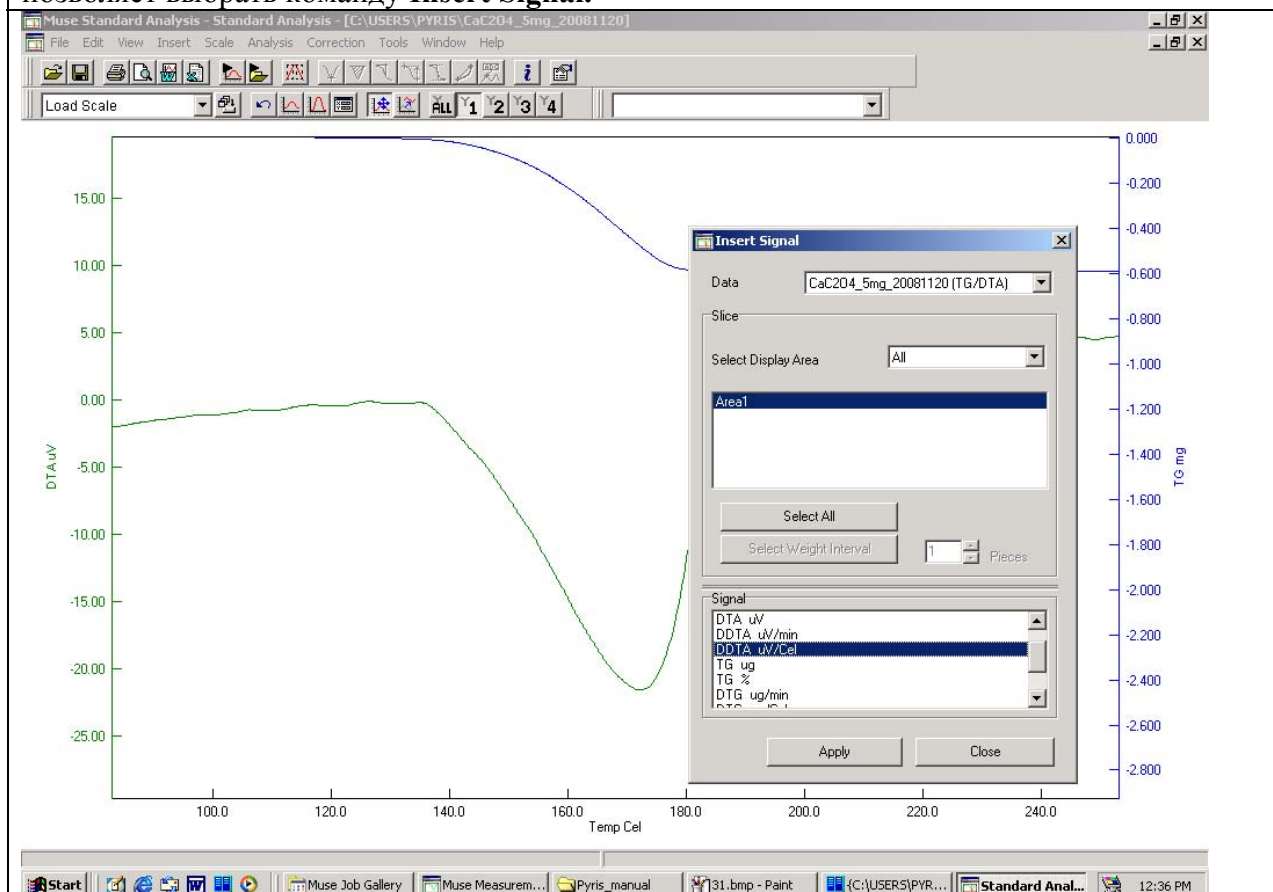
Настройка нужного масштаба осей. Удерживание левой кнопки мыши и движение мыши (вверх/вниз и влево/вправо) позволяет выбрать нужный интервал значений.

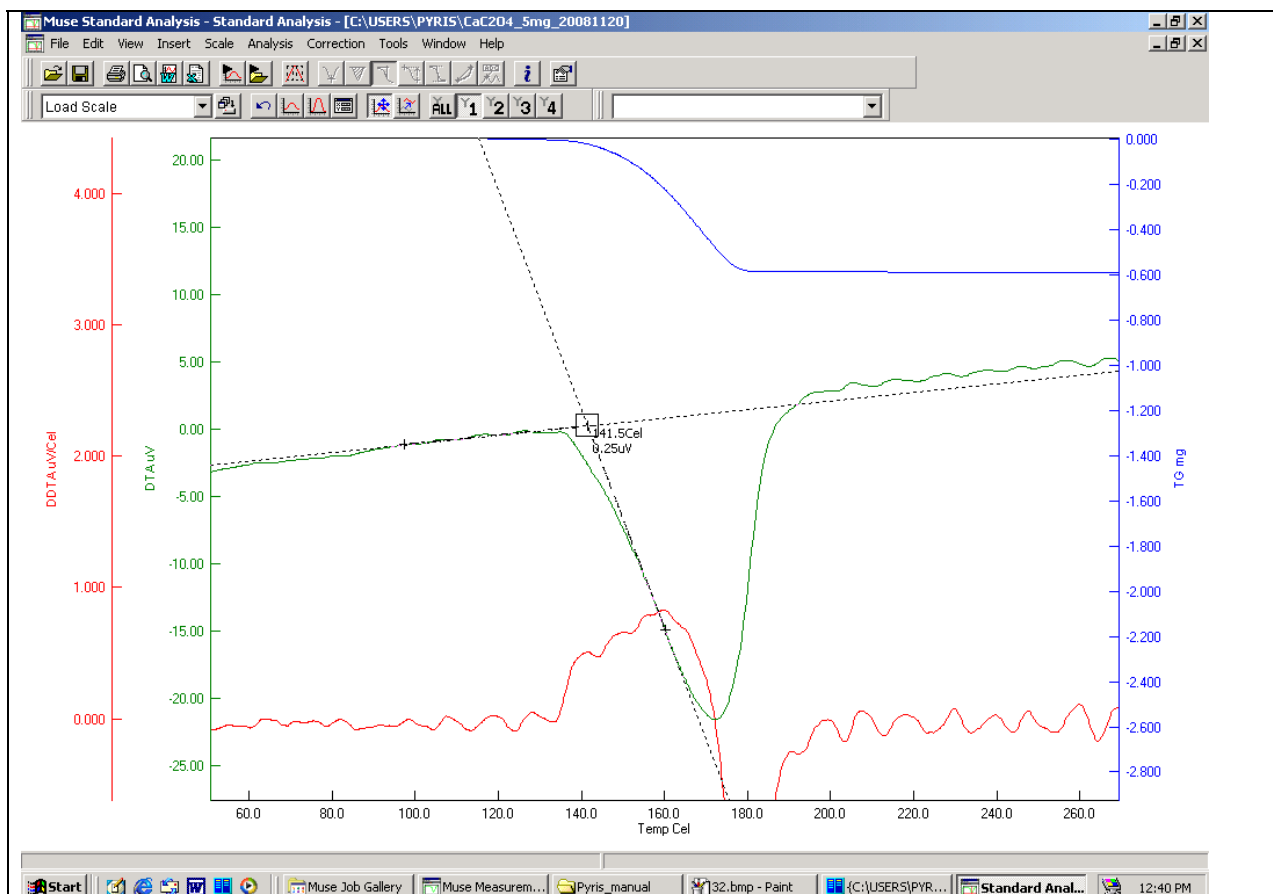


Определение температуры начала пика (T_{onset}). Команда **Calculation Extrapolation Point**

