

文章编号: 1001-2486 (2000) 01-0108-03

热分析逸出气体氨的测定*

杜廷发¹, 张世进²

(1. 国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073; 2. 中国人民解放军某部, 新疆 马兰 841700)

摘要: 用化学吸收光度法 (CAP) 和热重-气相色谱联用法 (TG-GC) 测定了热分析逸出气中的氨。两种方法均简便、快捷和准确, 通常回收率在 $100 \pm 6\%$ 。比较了这些方法的使用范围。

关键词: 逸出气体分析 (EGA); NH_3 ; 化学吸收光度法 (CAP); TG-GC 联用

中图分类号: O657.99 文献标识码: B

Determination of the Evolved NH_3 from Thermal AnalysisDU Ting-fa¹, ZHANG Shi-jin²

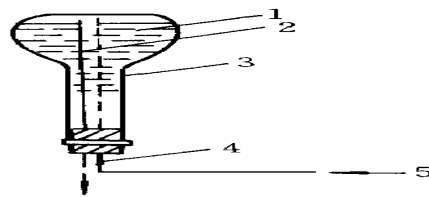
(1. College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China;

2. PLA Some Troops, Malan 841700, China)

Abstract: This paper presents the determination methods of the evolved NH_3 from thermal analysis by chemical absorption photometry (CAP) and combined thermogravimetry-gas chromatography (TG-GC). The two methods are simple, rapid and exact. A recovery within $100 \pm 6\%$ is generally obtained. The applicable range of these methods is compared.

Key words: evolved gas analysis (EGA); NH_3 ; chemical absorption photometry (CAP); combined TG-GC

在热分析当中, 逸出气体分析经常碰到。很多含 N 化合物的热分解逸出气体中常常含有 NH_3 。对逸出气体 NH_3 最有效的分析方法, 当数热分析-质谱联用 (TA-MS)^[1], 但设备昂贵, 难于推广。本文采用化学吸收光度法^[2]和热重-气相色谱联用法, 测定了四水合钼酸铵热分解的逸出气 NH_3 。这些测定方法均很少见到过报导, 而且都有较好的准确度, 测定误差一般不超过 $\pm 6\%$ 。

图 1 逸出气 NH_3 吸收瓶Fig. 1 Absorption flask for evolved NH_3

1. absorption solution;
2. I. D. 0.5mm plastic tube;
3. 25mL volumetric flask;
4. No. 7 syringe needle;
5. evolved gas NH_3 .

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

市售化学纯四水合钼酸铵, 其热重 (TG) 曲线表明, 在 $260 \sim 400^\circ\text{C}$ 其分解放出 NH_3 。标样为 AR 级氯化铵 (105°C 下干燥两小时), 显色剂 (均为 AR 级): A 液为 100mL 试液中含 5 g 水杨酸,

1.28 g NaOH, 5 g 酒石酸钾钠; B 液为 0.01% 亚硝基铁氰化钠 (现配); C 液是含有效氯 0.35% 的次氯酸钠。仪器: Thermoflex 热分析仪及多路自动气体取样器 (日本理学公司), 103 气相色谱仪 (上分厂), 721 分光光度计, 气体吸收瓶 (图 1)。

1.2 化学吸收光度法

1.2.1 原理

热分析逸出的 NH_3 被盐酸水溶液吸收, 转变成氨离子。在亚硝基铁氰化钠存在条件下, 氨离子与水杨酸盐及次氯酸根离子反应, 生成蓝色的吡啶酚染料, pH10.5~11.5 范围内, 该蓝色化合物稳定, 其最大吸收波长 697 nm。某些阳离子, 特别是钙离子对此有干扰, 但可用酒石酸钾钠掩蔽。

* 收稿日期: 1999-04-28

作者简介: 杜廷发 (1942), 男, 高级工程师。

1.2.2 标准曲线与工作曲线的制作

对逸出气体进行化学吸收, 必然有一个吸收是否完全的问题, 而且吸收的量是否与逸出的气体量成一定的线性关系, 都应予考查, 故在制作标准曲线的同时, 还应制作工作曲线。

