

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 稀土氨基酸配合物 $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$ ) 的热分解动力学

吴新民\* 刘建华 李巍 戚传松

(北京石油化工学院材料化工系, 北京 102617)

**摘要** 合成了稀土氨基酸配合物晶体——三氯化缬氨酸六水合钕、钐, 对合成样品进行了 EDTA 滴定、元素分析、红外光谱分析、热重、差热分析以及熔点测定, 推测了配合物的热分解机理, 采用 Achar 法和 Coats-Redfern 法研究了配合物热分解的非等温动力学过程, 给出了各配合物样品失水阶段第一步反应和氨基酸骨架断裂阶段第一步反应的活化能( $E$ )、指前因子的对数值( $\ln A$ )及热分解反应动力学方程式。

**关键词:** 稀土配合物,  $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$ ), 热分解机理, 活化能, 动力学方程

**中图分类号:** O643

## Thermal Decomposition Kinetics of Complexes of Rare Earth with Amino Acid $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$ )

WU, Xin-Min\* LIU, Jian-Hua LI, Wei QI, Chuan-Song

(Department of Material and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petro-chemical Technology, Beijing 102617, P. R. China)

**Abstract** Two complex compounds of rare earth with valine, monovalino-hexaquo-neodymium and monovalino-hexaquo-samarium, were synthesized, and their properties were determined by EDTA titration, element analysis, infrared spectrum, thermogravimetry, differential thermal analysis and melting point measurement. The thermal decomposition mechanism had been deduced, and non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of the complexes had also been studied by the methods of Achar and Coats-Redfern. The activation energies and the pre-exponential factors in the kinetics equations of two reactions, the first step of the water-loss process and the first step of the bond breaking process of the amino acid skeleton, were obtained.

**Keywords:** Rare earth complexes,  $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$ ), Thermal decomposition mechanism, Activation energy, Kinetics equation

中国是稀土大国, 稀土在工业、农业、国防和日常生活中已被广泛地应用, 稀土氨基酸配合物由于具有杀菌、消炎、降血糖、抗癌等医学效应, 已引起人们的关注<sup>[1-2]</sup>, 稀土氨基酸配合物的基础理论研究, 包括热力学和动力学性质的研究<sup>[3-4]</sup>对稀土化学, 特别是生物医学效应的后续研究具有明确的意义. 在稀土氨基酸配合物的热动力学方面, 研究人员<sup>[5-6]</sup>用热分析手段对部分稀土氨基酸配合物进行了非等温动力学研究, 推断了它们的热分解机理, 并得出

了相应热分解反应的反应级数、动力学方程式、表观活化能以及指前因子等, 展示了该领域的研究前景.

### 1 实验部分

#### 1.1 药品

$\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 国药集团上海化学试剂公司, 纯度  $\geq 99.0\%$ ; DL-缬氨酸(DL-Val), 军事医学科学院药材供应站, 生化试剂; HCl(A.R.), 北京北化精细化学品有限责任公司, 含量 36%~38%; 丙酮、甲醇, 北京

Received: February 9, 2006; Revised: March 7, 2006. \*Correspondent, E-mail: wuxinmin@bipt.edu.cn; Tel: 010-81292127.

北京市优秀人才培养专项经费(Z03-10)资助项目

化工厂,纯度均为 99.5%.

## 1.2 稀土氨基酸配合物的合成

称取 1.4361 g 的 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 用适量的盐酸溶解, 加热溶解挥发至溶液表面出现晶膜. 按稀土(RE)与缬氨酸(Val)物质的量的比 1:1 分两次加入 DL-缬氨酸, 加入适量蒸馏水, 在 85~95 °C 水浴中搅拌至固体物质完全溶解. 降低水浴温度至 75~85 °C, 搅拌反应 5~8 h, 加热浓缩溶液至稠状, 将浓缩液放置在 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥器中 5~6 周, 用丙酮、甲醇、乙醚洗涤固体数次, 最后放置在真空干燥器中室温真空干燥 24 h 即得到 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物晶体. 同法制备得 Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.4833 g)<sup>[7]</sup>.