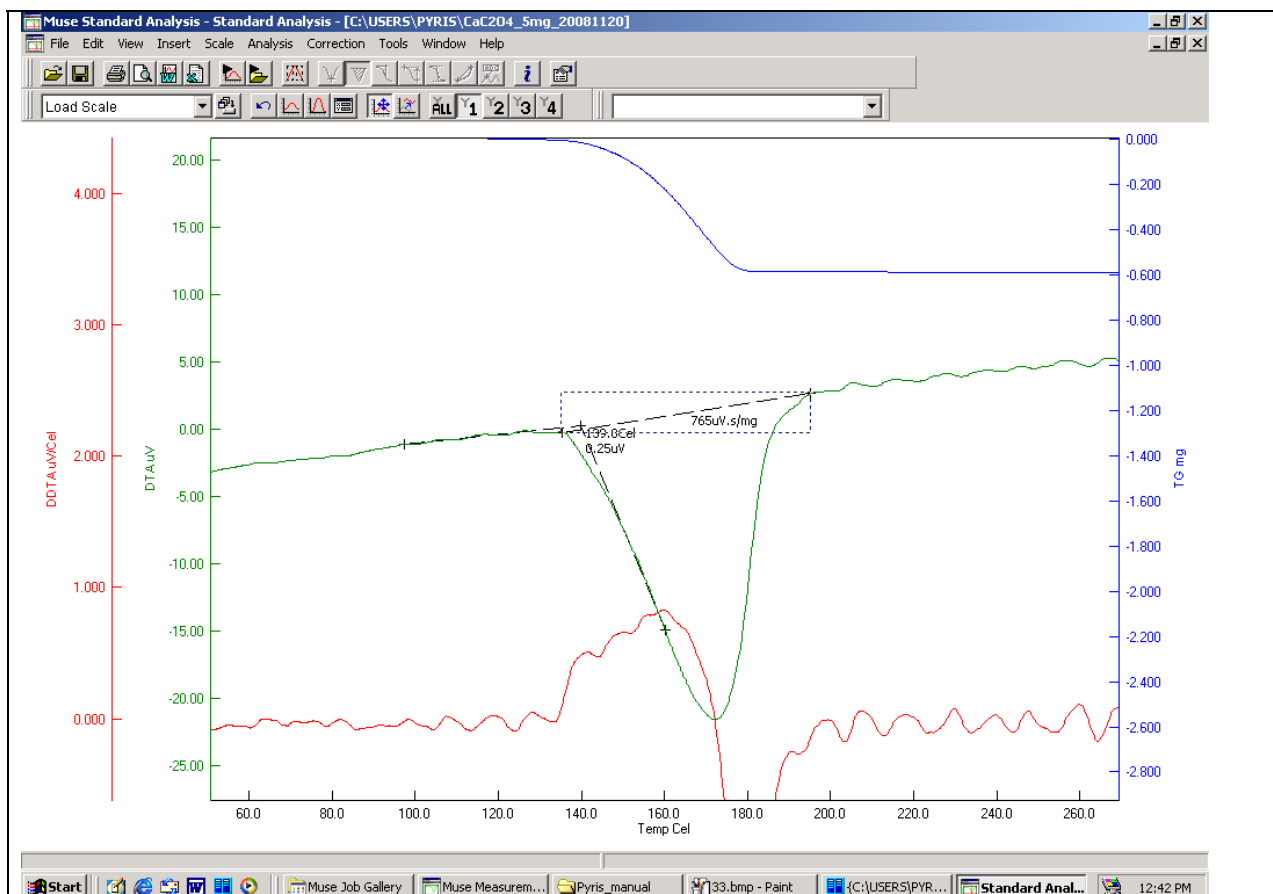



Для более точного определения перегиба на кривой DTA рекомендуется строить также сигнал DDTA. Левая кнопка мыши активизирует ось ординат, правая кнопка мыши позволяет выбрать команду **Insert Signal**.

