

同步热分析仪 (DSC/DTA-TG)

STA 449 F3 Jupiter

一、基本原理

TG: 热重法原理为在程序控温的情况下, 研究测试物质的质量随温度 (或时间) 的变化关系, 通过分析热重曲线, 可以得知被测物质在什么温度产生变化, 并且根据失重量, 计算失去的质量, 通过质量与温度的一次微分曲线, 可以分析测试物质质量变化的快慢

DSC: 功率补偿型的 DSC 采用动态零位平衡原理, 即要求无论样品吸热还是放热, 要保持样品和参比物的温度差趋向于零。DSC 测定的是维持样品和参比物处于相同温度所需要的能量差 ($\Delta W = dH/dt$), 反映了样品焓的变化。

二、操作规程

- 1) 提前 2 小时检查恒温水浴的水位 (保持液面不低于顶面 2cm), 建议使用去离子水或蒸馏水; 打开电源开关启动运行, 设定的温度值应比环境温度高约 2--3℃, 同时注意有无漏水现象, 过滤器脏时要及时清洗;
- 2) 依次打开电源开关: 显示器、电脑主机、仪器电源;
- 3) 确定实验用的气体 (推荐使用惰性气体, 如氩气), 调节低压输出压力为 0.01—0.04 Mpa (不能大于 0.05Mpa), 手动测试气路的通畅, 并调节好相应的流量;
- 4) 测量前, 确定样品在高、低温下无强氧化性、还原性, (如:高温下有单质砷 As、硫 S、硅 Si、碳 C 等挥发出来的样品不可放入), 选择适用的坩埚 (具体参见桌面上的注意事项文件夹); 在电脑桌面上打开对应的 STA 测量软件, 待自检通过后, 将炉子升起, 放入空坩埚, 观察炉口与支架的相对位置有无异常后, 方可下降炉子; 清零, 待数据稳定后, 打开炉子取出坩埚 (同样要注意支架的中心位置), 将样品平整放入后 (以不超过 1/3 容积约 10mg 为好) 称重, 然后打开文件, 调用基线文件 (桌面上), 选择坩埚类型, 下一步, 选修正加样品, 填写样品质量和样品名称, 下一步更改温度程序时, 注意在温度段中仅能更改原程序的结束温度值, 即倒数第二步, 小于或等于原值; 点下一步设置

文件的保存地址，下一步，开始等待到（也可等到数据稳定后直接点开始测量）

- 5) 程序正常结束后会自动存储，可打开分析软件包（或在测试中运行实时分析）对结果进行数据处理，处理完后将保存为另一种类型的文件在另一目录中；
- 6) 待样品温度降至 50℃ 以下时方可升起炉子，拿出两个坩埚,将炉子关闭；
- 7) 不使用仪器时正常关机顺序依次为：关闭软件、退出操作系统、关电脑主机、显示器、仪器电源；
- 8) 关闭恒温水浴面板上的薄膜开关、上下电源开关；关闭使用气瓶的高压总阀，低压阀可不必关。

三、注意事项

1、操作注意事项

- 当发现支架上有脏东西时，不要自行清理，发现有样品碎屑掉入炉腔时，不可用任何工具吸或吹，请及时通知管理人员
- 特别注意：在氮气或其它惰性气氛下测试高分子材料后，需要继续多升温 100℃，换成空气或氧气，将残留物烧干净！

2、测试样品及其分解物不能对支架、热电偶造成污染

- 实验前应对样品的组成有大致了解
- 对于成分与分解物未知的热重测试，从安全角度可考虑加盖测试
- 如有危害性气体产生，实验要加大吹扫气的用量
- 金属样品的测试需查蒸气压~温度表格
- DSC 尽量不用来进行分解测试，以防炉腔污染

3、测试样品及其分解物不能与测量坩锅发生反应

- 铝坩锅测试，测试终止温度不能超过 600 C
- 绝对避免使用铂坩锅进行金属样品测试
- 氧化铝坩锅不适合用于测量硅酸盐、氧化铁、晶体材料与其他无机材料等的熔融
(参见相关兼容性表格)

4、仪器使用状态

- 仪器可一直处于开机状态，尽量避免频繁开机关机，以保持天平信号稳定
- 恒温水浴建议一直常开，有利于保持天平室的温度稳定
- 热重仪器的保护气可常开（使用小流量即可），有利于保持天平室的干燥

