

DSC 仪器校正

文件编号: cPH60-DSC-05

目录

温度校正基本概念

灵敏度校正基本概念

操作过程

准备标样

标样测试

测量结果分析 - 熔点与峰面积标注

生成温度校正文件

生成灵敏度校正文件

校正附注

何时应该做校正?

不同气氛的校正

不同坩埚的校正

校正监视设置

热流型 DSC 的传统校正方法，包括温度校正与灵敏度校正。

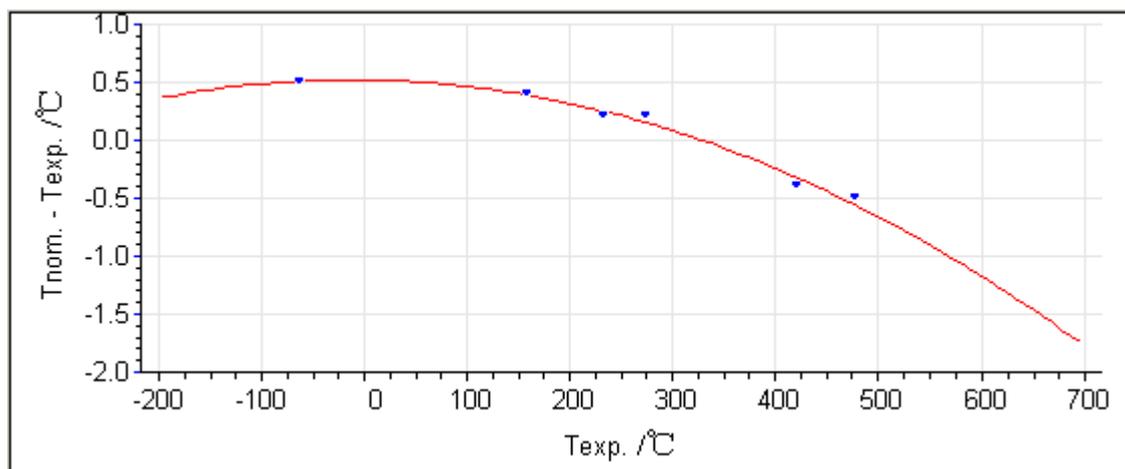
1. 温度校正基本概念

温度校正校正的是热电偶测量到的温度与样品实际温度之间的偏离。该偏离程度不仅受到坩埚导热性能、所使用气氛的导热性能等因素的影响，也与长时间使用后热电偶的老化程度有关。



如上图所示，由于坩埚热阻等因素，在样品实际温度 T_s 与热电偶检测到的温度 T_m 之间存在着一定的温度差 ΔT 。因此在实际的测量中，对热电偶测量值 T_m 必须经过一定的修正（扣除 ΔT ），才能得到样品的真实温度 T_s 。

通过对某一已知熔点的标准物质进行 DSC 测试，将实测熔点与理论熔点作比较，我们能够得到在该熔点温度下的温度偏差值 ΔT 。而由于 ΔT 是一个随温度而变化的值，在不同的温度下该偏差值 ΔT 并不相同。因此需要对多个不同熔点的标准物质分别进行熔点测试，得到大致涵盖仪器测量温度范围的多个温度点下的 ΔT ，再将一系列 ΔT 值在 $\Delta T / T$ 曲线图上绘点并作曲线拟合，就能得到一条 $\Delta T / T$ 校正曲线：