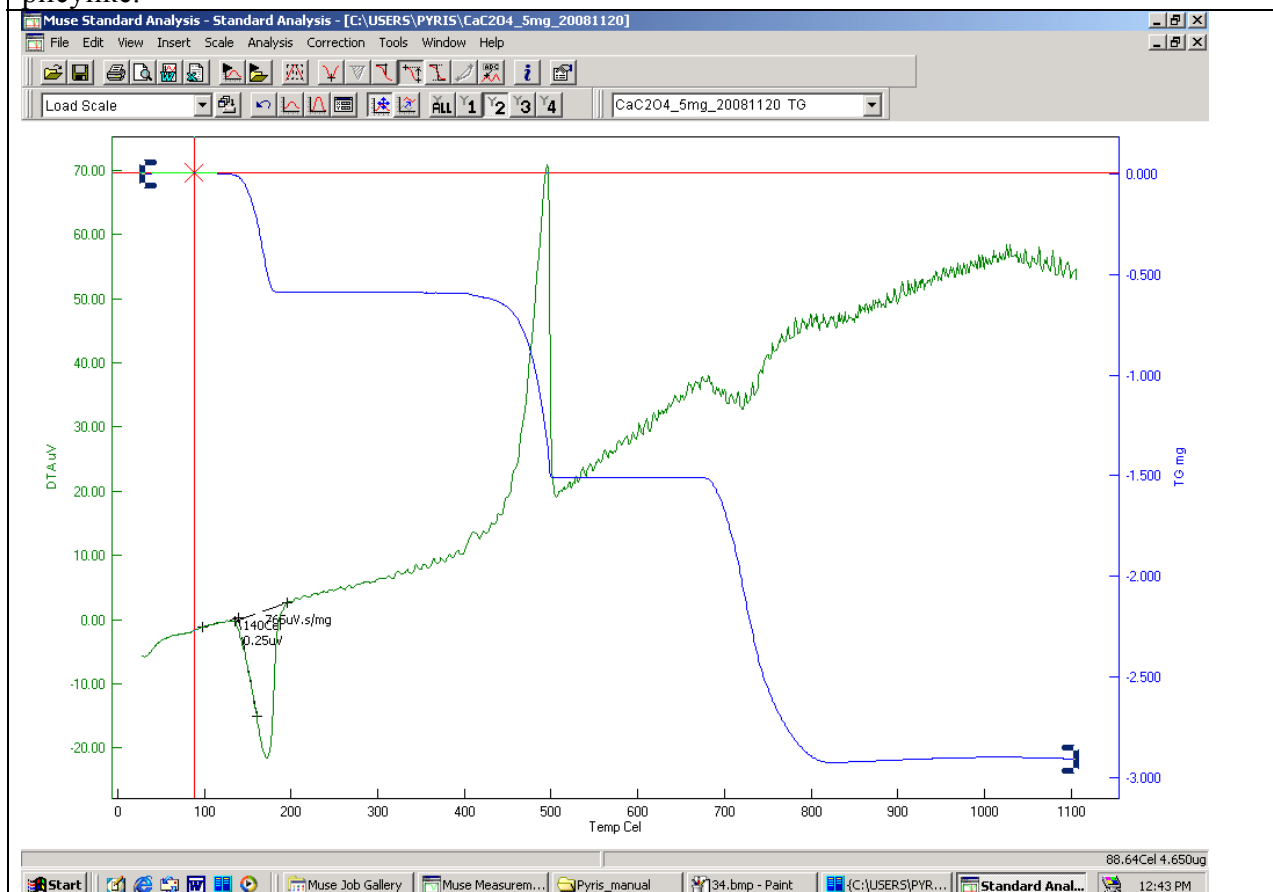




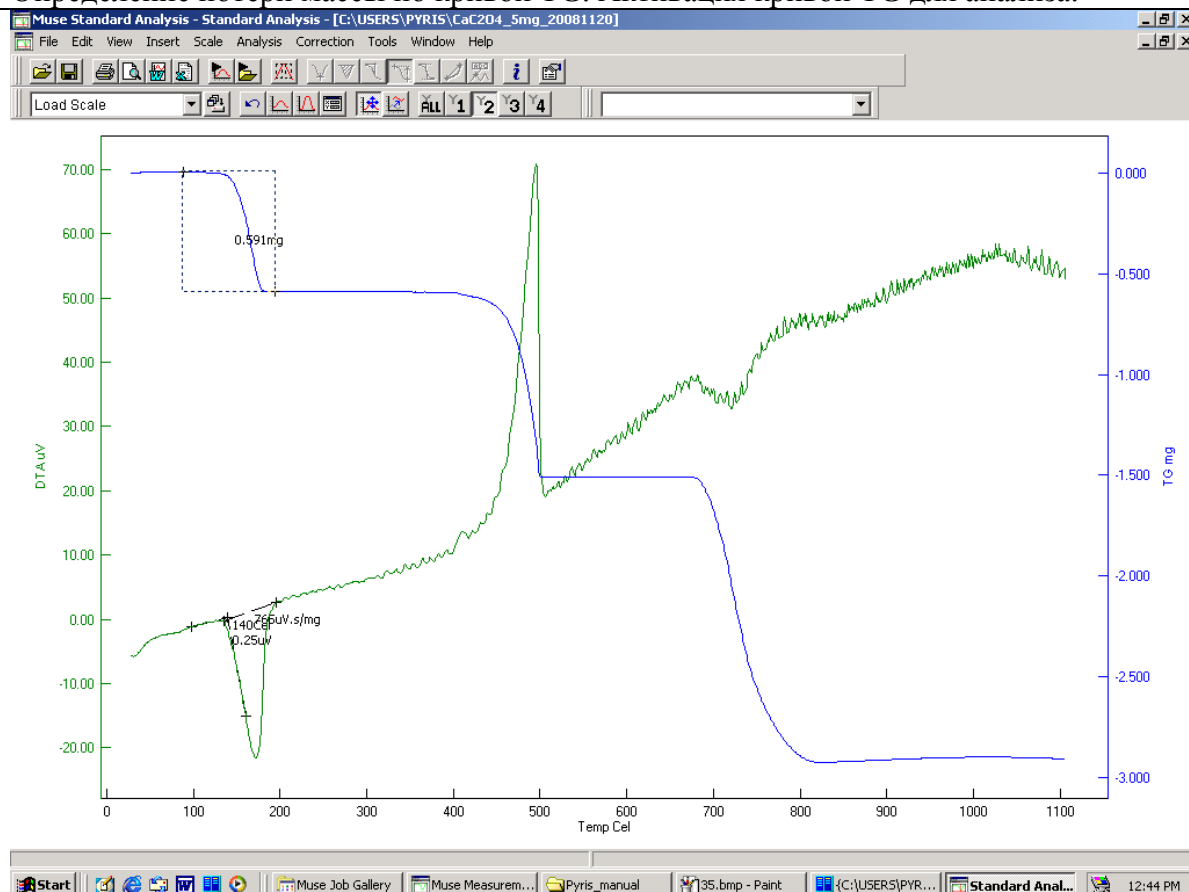
Находим точку перегиба на кривой ДТА с помощью точки максимума на кривой DDTA. Для оценки начала пика ДТА задается правый и левый пределы вычислений у соответствующего пика. Правый предел соответствует перегибу кривой ДТА. Возможна ручная коррекция определения начала пика путем наведения курсора мыши на перекрестии касательных и перемещение мыши (путем удерживания левой клавиши мыши).




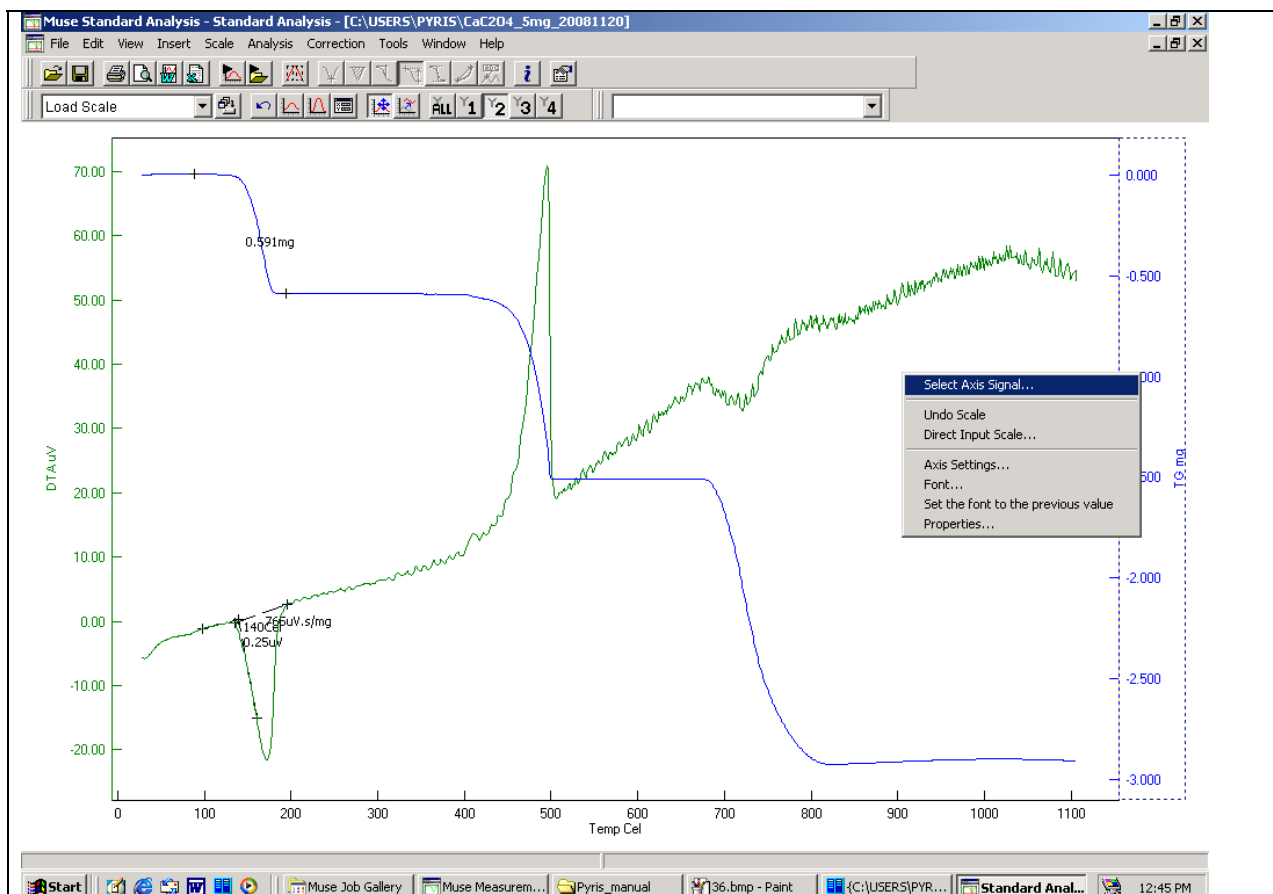
Для обработки площади пика ДТА выбрать команду . Для оценки площади пика ДТА задайте правый и левый пределы вычислений у соответствующего пика, как показано на рисунке.



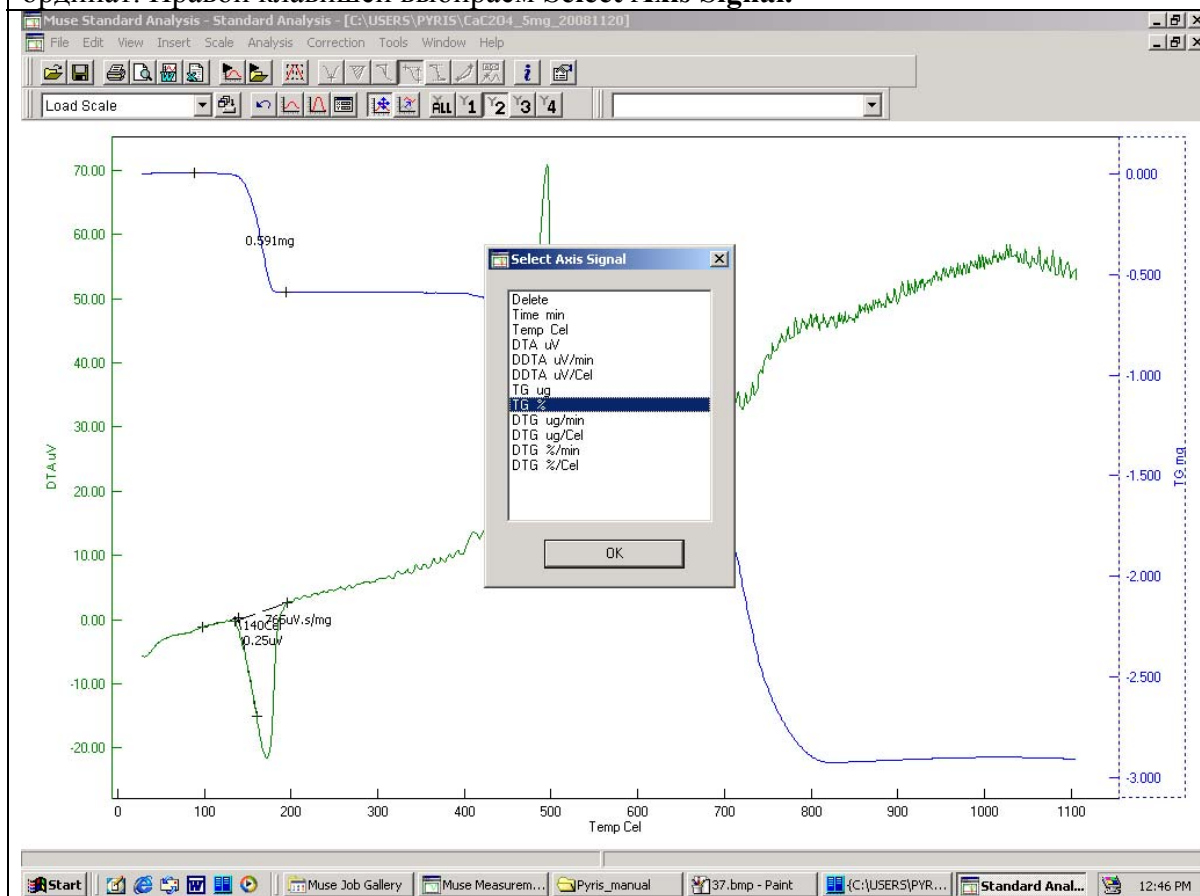
Определение потери массы по кривой TG. Активация кривой TG для анализа.