- 重新开机使用时，仪器及其恒温水浴建议至少开机 2~3 小时后进行测试
- DSC 炉体在 400℃ 以上必须用惰性气体保护，不能通入 air 或 O₂.
- 尽量避免在仪器极限温度附近进行长时间恒温操作
- 试验完成后，建议等炉温降到 200℃ 以下后才能打开炉体
- DSC 仪器原则上不做分解测试，以避免炉体污染
- 实验室应尽量远离振动源及大的用电设备，实验桌应尽量稳定避震
- 热重仪器的出气口可先串联缓冲瓶再以细管线通到大气中
- 恒温水浴的水温调整为至少比室温高出 2~3℃，有条件的话可将水浴与仪器间的连接水管用隔热材料包裹，以进一步避免室温的影响，提高热重信号稳定性

四、日常维护

1、仪器根据使用频率与样品分解情况，一般建议定期进行清理。

- 1) 定期一个月检查天平的出气口和管路有无堵塞，及时清理。
- 2) 使用棉花棒蘸上酒精轻轻擦洗：
 - 清洗炉体上方的盖子和气体逸出管路
 - 清洗炉壁和底部（要先取出传感器，一般不需要）

2、说明书中推荐的坩埚清洗方法

Al₂O₃坩埚：

- 将坩埚放入 40%到 60%的盐酸+10%的硝酸和水（摩尔浓度）的混合溶液中浸泡 24 小时。冷却后用清水冲洗，必要的话使用超声波清洗。
- 将坩埚放入 2%到 5%（摩尔浓度）的氨水中煮沸后用清水冲洗，然后在蒸馏水中煮沸 1 小时，最后将坩埚加热到 1500℃。

铂坩埚：

- 将坩埚放入 HF 溶液中浸泡 24 小时。冷却后用清水冲洗，必要的话使用超声波。再用清水冲洗。然后放入蒸馏水中煮沸 1 小时，最后将坩埚加热到 900℃。
- 简单清洗，也可直接用酸泡一段时间，随后用清水洗去酸与污染物，烧高温处理。

3、恒温水

- 定期检查恒温水箱水位，仪器常开的状态下，一般 2 周左右检查一次，水位为淹没金属圆柱即可。

五、异常情况处理

1. 使用 Al_2O_3 坩埚实验时，样品溢出，坩埚粘在支架上。

样品冷却后，粘粘强度往往较大，硬力移动坩埚可能会导致支架断裂，此时需要将支架重新放回，并使用氧气或者纯化空气的气氛进行重新加热清洗，加热温度一般为 1000°C 左右，有时需重复此操作。

2. 仪器使用时离线，与电脑连接不上。

设备与电脑的连接部分接口依靠 USB 进行工作，有可能是使用人员拷贝数据后，在弹出优盘时，将仪器也一同弹出，导致设备离线，此时需要重启计算机，仪器不用重启。

3. 仪器显示面板上无法显示质量信息时。

仪器的质量显示是通过支架底部的传感器实现连接的，支架在经常使用后，可能会发生松动的情况，此时连接不紧密就会导致无法体现质量信息，此时需要将支架稍微拔出，再重新安装，此步骤需要十分小心，因为支架十分脆弱，误操作容易发生断裂。

4. 程序设置完后无法开始工作，且有报警提示。

一般为气氛气体忘记开启，气体关闭状态下无法正常工作。

5. 对于发生污染的炉体：

- 使用棉花棒蘸上酒精轻轻擦洗
- 使用大流量惰性吹扫气氛空烧至 600°C
- 在日常使用温度范围内进行基线的验证测试。若基线正常无峰，传感器一般仍可继续使用。
- 使用标样 In 与 Zn 进行温度与灵敏度的验证测试，若温度与热焓较理论值发生了较大偏差，需要重新进行校正。

