

一水草酸钙热重-差热综合热分析的最优化表征方法*

Research on Optimal Characterization Method of $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by Thermogravimetry-Differential Thermal Analyzer

邹华红, 胡 坤, 桂柳成, 程 蕾, 陆海燕

ZOU Hua-hong, HU Kun, GUI Liu-cheng, CHENG Lei, LU Hai-yan

(广西师范大学化学化工学院药用资源化学与药物分子工程教育部重点实验室, 广西桂林 541004)

(Key Laboratory of Medicinal Chemical Resources and Molecular Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:以热分析为手段研究一水草酸钙在不同实验条件下,包括试样用量、粒度大小、升温速率和气氛的不同等条件下的热重曲线、微商热重曲线和差热分析曲线,总结出一水草酸钙热重-差热综合热分析最优的热分析表征方法。

关键词:热分析 热重法 微商热重法 差热分析 一水草酸钙

中图分类号: TQ016 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2011)01-0017-05

Abstract: By means of thermal analysis, the thermogravimetry (TG) curves, derivative thermogravimetry (DTG) curves and differential thermal analysis (DTA) curves of the $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in different experimental conditions, including sample weight, grain size, heating rate and atmosphere are studied. The optimality thermal analysis of the $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by analyzing the TG-DTA comprehensive analysis is concluded in this paper.

Key words: thermal analysis, thermogravimetry, derivative thermogravimetry, differential thermal analysis, calcium oxalate monohydrate

热分析是在程序控制温度下测量物质的物理性质与温度的关系的一类技术^[1]。热分析方法中热重法(TG)、微商热重法(DTG)、差热分析(DTA)以及差示扫描量热法(DSC)是应用最广泛的研究方法,用来研究物质的物理变化和化学变化,获得如物质的成份、稳定性、化学反应中的过程研究、各种物理化学性质等重要信息^[2~5]。影响热重曲线的因素有很多,仪器的影响包括浮力、坩埚和挥发物再凝聚等

影响,操作条件的影响包括试样用量、粒度、填充情况、升温速率和气氛等影响^[2,6~8]。目前未见针对化合物热重-差热综合热分析表征方法的系统研究,系统的研究热分析的表征方法具有非常重要的意义。

本文研究一水草酸钙在试样用量、粒度大小、升温速率和实验气氛的不同等实验条件下的热重曲线(TG)、微商热重曲线(DTG)和差热分析曲线(DTA),通过对各组数据的分析以及相同条件下TG、DTG和DTA热重曲线的对比,总结出一水草酸钙热重-差热综合热分析最优的热分析表征方法,为其热重-差热综合热分析表征提供理论参考与依据。

收稿日期: 2010-09-08

修回日期: 2010-10-09

作者简介: 邹华红(1983-),男,助理研究员,主要从事功能配合物 and 大型仪器的研究。

* 广西教育厅科研项目(201010LX074),广西师范大学青年基金项目(gxnu200912)资助。

1 仪器与试剂

实验所用仪器为热重-差热综合热分析仪,仪器型号:Pyris Diamond TG/DTA,技术指标:升温20~1200℃,灵敏度0.1 μg,升温速率1~100℃/min。由美国珀金埃尔默有限责任公司生产。参比物为分析纯 Al₂O₃,实验样品为分析纯 CaC₂O₄·H₂O,均为北京化学试剂厂生产。

2 结果与分析

2.1 试样用量对 TG、DTG、DTA 曲线的影响

称取3份 CaC₂O₄·H₂O,质量分别是5.0 mg、15 mg、20 mg,升温速率10℃/min,试样均为粉末状,填装时保持疏松,气体流量50 ml/min,反应在纯度为99.99%的氮气气氛中进行。图1结果表明,随着质量的增加,分解温度随之增大,反应放出的热量也相应增加。

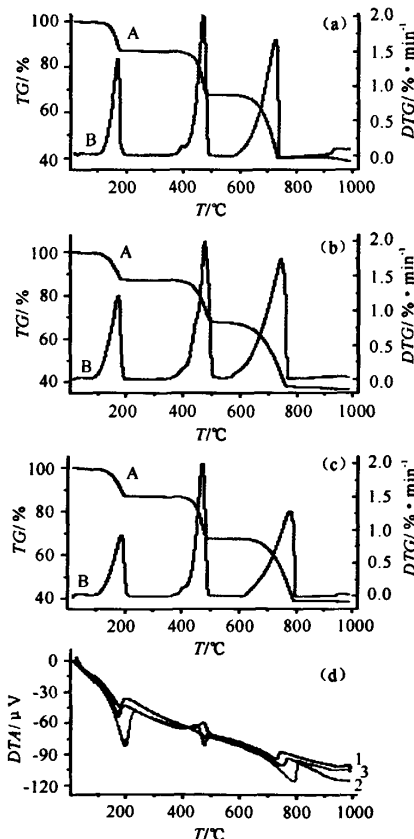


图1 不同质量 CaC₂O₄·H₂O 的 TG-DTG 和 DTA 曲线
(a) 5 mg, (b) 15 mg, (c) 20 mg, (d) DTA; A. TG, B. DTG; 1. 5mg, 2. 15mg, 3. 20mg.

