

$$T = T_0 - \frac{RT_0^2}{\Delta H_f} \times x_2 \quad (1)$$

Trong đó:

x_2 là phân số mol của tạp chất, nghĩa là số mol tạp chất chia cho tổng số mol trong pha lỏng ở nhiệt độ T (kenvin);

T_0 là điểm chảy của chất tinh khiết hóa học, đơn vị kenvin;

ΔH_f là nhiệt nóng chảy mol của chất khảo sát, đơn vị $\text{Jun} \cdot \text{mol}^{-1}$;

R là hằng số khí lý tưởng, đơn vị $\text{jun} \cdot \text{kenvin}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Từ đây, việc xác định độ tinh khiết bằng DSC giới hạn trong việc xác định các tạp chất tạo thành hỗn hợp eutectic với thành phần chính và biểu thị ra phân số mol ít hơn 2 % trong chất cần khảo sát.

Phương pháp này không áp dụng đối với:

Các chất vô định hình;

Các chất solvat hóa và đa hình không bền trong khoảng nhiệt độ khảo sát;

Các tạp chất tạo thành các dung dịch rắn với thành phần chính;

Các tạp chất không tan trong pha lỏng hoặc trong quá trình tan chảy của thành phần chính.

Trong quá trình làm nóng chất khảo sát, tạp chất chảy hoàn toàn ở nhiệt độ eutectic của hỗn hợp. Trên nhiệt độ này, pha rắn chỉ chứa chất tinh khiết. Khi nhiệt độ tăng dần từ nhiệt độ eutectic đến điểm chảy của chất tinh khiết, phân số mol của tạp chất trong chất lỏng giảm đều đặn bởi vì lượng chất tinh khiết chảy lỏng tăng dần. Ở tất cả mọi nhiệt độ trên điểm eutectic:

$$x_2 = \frac{1}{F} \times x_2^* \quad (2)$$

Trong đó:

F là phần nóng chảy của mẫu phân tích,

x_2^* là phân số mol của tạp chất trong mẫu phân tích

Khi mẫu chảy hoàn toàn, $F = 1$ và $x_2 = x_2^*$.

Phương trình (2) kết hợp với phương trình (1) thu được:

$$T = T_0 - \frac{x_2^* RT_0^2}{\Delta H_f} \times \frac{1}{F}$$

Giá trị nhiệt nóng chảy thu được bằng cách lấy tích phân pic nóng chảy.

Điểm chảy T_0 của chất tinh khiết được ngoại suy từ đồ thị của $1/F$ theo nhiệt độ biểu thị bằng kenvin. Độ dốc α của đường cong, thu được bằng phương pháp tuyến tính hóa nếu cần thiết, tương ứng với $\frac{x_2^* RT_0^2}{\Delta H_f}$ cho phép tính được

x_2^* . Lấy giá trị x_2^* nhân với 100 cho tỷ lệ phần trăm (tính theo mol) của tổng tạp chất eutectic.

Kính hiển vi nhiệt

Có thể quan sát quá trình chuyển pha bằng kính hiển vi nhiệt. Phương pháp này cho phép khảo sát mẫu dưới kính hiển vi phân cực theo sự thay đổi nhiệt độ được chương trình hóa.

Những khảo sát thu được dưới kính hiển vi nhiệt cho phép xác định rõ bản chất của các hiện tượng được phát hiện bằng phương pháp nhiệt trọng lượng và phân tích nhiệt vi sai.

Thiết bị

Thiết bị bao gồm kính hiển vi gắn với nguồn sáng phân cực, một đĩa nóng, một thiết bị điều khiển chương trình nhiệt độ làm nóng hoặc làm lạnh, một hệ thống máy ghi nhiệt độ chuyển pha. Có thể có thêm máy quay và ghi video.

6.13 XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG RIÊNG THÔ VÀ KHỐI LƯỢNG RIÊNG GỖ CỦA BỘT

Khối lượng riêng thô

Khối lượng riêng thô của bột là tỷ số giữa khối lượng của bột chưa bị dồn nén so với thể tích của nó, bao gồm cả thể tích khoảng trống giữa các hạt bột. Như vậy khối lượng riêng thô phụ thuộc vào khối lượng riêng của các hạt bột và sự xấp xếp không gian giữa các hạt trong khối bột. Mặc dù đơn vị khối lượng riêng là kg/m^3 nhưng khối lượng riêng thô được biểu thị là g/ml vì phép đo thể tích sử dụng ống đong, cũng có thể biểu thị bằng đơn vị g/cm^3 .

