

ПРОГРАММНО-АППАРАТНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Климентьева Ю. И., Королев Д. В., Суворов А. К., Суворов К. А.

С-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)

Большое распространение термических методов исследования обусловлено быстротой получения разнообразной физико-химической информации, возможностью изучения различных по своей природе объектов, а также наличием стандартного оборудования. Поэтому термический анализ, и, в частности, дериватография, является одним из самых распространенных методов физико-химических исследований.

Традиционное оборудование для термического анализа позволяет фиксировать экспериментальные кривые на фото- или на диаграммную бумагу. Это значительно снижает точность эксперимента, затрудняет хранение экспериментальных данных и не позволяет применять методы компьютерной обработки.

Цель работы — создание программно-аппаратного комплекса для автоматизации дериватографического анализа.

Автоматизированная установка дериватографического анализа включает в себя дериватограф Q1500D, плату усиления сигнала, аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и компьютер. В качестве АЦП используется плата фирмы National Instruments PC LPM-16, обеспечивающая частоту оцифровки сигнала до 50 кГц [i].

Разработанная программа математической обработки позволяет: принимать информацию с АЦП; выбирать информативный участок кривой; проводить предварительную обработку сигнала; определять кинетические параметры процесса и поправки к кривым; выводить на экран исходные данные и графическую интерпретацию промежуточных и конечных результатов расчетов.

Обработка экспериментальных данных осуществляется тремя способами с использованием кривых $T-TG$, $T-TG-DTG$, $T-DTA$. Возможность использования в расчетах кривых $T-TG-DTG$, либо $T-DTA$ позволяет повысить информативность эксперимента, поскольку реакции могут идти при незначительном изменении массы образца либо незначительном тепловыделении. Применение способа расчета по кривым $T-TG$ позволяет избежать ошибок в случае сильного зашумления кривой DTG .

Для определения кинетических параметров по данным дериватографического анализа используется кинетическое уравнение вида

$$(d\alpha/d\tau) = K_0 \exp(-E/RT) f(\alpha),$$

где E — энергия активации; K_0 — предэкспонента; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $f(\alpha)$ — функция степени превращения.

В процессе математической обработки вначале производится удаление шумов путем сглаживания, затем исходные данные преобразуются к функциям степени (α) и скорости превращения ($d\alpha/d\tau$).

При нахождении скорости превращения используется переводной коэффициент C . По формулам численного дифференцирования в некоторой точке k находится производная по времени от степени превращения. Поскольку точка k соответствует истинному значению скорости превращения, то в ней справедливо равенство

$$C = (d\alpha/d\tau)_k / DTG_k,$$

где $(d\alpha/d\tau)_k$ — производная от α по времени; DTG_k — экспериментальное значение кривой DTG точке k .

Точка k выбирается, исходя из условия минимальной погрешности, то есть такая, в которой экспериментальное значение $(d\alpha/d\tau)_k$ максимально.

После нахождения коэффициента C скорость превращения определяется по формуле

$$(d\alpha/d\tau)_i = C \cdot DTG_i.$$

При расчете кинетических параметров применяются четыре наиболее часто используемые функции $f(\alpha)$ [ii]: уравнение Авраами-Колмогорова-Ерофеева $f(\alpha) = (1 - \alpha) (-\ln(1 - \alpha))^{1-1/n}$; уравнение реакции порядка n $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$; уравнение показательной функции $f(\alpha) = \alpha^m$; комбинированное уравнение $f(\alpha) = \alpha^n (1 - \alpha)^n$.

Выбор функции $f(\alpha)$ осуществляется по минимуму невязки экспериментальной и расчетной скорости превращения.

В общепринятых методах расчета [2] исходные функции линеаризуются путем логарифмирования

$$\ln(d\alpha/d\tau) = -E/R \cdot 1/T + \ln f(\alpha) + \ln K_0.$$

Поиск кинетических параметров сводится к решению системы из трех (при $f(\alpha) = \alpha^n$ или $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$) или четырех (при $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n$) уравнений. Определение таким способом четырех или даже трех параметров не всегда возможно. При некотором значении дисперсии получаются физически необоснованные значения параметров. Использование в расчетах уравнения Авраами-Колмогорова-Ерофеева может привести к высокой погрешности из-за двойного логарифмирования экспериментальных данных. В целом применение линеаризованного метода расчета кинетических параметров может давать погрешность, достигающую 200% [2].

В программе применены нелинейные методы расчета кинетических параметров. Наилучшие результаты по точности и быстродействию дал метод покоординатного спуска Хука-Дживса [iii].

Расчеты по методу $T-TG-DTG$ затруднены большим количеством помех, обусловленных высокой чувствительностью кривой DTG . Для повышения точности расчетов по кривой DTG в программе реализован метод нахождения поправки нулевой линии Δ_{DTG} .

Поправка ищется из условия минимума суммы квадратов

отклонений [iv]

$$S = \Sigma(DTG_i - (d\alpha/d\tau)_i / C \pm \Delta_{DTG})^2.$$

В процессе поиска поправки S минимизируется методом Хука-Дживса.

Разработанный программно-аппаратный комплекс позволяет регистрировать исходные данные, полученные на дериватографе, и реализует расчет кинетических параметров.

-
- i. PC-LPM-16/PnP User Manual. — National Instruments Corporation, 1996.
 - ii. Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 456 с.
 - iii. Носач В. В. Решение задач аппроксимации с помощью персональных компьютеров. — М.: МИКАП, 1994. — 328 с.
 - iv. Козловская П. П., Козловский Е. В., Александров Е. В. Статистический метод обработки данных ТГ и ДТГ анализа с применением ЦЭВМ// Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. — 1982, №12. — С. 1474.