

实验七十二 差热分析

一、实验目的

- (1) 掌握差热分析的原理；
- (2) 掌握差热分析仪的基本操作，并对 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等样品进行差热分析；
- (3) 了解差热分析图谱定性、定量处理的基本方法，能合理解释实验结果。

二、实验原理

1、差热分析基本原理

物质在加热或冷却过程中，当达到特定温度时，会发生熔化、凝固、晶型转变、分解、化合、吸附、脱附等物理变化或化学变化，伴随着有吸热和放热现象，反映物系的焓发生了变化。差热分析 (Differential Thermal Analysis, DTA) 就是利用这一特点，通过测定样品与参比物的温度差对时间的函数关系，来鉴别物质或确定组成结构以及转化温度、热效应等物理化学性质。在升温或降温时发生的相变过程，是一种物理变化，一般来说由固相转变为液相或气相的过程是吸热过程，而其相反的相变过程则为放热过程。而在各种化学变化中，失水、还原、分解等反应一般为吸热过程，而水化、氧化和化合等反应则为放热过程。

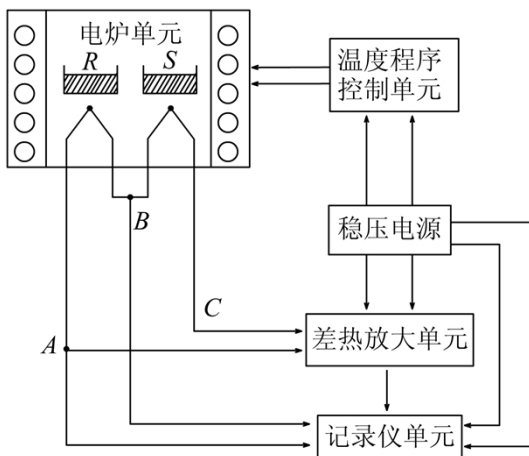


图 72-1 差热分析原理图

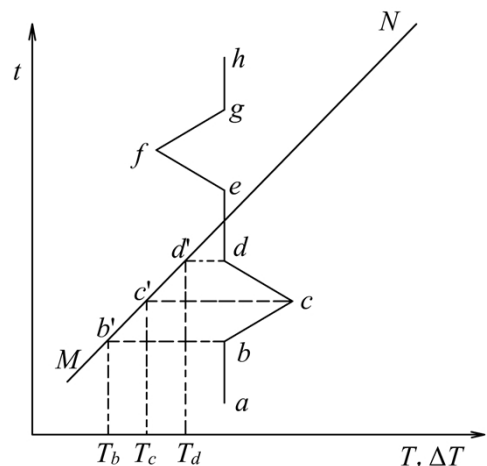


图 72-2 差热分析曲线

差热分析是使试样和参比物在程序升温或降温的相同环境中，测量两者的温度差 ΔT 随温度 T (或时间 t) 的变化关系的一种技术，其中参比物在加热过程中不会产生热效应。差热分析仪的结构如图 1 所示，它包括带有控温装置的加热炉、放置样品和参比物的坩埚、用以盛放坩埚并使其温度均匀的保持器、测温热电偶、差热信号放大器和信号接收系统(记录仪或微机)。差热图的绘制是通过两支型号相同的热电偶，分别插入样品和参比物中，并将其相同端连接在一起(即并联，见图 72-1)。A、B 两端引入记录笔

1 记录炉温信号。若炉子等速升温，则笔 1 记录下一条倾斜直线，如图 72-2 中 MN ； A 、 C 端引入记录笔 2，记录差热信号。若样品不发生任何变化，样品和参比物的温度相同，两支热电偶产生的热电势大小相等，方向相反，所以 $\Delta U_{Ac}=0$ ，笔 2 划出一条垂直直线，如图 2 中 ab 、 de 、 gh 段，是平直的基线。反之，样品发生物理、化学变化时， $\Delta U_{Ac}\neq 0$ ，笔 2 发生左右偏移(视热效应正、负而异)，记录下差热峰如图 72-2 中 bcd 、 efg 所示。两支笔记录的时间-温度(温差)图就称为差热图，或称为热谱图。

从差热图上可清晰地看到差热峰的数目、位置、方向、宽度、高度、对称性以及峰面积等。峰的数目表示在测定温度范围内，待测样品发生变化的次数；峰的位置表示物质发生变化的转化温度范围(如图 72-2 中 T_b)；峰的方向表明体系发生热效应的正负性；峰面积说明热效应的大小：在相同条件下，峰面积大的表示热效应也大。

在相同的测定条件下，许多物质的热谱图具有特征性：即一定的物质就有一定的差热峰的数目、位置、方向、峰温等，所以，可通过与已知的热谱图的比较来鉴别样品的种类、相变温度、热效应等物理化学性质。理论上讲，可通过峰面积的测量对物质进行定量分析，在峰面积的测量中，峰前后基线在一条直线上时，可以按照三角形的方法求算面积，但是更多的时候，基线并不一定和时间轴平行，峰前后的基线也不一定在同一直线上(如图 72-3 上所示)。此时可以按照作切线的方法确定峰的起点、终点和峰面积。