## 1.3 稀土氨基酸配合物的化学分析

采用平行滴定法, 用六次甲基四胺缓冲溶液控制稀土氨基酸溶液 pH=5~6, 二甲酚橙为指示剂, 用锌标准溶液标定过浓度的 EDTA 溶液滴定, 根据 EDTA 与稀土离子的配比关系(1:1)得出样品溶液中的稀土离子含量.

采用莫尔法<sup>[8]</sup>测定 RE(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物中 Cl<sup>-</sup>含量: 移取 RE(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 样品溶液, 经 HNO<sub>3</sub> 和 NaHCO<sub>3</sub> 溶液处理使溶液 pH 值控制在 6.5~10.5, 加入 0.1 mol·L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示剂 1 或 2 滴, 用 0.15 mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 溶液滴定, 有砖红色沉淀生成时即为滴定终点.

## 1.4 稀土氨基酸配合物的 TG、DTA 分析

热重(TG)、差热(DTA)分析在北京恒久科学仪器厂生产的 HCT-1 型微机差热天平上完成; α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为参比物, DTA 量程为 ±50 μV, TG 量程为 10 mg; DTG 量程为 10 mV·min<sup>-1</sup>; 样品在 N<sub>2</sub> 气氛测定, N<sub>2</sub> 气流量为 35 mL·min<sup>-1</sup>; 升温速率为 10.0 °C·min<sup>-1</sup>. 每次实验均用 10.0 mg 样品.

## 1.5 稀土氨基酸配合物的红外光谱分析

所用仪器是德国 Bruker 公司生产的 VECTOR 22 型红外光谱仪. 信噪比为 30000:1; 分辨率为 0.5 cm<sup>-1</sup>; 光谱范围 7500~370 cm<sup>-1</sup>; 最大扫描速率 20 page·s<sup>-1</sup>, KBr 压片.

## 1.6 稀土氨基酸配合物的元素分析与熔点测定

采用美国 Thermo Electron Coppration 公司生

表1 配合物的组成分析

Complex	w(RE)(%)	w(C)(%)	w(H)(%)	w(N)(%)	w(Cl)(%)
Nd(Val)Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	30.165	13.917	4.597	2.957	24.032
	(30.318)	(12.622)	(4.873)	(2.495)	(22.356)
Sm(Val)Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	30.978	13.010	4.722	2.963	22.712
	(31.203)	(12.462)	(4.811)	(2.907)	(22.072)

Values in bracket are theoretic contents

产的 FlashEA 112 CHNS-O 分析仪对稀土氨基酸配合物 RE(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 元素组成进行了分析; 采用上海精密科学仪器有限公司生产的申光 WRR 型熔点仪测定了系列稀土氨基酸配合物的熔点.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成及特性

配合物的组成分析见表 1. 通过稀土的实测含量与理论含量的比值得出配合物样品的纯度, 配合物的状态颜色及熔点值见表 2.

### 2.2 配合物的红外光谱

RE(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物红外图谱中的波谱值与文献值吻合较好, 在 589 cm<sup>-1</sup> 附近配合物样品都出现了水分子面内摇摆振动带 ρ(H<sub>2</sub>O), 它的出现证明了水分子参与了配位; 在 1600~1687 cm<sup>-1</sup> 区间都出现了 COO<sup>-</sup> 的反对称伸缩振动带 ν<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>), COO<sup>-</sup> 的反对称伸缩振动带为“稀土敏感”带<sup>[7]</sup>, 表明了配合物样品中缬氨酸与稀土的配位.

### 2.3 配合物的热分解机理

Nd, Sm 配合物样品在 β=10.0 °C·min<sup>-1</sup> 条件下的 TG-DTA 图分别见图 1、图 2. 通过热重(TG)、微分热重及差热分析(DTA), 推测了各配合物可能的热分解机理, 横线下括号内的数值为理论失重率.

