

使用 UV-Vis-NIR 漫反射光谱进行高温脱水研究

使用配备 Praying Mantis 附件的 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 研究高达 300 °C 下的化学转化



作者

Geethika Weragoda,
Wesam Alwan 和 Travis Burt
安捷伦科技有限公司

摘要

使用配备 Praying Mantis 漫反射附件的 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计对二氧化硅 (SiO_2) 和六水合硫酸镍 (II) ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 样品进行高温脱水研究。在室温和 300 °C 之间的温度下进行测量。研究表明, Cary 5000 UV-Vis-NIR 非常适合用于研究反射率较低的样品, 可在极端采样条件下使用。

前言

漫反射光谱 (DRS) 用于测量从材料表面反射或散射的光量。此技术适用于大多数固体，只需要极少或者几乎不需要样品前处理。然而，使用粉末形式的样品可以获得更出色的结果，因为粉末的表面积更大，为光与样品相互作用提供了更多机会。DRS 是最为通用的光谱技术，可用于研究参与多相催化或气固界面反应的粉末。此技术可用于原位检测，本质上是一种定量方法^[1,2]。

配备 **Praying Mantis 漫反射附件** (Harrick Scientific Products, Inc., Pleasantville, New York, USA) 的 **Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计** 适用于在 UV-Vis NIR 区域内研究宽温度范围内发生的化学转化。Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计是一款高性能 UV-Vis 和 NIR 分光光度计，在 175–3300 nm 范围内具有出色的光度测量性能。Cary 5000 的宽波长范围和宽动态范围为研究各种样品的化学转化提供了灵活性。样品类型包括粉末和晶体、表面粗糙的固体、矿物质、塑料和纤维。各种样品形式使 DRS 成为研究参与多相催化或气固界面反应的粉末的宝贵工具。

水结晶是指在由水溶液或含水溶剂形成晶体的过程中掺入水分子。含水金属配合物和盐的晶体结构中含有水分子。水分子不直接与金属阳离子结合，因此可以通过加热将其去除，而这通常会导致样品失去结晶特性。一些含水金属配合物/盐脱水会伴随肉眼可见的颜色变化。

在本研究中，使用配备 Praying Mantis 漫反射附件 (DRA) 的 Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计研究粉末状二氧化硅 (SiO_2) 和六水合硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 在加热时的脱水情况。Praying Mantis DRA 配备高温反应室 (HVC) 采样附件。HVC 能够在温度和气压可控的环境池中测量样品。HVC 由反应室、加热筒、热电偶、冷却口和 HVC 穹顶组成 (图 2)。HVC 穹顶有两个 KBr 窗口，用于让光谱仪发出的光线进出，还有一个用于观察的石英窗口。将样品放置在 Praying Mantis 内部反应室的小体积粉末杯中，通过 UV-Vis-NIR 进行测量。使用此配置，Cary 5000 可以为少量粉末样品提供高质量数据。



图 1. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计

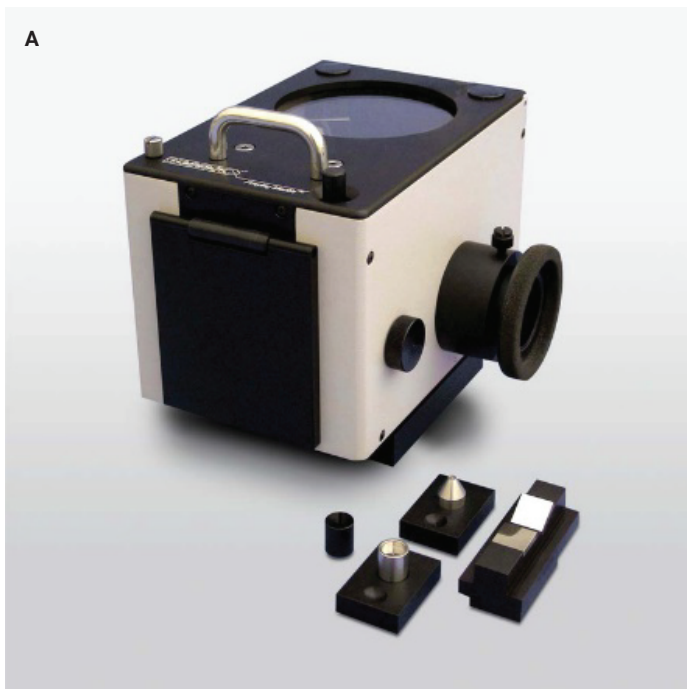


图 2. (A) Praying Mantis 漫反射附件。(B) Praying Mantis 的高温反应室

实验部分

仪器设置和工作流程

使用 Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计和配备高温反应室的 Praying Mantis 附件采集漫反射测量结果。使用聚四氟乙烯 (PTFE) 采集参比光谱。本研究使用的 Agilent Cary WinUV 软件和仪器操作参数如表 1 所示。