在一组 10 mL 容量瓶中, 分别加入不同量的铵氮标准溶液 (用氯化铵配制), 用蒸馏水稀至约 8 mL, 加 1 mL 的 A 液, 2 滴 B 液, 混匀再加 2 滴 C 液, 再用蒸馏水稀至刻度, 混匀后静置 60 min, 在 697 nm 处测吸光度作标准曲线。用氨气携带四水合铂酸铵在 260~ 400 °C 分解放出的 NH_3 , 引入盛吸收液 (5 mL 蒸馏水和 1 滴 0.006 mol L^{-1} 盐酸) 溶液的吸收瓶。吸收毕, 用蒸馏水稀释 20 倍, 取 5 mL 溶液于 10 mL 容量瓶内, 调节至 pH 10.5~ 11.5, 按上述方法显色, 测吸光度作工作曲线 (图 2)。

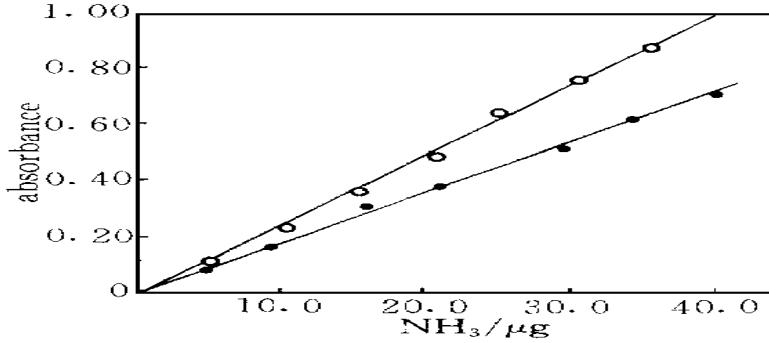


图 2 NH_3 的标准曲线 (---) 与工作曲线 (-·-)

Fig 2 Standard curve (---) and working curve (-·-) for determination NH_3

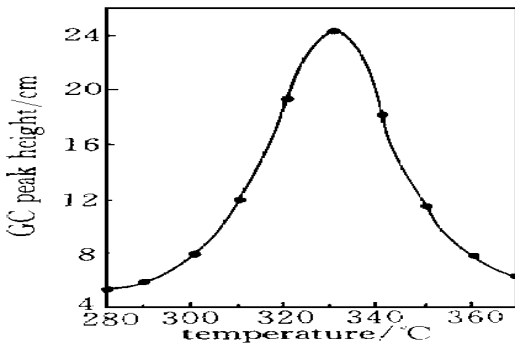


图 3 EGA 曲线 (NH_3 之 GC 峰高对温度曲线)

Fig 3 EGA Curve (curve of GC peak height vs. temperature)

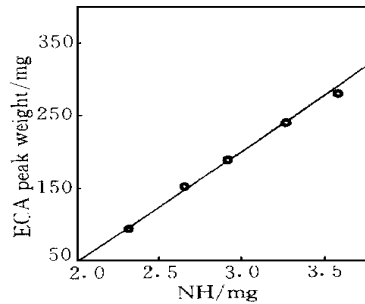


图 4 EGA- NH_3 标定线

Fig 4 EGA- NH_3 calibration curve

1.3 TG-GC 联用法

为获得 EGA 曲线, 常用 TG-GC 技术。取 30 mg 左右四水合铂酸铵, 以流动氨为气氛 ($10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 按 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温, 热分析仪出口接多路自动取样器, 取 260~ 400 °C 的逸出 NH_3 (每隔 10 °C 取一次样), 进行 GC 分析。

GC 条件: 柱 $2 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$ 不锈钢管填 GDX-401 (60~ 80 目), 载气 H_2 , 流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 柱温 120 °C, 热导检测器 (TCD) 140 °C, 桥流 180 mA, 汽化室 140 °C。所得 NH_3 的 GC 峰高对温度作图得 EGA 曲线 (图 3)。用不同量四水合铂酸铵作对应的 EGA 曲线, 并以此曲线与其底线所围的面积对 TG 失重量作图, 得 EGA- NH_3 标定线 (图 4)。