从表1可以看出,样品质量不一样,各反应阶段

的失重率都在实验误差范围内。从不同质量一水草酸钙 TG-DTG 曲线的对比可以发现,试样用量的影响主要有3个方面:(1)试样吸热或放热反应引起试样温度偏离线性程序温度,用量越大发生的偏差越大。(2)反应产生的气体通过试样粒子间空隙向外扩散速率受试样量的影响,试样量越大,扩散阻力越大。(3)试样量越大,本身的温度梯度越大。试样用量大对热传导和气体扩散都不利,应在热重分析仪灵敏度范围内尽量用少量的试样。试样用量越多,内部传热时间越长,形成的温度梯度越大,DTA 峰形扩张,分辨率下降,分解温度移向高温,即温度滞后会更严重^[2]。从 DTA 曲线(图1(d))可以发现,质量为5mg时,草酸钙分解出CO的峰为放热峰,这主要是因为试样的质量少时,试样间的空隙相对较大,实验中使用的氮气纯度可能偏低,可能含有少量其它氧化性气体,使CO被氧化成CO₂出现放热峰^[7]。当CaC₂O₄·H₂O的质量分别为15mg和20mg时,分解出CO时的对应峰均为吸热峰,质量多时的吸热峰更明显,主要是因为量多时,样品间隙比较小,反应中CO没有被氧化或没有被完全氧化成CO₂,从而导致草酸钙分解出CO时需要吸收的热量大于CO氧化成CO₂放出的热量,所以出现吸热峰^[5]。

表1 不同质量样品的失重比较

反应原理	理论值 (%)	5mg (%)	15mg (%)	20mg (%)	实验误差 (%)
CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O = CaC ₂ O ₄ + H ₂ O	12.33	12.5	12.8	13.1	≤±0.4
CaC ₂ O ₄ = CaCO ₃ + CO↑	19.17	19.3	19.4	19.5	≤±0.3
CaCO ₃ = CaO + CO ₂ ↑	30.12	29.8	30.7	30.9	≤±0.5
CaO	38.33	38.4	38.6	38.5	≤±0.2

2.2 升温速率对 TG、DTG、DTA 曲线的影响

称取3份一水草酸钙,升温速率分别为5℃/min、10℃/min、30℃/min,试样质量控制为5.3~5.5 mg,均为粉末状,填装时保持疏松,气体流量50 ml/min,反应在纯度为99.99%的氮气气氛下进行。从图2可以明显看出,随着升温速率的增大,分解温度有明显升高,温度区间也相应变宽。

从表2可以看出,升温速率不一样,各反应阶段的失重率都在实验误差范围内。升温速率对热分析影响比较大。升温速率越大,使得部分化学反应尚未来得及进行,便进入了更高的温度,所产生的热滞后现象越严重,导致热重曲线上的起始温度和终止温度增高,温度区间也越宽,这些从TG、DTG、DTA 曲线上都可以反应出来。从DTA 曲线(图2)中可以发现:峰面积随着升温速率的降低而略有减

小的趋势。随着升温速率的增大,相邻峰之间的分辨率下降,但是高的升温速率有利于小的相变的检测,即提高了检测灵敏度。虽然分解温度随升温速率变化而变化,但是失重量保持恒定。中间产物的检测与升温速率密切相关,升温速率快不利于中间产物的检出,因为 TG 曲线上拐点变得不明显,而慢的升温速率可得到明确的实验结果。热重测量中的升温速率不宜太快,应根据试样的性质选择合适的升温速率,如果没有特殊要求和说明,通常选取 10°C/min 或 5°C/min^[6]。