表 1. Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计的实验参数

参数	设置
波长范围	250–2500 nm
参比 (基线)	PTFE
数据间隔	2 nm
信号平均时间	0.2 s

仪器设置

为了在不同温度下对固体进行漫反射测量，采取以下步骤：

1. 将 Praying Mantis 附件插入 Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计中，确保 Praying Mantis 基座前端的两颗活动螺钉与光谱仪底座上的孔啮合。使用锁定机械装置手柄锁定附件
2. Praying Mantis 已经过预校准；但是，通常需要进行细微调整以优化性能。可以使用随附件提供的校准装置和程序来完成校准程序
3. 在室温 (RT) 下采集基线 PTFE 光谱。标准采样杯 (直径 6.3 mm) 中装满 PTFE，然后使用平刀片使表面平整。调整样品台的高度以尽可能提高检测器的信号
4. 高温反应室样品杯装满样品并用提供的穹顶固定好
5. 移除样品台，将高温反应室安装在 Praying Mantis 中。小心操作，确保维持校准状态
6. 为了进行温控实验，需要对高温反应室进行多处连接 (图 3)，如下所示：
 - A. 由于反应室要在 100 °C 以上的温度下工作，因此冷却口连接到水循环器。本研究使用 Agilent PCB-1500 循环水浴。冷却管中流动的水或冷却剂增强了样品杯和外腔室之间的热隔离，防止损坏 O 形圈和窗口。冷却还可以大大减少光谱干扰，包括无关的噪声
 - B. 加热器和热电偶连接到 Harrick Scientific Products, Inc. 提供的温度控制器 (ATK-024-3)。本研究未使用进气口/出气口，但是，如果需要真空，则可以使用进气口/出气口

使用提供的软件 (Watlow EZ-Zone Configurator) 对温度控制器进行编程。高温反应室达到所需温度后, 稳定 4 分钟, 然后使用表 1 中列出的参数采集光谱。为了保持理想性能, 建议在添加样品之前从 Praying Mantis 中移除 HVC。

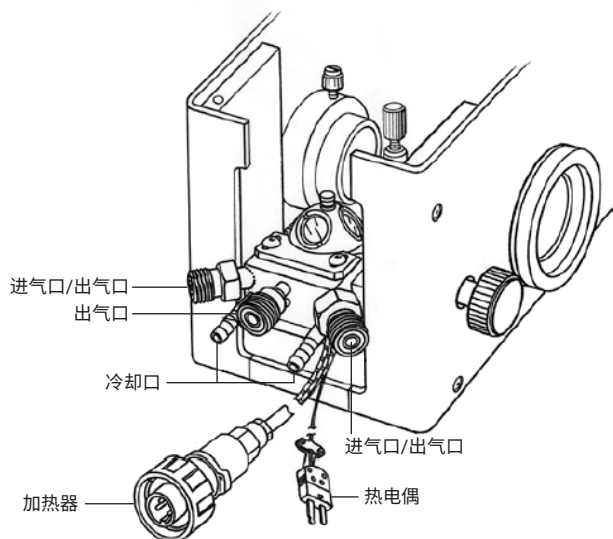


图 3. 安装在 Praying Mantis 附件中的高温反应室

样品分析

- 在室温、50、100、150、200、250 和 300 °C 下采集 SiO₂ 的漫反射光谱。然后使样品冷却至室温并采集相应光谱
- 在室温、100 和 150 °C 下采集 NiSO₄·6H₂O 的漫反射光谱

注: 在采集光谱之前, 让每个样品在所需温度下保持至少 4 分钟, 达到平衡。通过在与样品相同的温度下采集的 PTFE 的漫反射光谱进行基线校正。

结果与讨论

Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计能够处理非常高的吸光度或非常低的透射率/反射率信号。可以从低反射率样品或少量样品中获得高精度读数。如图 4 所示, Cary 5000 可在室温下对少量 PTFE 细粉进行高度可重现的扫描。

