

DSC 曲线的模拟及峰面积计算*

陈慎之 林少凡

(天津师范大学化学系) (南开大学化学系)

差示扫描量热法 (DSC) 曲线峰面积的简便、准确地计算是热分析工作者所关注的。七十年代初 Lind、Wendlandt 等人曾设想用计算机处理数据^[1,2]。七十年代后期, 国外已有 DSC 和微型机联用。但仍有采用求积仪(或面积计 planimeter), 并认为求积仪比“剪纸称重”法偏差低^[3]。

为了精确、快速地计算 DSC 曲线峰面积, 本文根据 DSC 曲线的形状, 用均差插值法来模拟这个曲线的函数形式。并以此函数编写了程序, 在微型机上进行运算, 取得了较满意的结果。

DSC 曲线模拟和计算

DSC 曲线可表示为一个函数即 $y = f(x)$ 。本文采用均差插值法, 以一个近似的函数形式来表达 DSC 曲线, 以便对此函数进行研究、分析和计算。这里所采用的近似函数关系式是一个次数不超过 n 的均差插值多项式^[4]。

$$P_n(x) = f(x_0) + f(x_0, x_1) \cdot (x - x_0) + f(x_0, x_1, x_2)(x - x_0)(x - x_1) + \dots + f(x_0, x_1, \dots, x_n)(x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{n-1}) \quad (1)$$

其中,

$$f(x_0, x_1) = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0}$$

$$f(x_0, x_1, x_2) = \frac{\frac{y_2 - y_0}{x_2 - x_0} - \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0}}{x_2 - x_1}$$

$$f(x_0, x_1, \dots, x_n) = \frac{f(x_1, \dots, x_n) - f(x_0, \dots, x_{n-1})}{x_n - x_0}$$

由以上可以看出, 这种多项式系数的规律性, 即各项的系数恰好是各阶均差值。

由模拟的 DSC 曲线函数中的自变量和相应的因变量划一条曲线, 根据 DSC 仪器本身的特点, 这条曲线的光滑度和原 DSC 曲线相比, 已能达到计算的精度。这里取 $n = 2$ 时, 进行分段二次插值, 编写了二阶均差插值多项式通用程序。为了计算简便, 把式(1)化为式(2)

$$P_n(x) = [\{ f(x_0, \dots, x_n)(x - x_{n-1}) + f(x_0, \dots, x_{n-1}) \} (x - x_{n-2}) + \dots$$

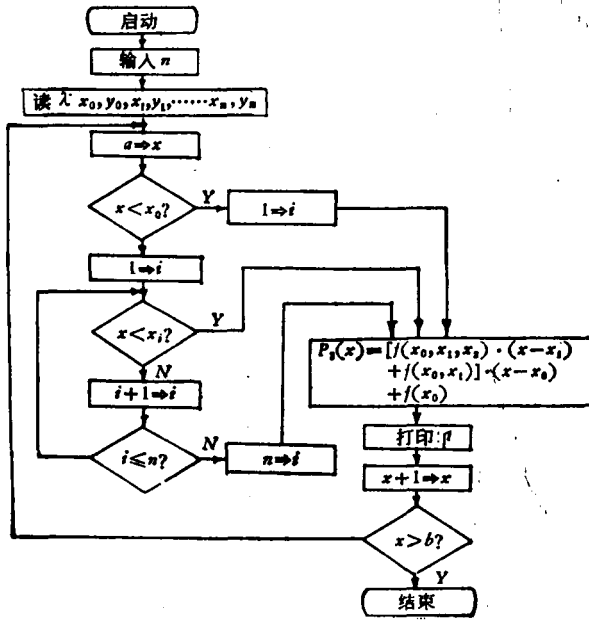
* 1982年3月31日收到。

$$+ f(x_0, x_1, x_2) \cdot (x - x_1) + f(x_0, x_1) \cdot (x - x_0) + f(x_0) \quad (2)$$

当 $n = 2$ 时, (2) 式可化为 (3) 式

$$P_2(x) = [f(x_0, x_1, x_2) \cdot (x - x_1) + f(x_0, x_1) \cdot (x - x_0) + f(x_0)] \quad (3)$$

根据 (3) 式, 用 BASIC 语言编写了 D、D、I, BSC-1981 通用程序。其框图如下:



通过上述插值法, 可以把 DSC 曲线加密点坐标计算出来。根据 Simpson 公式

$$\int_a^b P(x) dx = \frac{b-a}{3n} \{y(0) + y(n) + \cdots 4[y(1) + y(3) + y(5) + \cdots] + \cdots + 2[y(2) + y(4) + y(6) + \cdots]\} \quad (4)$$

