

4-1 型示差精密热天平差热部分的改进

夏福兴 吴欣然

摘要

用平板式热电偶代替点状热电偶,在 4.1 型示差精密热天平上安装了一个微量差热装置,与原仪器的温控仪,差热放大器、记录器组成微量差热仪。灵敏度提高了八倍,分辨率也提高了,且可作定量差热分析。改革的工艺比较简单,效果比较满意。

一、前言

热重分析和差热分析在自然科学研究中得到广泛应用,在化学、地质、矿物、冶金等研究方面是一有力的工具。近年来国内热分析技术得到迅速发展,国产的热分析仪器数量逐渐增多,其中以北京光学仪器厂生产的 4.1 型示差精密热天平最为普遍。实践证明该仪器性能良好,而且差热分析和热重分析可以同时进行,一次实验可以得到较多的数据。但该仪器差热部分使用的是点状差热热电偶,热电偶与试样容器的接触面小,传热效率低,需要的试样量比较大(数十毫克)。由于试样量大,试样内部存在温度梯度,所以该仪器不能作定量差热分析。

据报道,差热分析微量化(试样重量数毫克,甚至更少)以后,可以作定量差热分析^[1,2]。另外,灵敏度提高以后高分子材料的玻璃化温度也可以测定^[2]。为此目的,我们在 4.1 型示差精密热天平上安装了一个微量差热装置。测试的结果说明,改进以后,灵敏度显著提高,所需试样量下降,只要几毫克。有些样品甚至在 1 毫克以下,差热峰仍然明显。

二、改进措施

1. 我们用亚铃状平板热电偶代替点状热电偶,试样容器也改为平底状。这样,点传热改成了面传热,传热面积增加,灵敏度大为提高。由于试样容器很小,例如铂坩埚重量仅 100mg 左右,铝坩埚只有 10 多 mg,因而试样容器的热容小,热滞后也小,有利于提高仪器的分辨率。

亚铃状平板热电偶和试样容器见图 1。

2. 热屏蔽罩代替加热块。在原仪器中试样容器装在加热块内,由于加热块热容量大,热滞后也大。当炉子升温以后一段时间内,样品温度并不上升。改用热屏蔽罩以后,这种滞后减少。屏蔽罩用 Pt-Rh 合金制成,也可以用其它金属材料。

热屏蔽罩的形状和安装位置如图 2:

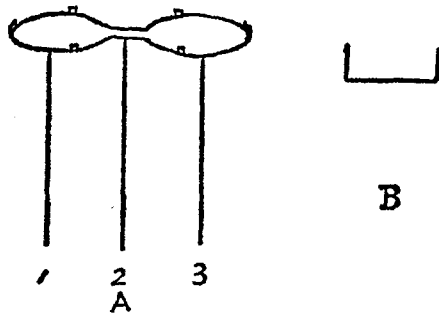


图 1 平板热电偶和试样容器

图中 1 和 3 组成差热热电偶。1 和 2 或 2 和 3 组成测温热电偶

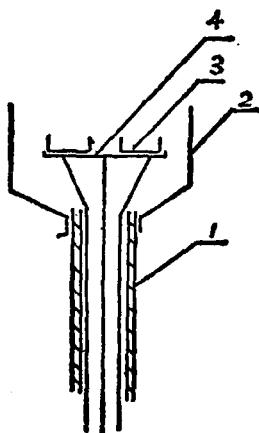


图2 热屏蔽罩的装配图

- 1.是带小孔的瓷管
- 2.是热屏蔽罩 3.是试样容器
- 4.亚铃状平板热电偶

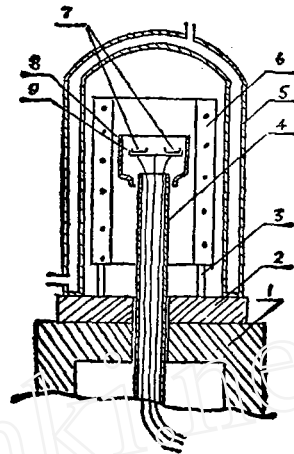


图3 为微量差热装置

- 1.底座 2.底盘 3.电炉支架
- 4.带小孔的瓷管 5.玻璃冷却罩
- 6.电炉 7.试样容器 8.热屏蔽罩 9.平板式热电偶。

3. 利用原仪器的备用电炉装成一套加热装置,由电缆接到原仪器的温控仪、差热放大器、记录仪上,从而组成单独的微量差热仪。原仪器的一套常量差热仪和热天平继续可以使用,这样使原仪器由一机二用变成一机三用。微量差热仪和常量差热仪一个工作,一个冷却,轮流使用,互不影响。如图3。