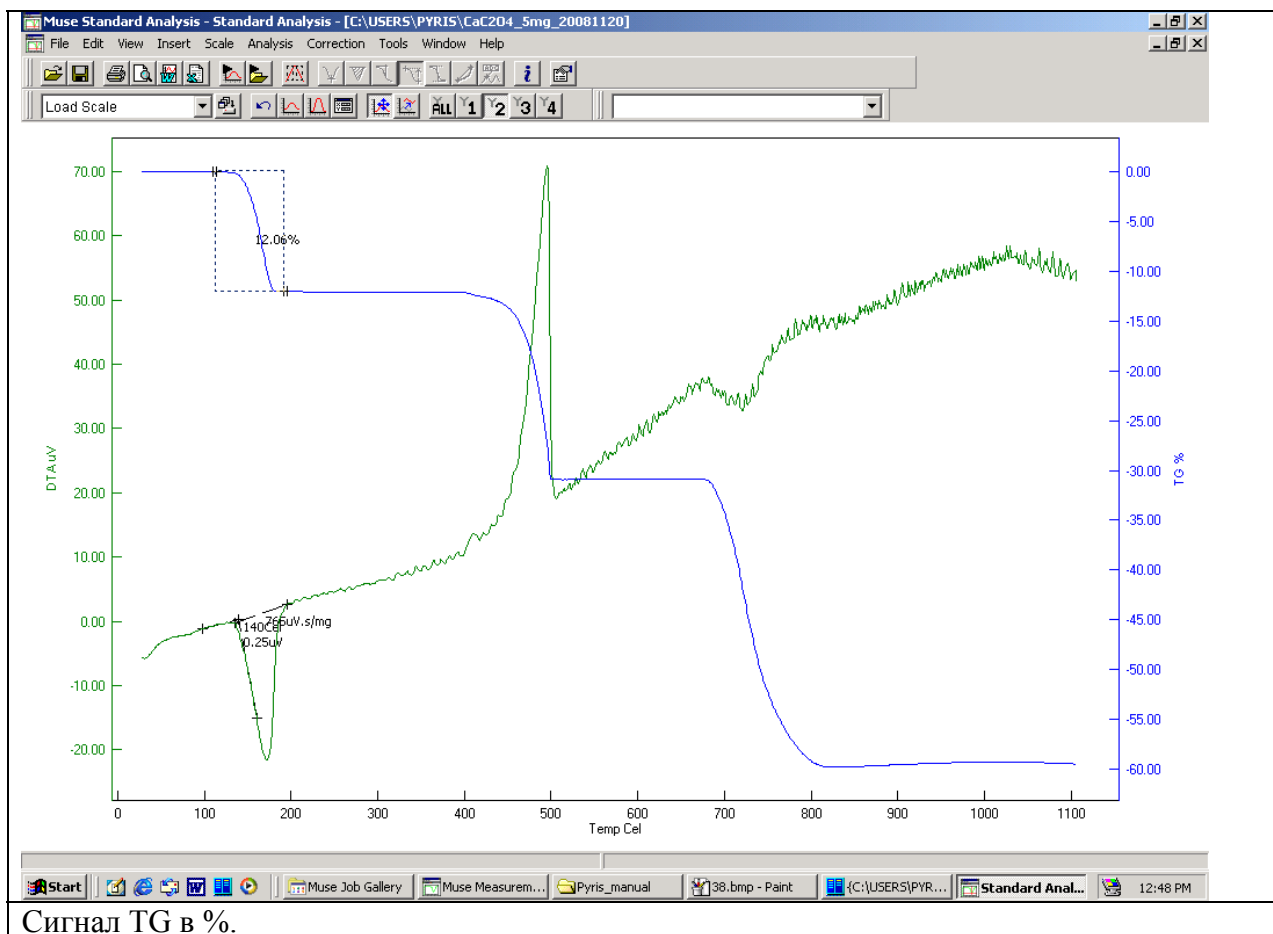
Первая ступень кривой TG. Выбор правого и левого пределов на первой ступени. Выбор клавиши  на панели.



Единицы сигнала TG – мг или % потери массы.левой клавишей мыши активируется ось ординат. Правой клавишей выбираем **Select Axis Signal**.



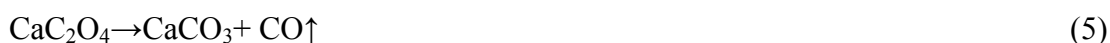
В появившемся окне выбирается TG %, и нажимается кнопка ОК.



5. Исследование влияния факторов на вид ТГ- и ДТА-кривых.

В первой части отчета были перечислены те факторы, которые могут оказать влияние на вид кривых и соответственно конечные результаты термохимических экспериментов. В рамках настоящей работы стала задача проверки влияния некоторых из этих факторов: скорости нагрева, массы навески образца, типа атмосферы и ее кинетики, - на вид кривых ТГ и ДТА. В качестве исследуемого вещества был выбран моногидрат оксалата кальция, стадии разложения которого хорошо известны, и температурный интервал его разложения не превышает предельные технические характеристики прибора.

Оксалат кальция разлагается по следующей схеме:



Теперь остановимся более подробно на влиянии каждого фактора в отдельности.

Для большинства экспериментов использовался закрытый тигель (с маленьким отверстием для выделяющихся газов). В случаях, когда использовался тигель без крышки, это отдельно оговаривается. В качестве ячейки сравнения использовался либо закрытый, либо открытый пустой тигель соответственно.

5.1 Влияние скорости нагрева на вид ТГ-кривых

При изучении влияния скорости нагрева на разложение оксалата кальция варьировалась только скорость. Остальные условия эксперимента не менялись:

- масса навески - около 10мг;
- атмосфера – аргон, поток 30мл/мин;
- образец сравнения - пустой тигель;
- температурный интервал (30;1000)С;
-

На рис.19 Приведены кривые ТГ-кривые для трех скоростей нагрева – 5, 10, 20С/мин.