求积分近似值。由 (4) 式用 BASIC 语言编写了 N、I, BSC-1981 程序。

由插值多项式 $P(x)$ 近似 $f(x)$, 以 $\int_a^b P(x) dx$ 的值作为 $\int_a^b f(x) dx$ 的近似值, 会大大提高计算的精度。

本工作用上海天秤仪器厂生产的 CDR-1 型 DSC, 对国产的和日本三菱株式会社生产的高压聚乙烯 (PE) 的熔融和结晶 DSC 曲线峰面积进行了计算。

结果与讨论

1. 两种高压 PE 熔融和结晶 DSC 曲线如图 1—4 所示。

为了考察模拟函数的可靠性, 将计算机给出的数值列入表 1—4 中 (其次序与图谱次序一致), 并分别绘入相应的图 1—4 中, 以小圆圈 (O) 表示计算数据。结果表明, 由模拟函数计算的点基本上都落在原 DSC 曲线上。显然, 这些点的连线也能与原 DSC 曲线较好的重合。

2. 为了考察由模拟函数计算的 DSC 曲线峰面积的可靠性, 本文与“数毫米方格”

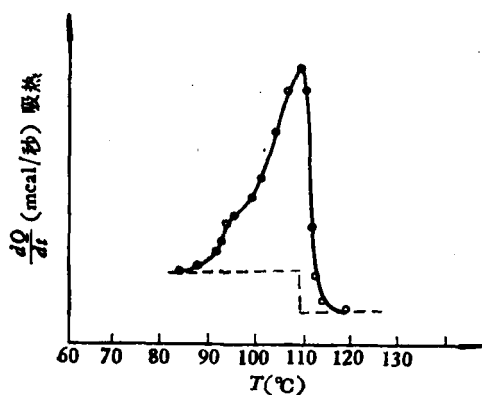


图 1 国产高压 PE 熔融 DSC 曲线

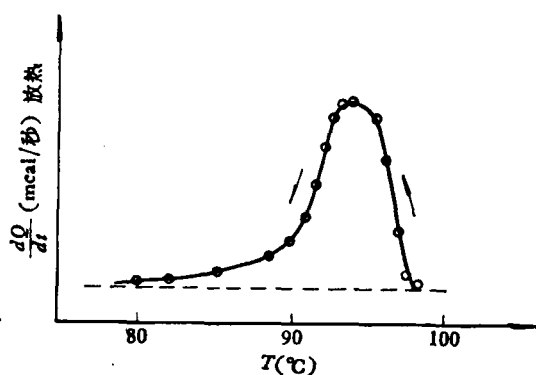


图 2 国产高压 PE 结晶 DSC 曲线

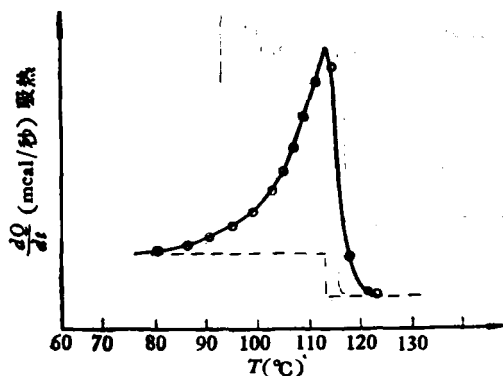


图 3 日本产高压 PE 熔融 DSC 曲线

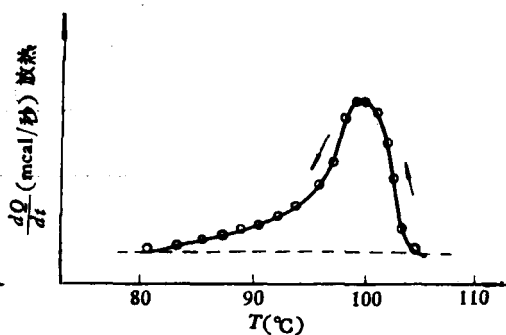


图 4 日本产高压 PE 结晶 DSC 曲线

表 1 国产高压 PE 熔融 DSC 曲线图计算值

x	1	4	6	7	8	9	11	14	17
y	0.0499	2.7000	8.0000	19.0000	48.5000	52.6000	47.5167	38.6500	29.0200
x	19	23	24	25	26	29	31	34	
y	24.4700	20.4556	19.0000	15.5000	13.0000	10.5000	9.7000	9.0000	