2 结果与讨论

由图 2 可知, 在方法的测定范围之内, 同样量 NH_3 从标准曲线和工作曲线上测得的吸光度是不同的, 后者明显偏低。这说明热分解逸出的 NH_3 未能被完全吸收。尽管如此, 逸出 NH_3 量与吸光度之

间其线性关系还是很好的,即逸出 NH_3 量与被吸收的 NH_3 量成一定的线性关系,这就可以作为逸出气 NH_3 的化学吸收光度法的定量依据。

以一定量的四水合钼酸铵热解所逸出的 NH_3 量,分别进行化学吸收光度法与 TG-GC 法多次重复测定,求其相对标准差 (r. s. d),以考查分析方法的精密性。其结果是:化学吸收光度法, NH_3 量 0.37mg, r. s. d= 7.8%, $n = 8$; TG-GC 法, NH_3 量 1.67mg, r. s. d= 4.3%, $n = 8$ 。这一结果表明, TG-GC 法精密性远优于化学吸收光度法,这是因为前者采用自动气体取样器取样与进样,系统误差小,而后者是手工作配液、显色、测量等操作,系统误差大,重现性肯定差一些。

表 1 是用不同方法测定结果的比较,表明当逸出 NH_3 量小于 0.8 mg 时,吸收光度法测定误差在 $\pm 6\%$ 以内;而当逸出 NH_3 量较大时,采用 TG-GC 法较好,不仅误差小 ($< \pm 4\%$),而且操作简便,没有繁琐的化学试液配制等操作。但是,由于 GC 的 TCD 灵敏度不高,且气体进样量又不可能太大,因此对低浓度的逸出 NH_3 ,只能采用化学吸收光度法测定。

表 1 四水合钼酸铵热分解逸出 NH_3 的测定结果

Tab. 1 Determination results of evolved NH_3 from thermal decomposition of ammonium molybdate tetrahydrate

Sample size/mg	TG weight loss (NH_3) /mg	CAP method		TG-GC method	
		found/mg	error/%	found/mg	error/%
1.2	0.10	0.094	- 6.0		
4.5	0.37	0.356	- 4.0		
7.8	0.64	0.620	- 3.1		
14.2	0.84			0.86	+ 2.4
20.3	1.67			1.65	- 1.2
30.6	2.54			2.62	+ 3.2

3 结论

(1) 用化学吸收光度法和 TG-GC 联用法测定热分析逸出气 NH_3 简便、快捷、准确,前者当逸出 NH_3 量在 0.4 mg 以上时,测定误差在 $\pm 4\%$ 以内,后者测定误差较前者略小。

(2) 化学吸收光度法操作较 TG-GC 法繁琐,测量精度亦较差,但具有测定低浓度,小量逸出 NH_3 的优点。

(3) TG-GC 联用法操作简便,测定误差小,精度高,但不能测定低浓度小量逸出 NH_3 ,一般逸出 NH_3 量应不低于 0.8 mg。

参考文献:

- [1] Wiesemann H G. Thermal Analysis, wiley, New York, 1959: 229-231.
- [2] 杜廷发,张世进. 湖南大学学报, 1997 (5): 74-75.

(上接第 84 页)

参考文献:

- [1] Briesmeister F. MCNP-A General Monte Carlo N-Particle Transport Code Version 4B [R]. LA-12625-M, March 1997.
- [2] 杜书华等. 运输问题的计算机模拟 [M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1989.
- [3] Cobert H M. A Computer Program for Calculating Combined Photon-Electron Transport in Complex Systems [R]. SLI-74-0012, April 1974.
- [4] Berger M J. Methods in Computational Physics [M]. Academic Press, 1963, 1.
- [5] Landau L. On the Energy Loss of Fast Particles by Ionization [J]. J. Phys. USSR 8 (1944) 201.
- [6] Riley M E, MacCallum C J, Biggs F. Theoretical Electron-Atom Elastic Scattering Cross Sections Selected Elements, 1 keV to 256 keV [R]. Atom. Data and Nucl. Dat Tables 1975, 15: 443.
- [7] Moller C. Zur Theorie des Durchgang schneller Elektronen durch Materie [J]. Ann. Physik. 1932, 14: 568.
- [8] 王同权等. 空间辐射环境中的辐射效应 [J]. 国防科技大学学报, 1999, 21 (4).