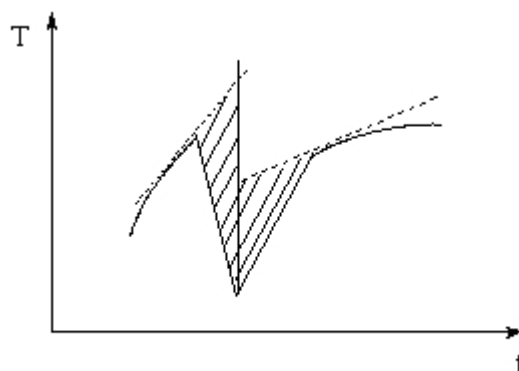


图 72-3 测定面积的方法

此时可以按照作切线的方法确定峰的起点、终点和峰面积。

(峰面积的测量方法见附录一)；从差热图谱中峰的方向和面积可测得变化过程的热效应(吸热或放热、以及热量的数值)。样品的相变热 ΔH 可按式计算：

$$\Delta H = \frac{K}{m} \int_b^d \Delta T d\tau \quad (1)$$

式中， m 为样品质量； b 、 d 分别为峰的起始、终止时刻； ΔT 为时间 τ 内样品与参比物的温差； $\int_b^d \Delta T d\tau$ 代表峰面积； K 为仪器常数，可用数学方法推导，但较麻烦，本实验采用已知热效应的锡进行标定。已知纯锡的熔化热为 $59.36 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ，可由锡的差热峰面积求得 K 值。

另外，峰高、峰宽及对称性除与测定条件有关外，往往还与样品变化过程的动力学因素有关。由差热图谱的特征还可以计算某些反应的活化能和反应级数等。因此，差热分析广泛应用于化学、化工、冶金、陶瓷、地质和金属材料等领域的科研和生产部门。

2、影响差热分析的几个主要因素

影响差热分析结果的因素很多，主要的影响因素包括以下几个方面：

(1) 升温速率：升温速率对差热曲线有重大影响，常常影响峰的形状、分辨率和

峰所对应的温度值。比如当升温速率较低时基线漂移较小，分辨率较高，可分辨距离很近的峰，但测定时间相对较长；而升温速率高时，基线漂移严重，分辨率较低，但测试时间较短。一般选择每分钟 2-20℃。

(2) 气氛及压力：许多样品在热分解中受加热炉中气氛及压力的影响较大。如 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在氮气和空气气氛下分解时曲线是不同的，在氮气气氛下 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 第二步热解时会分解出 CO 气体，产生吸热峰，而在空气气氛下热解时放出的 CO 会被氧化，同时放出热量呈现放热峰。因此，应该根据样品特点选择适当的气氛及压力。

(3) 参比物的选择：作为参比物的材料必须具备的条件是在测定温度范围内保持热稳定，一般用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、MgO（煅烧过）、 SiO_2 及金属镍等。选择时应尽量采用与待测物比热、导热系数及颗粒度相一致的物质，以提高准确性。

(4) 稀释剂的影响：稀释剂是指在试样中加入一种与试样不发生任何反应的惰性物质，常常是参比物质。稀释剂的加入使样品与参比物的热容相近，能有助于改善基线的稳定性，提高检出灵敏度，但同时也会降低峰的面积。

(5) 样品处理：样品粒度大约 200 目左右，颗粒小可以改善导热条件，但太细可能破坏晶格或分解。样品用量与热效应大小及峰间距有关，一般为几毫克。

(6) 走纸速度：走纸速度大则峰的面积大、面积误差可小些，但峰的形状平坦且浪费纸张。走纸速度太小，对原来峰面积小的差热峰不易看清楚。因此，要根据不同样品选择适当的走纸速度。如本实验中选择 $20\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

综上所述，影响差热曲线的因素很多，因此在运用差热分析方法研究体系时，必须认真查阅文献，审阅体系，找出合适的实验条件方可进行测试。

本实验使用的 PCR-1A 型差热仪属于中温、微量型差热仪。其主要有温控系统、差热系统、试样测温系统和记录系统四部分。

三、实验仪器与试剂

1、仪器

差热分析仪 (PCR-1A) 1 台，交流稳压电源 1 台，镊子 2 把，铝坩锅 8 个。

2、实验试剂

α -氧化铝（分析纯）， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （分析纯），Sn 粉（分析纯）（200 目左右）。

四、实验步骤

(1) 打开仪器电源，预热 20 分钟。先在两个小坩锅内分别准确称取纯锡和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 各 5 mg。升起加热炉，逆时针方向旋转到左侧。用热源靠近差热电偶的任意一热偶板，若差热笔向右移动，则该端为参比热电偶板，反之，为试样板。用镊子小心将样品放在样品托盘上，参比放在参比托盘上，降下加热炉（注意在欲放下加热炉的时候，务必先把炉体转回原处，然后才能放下炉子，否则会弄断样品架）。

