

TA no.63

1993.3

基于热重法的水合物中 结晶水含量的确定

-基于拟等温热重测量法的多阶段脱水反应的分离和定量--

1. 前言

水合物中结晶水的含量可以通过热重测量 (TG) 来确定。但是, 水合物中结晶水的脱离通常在相近的温度下分多个阶段进行, 如果使用一般的测量法时, 有时不能将各个阶段的脱水反应实现完全分离。作为这种相近温度时发生的脱水或分解的分离方法, 有超低速升温测量、拟似密封测量、以及拟等温热重测量等。其中拟等温热重测量, 因为以前市场上没有简单易行的使用该方法的测量装置, 所以并未普及。

TG/DTA220、TG/DTA320 以及RTG220 差热、热重联用测量装置具有自动步进温度控制模式, 这种升温模式可以保证拟等温热重测量完全自动地进行。因此, 利用自动步进温控模式可以简单方便地进行拟等温热重测量, 将相近温度下发生的各种反应分离开来, 从而实现更加准确的热重测量。

本文将对上述拟等温热重测量的方法进行说明, 同时作为该方法的测量示例, 介绍水合物中结晶水的测量结果。测量中使用的水合物为2 水硫酸钙 (2 水石膏) 和5 水硫酸铜, 同时还将测量结果与拟似密封法的测量结果进行了比较, 以供参考。

2. 测量

测量中使用了2 种试样, 分别为2 水硫酸钙和5 水硫酸铜, 均为纯度在99.9%以上的市售品。

测量装置由TG/DTA220 差热·热重联用测量装置以及与之连接的台式SSC5200H 热分析系统构成。测量条件: 拟等温热重测量时升温模式为自动步进温度控制模式, 恒速升温区间的升温速率为5℃/min; 拟似密封测量时, 在盖子上开有针孔的铝质蒸发皿内放入试样并将其卷曲, 形成拟似密封状态, 升温为通常的恒速升温, 速率5℃/min; 试样量约10mg, 气氛为氮气200ml/min。

3. 拟等温热重测量法

此拟等温热重测量所用的装置是1972 年由Paulik 兄弟发明的。这种方法与此前通用的热重测量不同, 是一种在拟等温、拟等压、亦即拟平衡的条件下进行的热重测量, 因此Paulik 兄弟将其命名为拟等温·拟等压热重测量。但其后, 人们一般将仅在拟等温条件下进行测量的方法称为拟等温热重测量, 或直接称为拟等温分析。

图1 所示为该拟等温热重测量法的原理。

在热重测量的升温过程中，当质量无变化时恒速升温，发生脱水、分解等时质量即开始变化，当DTG信号（TG的微分信号）超过上限值时即暂停升温，在该温度下保持等温状态（拟等温状态），对试样在该温度下因脱水、分解等而引起的质量变化进行测量。当拟等温状态下的质量变化结束、且DTG信号下降至低于下限值时，即重新开始升温，直至再次出现质量变化为止。反复进行上述操作，即可将在非常相近的温度下发生的质量变化分离开来。

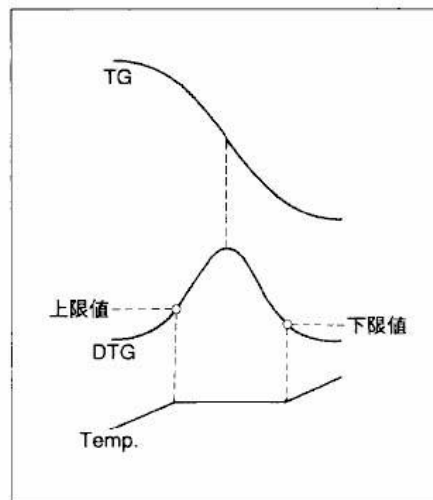
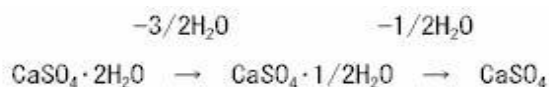


图1 拟等温热重测量的原理

4. 测量结果

图2 所示为2 水硫酸钙的拟等温法测量结果。已知2 水硫酸钙结晶水的脱水机制如下。

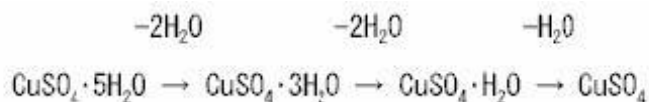


分子量: 172.17 145.15 136.14

图2 的测量结果表明，在120℃附近和180℃附近这2 处形成了拟等温状态，这说明测量中分离、检测到了2 次脱水。此外2 次脱水过程中的质量减少率也与理论值非常一致。