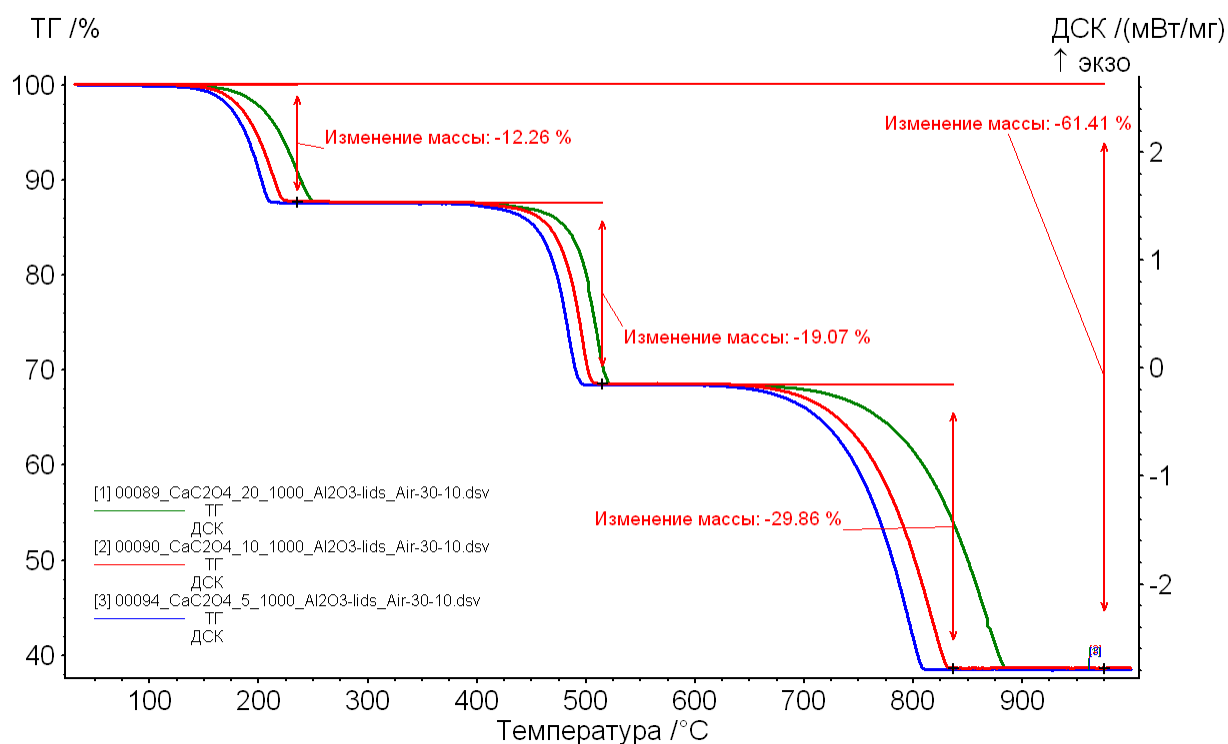


Рис. 19 ТГ-кривые для термического разложения оксалата кальция при разных скоростях нагрева: [1]- 20С/мин; [2]- 10С/мин; [3]- 5С/мин.

При анализе полученных результатов, видно, что при каждой последующей стадии реакции разложения возрастание скорости нагревания приводит к увеличению наблюдаемых температур разложения. Нагревание образца в печи происходит по заданной температурной программе, и температура меняется каждую минуту на заданную величину независимо от того насколько изменяется температура образца. В зависимости от физических свойств материала, например, теплопроводности, образец будет по-разному нагреваться в зависимости от скорости подведения тепла.

При разложении оксалата кальция, повышенные скорости нагрева приводят к запаздыванию температур разложения каждой стадии, что связано с кинетикой нагревания и неравномерному распределению тепла. Чем медленнее нагрев, тем однороднее нагревается образец и тем более синхронно в материале начинается каждая стадия разложения.

Однако стоит отметить, что, несмотря на изменение температур начала разложения, потери массы на каждом этапе разложения оксалата сохраняются. (рис.19)

5.2 Влияние массы образца на вид ТГ-кривых

Несомненно, масса образца должна влиять на вид ТГ – кривых по ряду причин перечисленных ранее. В настоящей работе было решено взять навески от 5 до 30 мг с шагом в 5 мг.

Остальные условия экспериментов сохранялись постоянными:

- скорость нагрева – 10С/мин;
- атмосфера – аргон, поток 30мл/мин;
- температурный интервал (30;1000)С

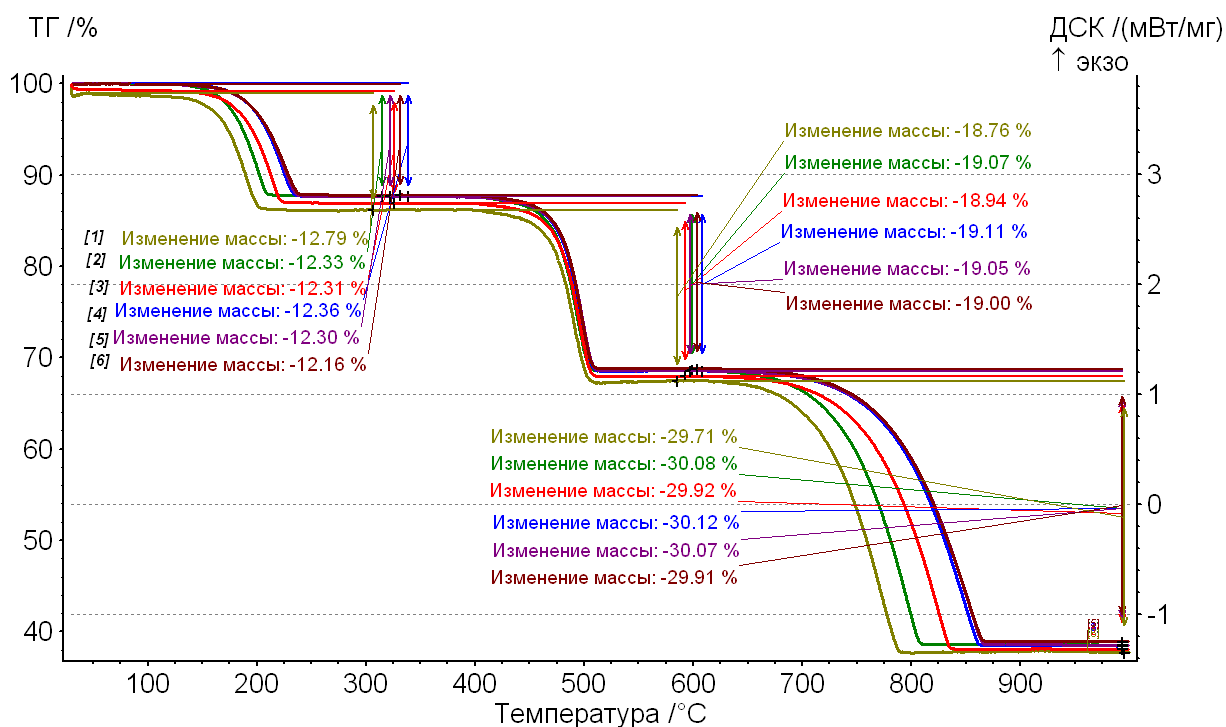


Рис. 20 Влияние массы навески оксалата кальция на вид ТГ-кривых при его термическом разложении со скоростью нагрева 10С/мин: [1]-5мг; [2]-10мг; [3]-15мг; [4]-20мг; [5]-25мг; [6]- 30мг.

На рис. 20 Представлены результаты серии экспериментов по изучению влияния массы навески оксалата кальция на вид ТГ-кривых его разложения.

Как видно, увеличение массы навески от 5 до 15 мг приводит к видимому сдвигу ТГ-кривых в сторону более высоких температур. Чем больше масса образца, тем сложнее выделяться газам, проходящим через пустоты между твердыми частицами вещества, т.е. скорость реакции разложения связана с объемом и массой образца. Также становится понятно, что существует градиент температур, который ярче проявляется на образцах с большей массой.

Однако, при увеличении массы навески от 15 до 30 мг сдвиг кривых не такой наглядный, хотя если внимательнее проверить последовательность ТГ-кривых, то они продолжают

очень незначительно сдвигаться в сторону больших температур с увеличением массы. Таким образом, влияние массы играет существенную роль в интервале от 5 до 15мг. И снова необходимо отметить тот факт, что при изменении массы навески образца, процентная потеря массы на каждой стадии разложения остается постоянной.

5.3 Влияние атмосферы печи на вид ДТА-кривых

5.3.1 Окислительная и инертная атмосфера печи.

Напомним еще раз стадии разложения оксалата кальция:



При изучении влияния атмосферы печи остальные условия сохранялись постоянными:

- масса навески 10мг;
- скорость нагрева 10С/мин;
- температурный интервал (30;1000)С;
- атмосфера:
 - аргон (30мл/мин)
 - воздух (30мл/мин)

Через измерительную ячейку продувался либо поток аргона (30мл/мин), либо поток воздуха (30мл/мин). Результаты измерений представлены на рис. 21