表 2 国产高压 PE 结晶 DSC 曲线图计算值

x	1	5	11	15	21	25	31	35	37
y	0.2813	0.9750	1.4063	1.8469	3.0656	4.0781	6.9375	8.7813	14.1656
x	39	41	43	45	47	51	53	55	57
y	20.9156	27.5000	32.7000	35.2500	35.9000	33.6900	24.8000	11.0333	2.2000
x	59	60							
y	0.7591	0							

表 3 日本产高压 PE 熔融 DSC 曲线图计算值

x	1	3	7	10	11	13	15	17	19
y	0.2000	0.9000	8.0000	45.0000	48.0000	42.0313	35.0313	29.4219	24.9219
x	21	25	29	33	37	43	46		
y	27.3719	16.7531	14.0500	12.0438	10.4094	8.3750	8.0000		

表 4 日本产高压 PE 结晶 DSC 曲线图计算值

x	1	7	13	17	21	25	29	33	37
y	0.2030	0.9438	2.3156	3.1938	4.4094	5.8906	7.5467	10.0200	14.8000
x	40	43	45	47	49	51	53	55	57
y	20.0000	29.1250	32.4375	32.6042	29.3000	23.5500	16.0000	5.2000	1.0179

法、“剪纸称重”法等进行了对比,其结果见表 5。

表 5 不同方法计算的 DSC 曲线峰面积值

计算方法	DSC 曲线峰面积 (mm) ²			
	图 1	图 2	图 3	图 4
均差插值法 美国 Cromemcoz-2D 型微型机	489.32	666.50	513.96	607.77
数毫米方格法	496.0	664.0	504.5	613.5
剪纸称重法	497.86	672.49	503.44	622.33

以上结果表明,用模拟函数计算的峰面积值与“数毫米方格”法、“剪纸称重”法结果基本一致。

应当指出,用均差插值法模拟 DSC 曲线,再用 Simpson 求积公式计算 DSC 曲线峰面积一般比较精确,而且可以少取坐标点,甚至少到只取若干关键点。单用 Simpson 求积公式计算峰面积,必须根据要求的精度取一定量的点,而且要按方法本身的要求取点,否则无法计算。

实践证明,对于一些 DSC 曲线斜率变化较大、曲线又不平滑、基线漂移的图形,更显示出均差插值的优越性。

3. 对于基线漂移的 DSC 曲线图,将座标平移,以原基线方向作为 x 轴,取其相应 $f(x)$ 值,而基线漂移部分 $f(x)$ 值的确定则须加上由于漂移引起的基线间距。另一种方法是连结峰的始点和终点,以此连线作为 x 轴,将坐标系旋转 θ 角。显然,自变量和函数值都发生了变化,但结果相同。

4. 本文仅以 DSC 曲线为对象进行模拟,通过计算峰面积进而计算其熔融热、结晶热、热焓及有关动力学参数。而且,对其他类似的不同形状图谱也适用。

致谢 本工作承陈荣梯教授、黄为华副教授热情关怀,刘振海同志提供图谱,一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Heuvel, H. M., and K. C. J. B., *Anal Chem.* 1970, 42, 1044.
[2] Wendlandt, W. W., *Thermochim. Acta.* 1973, 5, 225.
[3] Van Dooren, A. A., Müller B. W., *Thermochim. Acta.* 1961, 49, 151—161.
[4] И. П. Мысовских «计算方法»人民教育出版社, 1960, 75; 123.

SIMULATION OF DSC CURVE AND COMPUTATION
OF PEAK AREAS

Chen Shenzhi

(Department of Chemistry Tianjin Normal University)

Lin Shaofan

(Department of Chemistry Nankai University)

ABSTRACT

The DSC curve of melting and crystallization of high pressure polyethylene was simulated with divided difference interpolation by means of the algebraic polynomial $P_n(X) = f(x_0) + f(x_0, x_1)(x - x_0) + f(x_0, x_1, x_2)(x - x_0)(x - x_1) + \dots + f(x_0, x_1, \dots, x_n) \times (x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{n-1})$. For the convenience of calculation, the above polynomial was changed into following formula $P_n(x) = [\{ [f(x_0 \dots x_n) (x - x_{n-1}) + f(x_0 \dots x_{n-1})] (x - x_{n-2}) + \dots + f(x_0, x_1, x_2) \} \times (x - x_1) + f(x_0, x_1)] (x - x_0) + f(x_0)$ (I).

A programm was written using both (I) and Simpson formula. The coordinate of the sum of points and the peak of DSC curve had been calculated by microcomputer. Comparison with "to count mm-check" and "cut and weigh" methods gives good agreement. It shows that the above method is convenient and applicable.