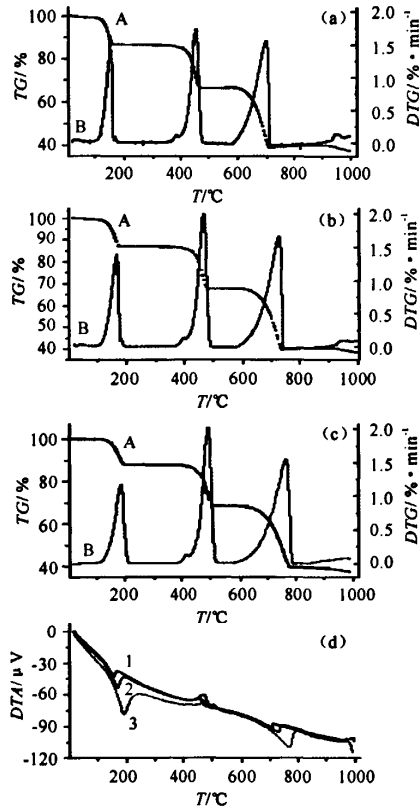


图 2 不同升温速率—一水草酸钙的 TG-DTG 和 DTA 曲线 (a)5°C/min, (b)15°C/min, (c)30°C/min, (d)DTA。A. TG, B. DTG; 1. 5°C/min, 2. 10°C/min, 3. 30°C/min。

表 2 不同升温速率下的失重比较

反应原理	理论值 (%)	5°C/min (%)	10°C/min (%)	30°C/min (%)	实验误差 (%)
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12.33	12.6	13.1	12.8	$\leq \pm 0.5$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$	19.17	19.3	19.4	18.8	$\leq \pm 0.2$
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$	30.12	29.7	29.4	29.3	$\leq \pm 0.5$
CaO	38.33	38.9	39.1	39.5	$\leq \pm 0.3$

2.3 试样粒度对 TG、DTG、DTA 曲线的影响

称取 3 份一水草酸钙,试样的颗粒分别为粉末

状(80 目)、粉末和未研磨的颗粒混合(80 目和 300 目各取一半)、未研磨的颗粒(300 目),试样质量为 5.3~5.5 mg,升温速率 10°C/min,填充时保持疏松,气体流量 50 mL/min,反应在纯度为 99.99% 的氮气气氛下进行。从图 3 可以看出,试样粒度越大,反应越剧烈,分解温度随之升高。

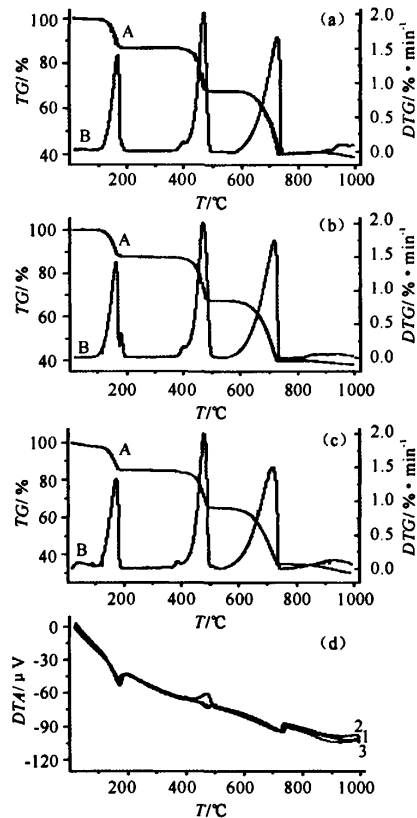


图 3 不同试样粒度—一水草酸钙的 TG、DTG、DTA 曲线 (a)粉末, (b)粉末和颗粒的混合物, (c)颗粒, (d)DTA。A. TG, B. DTG; 1. 粉末, 2. 粉末和颗粒的混合物, 3. 颗粒。

从表 3 可以看出,试样颗粒不一样,各反应阶段的失重率基本都在实验误差范围内,颗粒越大,反应越剧烈,误差相对偏大。试样粒度对热传导、气体扩散有较大影响。粒度不同会引起气体产物的扩散过程较大的变化,并导致反应速率和 TG 曲线形状的改变。粒度越小,反应面越大,反应速率越快,使 TG 曲线上的起始温度和终止温度降低,反应区间变窄,反应加速。粒度大往往得不到较好的 TG 曲线。粒度减小使分解温度下降,使反应完全进行。试样粒度越小,试样堆得越紧密,导热性越好。实验时应使样品粒度尽量小而且均匀,必要时要过筛^[3]。

表3 不同试样颗粒的失重比较

反应原理	理论值 (%)	粉末 (%)	混合 (%)	颗粒 (%)	实验误差 (%)
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12.33	12.8	12.5	13.1	$\leq \pm 0.2$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$	19.17	19.4	19.5	20.1	$\leq \pm 0.5$
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$	30.12	29.4	29.6	30.9	$\leq \pm 0.3$
CaO	38.33	38.1	38.5	39.1	$\leq \pm 0.2$