#### 2.3.1 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物

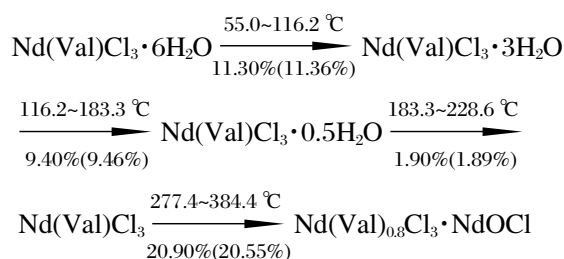


表2 配合物的纯度、熔点、状态及颜色

Complex	M <sub>r</sub>	Purity(%)	T <sub>m</sub> / °C	State	Color
Nd(Val)Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	475.75	99.5	105.0~109.3	solid crystal	lilac
Sm(Val)Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	481.87	99.28	127.7~132.2	solid crystal	faint yellow

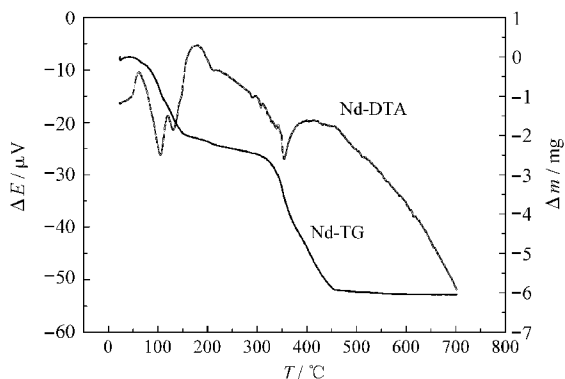


图1 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的 TG-DTA 图  
Fig.1 TG-DTA patterns of Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O

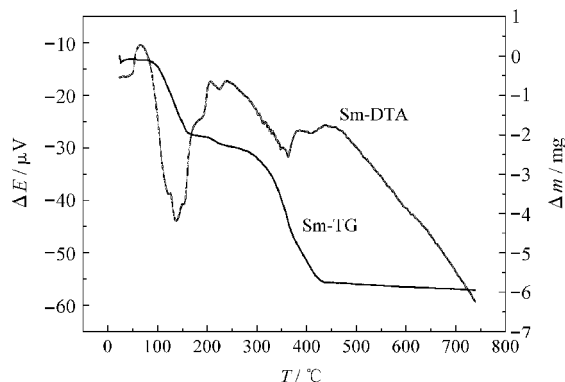
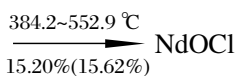
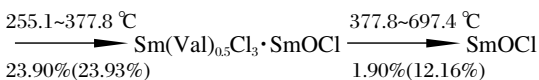
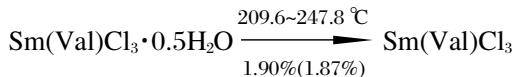
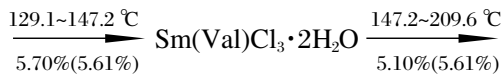
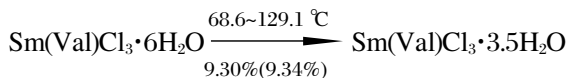


图2 Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的 TG-DTA 图  
Fig.2 TG-DTA patterns of Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O



2.3.2 Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物



配合物可能的热分解机理可以进一步对各中间产物进行实验验证给出佐证。

2.4 配合物的热分解动力学

对标准草酸钙样品(CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)第一步热分解失水反应采用 Achar 法和 Coats-Redfern 法进行活化能实验和计算, 得 E=104.77 kJ·mol<sup>-1</sup>, 与文献值<sup>[9-10]</sup>比较验证了本实验方法以及计算的可靠性。

2.4.1 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 第一步热分解反应动力学参数

Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物在 β=10.0 °C·min<sup>-1</sup> 条

件下, 第一步热分解失水过程为 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O→Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O. 本文采用 30 种不同的机理函数 f(α), G(α), 运用 Achar 法和 Coats-Redfern 法对其热分解反应动力学参数 E、lnA 进行了计算. 通过 TG 曲线得出该步反应的动力学基础数据见表 3.