三、改进后仪器的性能

1. 灵敏度显著提高

试样均为 $KClO_4$,测试条件也相同,差热量程 $100\mu V$ 。

走纸速度 54cm/小时 ,升温速度 10°C/分 。改革后和改革前仪器测试数据列于表1

表1 改革后仪器与原仪器灵敏度比较

仪 器	试 样 量 (mg)	峰 面 积 (cm^2)	比 面 积 cm^2/mg
改 革 前	36.05	3.72	0.103
改 革 后	3.17	2.85	0.93

从表1数据可以看出,改革以后的比面积约为改革前的9倍。即 $\frac{0.93}{0.103} \approx 9$,改革后仪器

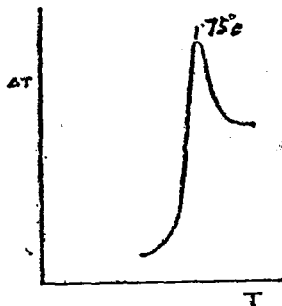


图4 涤纶的玻璃化转变

的灵敏度约为改革前仪器的9倍。

由于灵敏度提高,原仪器很难测出的涤纶玻璃化温度,改革以后的仪器可以测定,见图4

测试条件: 差热量程 $100\mu V$, 走纸速度 54cm/小时 , 升温速度 10°C/分

2. 提高了分辨能力

由于提高了仪器的灵敏度,试样量和试样容器的热容大为降低,从而使热滞后减小,仪器的分辨力随之提高。以水合氧化钛为试样,

在加热速度、差热量程，走纸速度、样品粒度相同的情况下，原仪器测试时在80°C以前只出现一个峰，改革以后的仪器测试时出现三个峰，而且彼此不重叠。见图5。

以 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为例，也有类似现象。原仪器测试时第一个差热峰与第二个差热峰重叠，改革以后重叠现象消失。见图6图7。

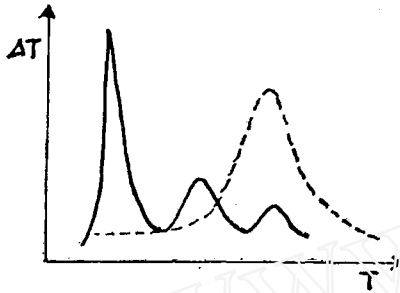


图5 水合氧化钛的差热谱
——改革后 ---改革前

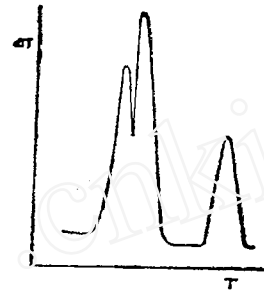


图6 原仪器的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 差热谱

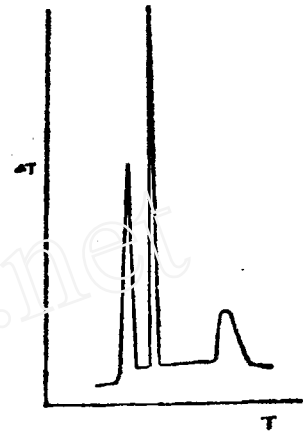


图7 改革以后仪器的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 差热谱

3. 可以定量测定热效应

以 KClO_4 为试样测试了试样重量与差热峰面积的关系。见表2和图5。

表2 试样量与峰面积的关系

试样量(mg)	2.33	4.19	5.20	7.23	9.21	10.72
峰面积(cm^2)	2.04	3.63	4.55	6.3	7.8	8.92
比面积(cm^2/mg)	0.87	0.86	0.87	0.87	0.85	0.83