2.4 实验气氛对 TG、DTG、DTA 曲线的影响

称取 3 份一水草酸钙, 试样分别在氮气(99.99%)、空气、氧气(99.99%)和氦气(99.999%)中进行, 试样质量控制为 5.3~5.5mg, 升温速率 10℃/min, 填充时保持疏松, 气体流量 50 mL/min, 反应在纯度为 99.99% 的氮气中进行。从图 4 可以看出, 一水草酸钙在不同气氛下的分解温度变化没有明显的规律, 氮气中分解温度相对较低, 因为氮气的扩散速度较大。其次在强氧化性的氧气下的分解温度较低, 但是在氧气中反应相对剧烈一些; 在其它几种气氛下的分解温度相差不大。

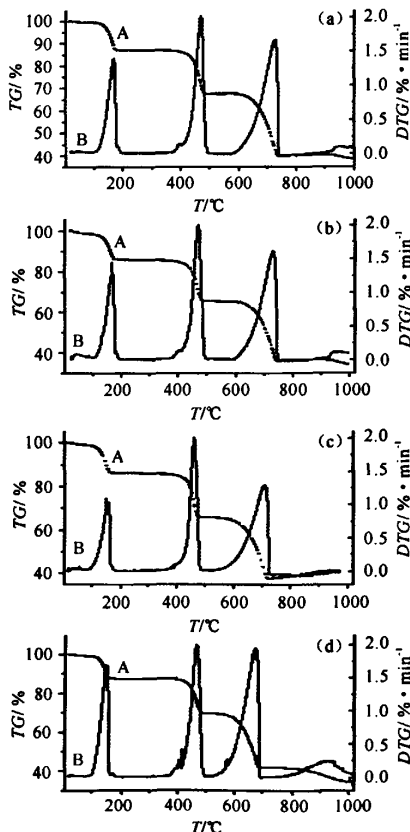


图4 不同实验气氛一水草酸钙的 TG-DTG 曲线
(a)N₂, (b)Air, (c)O₂, (d)He。A. TG, B. DTG。

从表 4 可以看出, 实验气氛不同, 各反应阶段的失重率都在实验误差范围内。实验气氛有动态气氛

如 N₂、O₂ 和 He, 还有静态气氛如空气。种类也不同, N₂ 和 He 属于惰性气氛, 空气属于弱氧化性气氛, O₂ 则为强氧化性气氛^[2]。同样在惰性气氛下, 一水草酸钙在 He 中反应的温度和反应速率比 N₂ 中快。而相对静态气氛空气而言, 因不能将反应分解出的气体及时的排除, 使反应受到抑制, 特别是对可逆反应 $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$, 使反应向高温移动。CaCO₃ 的热分解的 DTA 曲线有明显的变化, 因为 CaCO₃ 热分解反应是可逆反应, 产物 CO₂ 被气流带走时, 反应的可逆平衡遭到破坏, 导致分解吸热峰向低温方向移动。因 He 气的扩散速度比 N₂ 气大, 所以在通入 He 气的情况下 CaCO₃ 热分解峰的温度更低。在流动气氛中进行 TG 测定时, 流速大小、气氛纯度、进气温度等是否稳定, 对 TG 曲线都有影响。一般气流速度大, 对传热和逸出气体扩散有利, 使热分解温度降低^[7]。

表4 不同实验气氛下的失重比较

反应原理	理论值 (%)	氮气 (%)	空气 (%)	氧气 (%)	氦气 (%)	实验误差 (%)
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12.33	12.8	14.0	13.8	12.4	$\leq \pm 0.5$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO} \uparrow$	19.17	19.4	20.6	20.6	18.6	$\leq \pm 0.3$
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$	30.12	28.7	28.9	28.9	29.7	$\leq \pm 0.4$
CaO	38.33	38.1	37.9	38.5	38.9	$\leq \pm 0.2$

DTA 分析发现草酸钙在氮气中分解出 CO 时几乎没有出现峰型, 因为氮气为惰性气氛, CO 在惰性气氛中不能氧化为 CO₂, 所以只表现出了草酸钙分解的吸热峰; 而在氧气和空气中出现了放热峰, 氧气中的放热峰比空气中的放热峰要高, 主要是因为空气只含有 21% 的氧气, 属于弱氧化性气氛, 在反应中 CO 被氧化成为 CO₂ 出现了放热峰, 这个反应中放出的热量要比草酸钙分解出 CO 需要吸收的热量多, 所以表现为放热反应。在氧气气氛中, 因为氧气的纯度大, 属于强氧化性气氛, 所以 CO 被氧化成 CO₂ 的反应很剧烈, 放出的热量也较多, 导致在氧气中的放热峰要比空气中的放热峰高。