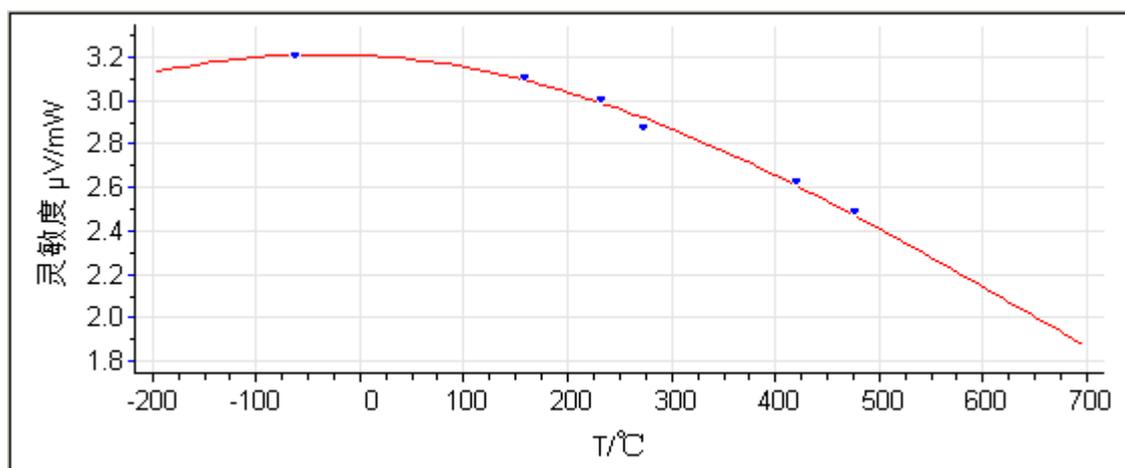


以后在实际的测量过程中对于任意的实测温度 T_m ，在该校正曲线上找到相应的偏差值 ΔT 并作扣除，就能将其转换为样品的真实温度 T_s 。

2. 灵敏度校正基本概念

在 DSC 测量过程中，当样品发生热效应时，仪器直接测量得到的是参比热电偶与样品热电偶之间的信号差，单位 μV ，其对时间的积分再除以样品质量单位为 $\mu V \cdot s/mg$ ；而实际物理意义上的热效应（热焓）单位为 J/g ，相当于热流功率对时间的积分再除以样品质量 $mW \cdot s/mg$ 。灵敏度校正的意义，就是找到热电偶信号与热流功率之间的换算关系，即灵敏度系数 $\mu V/mW$ 。

通过对某一已知熔点与熔融热焓的标准物质进行 DSC 测试，将熔融段的实测信号积分面积 $\mu V \cdot s/mg$ 除以熔融热焓 $mW \cdot s/mg$ ，我们能够得到在该熔点温度下的灵敏度系数 $\mu V/mW$ 。而由于灵敏度系数是一个随温度而变化的值，在不同的温度下该系数并不相同。因此需要对多个不同熔点的标准物质分别进行熔点测试，得到大致涵盖仪器测量温度范围的多个温度点下的灵敏度系数，再将一系列系数值在 $\mu V/mW \sim T$ 曲线图上绘点并作曲线拟合，就能得到一条灵敏度校正曲线：



以后在实际的测量过程中对于任意温度下的原始信号 μV ，在该曲线上找到相应的灵敏度系数 $\mu V/mW$ ，就能够将其换算为热流功率 mW ，如果再进行积分面积计算并除以样品质量，就能够得到热焓值 J/g 。

