

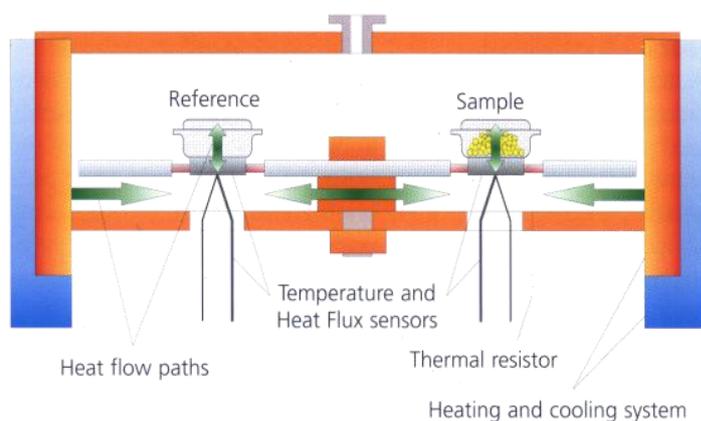
差示扫描量热仪（DSC）基本原理

文件编号: cPH60-DSC-01

差示扫描量热法（Differential Scanning Calorimetry，简称 DSC）为使样品处于一定的温度程序（升 / 降 / 恒温）控制下，观察样品端和参比端的热流功率差随温度或时间的变化过程，以此获取样品在温度程序过程中的吸热、放热、比热变化等相关热效应信息，计算热效应的吸放热量（热焓）与特征温度（起始点，峰值，终止点...）。

DSC 方法广泛应用于塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂、医药、食品、生物有机体、无机材料、金属材料与复合材料等各类领域，可以研究材料的熔融与结晶过程、玻璃化转变、相转变、液晶转变、固化、氧化稳定性、反应温度与反应热焓，测定物质的比热、纯度，研究混合物各组分的相容性，计算结晶度、反应动力学参数等。

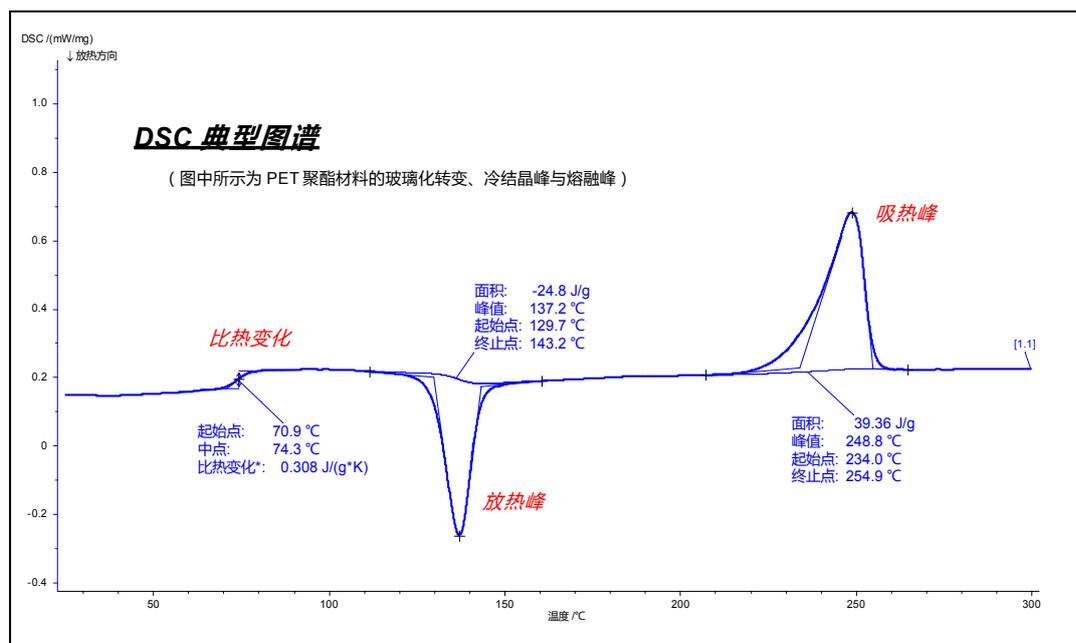
热流型差示扫描量热仪的基本原理示意图如下：



如上图所示，样品坩埚内装有样品，与参比坩埚（通常为空白坩埚）一起置于传感器盘上，两者之间保持热对称，在一个均匀的炉体内按照一定的温度程序（线性升温、降温、恒温及其组合）进行测试，并使用一对热电偶（参比热电偶，样品热电偶）连续测量两者之间的温差信号。由于炉体向样品/参比的加热过程满足傅立叶热传导方程，两端的加热热流差与温差信号成比例关系，因此通过热流校正，可将原始的温差信号转换为热流差信号，并对时间/温度连续作图，得到 DSC 图谱。