表 3 中的 α 表示温度为 T 时, 试样相对于某一步变化过程的转化百分数, dα/dT 表示转化百分数随温度的变化速率。

利用表 3 中的动力学基础数据, 分别计算出各温度条件下 ln[(dα/dT)/f(α)]以及 1/T 值, 作 ln[(dα/dT)/f(α)]对 1/T 图, 求出直线的斜率和截距, 由斜率 (-E/R)求活化能 E, 由截距 {ln(A/β)} 求出指前因子 A.

表 4 列出了 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 第一步热分解 Achar 法和 Coats-Redfern 法计算结果。

比较 Achar 法和 Coats-Redfern 法的计算结果, 发现 3 号函数用两种方法计算的 E、lnA 最接近, 且直线拟合线性相关系数|R|也很好. 故认为 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 第一步热分解失水过程的活化能为 E=127.59 kJ·mol<sup>-1</sup>, 指前因子的对数值 ln(A/s<sup>-1</sup>)=38.42. 相应机理函数的函数形式为 f(α)=(3/2)[(1-α)<sup>-1/3</sup>-1]<sup>-1</sup>

表 3 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 第一步热分解失水动力学基础数据

Table 3 The kinetics data of the first step of the dehydration process of Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O

T/K	α(%)	dα/dT	T/K	α(%)	dα/dT
343.45	0.115044	0.00908	370.35	0.513274	0.02674
347.35	0.150442	0.00803	372.95	0.592920	0.03063
351.15	0.176991	0.00917	375.55	0.672566	0.03063
355.05	0.221239	0.01424	378.15	0.752212	0.03080
358.15	0.274336	0.01671	380.15	0.814159	0.02876
361.95	0.336283	0.01798	382.15	0.867257	0.02461
364.65	0.389381	0.02004	385.35	0.939823	0.01989
367.25	0.442478	0.02163	388.35	0.991150	0.01711

α: fractional conversion

表 4 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 第一步热分解 Achar 法和 Coats-Redfern 法计算结果对比Table 4 The comparison between the calculation results of Achar method and Coats-Redfern method about the first step of the heat decomposition of Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O

Function number	Achar method			Coats-Redfern method		
	E/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ln(A/s <sup>-1</sup> )	R *	E/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ln(A/s <sup>-1</sup> )	R *
1	83.88	25.64	0.9560	104.72	32.52	0.9965
2	113.18	35.00	0.9945	118.97	36.88	0.9992
3	127.59	38.42	0.9963	125.55	37.69	0.9995
4	153.92	47.42	0.9857	139.49	42.57	0.9974
5	44.75	12.78	0.9109	30.32	7.79	0.9968
6	34.12	9.35	0.9289	27.78	7.03	0.9991
7	67.89	17.80	0.9291	93.46	26.24	0.9946
8	232.91	74.42	0.9409	143.07	33.16	0.9948
9	107.47	34.65	0.9352	78.63	25.00	0.9868
10	79.24	25.13	0.9076	50.39	15.44	0.9858
11	65.12	20.29	0.8829	36.28	10.56	0.9848
12	51.00	15.32	0.8422	22.16	5.50	0.9822
13	361.57	118.09	0.9772	332.73	108.50	0.9880
14	43.94	12.75	0.8112	15.10	2.84	0.9788
15	192.17	62.70	0.9638	163.33	53.08	0.9876
16	276.87	90.45	0.9729	248.03	80.85	0.9879
17	67.97	20.46	0.9793	61.63	18.25	0.9992
18	-129.5	-45.24	0.6854	23.36	5.76	0.9304
19	-50.51	-18.65	0.5390	33.27	9.20	0.9694
20	-208.49	-71.95	0.7280	16.67	3.33	0.8820
21	81.14	24.56	0.9647	66.71	19.66	0.9972
22	87.72	26.52	0.9568	69.46	20.36	0.9954
23	28.48	7.65	0.7945	49.32	14.48	0.9960
24	56.18	16.71	0.9212	77.02	23.57	0.9963
25	0.78	-1.68	0.0394	21.62	5.01	0.9946
26	-8.45	-4.97	0.4026	12.39	1.57	0.9924
27	-13.07	-6.70	0.5686	7.77	-0.33	0.9889
28	186.46	61.65	0.8835	72.92	24.58	0.7784
29	186.46	61.65	0.8835	128.31	42.43	0.9198
30	118.48	42.51	0.8017	33.42	10.29	0.7512

\* |R| represents the linearly dependent coefficient of the linear fitting.