3. 操作过程

温度校正与灵敏度校正可在同一次标样测试中完成。

(1). 准备标样。

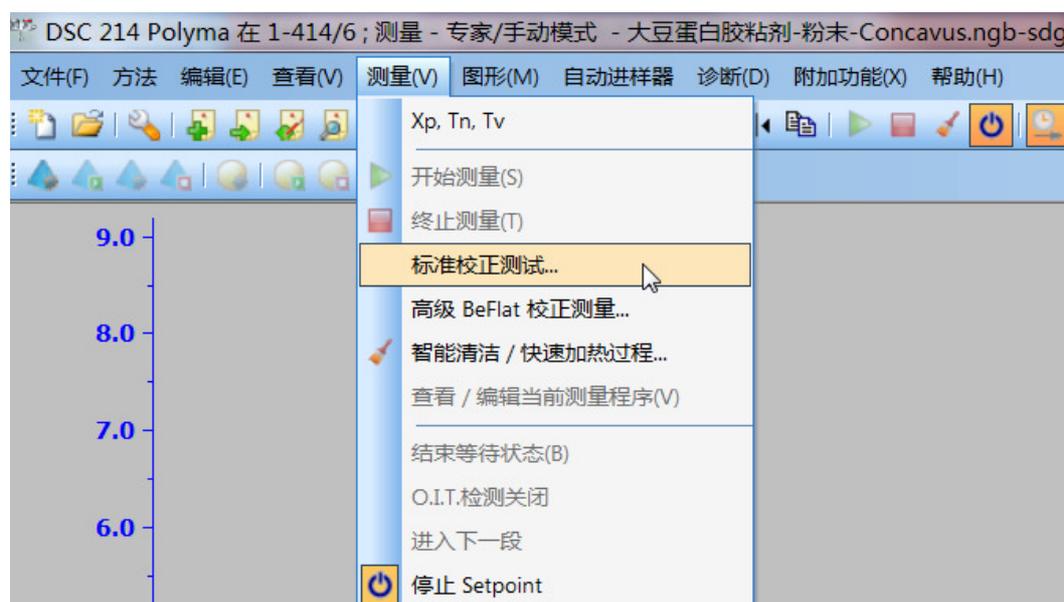
对于 DSC214，标配有一个标样盒，内含如下六种标样：



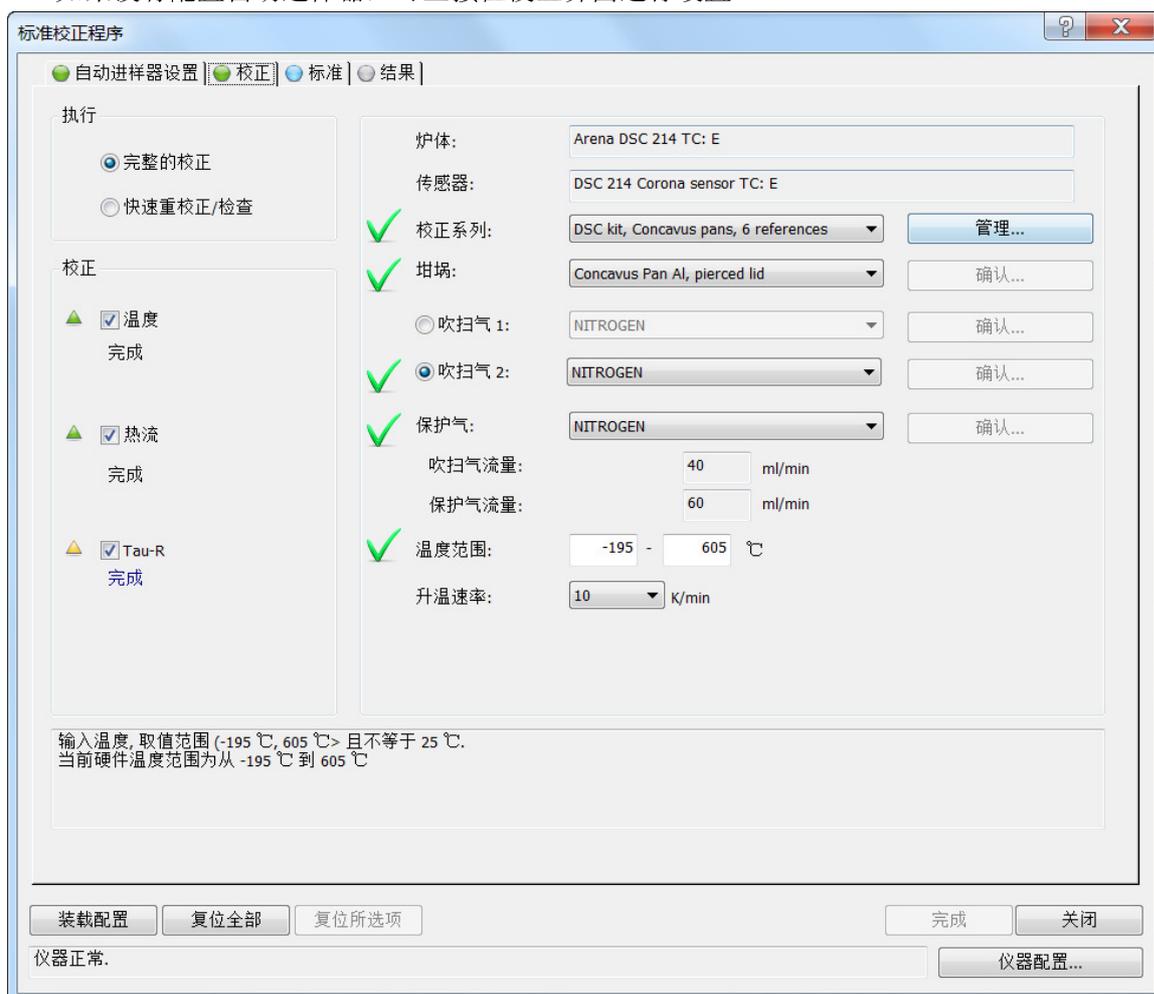
标准物质	理论熔点 °C	理论熔融热焓 J/g
C10H16	-64.5	-22.0
In	156.6	-28.6
Sn	231.9	-60.5
Bi	271.4	-53.3
Zn	419.5	-107.5
CsCl	476	-17.22