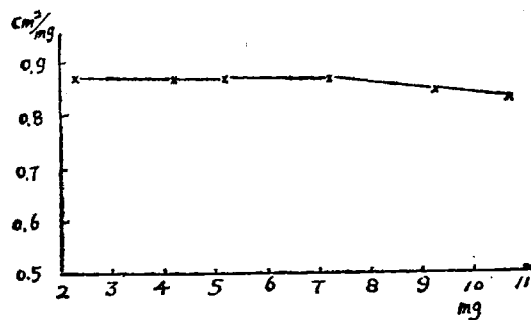


图8 试样量与峰面积的关系

由表2和图5可以看出，当 KClO_4 的试样量在7.23mg以下时，比面积与试样量无关，这为定量差热分析奠定了实验基础。

据文献^[8]报道，试样的峰面积与热效应之间存在下述关系：

$$B = \Delta Q \cdot \frac{1}{A} \quad (1)$$

式中 B 为试样峰面积， ΔQ 为试样的热效应。 A 是与温度、仪器、试样性质有关的常数。从(1)式可知为了测定 ΔQ ，必须先测定 A 值。测定 A 值的方法如下：用 ICTA 规定的标准物质测

定其峰面积 B 值, 根据标准物质的试样量和 ΔH 算出 ΔQ , 将 ΔQ 和 B 值代入(1)式算出 A 值。将 A 值与相应的标准物质的转化温度作图, 在 600°C 以下得一直线。测试数据见表 3 和图 9

表 3

样 品	重 量 mg	峰面积 cm^2	比面积 cm^2/mg	平均比面积	A 值 $\frac{\text{mCal}}{\text{cm}^2}$	转化温度 $^{\circ}\text{C}$
KNO_3	2.22	2.23	1	0.99	13	127.7
	2.23	2.15	0.97			
KClO_4	2.1	3.06	1.46	1.47	16.15	299.5
	1.93	2.86	1.48			
	1.93	2.84	1.47			
Ag_2SO_4	2.63	1.62	0.65	0.65	18.60	430
	2.44	1.57	0.64			

测试条件: 差热量程 $50\mu\text{V}$, 走纸速度 $54\text{cm}/\text{时}$, 升温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 温度量程 20mV 。

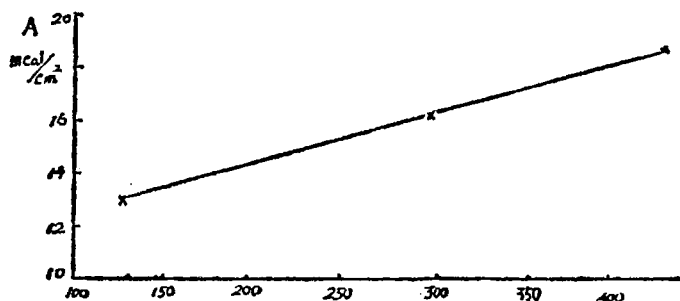


图 9 A 值——温度关系图

在与标准物质相同的测试条件下, 测定 S_n 的转变温度和峰面积。数据列于表 4。根据 S_n 熔化时的转变温度, 可以从图 9 上找出相应的 A 值为 $14.9\text{mCal}/\text{cm}^2$, 代入(1)式即可求算出 S_n 的熔化热。

表 4

重 量 mg	峰面积 cm^2	比面积 cm^2/mg	平均比面积 cm^2/mg	熔 化 温 度 $^{\circ}\text{C}$		熔 化 热 Cal/mole	
				实验值	文献值	实验值	文献值
2.74	2.50	0.91	0.92	231	231.9	1625	1670
2.04	1.90	0.93					
3.28	3.01	0.92					

由表 4 可以看出实验测出的熔化热为 $1625\text{Cal}/\text{mole}$, 比文献值^[4] $1670\text{Cal}/\text{mole}$ 约低 3% 左右, 符合定量差热分析要求。

综上所述, 改进以后的仪器性能比原仪器有明显的提高, 这种改进工艺简单但结果是满意的。

参 考 文 献

- [1] Rogers. D. E, J. Therm.Anal., 1975 8 195
- [2] 陈作霖 化学通报 1975 2
- [3] Antonin Blazek, Thermal Analysis, p129, p172 Van Nostrand Reinhold Company London 1973.
- [4] Barin, I. Knacke, O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Berlin, 1973.

An Improvement of the DTA-Part of Model 4.1 Precision Differential Thermobalance

Xia Fuxing Wu Xirran

Abstract

Based on the Model 4.1 Precision differential thermobalance a micro-differential thermal analytical device was equipped by substituting a plate type thermocouple for the original junction Model.

The sensitivity was enhanced eight-fold, at the same time the resolution was improved. The enthalpy changes of most reactions and phase transitions involving solids may be quantitatively determined.

Satisfactory results were obtained by such a simple improvement.