Tính chất thô của bột tùy thuộc vào quá trình điều chế, xử lý và bảo quản bột. Các hạt bột có thể bị nén và có khối lượng riêng thô dao động trong một khoảng nhất định, ngoài ra một sự xáo trộn nhỏ trong khối bột cũng có thể làm thay đổi giá trị này. Vì vậy khối lượng riêng thô thường rất khó xác định với độ lặp lại cao và khi báo cáo kết quả nhất thiết phải chỉ rõ cách xác định.

Khối lượng riêng thô của bột có thể được xác định bằng cách đo thể tích của một khối lượng bột biết trước, được rây qua rây và chuyển vào một ống đong chia vạch (Phương pháp 1) hoặc xác định khối lượng bột đã biết thể tích trong một cốc hứng của thể tích kế (Phương pháp 2) hoặc trong một cốc đo (Phương pháp 3).

Phương pháp 1 và 3 là hai phương pháp hay được áp dụng.

Phương pháp 1: Đo thể tích bằng ống đong

Bột cần xác định khối lượng riêng thô được rây qua rây có kích thước lỗ rây không nhỏ hơn 1,0 mm. Nếu cần có thể làm vỡ các hạt bột kết dính một cách nhẹ nhàng sao cho không ảnh hưởng đến tính chất vốn có của bột. Cân khoảng 100 g bột đã rây (m) chính xác tới 0,1 %, chuyển bột một cách nhẹ nhàng, không được dồn nén vào một ống đong khô, có chia vạch dung tích 250 ml và có thể đọc chính xác đến 2 ml. Cân thận san bằng mặt bột, không nén, đọc thể tích biểu kiến (V_0) tại vạch chia độ gần nhất trên ống đong. Tính khối lượng riêng thô ra g/ml áp dụng công thức m/V_0 . Thông thường, khi xác định tính chất này cần phải lặp lại phép đo nhiều lần.

Nếu khối lượng riêng của bột quá thấp hoặc quá cao, tức là thể tích đo nhỏ hơn 150 ml hoặc lớn hơn 250 ml, thì không

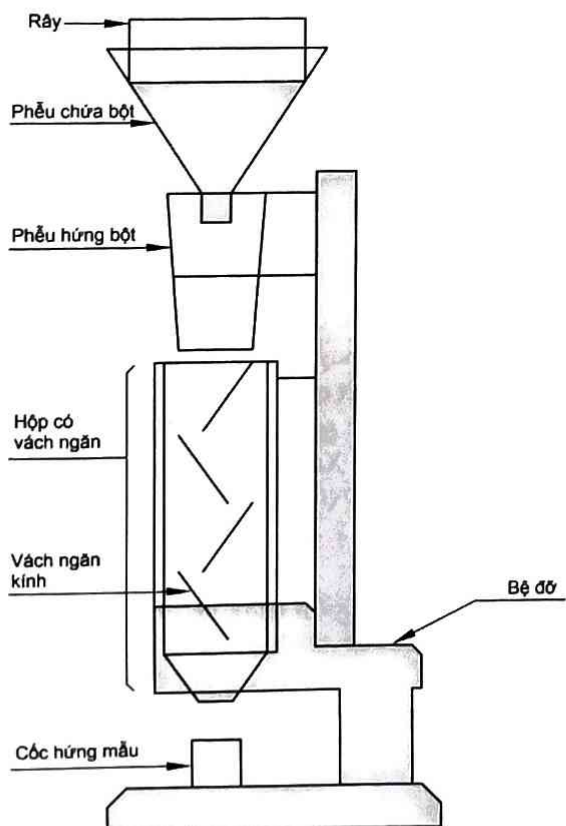
thể dùng 100 g mẫu thử. Trong trường hợp này lượng mẫu thử cần lấy sao cho thể tích biểu kiến nằm trong khoảng 150 ml đến 250 ml (thể tích biểu kiến không ít hơn 60 % thể tích của ống đong). Khối lượng mẫu thử cần được ghi kèm với kết quả.