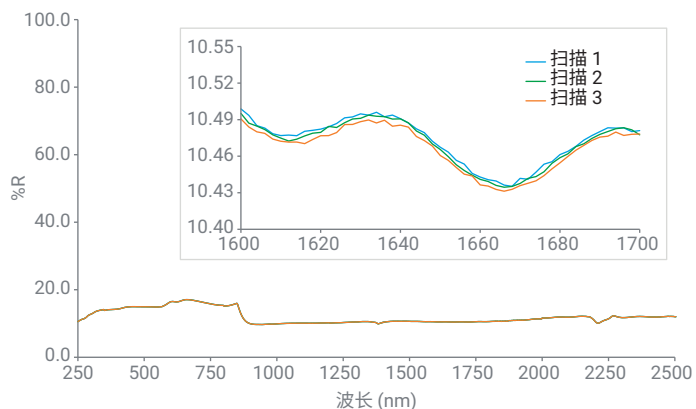


图 4. 使用 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计在室温下对 PTFE 粉末进行三次重复波长扫描。插图显示了 1600 和 1700 nm 之间的波长区域, 突出了测量的重现性

SiO₂ 在不同温度下的漫反射光谱

在从室温到 300 °C 范围内的 7 个不同温度下记录粉末状 SiO₂ 的漫反射光谱。SiO₂ 的熔点约为 1700 °C, 因此预计光谱在本实验的温度范围内是稳定的。虽然如预测的那样, 加热后在 250–2500 nm 的波长范围内未观察到显著变化, 但随着温度升高至 200 °C, 室温下 1890 nm 处的峰强度逐渐降低。从图 5 中可以看出, 当样品温度达到 250 °C 时, 峰完全消失, 证实了 SiO₂ 的脱水过程。

有趣的是, 当样品冷却至室温 (样品在反应室内冷却) 时, 在 1890 nm 处重新出现峰。这种可逆的脱水和再水合过程是由于 SiO₂ 表面结合的水分子。图 5 中的虚线显示了“再水合” SiO₂ 的光谱, 在样品冷却至室温时采集得到。

注：在 400 °C 以上的更高温下测量，仅在 UV-Vis 区域内是可行的。Cary 5000 的 PbS 检测器对 NIR 发射很敏感，并且在温度超过 400 °C 时会达到饱和，因而在 NIR 区域无法提供有用的信息。

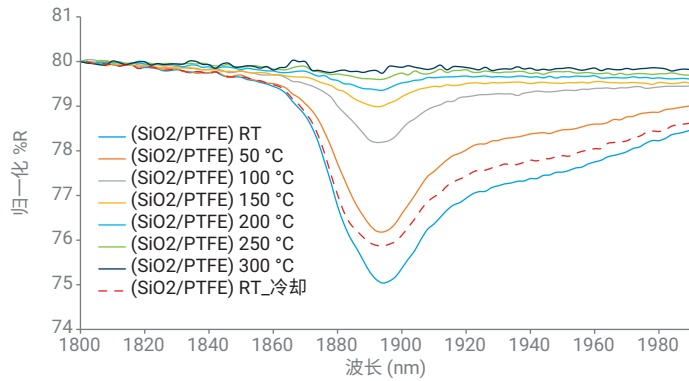


图 5. 从室温到 300 °C 的不同温度点测量的 SiO₂ 的漫反射光谱。虚线表示当样品冷却至室温时采集的曲线

NiSO₄·6H₂O 的高温脱水

NiSO₄·6H₂O 是一种蓝绿色盐，在高温下会脱水。脱水后形成黄色无水 NiSO₄。肉眼可以清楚地看到颜色变化。图 6A 显示了不同温度点（最高 150 °C）记录的 NiSO₄·6H₂O 光谱。在室温下，在可见光谱绿色区域内的 490 nm 处可以观察到一个峰。随着样品加热，490 nm 处的峰强度降低，在黄色区域内的 570 nm 处形成一个新的峰，证实形成了无水 NiSO₄（图 6）。