(2). 标样测试

点击测量菜单下的“标准校正测试...”。



A、如果没有配置自动进样器，可直接在校正界面进行设置：



a、执行：完整的校正，测试所有标样，重新生成温度和灵敏度校正文件。

快速重校正/检查，只测试部分标样（通常为 1-2 个，根据后续测试的温度范围挑选标样），根据重新测试的标样结果，对原有的校正文件进行修正。

b、温度、热流（即灵敏度）为必选项，Tau-R 为可选项（通常情况下建议勾选）。

c、点击校正系列右侧的下拉菜单，从中选择本次校正所用的坩埚类型及标样数量，其中常用的是 Concavus 坩埚和 standard Al 坩埚，并从坩埚下拉菜单中选择相应的坩埚类型。保护气、温度范围、升温速率等选项可使用默认设置。

炉体: Arena DSC 214 TC: E

传感器: DSC 214 Corona sensor TC: E

✓ 校正系列: DSC kit, Concavus pans, DSC 204, m sensor 管理...

✓ 坩埚: Concavus Pan Al, pierced lid 确认...

吹扫气 1: NITROGEN 确认...

✓ 吹扫气 2: NITROGEN 确认...

✓ 保护气: NITROGEN 确认...

吹扫气流量: 40 ml/min

保护气流量: 60 ml/min

✓ 温度范围: -195 - 605 °C

升温速率: 10 K/min

✓ 校正系列: DSC kit, Concavus pans, 6 references

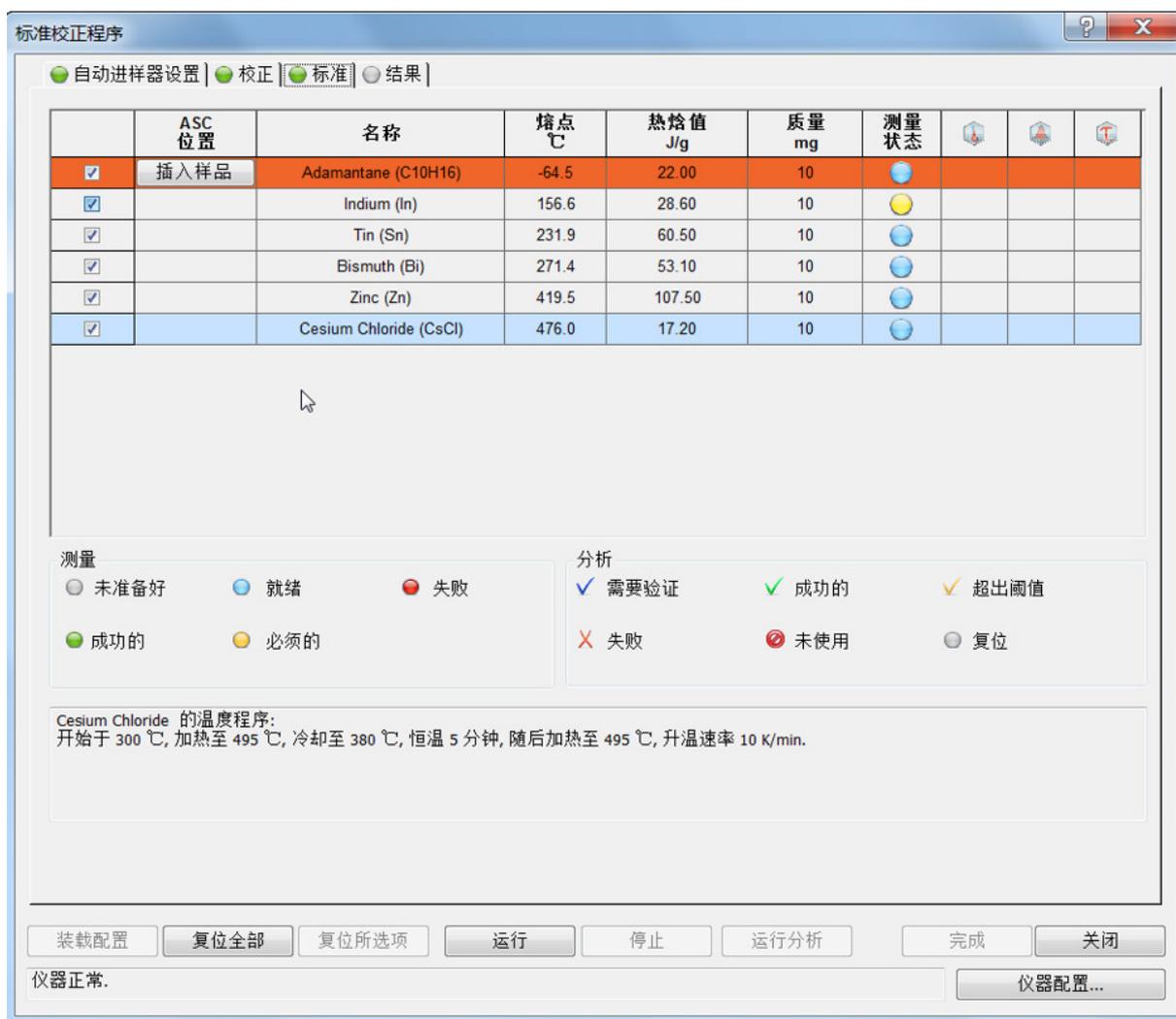
✓ 坩埚: *** 所有标样 ***

吹扫气 1: DSC kit, Al crucibles, DSC 204, m sensor

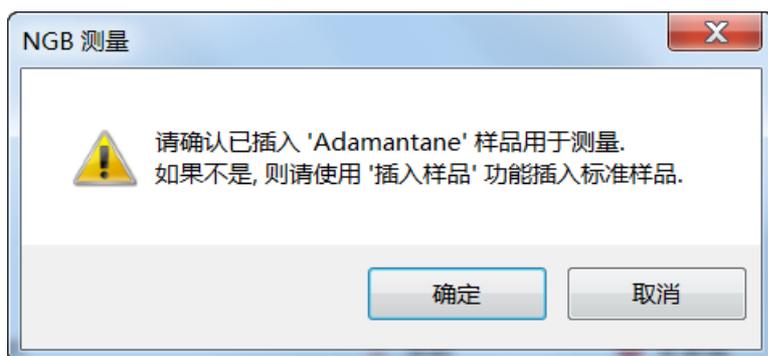
✓ 吹扫气 2: DSC kit, Concavus pans, 6 references