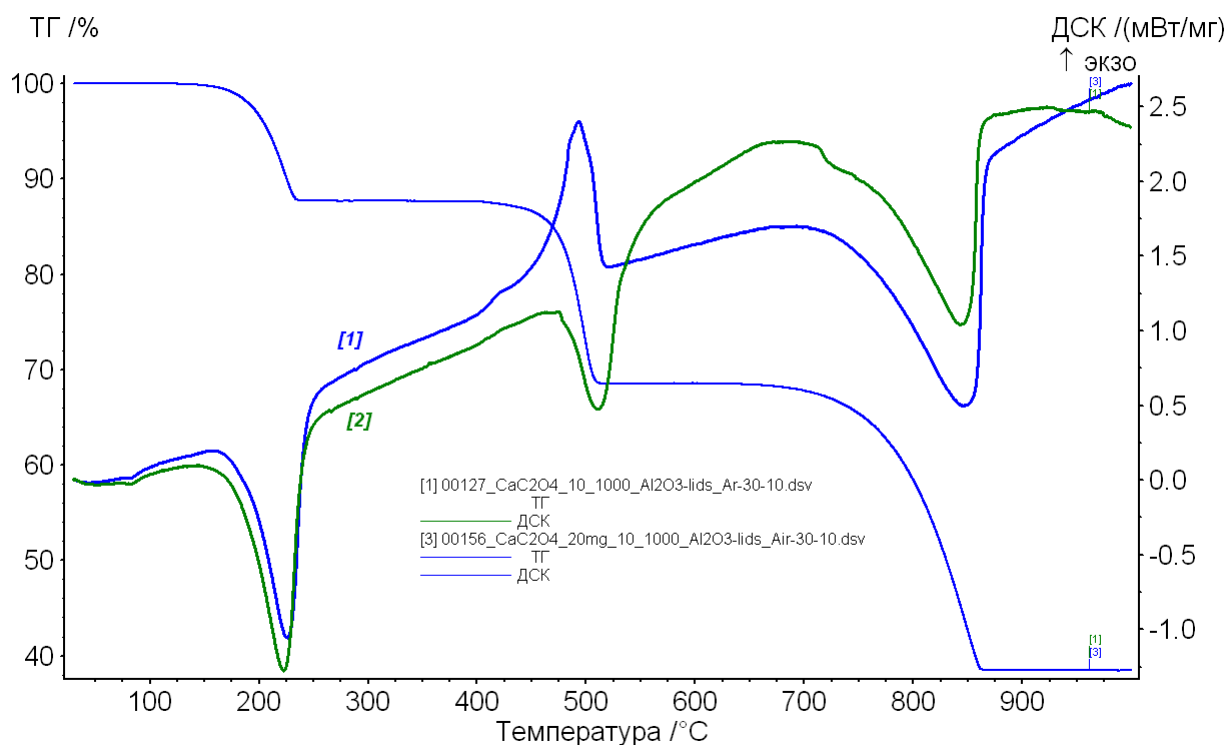


Рис. 21 ТГ-кривые для разложения оксалата кальция в потоке [1] – воздуха, [2] – аргона.

Первая стадия разложения оксалата кальция не подвержена влиянию атмосферы, так как оба газа (азот и кислород) эффективно удаляют с поверхности образца пары образовавшейся воды. Но вторая стадия разложения напрямую зависит от окислительно-восстановительных свойств атмосферы, потому что выделяющийся газ СО легко окисляется до углекислого газа в присутствии следов кислорода. Таким образом, в атмосфере кислорода происходит вторичная реакция окисления, повышающая температуру непрореагировавшего твердого вещества. В следствии чего в атмосфере кислорода разложение происходит быстрее на второй стадии. (что также отражено на ТГ-кривой рис.22)

Горение СО – это бурный экзотермический эффект, в отличие от реакции разложения оксалата на второй стадии. Поэтому на ДСК кривой наблюдается экзо-пик окисления газа СО до СО₂. Вторая ступень разложения зависит от атмосферы печи, т.к. на воздухе выделяющийся газ СО начинает моментально окисляться до углекислого газа, что приводит к вторичной реакции окисления, повышающей температуру не прореагировавшего твердого вещества.

Третья стадия также как и первая стадия разложения оксалата незначительно реагирует на изменение типа атмосферы печи.

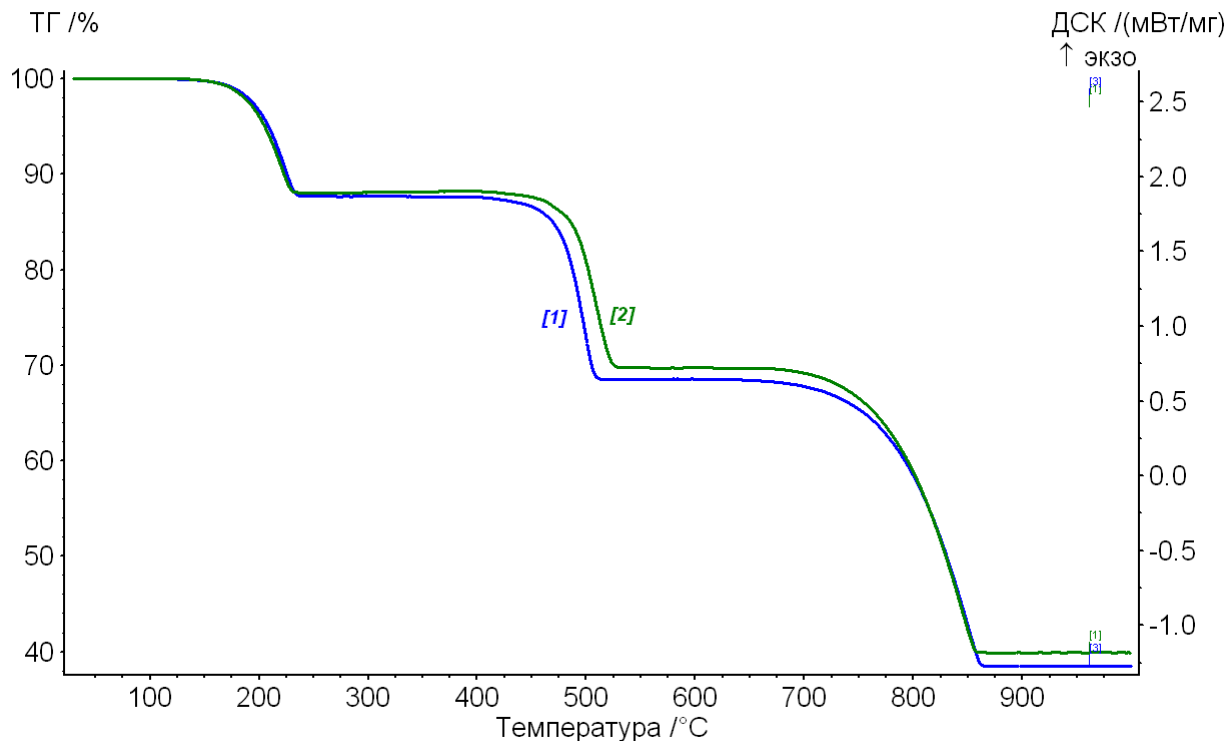


Рис. 22 ТГ-кривые для разложения оксалата кальция в [1] потоке кислорода и [2] потоке аргона со скоростью нагрева 10С/мин.

5.3.2 Статическая и динамическая атмосфера

На предыдущем примере было рассмотрено влияние атмосферы печи с точки зрения химического взаимодействия атмосферы и выделяющихся продуктов при разложении оксалата кальция. Однако стоит также учесть влияние статической и динамической атмосферы. Статическая атмосфера может привести к образованию газовой подушки у поверхности образца и к замедлению кинетики процесса разложения.

В данной серии экспериментов варьировалась атмосфера:

- динамическая (поток воздуха 30мл/мин)-закрытый тигель;
- статическая – закрытый тигель;
- статическая – открытый тигель;

Не варьируемые условия экспериментов:

- масса навески 20мг;
- скорость нагрева 10С/мин;
- температурный интервал (30;1000)С