Đối với mẫu thử có thể tích biểu kiến nằm trong khoảng từ 50 ml đến 100 ml có thể dùng ống đong dung tích 100 ml và có thể đọc chính xác đến 1 ml. Thể tích của ống đong cần được ghi rõ khi báo cáo kết quả.

Phương pháp 2: Đo bằng thể tích kế

Thiết bị (Hình 6.13.1): Bao gồm một phễu đặt ở trên, gắn với một rây có kích thước lỗ rây 1,0 mm. Phễu được đặt trên một hộp có 4 vách ngăn bằng kính để bột trượt và chảy qua đó. Đáy hộp có hình phễu giúp gom bột và chuyển bột chảy vào một cốc hứng được gắn ngay phía dưới. Cốc đo có thể hình trụ, thể tích $(25,00 \pm 0,05)$ ml và đường kính trong $(30,00 \pm 2,00)$ mm hoặc hình khối vuông, thể tích $(16,39 \pm 0,20)$ ml và kích thước cạnh trong $(25,4 \pm 0,076)$ mm.

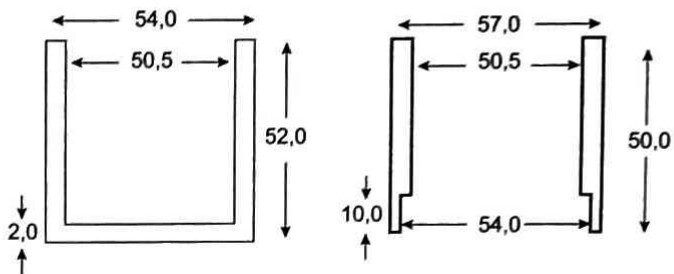
Cách tiến hành: Cho một lượng dư bột chảy qua thiết bị vào một cốc hứng đến khi bột tràn ra ngoài. Dùng ít nhất 25 cm³ bột cho cốc hình vuông và 35 cm³ bột cho cốc hình trụ. Cần thận gặt lượng bột dư trên mặt cốc bằng một lưỡi gạt đặt vuông góc và tiếp xúc với mặt trên của cốc. Chú ý không làm nén bột thay làm mất bột trong cốc đo. Gạt bỏ bột dính bên ngoài cốc và xác định khối lượng (m) chính xác tới 0,1 %. Tính khối lượng riêng thô ra g/ml áp dụng công thức m/V_0 (trong đó V_0 là thể tích của cốc). Thực hiện trên 3 mẫu thử khác nhau và tính kết quả trung bình.



Hình 6.13.1 - Thể tích kế

Phương pháp 3: Đo thể tích bằng cốc đo

Thiết bị: Bao gồm một cốc hình trụ bằng thép không gỉ dung tích 100 ml với kích thước như trong Hình 6.13.2.



Hình 6.13.2 - Cốc đo (trái) và nắp (phải)
(Kích thước tính bằng mm)

Cách tiến hành: Lấy một lượng bột vừa đủ cho phép thử, rây qua rây kích thước 1,0 mm nếu cần để làm vỡ các hạt kết dính có thể hình thành trong khi bảo quản. Để mẫu chảy tự do vào cốc đo đến khi đầy tràn. Cần thận gạt bỏ lượng bột dư ở phía trên như mô tả ở phương pháp 2. Xác định khối lượng của cốc chứa bột chính xác tới 0,1 %, tính khối lượng bột (m_0) bằng cách trừ đi khối lượng cốc đo rỗng. Tính khối lượng riêng thô ra g/ml áp dụng công thức $m_0/100$. Thực hiện trên 3 mẫu thử khác nhau và tính kết quả trung bình.

Khối lượng riêng gõ

Khối lượng riêng gõ là khối lượng riêng thô của bột tăng lên khi dồn nén bột bằng tác động cơ học lên đồ đựng mẫu bột.