✓ 保护气: DSC kit, Concavus pans, DSC 204, m sensor
DSC kit, high pressure crucibles, 27 ml, 5 ref.
DSC kit, low pressure Al crucibles, 6 references
DSC kit, medium pressure crucibles, 4 references
DSC kit, standard Al crucibles, 6 references
DSC kit, high pressure crucibles, 100 ml, 5 ref.
常规校正

点击标准进行窗口切换，在标准界面可以选择校正所用标样（对于完整校正，通常建议 6 个全选）。并将质量一栏改成样品实际质量（已标注在标样盒盖内侧）。

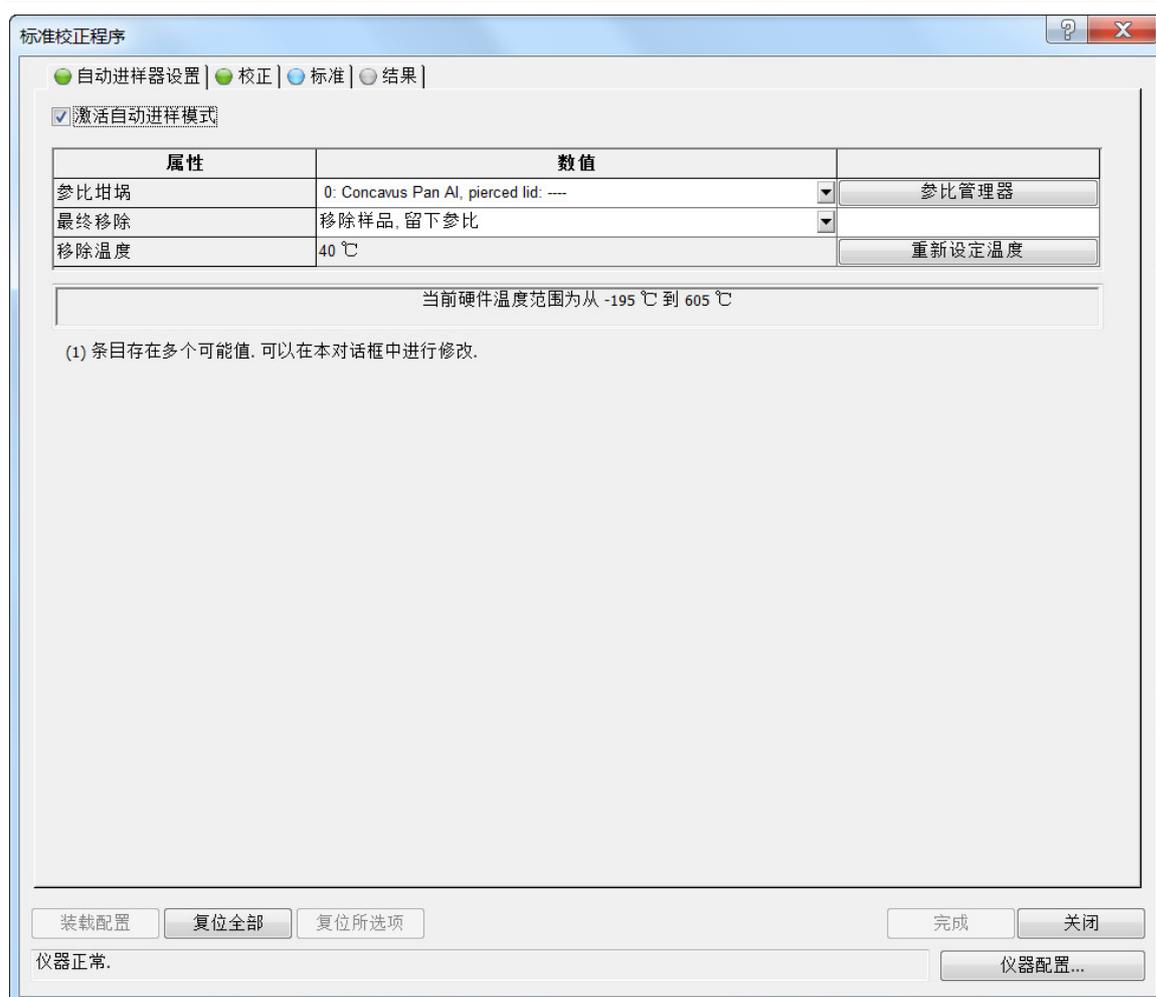


点击运行，软件会提示插入样品，手动放入样品后点击确定，系统即开始自动执行测试程序，无须用户定义温度程序。



依次完成所有标样的测试，系统会自动生成校正文件，后续测试时直接调用即可。

B、若配置有自动进样器，先在自动进样器设置界面，选择“激活自动进样模式”。通常采用默认位置（0 位），也可在参比管理器中设置其它位置。