由于两个坩埚的热对称关系，在样品未发生热效应的情况下，参比端与样品端的信号差接近于零，在图谱上得到的是一条近似的水平线，称为“基线”。当然任何实际的仪器都不可能达到完美的热对称，再加上样品端与参比端的热容差异，实测基线通常不完全水平，而存在一定的起伏，这一起伏通常称为“基线漂移”。

而当样品发生热效应时，在样品端与参比端之间则产生了一定的温差/热流信号差。将该信号差对时间/温度连续作图，可以获得类似如下的图谱：



按照 DIN 标准与热力学规定，图中所示向上（正值）为样品的吸热峰（较为典型的吸热效应有熔融、分解、解吸附等），向下（负值）为放热峰（较为典型的放热效应有结晶、氧化、固化等），比热变化则体现为基线高度的变化，即曲线上的台阶状拐折（较为典型的比热变化效应有玻璃化转变、铁磁性转变等）。

图谱可在温度与时间两种坐标下进行转换。

对于吸 / 放热峰，较常用的可以分析其起始点、峰值、终止点与峰面积。这其中：

◇ 起始点：峰之前的基线作切线与峰左侧的拐点处作切线的交点，往往用来表征一个热效应（物理变化或化学反应）开始发生的温度（时间）。

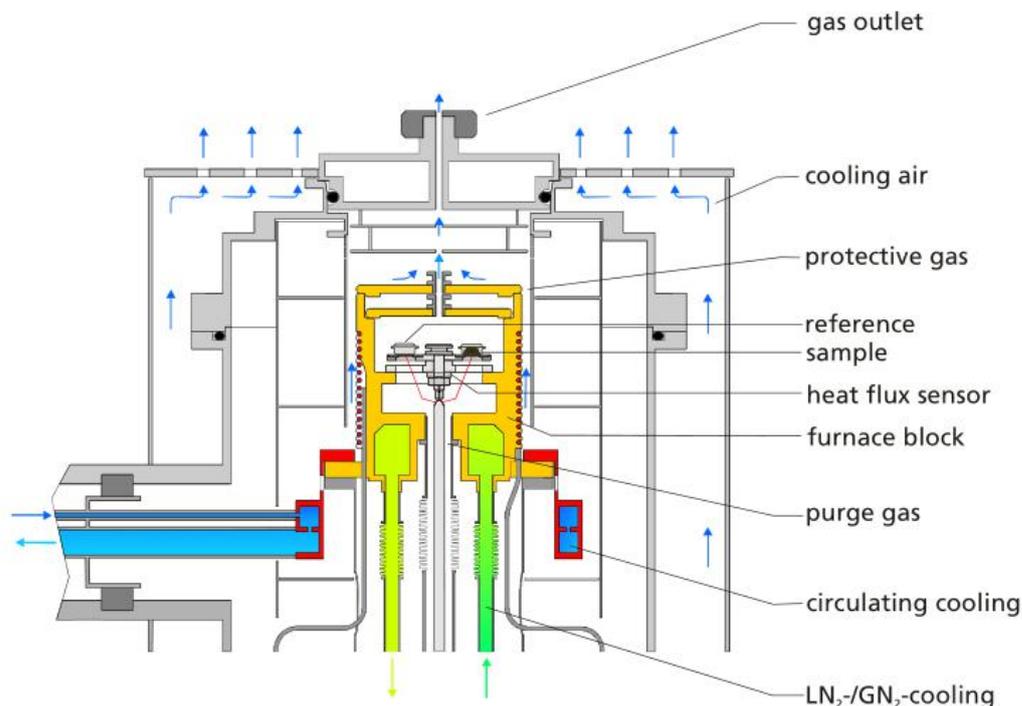
◇ 峰值：吸 / 放热效应最大的温度（时间）点。

◇ 终止点：峰之后的基线作切线与峰右侧的拐点处作切线的交点，与起始点相呼应，往往用来表征一个热效应（物理变化或化学反应）结束的温度（时间）。

◇ 面积：对吸 / 放热峰取积分所得的面积，单位 J/g，用来表征单位重量的样品在一个物理 / 化学过程中所吸收 / 放出的热量。

另外，在软件中还可对吸 / 放热峰的高度、宽度、面积积分曲线等特征参数进行标示。对于比热变化过程，则可分析其起始点、中点、结束点以及拐点、比热变化值等参数。

现代的 DSC 仪器结构较为复杂，除了基本的加热炉体与传感器外，还有电子控制部分、软件，以及一系列的辅助设备。如下图所示为 Netzsch DSC204F1 的结构示意图：



图中可以看到保护气 (protective gas) 和吹扫气 (purge gas)，其中保护气通常使用惰性的 N₂，在炉体外围通过，能够起到保护加热体、延长使用寿命，以及防止炉体外围在低温下结霜的作用。仪器允许同时连接两种不同的吹扫气类型，并根据需要在测量过程中自动切换或相互混合。常规的接法是其中一路连接 N₂ 作为惰性吹扫气氛，应用于常规应用；另一路连接空气或 O₂，作为氧化性气氛使用。在气体控制附件方面，可以配备传统的转子流量计、电磁阀，也可配备精度与自动化程度更高的质量流量计 (MFC)。

仪器可以连接三种不同类型的冷却设备。一种是液氮系统 (LN₂/GN₂ cooling)，一种是机械制冷 (circulating cooling 或 intracooler)，还有一种是压缩空气冷却 (cooling air)。这三种冷却方式各有不同的特点和适合的应用场合。压缩空气较为简易，最低冷却温度为常温，适合于不需要低温应用的场合 (如塑料、热固性树脂行业等)，也常被用于作为测量结束后的自动冷却，使炉体冷却到常温，便于加入下一样品；液氮系统与机械制冷相比，液氮的优点在于冷却速度更快，能够冷到更低的温度 (-180℃左右)，缺点在于液氮本身为消耗品，用完后需要补充，存在耗材费用的因素；而机械制冷在冷却速率与极限温度方面逊于液氮，但后续基本无耗材因素，可以一直使用，这是其优点所在。

Netzsch DSC 另可选配紫外发生器 (用于光固化反应研究)、自动进样器 ASC (用于按照设定序列自动连续测试一系列样品) 等相关附属设备。

DSC 方法国际定义:

"A technique in which the difference in energy input into a substance and a reference material is measured as a function of temperature, while the substance and reference material are subjected to a controlled temperature program." (ICTA, ASTM E 473-85)

部分相关国际标准:

ASTM 标准:

- E 793: Heats of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry
- E 794: Melting and Crystallization Temperatures by Thermal Analysis
- E 928: Mol Percent Impurity by Differential Scanning Calorimetry
- E 1269: Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry
- E 1356: Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry or Differential Thermal Analysis
- E 2602: Assignment of the Glass Transition Temperature by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry
- D 3417: Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- D 3418: Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry
- D 3895: Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry
- D 6186: Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC)
- E 967: Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers
- E 968: Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters
- E 2253: Temperature and Enthalpy Measurement Validation of Differential Scanning Calorimeters

ISO 标准:

- 11357: Plastics — Differential scanning calorimetry (DSC)
 - 11357-1: Part 1: General principles
 - 11357-2: Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height
 - 11357-3: Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
 - 11357-4: Part 4: Determination of specific heat capacity
 - 11357-5: Part 5: Determination of characteristic reaction-curve temperatures and times, enthalpy of reaction and degree of conversion
 - 11357-6: Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)
 - 11357-7: Part 7: Determination of crystallization kinetics
- 22768: Rubber, raw — Determination of the glass transition temperature by differential scanning calorimetry (DSC)

耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司 应用实验室
徐梁

初稿：2005. 7.

最后修订于：2016. 11.

技术支持邮箱：nsi-lab@netzsch.com

www.ngb-netzsch.com.cn