图3 所示为2 水硫酸钙用拟似密封法测量的结果。图4 为图2 的拟等温法和图3 的拟似密封法各自获得的TG 曲线的比较。图3 的拟似密封法测量结果中也观察到了2 次脱水，但由图4 中的比较结果可知，拟等温法的测量结果将这2 次脱水更加明确地分离开了来。

图5 所示为5 水硫酸铜的拟等温测量结果，已知5 水硫酸铜中结晶水的脱水机制如下。



分子量: 249.69 213.66 177.63 159.61

图5 的测量结果与前述的2 水硫酸钙一样，将多个阶段发生的脱水明确地分离开了来。同时在该测量结果中，各个阶段脱水引起的质量减少率也与理论值非常一致。

图6 所示为5 水硫酸铜的拟似密封测量结果。图7 所示为图5 的拟等温法和图6 的拟似密封法各自获得的TG 曲线的比较。由图6 以及图7 可知，拟等温法更加明确地将第一阶段和第二阶段的分水分离开来。

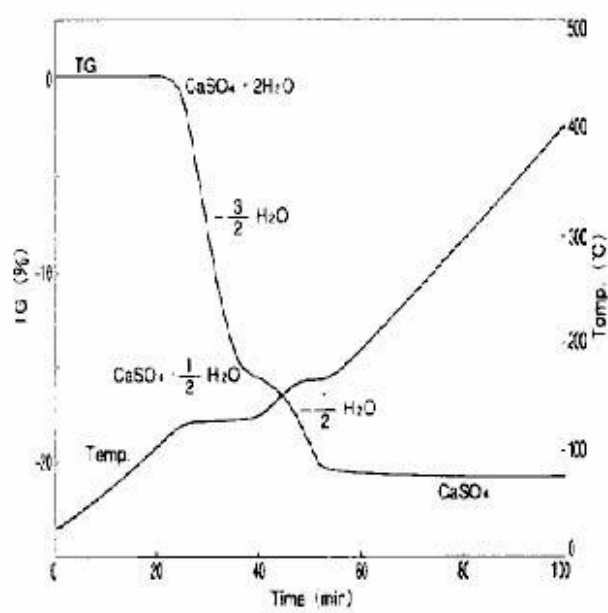


图2 2水硫酸钙的拟等温测量结果

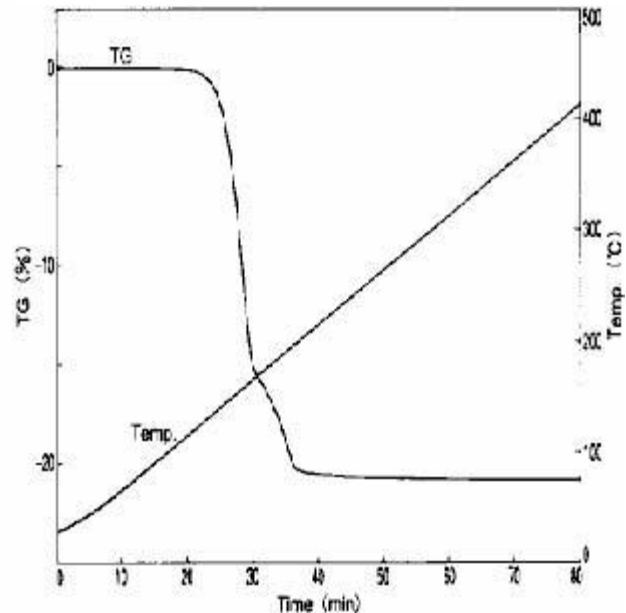


图3 2水硫酸钙的拟密封法测量结果

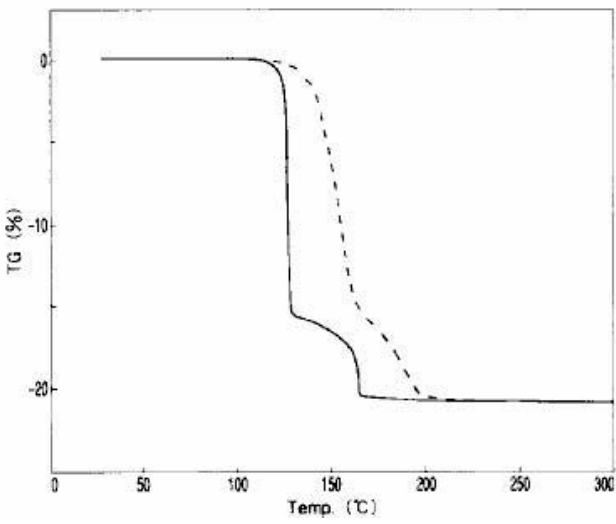


图4 2水硫酸钙TG 测量中拟等温法与
拟密封法的比较

_____拟等温法
.....拟密封法