校正界面的设置与不带自动进样器的相同，不再赘述。

在标准界面，除了更新标样质量，还需设置校正标样在自动进样器盘上的位置编号，并将各标样按编号放置在自动进样器盘上。



点击运行，系统会通过自动进样器放入标样，然后自动执行测试程序，所有标样测试完成后自动生成校正文件。

4. 校正附注

何时应该做校正？

- 仪器初次安装时、或更换新的传感器时需要做一次校正。
- 根据仪器使用频率，在传感器无污染的情况下建议每半年至一年校正一次。
- 在仪器状态发生较明显变化（如受了较严重污染）的情况下建议使用标样进行验证测试，确认是否需要重新校正。

不同气氛的校正

DSC214 大部分的应用都使用 N2，校正一般也在 N2 下进行，而很少会用到其他一些气氛。如果用到，其相关校正方法如下：

- air、O2：其密度/导热性能与 N2 基本相同，可直接使用 N2 校正文件，无需单独校正。
- Ar：密度/导热性能与 N2 稍有差异，可单独校正，精度要求不高时也可混用 N2 校正文件。
- He：密度/导热性能与 N2 相差较大，需要单独为其创建校正文件。

不同坩埚的校正

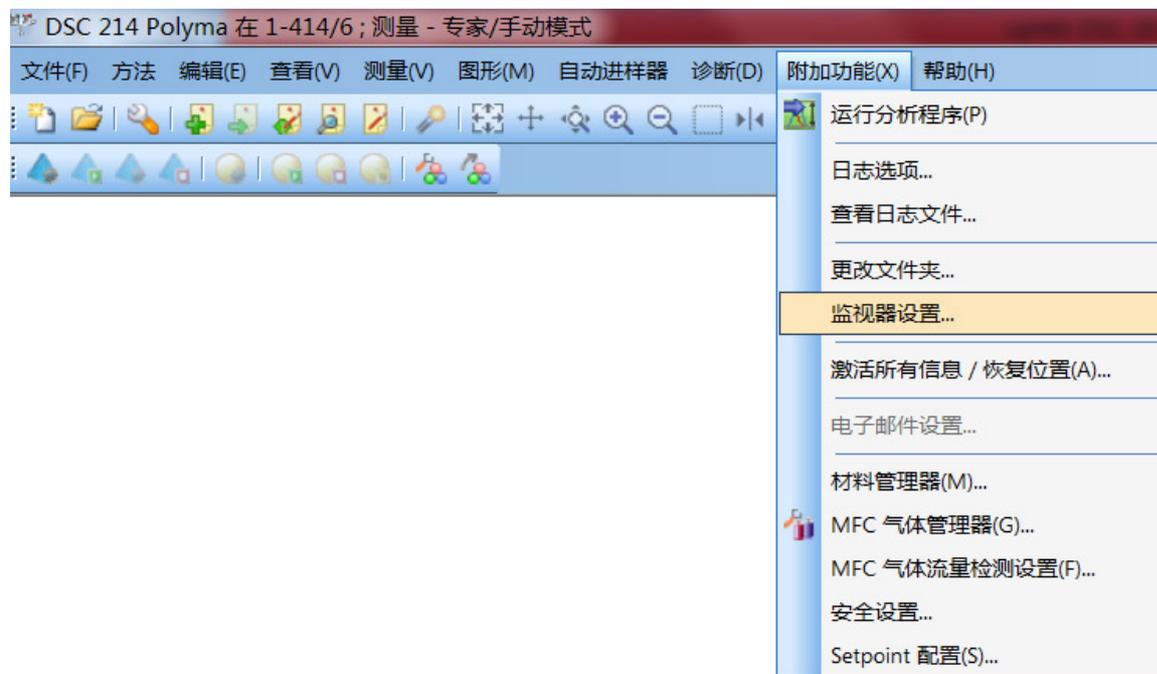
DSC214 大部分的应用都使用 Al 坩埚，校正一般也使用 Al 坩埚进行，其他坩埚类型用到的机会不多。如果用到，其相关校正方法如下：