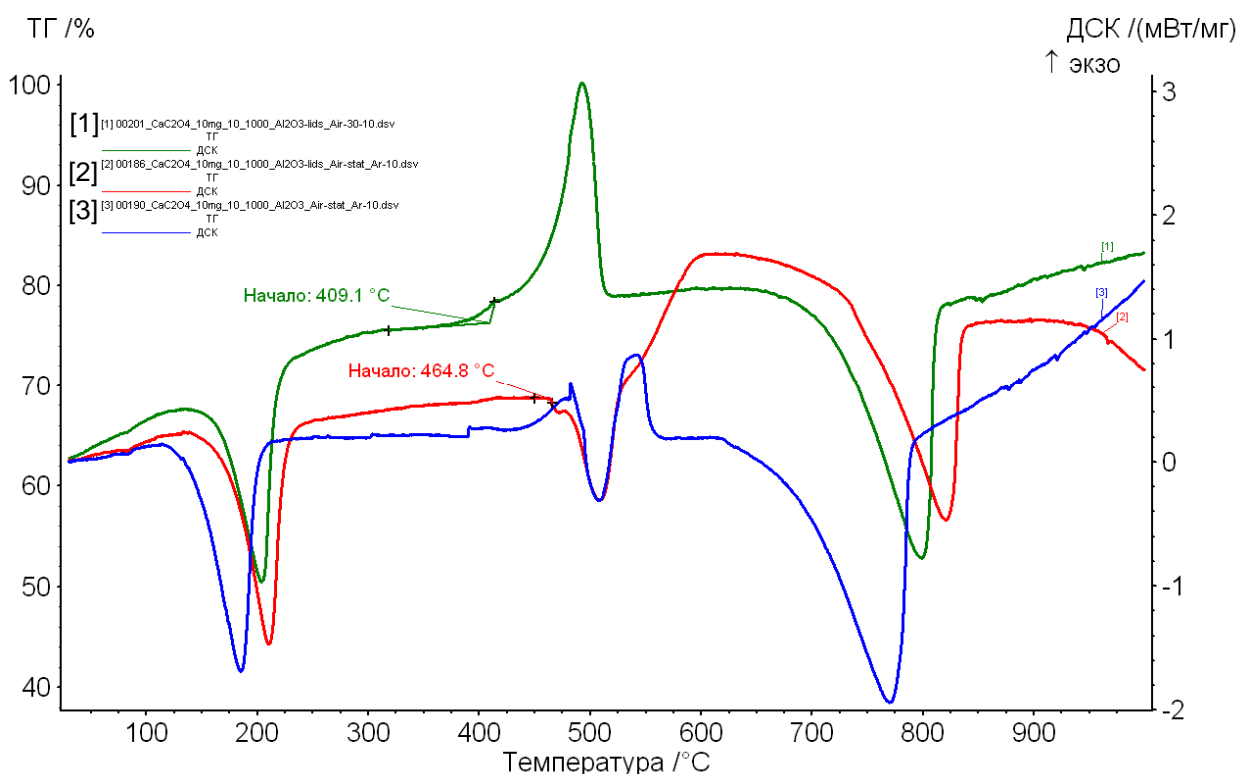


Рис. 23 Разложение оксалата кальция на воздухе в [1] динамическом потоке (закрытый тигель); [2] статическом потоке кислорода (закрытый тигель); [3] статическом потоке кислорода в тигле без крышки.

Стоит отметить, что эксперименты проводятся в закрытых тиглях для предотвращения загрязнения поверхности печи и для лучшего локального нагревания внутри тигля.

Анализ полученных результатов показывает, что закрытый тигель и динамическая атмосфера приводят к экзотермическому термическому пику горения CO до CO_2 на второй стадии разложения оксалата кальция. (кривая 1 на рис.23) Результаты эксперименты разложения оксалата кальция в закрытом тигле и в статической атмосфере воздуха отражены на кривой 2 (рис.23). Видно, что на второй стадии разложения преобладает непосредственное разложения оксалата кальция до карбоната и CO , чем окисление CO до CO_2 . Статическая атмосфера не дает газам циркулировать и образующийся CO блокирует поверхность образца. Это также приводит к сдвигу температуры начала разложения второй стадии в сторону больших значений. Закрытый тигель представляет собой тигель с крышкой, в которой сделано очень маленькое отверстие для отвода газов, видимо в статической атмосфере такого отверстия не достаточно, чтобы выделяющиеся газы могли покидать объем тигля.

Было решено провести эксперимент в статической атмосфере в открытом тигле. (кривая 3 рис.23) Для этого был снят файл коррекции с открытой ячейкой сравнения. Пик ДТА, соответствующий второй стадии разложения оксалата, представляет наложение двух пиков- экзо- и эндотермического. Это можно объяснить последовательным разложением оксалата кальция с выделением CO (эндотермический) и окислением CO до CO_2 в статическом кислороде, который попадает в открытый тигель.

5.3.2 Проверка баллона аргона на наличие примеси кислорода.

В рамках задачи практики по изучению влияния условий эксперимента на хорошо изученный процесс разложения оксалата кальция возникла еще одна задача, связанная с проверкой чистоты используемого аргона. В качестве индикатора наличия следов кислорода в аргоне было выбрано карбонильное железо, которое окисляется в присутствии кислорода. В момент проведения первого эксперимента баллон аргона был уже почти израсходован и было решено проверить, как старый баллон с аргоном, так и новый.

Условия эксперимента:

- масса навески 10мг;
- скорость нагрева 10С/мин;
- температурный интервал (30;1000)С
- тигель:
 - закрытый;
 - открытый;
- время выдерживания печки и образца потоком аргона до начала эксперимента:

- 5 мин;
- 30 мин.

Результаты проведенных экспериментов представлены на рис.24.

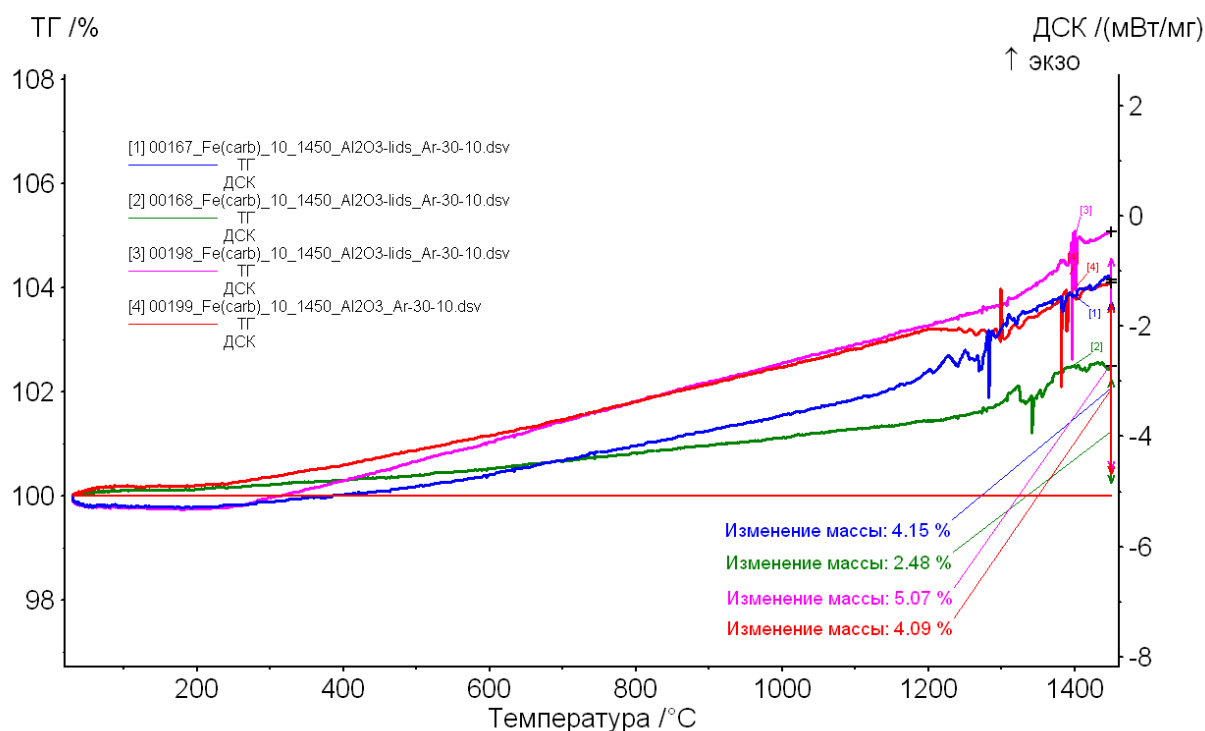


Рис. 24 Проверка баллона аргона на наличие примеси кислорода, нагревание карбонильного железа в потоке аргона со скоростью нагрева 10С/мин.

- [1] продув в потоке Аргона 5 мин, старый баллон аргона, закрытый тигель;
- [2] продув в потоке Аргона 30 мин, старый баллон аргона, закрытый тигель;
- [3] продув в потоке Аргона 5 мин; новый баллон аргона, закрытый тигель;
- [4] продув в потоке Аргона 30 мин; новый баллон аргона, открытый тигель.

Как видно по ТГ-кривой образец набирает в среднем по массе от 2.5 до 5%, что свидетельствует о наличии кислорода в баллоне с аргоном. Нет разницы между новым и старым баллоном. Первый эксперимент был проведен с предварительным 5 минутным продувом печи и образца. Изменение массы составило 4.2%, после чего было сделано предположение, что дело не в баллоне с аргоном, а в остаточном кислороде, который не успевает улететь с потоком аргона из камеры измерений. Было предложено увеличить время продува аргоном до 30 мин, что дало незначительное уменьшение в прибавлении массы. Однако масса образца все равно росла в ходе эксперимента. Смена нового баллона на новый не дала положительных результатов.