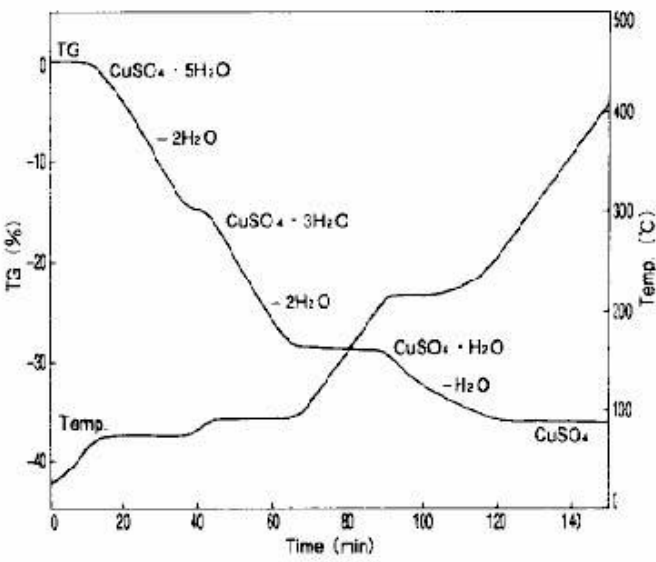


图5 5水硫酸铜的拟等温法测量结果

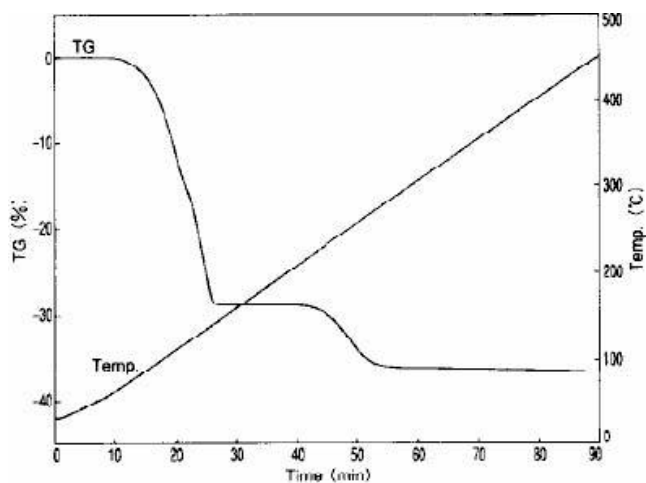


图6 5水硫酸铜的拟似密封法测量结果

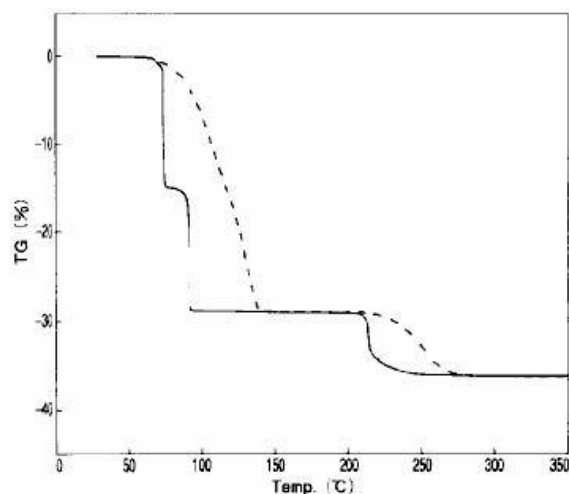


图7 5水硫酸铜TG 测量中拟等温法与拟似密封法的比较

5. 结束语

本文介绍了用拟等温热重测量法确定2 水硫酸钙和5 水硫酸铜中结晶水含量的实例。通过拟等温热重测量法，成功地实现了这些水合物在相近温度下发生的多次脱水的比较准确的分离及定量。利用自动步进温度控制模式，可以简单方便地完成拟等温热重测量，使其在其它的无机化合物、药品以及聚合物等各种领域中也能得到应用。

参考文献

- 1) 松森伸夫 应用简报 (ApplicationBrief) TAno.22, SII 纳米技术 (NanoTechnology) (1985)
- 2) 齐藤安俊, 物质科学的热分析基础, 共立出版 (1990)
- 3) F.Paulik, J.paulik, Thermochim.Acta, 4, 189(1972)
- 4) J.Paulik, F.Paulik, Anal.chim., 56, 328(1971)
- 5) O.T.Sørensen, J. Thermal Anal., 13, 429(1978)