及  $G(\alpha)=[1-(2/3)\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$ , 机理为三维扩散, 球形对称<sup>[9]</sup>. 热分解动力学方程式为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \frac{3}{2} [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$$

#### 2.4.2 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 氨基酸骨架断裂第一阶段反应动力学参数

采用与 2.4.1 中相同的方法, 在升温速率  $\beta=10.0 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下, Nd(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物热分解过程在 277.4~384.2  $^\circ\text{C}$  之间, 对配合物样品由 Nd(Val)Cl<sub>3</sub>→Nd(Val)<sub>0.8</sub>Cl<sub>3</sub>·NdOCl 反应的动力学参数进行研究, 并结合 Kissinger 法, 发现该步热分解反应的机理函数为  $f(\alpha)=1-\alpha$ ,  $G(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$ , 反应

为一级反应. 求得的  $E=174.43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\ln(A/\text{s}^{-1})=32.57$ , 该步反应动力学方程式为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)$$

#### 2.4.3 Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 第一步热分解反应动力学参数

在  $\beta=10.0 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温条件下, Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 配合物的热分解过程在 68.6~129.1  $^\circ\text{C}$  之间, Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O→Sm(Val)Cl<sub>3</sub>·3.5H<sub>2</sub>O. 比较 Achar 法和 Coats-Redfern 法对 30 种机理函数的计算结果发现, 当  $f(\alpha)=\frac{1}{2}(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$ ,  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^2$  时, Achar 法和 Coats-Redfern 法计算的结果最为接

近,且线性关系也最好.由此推断  $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  热分解第一步失水过程分解机理为随机成核与随后生长<sup>[11]</sup>.  $E=239.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln(A/\text{s}^{-1})=74.67$ , 其热分解反应动力学方程式为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \frac{1}{2} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$$

#### 2.4.4 $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 氨基酸骨架断裂第一阶段反应动力学参数

在同样的升温条件下, 255.1~377.8 °C 温度区间内  $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配合物样品由  $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Val})_{0.5}\text{Cl}_3 \cdot \text{SmOCl}$ , 采用 Achar 法和 Coats-Redfern 法, 发现当

$$f(\alpha) = \frac{3}{2} [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}, G(\alpha) = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{2/3}$$

机理函数运用最好, 故认为  $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  热分解过程氨基酸骨架断裂的第一阶段符合三维扩散, 球形对称机理,  $E=203.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln(A/\text{s}^{-1})=35.84$ , 其反应动力学方程式为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \frac{3}{2} [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$$

### 3 结论

(1) 稀土氨基酸配合物  $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$ ) 热分解过程均表现为先失去结晶水和配位水, 再发生氨基酸骨架断裂失重.  $\text{Nd}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在升温速率  $\beta=10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下热分解第一步失 3 个  $\text{H}_2\text{O}$ , 而  $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  第一步失 2.5 个  $\text{H}_2\text{O}$ .

(2) 稀土氨基酸配合物  $\text{Sm}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在氨基酸骨架断裂过程中形成  $\text{Sm}(\text{Val})_{0.5}\text{Cl}_3 \cdot \text{SmOCl}$  的中间物, 而 Nd 的配合物不同, 为  $\text{Nd}(\text{Val})_{0.8}\text{Cl}_3 \cdot \text{NdOCl}$ . 分解的最后产物均为  $\text{REOCl}$ .

(3) 稀土氨基酸配合物  $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$ ) 在升温速率  $\beta=10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下热分解第一步对应的活化能分别为  $127.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $239.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 指前因子的对数值  $\ln(A/\text{s}^{-1})$  分别为 38.42、74.67, 动力学方程差异较大.