Khối lượng riêng gõ thu được bằng cách tác động cơ học (gõ) lên ống đong chia vạch hoặc cốc chứa mẫu bột. Sau khi xác định thể tích hoặc lượng bột ban đầu, ống đo hoặc cốc đo sẽ bị tác động cơ học cho đến khi những thay đổi về thể tích hay khối lượng là không đáng kể. Tác động cơ học đạt được bằng cách nâng ống đo hoặc cốc đo lên rồi để rơi tự do, độ cao khi nâng lên được chỉ ra trong 3 phương pháp dưới đây. Thiết bị có thể quay tròn ống hoặc cốc đo trong khi gõ có ưu điểm hơn do giảm thiểu khả năng bị phân lớp của khối bột trong quá trình gõ xuống.

Phương pháp 1

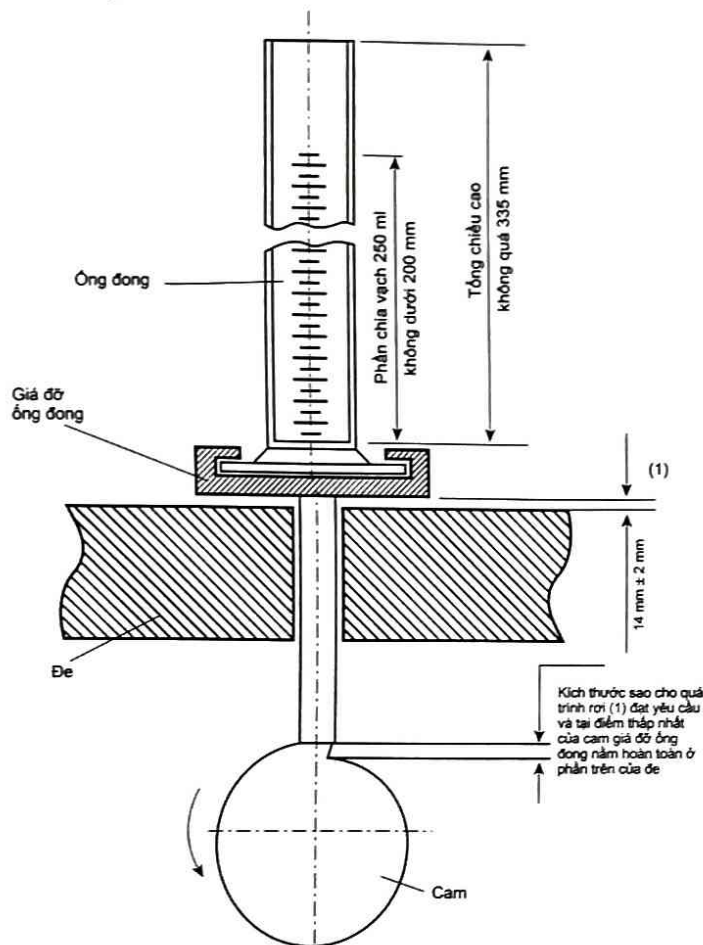
Thiết bị: Như trong Hình 6.13.3, bao gồm:

Ống đong dung tích 250 ml (có thể đọc chính xác đến 2 ml) có khối lượng (220 ± 44) g.

Một thiết bị có khả năng tạo ra (300 ± 15) lần gõ trong 1 min từ độ cao (14 ± 2) mm. Giá đỡ ống đong và kẹp giữ có khối lượng (450 ± 10) g.

Cách tiến hành: Xác định thể tích thô (V_0) như mô tả ở phần trên. Lắp chặt ống đong vào giá đỡ. Tiến hành 10, 500, 1250 lần gõ lên cùng một mẫu bột và đọc các thể tích tương ứng V_{10} , V_{500} , V_{1250} tại vạch chia gần nhất. Nếu V_{500} và V_{1250} khác nhau không quá 2 ml, V_{1250} là thể tích gõ. Nếu V_{500} và V_{1250} khác nhau hơn 2 ml, tiếp tục gõ, ví dụ

1250 lần nữa đến khi chênh lệch về thể tích giữa 2 lần đo liên tiếp ít hơn hoặc bằng 2 ml. Đối với một số loại bột, có thể áp dụng ít lần gõ hơn sau khi đã được thẩm định. Tính khối lượng riêng gỗ ra g/ml áp dụng công thức m/V_f (V_f là thể tích gỗ cuối cùng). Việc xác định tính chất này cần thực hiện bằng các phép đo lặp lại. Ghi rõ độ cao khi rơi cùng với kết quả.