(2) 打开差热仪主机开关, 接通冷却水, 控制水的流量约在 $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 左右。

(3) 打开记录仪开关, 分别将差热笔和温度笔量程置于 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{cm}^{-1}$, 走纸速率置于 $20 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 量程。调节差热仪主机上差热量程为 250°C 。

(4) 在空气气氛下、用调零旋钮将温度笔置于差热图纸的最右端, 差热笔置于中间, 将升温速率设定 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 放下绘图笔。

(5) 按下加热开关, 同时注意升温速率指零旋钮左偏 (不左偏时不能进行升温, 需停机检查)。按下升温, 进行加热, 仪器自动记录。

(6) 等到绘图纸上出现一个完整的差热峰时, 停止加热。旋起加热炉, 用镊子取下坩锅。将加热炉冷却降温至 70°C 以下, 将预先称好的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试样分别放在样品保持架的两个小托盘上, 在与锡相同的条件下升温加热, 直至出现两个差热峰为止。

(7) 按照上述步骤, 每个样品测定差热曲线两次。

(8) 实验结束后, 抬起记录笔, 关闭记录仪电源开关、加热开关, 按下程序功能“0”键, 关闭电源开关, 升起炉子, 取出样品, 关闭水源和电源。

五、注意事项

(1) 坩埚一定要清理干净, 否则坩埚不仅影响导热, 杂质在受热过程中也会发生物理化学变化, 影响实验结果的准确性。

(2) 样品必须研磨得很细, 否则差热峰不明显, 但也不宜太细。一般差热分析样品研磨到 200 目为宜。

(3) 双笔记录仪的两支笔并非平行排列, 为防二者在运动中相碰, 制作仪器时, 二者位置上下平移一段距离, 称为笔距差。因此, 在差热图上求转折温度时应加以校正。

六、实验记录与处理

(1) 在本实验条件下, 差热测量温度范围为 $0\text{-}320^\circ\text{C}$ (实验所用为铂/铂铑 10%热电偶), 根据差热曲线, 对所得锡和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的差热图谱进行定性分析, 解释各变化的意义。

(2) 计算差热峰面积, 再根据公式 (1) 求出所测样品的热效应。

(3) 样品 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的各个峰分别代表什么变化? 根据实验结果, 结合无机化学知识, 推测 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 5 个 H_2O 的结构状态, 并写出相应的反应方程式。

七、思考题

(1) 如何应用差热曲线来解释物质的物理变化及化学变化过程?

(2) 差热曲线的形状与哪些因素有关? 影响差热分析结果的主要因素是什么?

(3) DTA 和简单热分析(步冷曲线法)有何异同?

(4) 试从物质的热容解释差热曲线的基线漂移?

(5) 在什么情况下, 升温过程与降温过程所得到的差热分析结果相同? 在什么情况下, 只能采用升温或降温方法?

参考文献

- [1] 陈镜泓,陈传儒.热分析及其应用[M].北京:科学出版社,1985.
- [2] Pope M I and Judd M D. Differential Thermal Analysis[M]. London: Heyden and Son Led, 1977.
- [3] 汪昆华,罗传秋,周啸.聚合物近代仪器分析(第二版)[M].北京:清华大学出版社,2000.
- [4] 雷群芳主编.中级化学实验[M].北京:科学出版社,2005.

附录一 差热峰面积的测量

1、三角形法

若差热峰对称性好, 可以作等腰三角形处理, 即用峰高 \times 半峰宽的方法来求面积, 即

$$A = h \times y_{1/2}$$

式中: A 为峰面积; h 为峰高; $y_{1/2}$ 峰高 1/2 处的峰宽。

这种方法所得结果往往偏小, 以后有人从经验总结加以修正, 对差热峰的修正式可采用下式

$$A = h \times y_{0.4} \quad \text{或} \quad A = \frac{h}{3} (y_{0.1} \times y_{0.5} \times y_{0.9})$$

等求得近似的峰面积。式中: $y_{0.1}$ 、 $y_{0.4}$ 、 $y_{0.5}$ 、 $y_{0.9}$ 分别为峰高的 1/10、4/10、5/10、9/10 处的峰宽。

2、面积仪法

当差热峰不对称时, 常常用此方法。面积仪是手动方法测量面积的仪器, 可准确到 0.1cm^2 。当被测面积小时, 相对误差就大, 必须重复测量多次取平均值, 以提高准确度。

3、剪纸称量法

若记录纸均匀, 可将差热峰分别煎下来在分析天平上称得其质量, 其数值可代替面积带入计算公式。当面积小时误差较大, 但也是常用方法之一。

除上述几种方法以外还有图解积分法, 但比较麻烦。如果差热分析仪附有积分仪, 则可以直接从积分仪上读得或自动记录下差热峰的面积。它是一种自动测量某一曲线围成面积的仪器。使用时要注意仪器的线性范围, 基线漂移等问题。它在峰面积测量中的使用范围正在不断扩大, 是解决峰面积测量自动化的方向。

(编写: 杨朝霞 校核: 刘文萍)