Данное поведение карбонильного железа при нагревании в атмосфере аргона можно объяснить: недостаточным временем продува. Возможно проведение эксперимента в вакууме позволит избежать наличия остаточного кислорода и позволит провести более точную проверку чистоты аргона.

Шумы на ТГ-кривых в области температур выше 1200С объясняется его плавлением.

6. Сравнение приборов Netzsch и Perkin Elmer

Для сравнения работы и результатов измерения двух приборов разных фирм производителей было решено провести стандартные эксперименты по разложению оксалата кальция.

Еще раз отметим основные отличия приборных характеристиках:

- Netzsch, STA 409 PC
 - Печка – вертикальная
 - Атмосфера – динамическая (воздух или азот)
- Perkin Elmer, Pirys Diamond
 - Печка – горизонтальная
 - Атмосфера – статическая (воздух)

Таким образом, были проведены два эксперимента для двух навесок оксалата кальция по 10мг. На приборе STA 409 PC атмосфера воздуха была динамическая, на Pirys Diamond – статическая.

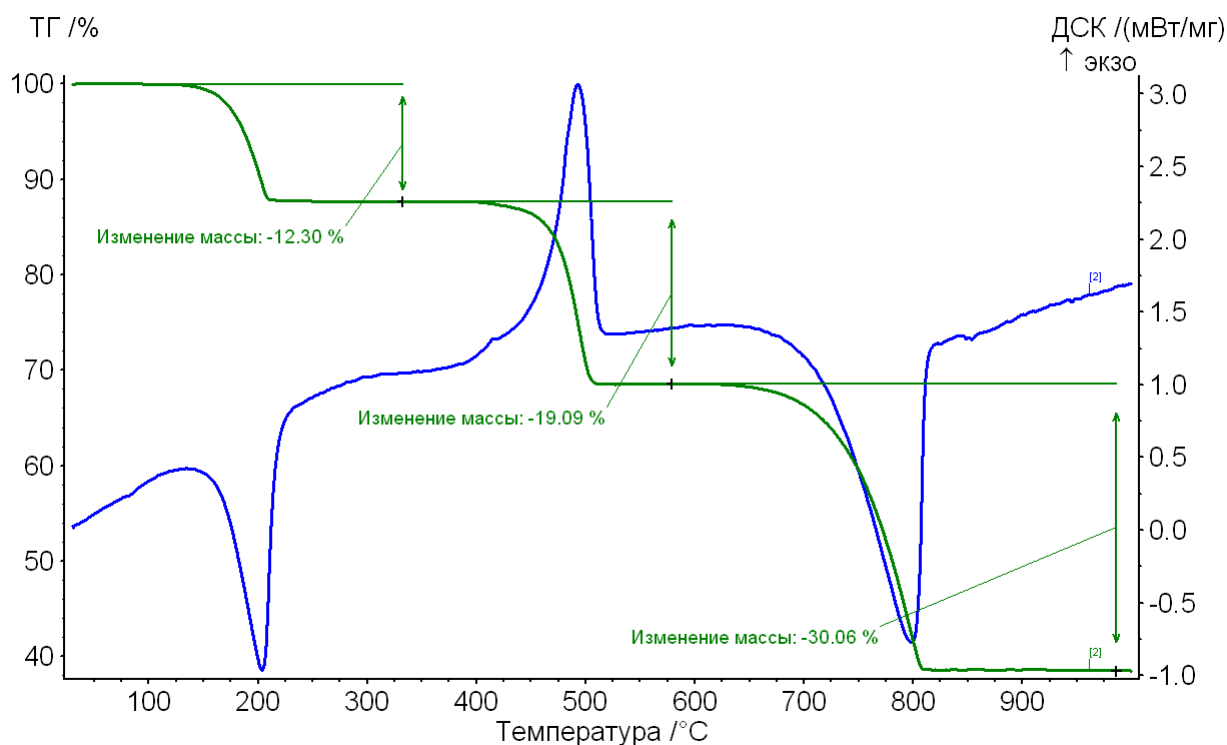


Рис. 25 •Разложение 10мг оксалата кальция при скорости нагрева 10С/мин в динамической атмосфере воздуха, прибор Netzsch, STA 409 PC

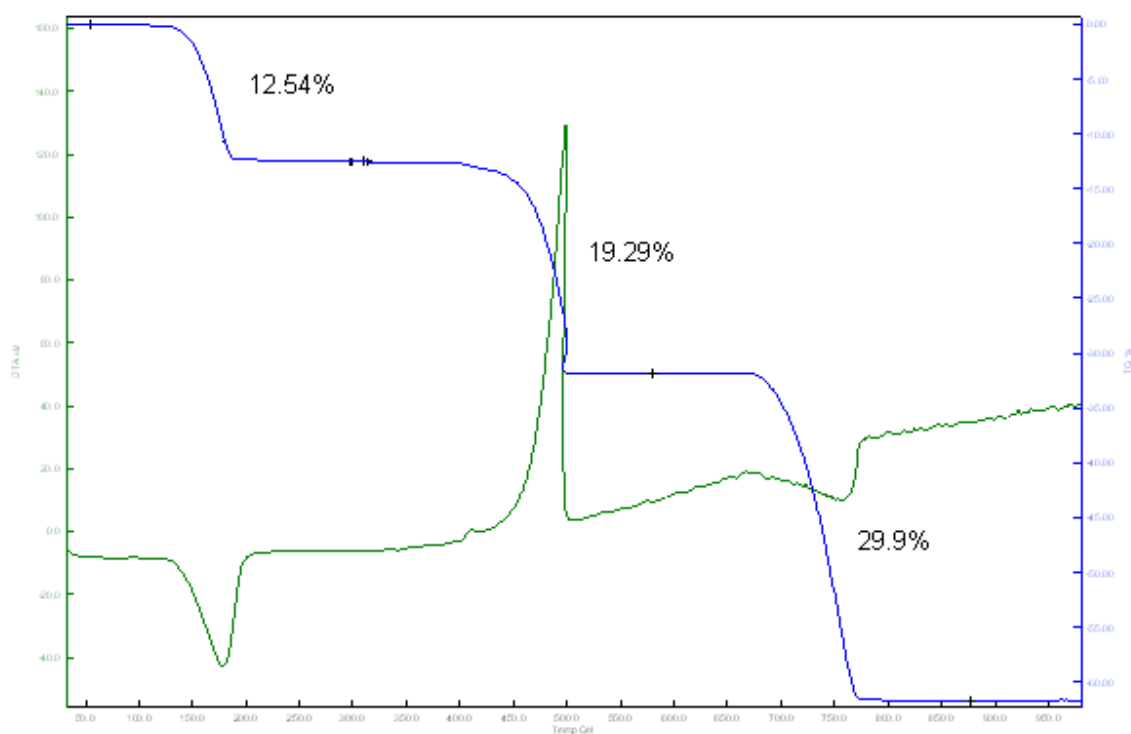


Рис. 26 Разложение 10мг оксалата кальция при скорости нагрева 10С/мин в динамической атмосфере воздуха, прибор •Perkin Elmer, Pirys Diamond

Прибор Perkin Elmer не был откалиброван по температуре и чувствительности, поэтому сравниваются только показатели для ТГ-кривых потери масс. Как видно в пределах полпроцента потери масс на трех ступенях разложения сходятся.

Однако при сравнении формы ДТА пиков на второй стадии разложения оксалата, видно что пики в обоих случаях являются экзотермическими, хотя для прибора Perkin Elmer атмосфера была динамическая в силу ограничений прибора. Данный факт можно объяснить короткой трубкой отвода выделяющихся газов, что может привести не только к выделению газов из камеры, но и диффузию воздуха внутрь камеры, который приводит к экзотермическому пику окисления.

Таким образом, исследование факторов, влияющих на вид ТГ- и ДТА-кривых, показало, что при анализе серии образцов рекомендуется сохранять постоянными все условия эксперимента, в том числе и массу навески.

7. Литература.

- [1] У. Уэндландт, *Термические методы анализа.*/ Пер. с англ. под редакцией В. А. Степанова и В. А. Берштейна – Издательство «Мир», 526 с, (1978)
- [2] Хеммингер, В, Хене, Г, *Калориметрия. Теория и практика.*/ Пер. с англ. О. Б. Саламатиной. – М.: Химия, 175 с, (1989)