- 低压铝坩埚：密闭型铝坩埚。经常规条件（N₂, 10K/min）下使用金属标样的对比测试，其温度与普通铝坩埚基本相同。热焓亦相差无几（1%数量级）。因此完全可以直接混用普通 Al 坩埚的校正文件。
- 高压不锈钢坩埚：耐压坩埚。由于坩埚质重，热容大，导热相对较慢，经常规条件（N₂, 10K/min）下使用金属标样的对比测试，在不做校正的情况下，其实测熔融起始点温度比普通铝坩埚约高 1℃左右，原始峰面积（uv*s/mg）约小 10%左右。建议为其单独进行校正测试（有专用的封装好的高压坩埚标样可以配备）
- Al₂O₃ 坩埚：质量、热容大于铝坩埚，导热低于铝坩埚，且存在辐射热耗散。因此其性能表现与铝坩埚有一定差异。经常规条件（N₂, 10K/min）下使用金属标样的对比测试，在不做校正的情况下，其熔融起始点比普通铝坩埚约高 1℃，原始峰面积（uv*s/mg）约小 10%以上。建议为其单独进行校正测试
- Pt 坩埚：与铝坩埚同为高导热金属坩埚，热容也不大。因此温度与 Al 坩埚相差不多，可以混用温度校正文件。灵敏度校正建议使用热流法进行（Pt 坩埚不能使用金属熔点法进行校正）。如精度要求不高，也可混用 Al 坩埚的校正文件。

校正监视

在仪器正常使用情况下，为了避免因校正文件使用时间过长，或测试样品数量过多，仪器状态与校正时有较大变化导致校正文件失效，影响测试准确性，DSC214 的软件设有校正监视功能。

在测量软件的附加功能菜单下，选择“监视器设置”。



监视器设置界面如下所示，可以设置校正刷新期限和过期期限。以温度校正为例，在 180 天或测试

500 个样品后（哪个先达到以哪个为限），需要刷新（快速重校正即可），在 360 天或测试 1000 个样品后，校正文件将不能使用，需要重新校正。图中设置的天数和次数供参考，可以根据设备的实际使用情况调整。

校正类型	需要刷新, 在之后:	过期, 在之后:
温度校正:	180 日 500 测量	360 日 1000 测量
热流校正:	180 日 500 测量	360 日 1000 测量
Tau-R 校正:	180 日 500 测量	360 日 1000 测量
高级 BeFlat 校正:	180 日 500 测量	360 日 1000 测量
基线测量:	30 日	100 日

耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司 应用实验室
徐梁，王荣

初稿：2005. 7.

最后修订于：2017. 11.

基于 Proteus 6.0 版

技术支持邮箱：nsi-lab@netsch.com

www.netsch.cn