Hình 6.13.3 - Thiết bị đo khối lượng riêng gỗ

Nếu không thể dùng 100 g mẫu thử, dùng một lượng bột nhỏ hơn và ống đo 100 ml phù hợp (có thể đọc chính xác đến 1 ml) nặng (130 ± 16) g lắp với một giá đỡ nặng (240 ± 12) g. V_{1250} là thể tích gỗ nếu chênh lệch thể tích giữa 2 lần đo liên tiếp ít hơn hoặc bằng 1 ml. Ghi rõ những thay đổi này cùng với kết quả.

Phương pháp 2

Tiến hành như mô tả ở phương pháp 1 nhưng dùng thiết bị tạo ra 250 lần gõ trong 1 min từ độ cao $(3,0 \pm 0,2)$ mm.

Phương pháp 3

Tiến hành như mô tả trong phương pháp 3 của xác định khối lượng riêng thô, dùng cốc đo có nắp như mô tả trong Hình 6.13.2. Cốc đo có nắp được nâng lên hạ xuống 50 đến 60 lần trong 1 min và dùng thiết bị thử khối lượng riêng gỗ phù hợp. Thực hiện 200 lần gõ, bỏ nắp ra và gạt bột dư như mô tả trong phương pháp 3 của xác định khối lượng riêng thô. Lặp lại quá trình với 400 lần gõ. Nếu khối

lượng của 2 lần đo khác nhau hơn 2 %, lặp lại quy trình thử với 200 lần gõ nữa đến khi chênh lệch khối lượng của 2 lần đo liên tiếp ít hơn 2 %. Tính khối lượng riêng gỗ ra g/ml áp dụng công thức $m_f/100$ (m_f là khối lượng bột trong cốc đo). Thực hiện trên 3 mẫu thử khác nhau và tính kết quả trung bình. Các điều kiện thử, bao gồm độ cao khi rơi, cần được báo cáo cùng với kết quả.

Các phương pháp đo chỉ số nén của bột

Vì các tương tác giữa các hạt bột ảnh hưởng đến khối lượng riêng thô của bột cũng là những tương tác ảnh hưởng đến tính chất chảy của bột, nên việc so sánh khối lượng riêng thô và khối lượng riêng gỗ có thể cung cấp thước đo mức độ quan trọng tương đối của các tương tác này đối với một loại bột. Phép so sánh này được sử dụng như một chỉ số về khả năng chảy của bột, ví dụ chỉ số nén hoặc tỷ số Hausner. Chỉ số nén và tỷ số Hausner là những chỉ số cho biết xu hướng bị nén của bột như mô tả ở trên. Các chỉ số này cho phép xác định khả năng lắng xuống của bột và cho phép đánh giá mức độ quan trọng tương đối của tương tác giữa các hạt. Với bột có tính chất chảy tự do, các tương tác này ít có ý nghĩa và khối lượng riêng thô và khối lượng riêng gỗ có giá trị gần nhau. Đối với bột khả năng chảy kém hơn, tương tác giữa các hạt thường lớn hơn và khối lượng riêng thô và khối lượng riêng gỗ cũng khác nhau nhiều hơn. Sự khác nhau này được phản ánh trong chỉ số nén và tỷ số Hausner.

Chỉ số nén:

$$\frac{100(V_0 - V_f)}{V_0}$$

Trong đó:

V_0 là thể tích biểu kiến khi chưa bị nén.

V_f là thể tích gỗ cuối cùng.

Tỷ số Hausner:

$$\frac{V_0}{V_f}$$

Tùy thuộc vào chế phẩm, chỉ số nén có thể được xác định bằng cách áp dụng V_{10} thay cho V_0 . Nếu V_{10} được áp dụng, cần phải ghi cùng với kết quả.

V_{10} là thể tích đọc được sau 10 lần gõ lên mẫu bột theo phương pháp 1 của mục Xác định khối lượng riêng gỗ.