六、仪器故障实例

1、因测试 Li_2CO_3 导致样品杆被污染（ Li_2CO_3 会分解产生 CO_2 与样品杆反应）

2、测试 GO 等样品，用量过多导致样品溢出坩埚，污染仪器腔体（GO 质量轻，容易被吹扫气吹出）

七、维修日志

2019.03: 支架温度传感器失灵, 更换热电偶、连接插头、识别电阻、氧化铝杆。

八、联系方式

杨奇: 18529618340, 仪器厂家维修工程师

附录

《热重测试样品要求》

本热重热电偶为 S-铂铑合金，常规测试坩埚为刚玉-Al₂O₃ 材质，对铂有害和与 Al₂O₃ 反应的物质不能测。

下列条件及物质会对铂构成威胁：

1. 卤族元素 (Cl₂, F₂, Br₂) ,王水
2. Li₂CO₃, 首先反应生成 CO₂
3. HCl 和氧化溶剂 (如: 铬酸、锰酸盐、Fe³⁺盐、熔融盐) 的共存状态
4. 还原性气氛
5. Si, Pb, Zn, Sn, Ag, Au, Hg, Li, Na, K, Sb, Bi, Ni, Fe, Steel, As (会形成合金)
6. P, B
7. Se 高于 320°C (建议在测量结束时立即降温并将样品取出, 防止 Se 蒸发)
8. 在还原性介质 (如: 碳, 有机化合物, H₂) 中的金属氧化物
9. 硫, 会使铂表面变粗糙
10. 在高温下碱金属的氢氧化物、碱金属的硫酸盐及碳酸盐、碱金属的氰化物及铑化物 (alkali rhodanides)
11. 在高温下的 KHSO₄
12. 在 1000°C 以上, 炭黑或含自由基炭的物质
13. 在还原条件下的 SiO₂
14. 在高温下的 HBr, KCN 溶液
15. 抗氧化温度高达 1000°C 以上

下列条件及物质会对铂构成破坏：

1. KPO₃、NaPO₃ 在空气中
2. KNO₃ 和 NaOH 的混合物, 在 700°C 无空气环境下
3. LiCl 在 600°C
4. Na₂O₂ 在 500°C 无空气环境下
5. LiCl 在 600°C
6. MgCl₂、Ba(NO₃)₂ 在 700°C
7. HBr、HI、H₂O₂(30%) 和 HNO₃ 在 100°C
8. KCl (熔融后的分解产物会损害铂, 熔点: 768°C)

铂使用的极限条件：

1. KHF_2 、 LiF 、 NaCl 在 900°C
2. NaNO_3 和 NaOH 的混合物，在 700°C 无空气环境下

下列条件及物质会对 Al_2O_3 构成威胁：

1. 碳在氮气氛围中会与 Al_2O_3 反应生成 AlN 。因此在高温氮气气氛中，用 Al_2O_3 坩埚测量含有炭黑的物质是非常危险的。
2. F_2 ：与 Al_2O_3 反应生成 AlF_3 和 O_2
3. Cl_2 ：在 700°C 以上与 Al_2O_3 反应生成 AlCl_3 和 O_2
4. 硫：不与液态硫发生反应。但在气态硫且有 C 存在的场合，高温下反应生成硫化物。
5. H_2S ：加热时与 Al_2O_3 反应生成高达 3% 的 Al_2S_3
6. C ：加热时与 Al_2O_3 反应生成碳化物和 Al 。
7. HF ：高温下与 Al_2O_3 定量反应生成 AlF_3 和 H_2O 。
8. 金属的氟化物：通过熔融造成破坏，生成三价阴离子 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 及类似于冰晶石的盐
9. 玻璃：熔融后会同时溶解 Al_2O_3 。
10. 碱金属及碱土金属的硫酸盐。
11. Li_2CO_3 ：在高于 700°C 时会与 Al_2O_3 反应生成偏铝酸锂 (LiAlO_2) 和 CO_2 。
12. HCl ：在 600°C 以下不会反应。但在更高温度下，有 C 存在时会加剧反应。
13. B_2O_3 或硼砂：加热时会溶解 Al_2O_3 生成硼酸铝和硼化铝。
14. 碱性及碱土性氧化物及其带可挥发性阴离子的盐类（例如：尤其是氢氧化物、氮化物、硝酸盐、碳酸盐、过氧化物等）：熔融生成偏铝酸盐或多羟基化合物。
15. CaC_2 ：加热时与 Al_2O_3 反应生成 Al_4C_3
16. PbO ：从 700°C 开始与 Al_2O_3 反应。尤其是高铅氧化物及具有挥发性酸根的铅盐类物质。
17. UO_3 ：从 450°C 开始与 Al_2O_3 反应。类似于 PbO 。
18. 亚氧化金属类（如 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等）：会与 Al_2O_3 反应生成尖晶石。
19. 碱性及碱土性铁酸盐类：熔融后会同时溶解 Al_2O_3 。
20. LiF
21. 在熔融温度范围（ 800°C 到 1200°C ）的锆合金：与 Al_2O_3 发生慢而弱的反应
22. 某些金属合金：如含 4% 铝的铁合金等。

注：以上收集的信息并非全面，数据并非实验所得，因此应在试验条件下适当降低温度值。一般对于未知物质建议先在其他炉子中进行预烧试验。