3 结论

从一水草酸钙不同实验条件下实验结果可以得出: (1) 试样用量多时, 由于热传导因素的影响, 要经过较长时间内部才能达到分解温度, 使试样内形成温度梯度, 加之试样有挥发物产生, 而且分解的挥发物须经内层向外层扩散, 逸出表面, 扩散障碍影响反应的进行。根据天平的灵敏度, 尽可能使用少量试

样,通常试样量应尽量保持与参比物的重量相等,一般为5 mg左右较合适。(2)升温速率是对TG曲线影响最大的因素,升温速率越大,温度滞后越严重。快速升温是将反应推向高温区并以更快的速度进行,即不仅使DTA曲线的峰温升高,而且使峰幅变窄,呈尖高状。一般化合物进行热重法测定不宜使用过高的升温速率,对传热差的高分子升温速率一般控制在5~10℃/min;对传热好的无机物、金属试样可用10~20℃/min。(3)试样粒度越小,反应面积越大,反应更易进行,反应也越快,使TG曲线的起始温度和终止都低,反应区间也窄。所以实验时尽量使样品的粒度小而均匀。(4)实验要根据不同的化合物选择不同的实验气氛。不同性质的气氛如氧化性、还原性和惰性气氛对DTA曲线影响很大。对于可逆反应,气氛的流速对DTA曲线也有较大的影响(包括动态和静态)。不同气体的扩散速度不一样,可能影响到物质热分解的温度。要结合样品本身的物理化学性质,综合考虑各方面的因素,选择最合理的反应条件。

参考文献:

[1] Mackenzie R C. Fifth international conference on thermal analysis[M]. H Chihara, Herden & son, 1997:55-56.

- [2] 刘振海,徐国华,张洪林.热分析仪器[M].北京:化学工业出版社,2006:6-8.
- [3] 武汉大学化学系.仪器分析[M].北京:高等教育出版社,2001:427-428.
- [4] 刘振海,皇山立子.化学分析手册,第八分册[M].北京:化学工业出版社,2000:4-5.
- [5] Bhosekar G, Jess I, Näther C. On the preparation of coordination polymers by controlled thermal decomposition, synthesis, crystal structures, and thermal properties of zinc halide pyrazine coordination compounds [J]. Inorg Chem, 2006, 45, 6508-6515.
- [6] Prabhurashi L S, Khoje J K. TGA and DTA studies on en and tmn complexes of Cu(II) chloride, nitrate, sulphate and oxalate [J]. Thermochemica Acta, 2002, 383:109-118.
- [7] Vlaev L, Nedelchev N, Gyurova K, et al. A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate [J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2008, 81:253-262.
- [8] Gao Z M, Amasaki I, Nakada M. A description of kinetics of thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate by means of the accommodated Rn model [J]. Thermochemica Acta, 2002, 385:95-103.

(责任编辑:邓大玉)

世界首台反激光器研制成功

1960年7月第一台激光器问世。激光器是指将窄幅频率的光辐射线,通过受激辐射放大和必要的反馈共振,产生准直、单色、相干光束的仪器。目前激光器使用的增益媒介大多是砷化镓半导体,用以产生一束聚焦的相干光束,这种光束有相同的频率和振幅,且运行方向一致。与激光器发射激光不同,反激光器是通过光束间互相干涉从而使光束完全被消耗掉,达到将光束吸收而不是发射的目的。

最近科学家研制出世界首台功能性反激光器,并将其命名为相干完全吸收器(CPA)。CPA将两束相同频率的光集中于含有一个硅晶片的谐振腔中,硅晶片作为“损耗媒介”捕捉光波,直到光波在往返振荡过程中被完全吸收并转化成热量。理论上CPA可以吸收99.999%的光,但是由于实验条件的限制目前只能吸收99.4%的光,而且电脑模拟已证明,CPA的大小可以从现在1cm发展到6 μ m。CPA可能会应用于下一代计算机——光学计算机的光学开关、探测器及其他部件。另外也可能应用于医用放射学领域,利用CPA原理将电磁辐射对准人体组织中很小的某个区域,用来治病或者成像。

(据科学网)