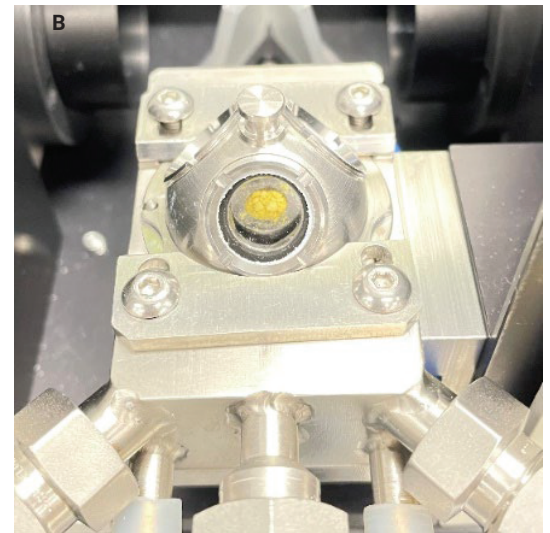
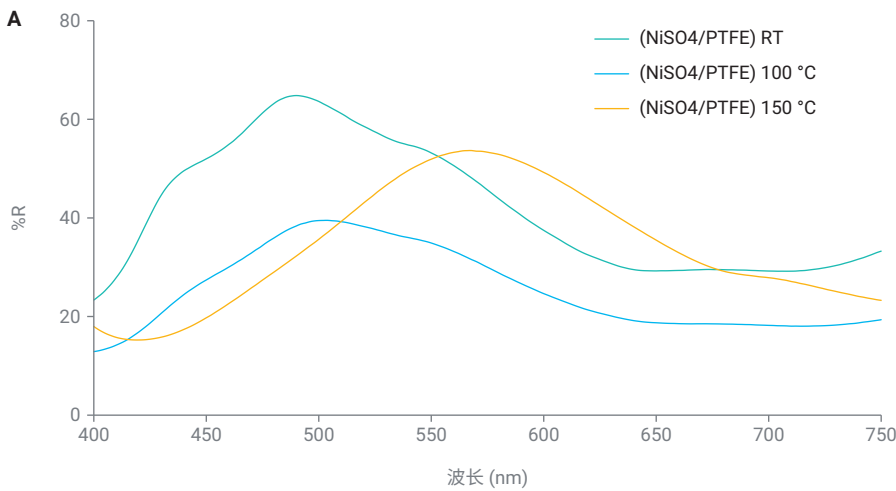


图 6. (A) 在 25、100 和 150 °C 下测量的 NiSO₄·6H₂O 的漫反射光谱。(B) NiSO₄·6H₂O 在加热后转化为黄色无水 NiSO₄

结论

使用配备 Praying Mantis 漫反射附件的 Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计研究温度引起的 SiO_2 和 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水。

Cary 5000 的宽动态范围和出色的信噪比相结合，使其适用于研究由温度引起的小体积粉末样品的变化。热稳定的 SiO_2 丢失表面结合的水分子。蓝绿色 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在高温下转化为黄色无水粉末，波长从 490 nm 偏移到 570 nm。

这些结果表明，漫反射光谱 (DRS) 与温控室相结合，为研究由温度引起的固体材料（例如粉末和粗糙表面固体）变化提供了一种有效方法。该仪器对于研究多相催化剂也非常有用，因为可以研究负载型过渡金属离子的 d-d 和电荷转移跃迁。

参考文献

1. Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A., Recent Progress in Diffuse Reflectance Spectroscopy of Supported Metal Oxide Catalysts. *Catalysis Today* **2019**, 49(4), 441–451
2. Weckhuysen, B. M., et al., Synthesis, Spectroscopy, and Catalysis of $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ Complexes Grafted onto MCM-41 materials: Formation of Polyethylene Nanofibers within Mesoporous Crystalline Aluminosilicates. *Chem. Eur. J.* **2020**, 6(16), 2960–2970

更多信息

- 安捷伦高性能 UV-Vis、Cary 5000 UV-Vis-NIR 分光光度计
- 用于 UV-Vis-NIR 应用的 Agilent Cary WinUV 软件
- Agilent Cary UV-Vis 分光光度计附件
- 用于 Cary UV-Vis-NIR 仪器的 Agilent Praying Mantis DRA
- 紫外-可见光谱法与分光光度计常见问题解答

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

DE04678824

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2023
2023 年 5 月 4 日, 中国出版
5994-6104ZHCN