(4) 稀土氨基酸配合物  $\text{RE}(\text{Val})\text{Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Sm}$ ) 在升温速率  $\beta=10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下热分解,

缬氨酸骨架断裂阶段第一步热分解反应的活化能  $E$  分别为  $174.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $203.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 指前因子的对数值  $\ln(A/\text{s}^{-1})$  分别为 32.57、35.84, 动力学方程不同.

### References

- 1 He, S. Y.; Song, D. S.; Guo, A. L. *J. Chin. Rare Earth Soc.*, **1995**, **13**(4): 368 [何水祥, 宋迪生, 郭爱莲. 中国稀土学报(*Zhongguo Xitu Xuebao*), **1995**, **13**(4): 368]
- 2 Li, Z. C.; Liu, C. Q.; Tan, K. J.; Ren, S. G. *Chin. J. Med. Chem.*, **1999**, **9**(1): 13 [黎植昌, 刘焯清, 谭克俊, 任绍光. 中国药物化学杂志(*Zhongguo Yaowu Huaxue Zazhi*), **1999**, **9**(1): 13]
- 3 Gao, S. L.; Yang, X. W.; Ji, M.; Liu, J. R.; Shi, Q. Z. *Thermochim. Acta*, **1998**, **323**: 13]
- 4 Wu, X. M.; Liu, Y.; Qu, S. S.; Zhang, D. S.; Liu, P.; Wang, C. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17** (10): 956 [吴新民, 刘义, 屈松生, 张大顺, 刘平, 王春艳. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2001**, **17**(10): 956]
- 5 Zhang, Z. H.; Ku, Z. J.; Xia, F.; Liu, Y.; Li, H. R.; Hu, Y. J.; Zhao, S. S.; Qu, S. S. *Acta Chim. Sin.*, **2004**, **62**(4): 386 [张忠海, 库宗军, 夏菲, 刘义, 李会荣, 胡艳军, 赵顺省, 屈松生. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2004**, **62**(4): 386]
- 6 Xi, G. X.; Song, S. L.; Liu, Q. J. *Henan Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, **2004**, **32**(4): 78 [席国喜, 宋世理, 刘琴. 河南师范大学学报(自然科学版)(*Henan Shifan Daxue Xuebao-Ziran Kexue Ban*), **2004**, **32**(4): 78]
- 7 Ma, A. Z.; Li, L. M.; Xi, S. Q. *Chin. J. Appl. Chem.*, **1995**, **12**(3): 48 [马爱增, 李来明, 席时权. 应用化学(*Yingyong Huaxue*), **1995**, **12**(3): 48]
- 8 Jia, J. X. *J. Langfang Teachers College*, **2001**, **17**(4): 58 [贾静娴. 廊坊师范学院学报(*Langfang Shifan Xueyuan Xuebao*), **2001**, **17**(4): 58]
- 9 Hu, F. X.; Song, L.; Xu, Z. Q.; Hou, G. H. *J. Xinyang Normal Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, **2003**, **16**(3): 287 [胡付欣, 宋力, 许志强, 侯光辉. 信阳师范学院学报(自然科学版)(*Xinyang Shifan Xueyuan Xuebao-Ziran Kexue Ban*), **2003**, **16**(3): 287]
- 10 Chen, D. H.; Yuan, Y. H.; Zhao, Q. Z. *J. South-Central College for Nationalities (Nat. Sci. Ed.)*, **1997**, **16**(3): 2 [陈栋华, 袁誉洪, 赵奇志. 中南民族学院学报(自然科学版)(*Zhongnan Minzu Xueyuan Xuebao-Ziran Kexue Ban*), **1997**, **16**(3): 2]
- 11 Hu, R. Z.; Shi, Q. Z. *Thermal analysis kinetics*. Beijing: Science Press, 2001: 47 [胡荣祖, 史启祯主编. 热分析动力学. 北京: 科学出版社, 2001: 47]