

## 样品用量对 TG 结果的影响

### 一、导论

热重分析(TGA)是测量样品的质量变化与温度关系的一种技术。例如,为了评估某样品的稳定性,我们需要知道在什么温度下失重 10%、或者发生挥发或升华的速率。为了在诸如此类的实验中使实验数据具有更好的准确性和重复性,我们有必要了解有关实验参数如吹扫气的类型和流动速率、升温速率、样品制备等对测量结果的影响。

其中样品用量对 TGA 测量结果的影响常常被忽略,这是需要注意的一个问题。首先样品量直接影响着炉子对样品的热量传递,而所有的挥发或吸热分解均需要一定的能量。在热重分析仪中,炉子对样品的热量传递在低温情况下主要是通过通过对流,而在高温情况下则主要是通过辐射。因此较小的样品量比之较大的样品量会分解得更迅速,在较低的温度下完成分解台阶;并且较大的样品量会产生更多的气体,气体从坩锅中的逸出又延长了这种效果。

需要说明的是,下面我们在讨论样品量对实验结果的影响时,并未考虑样品几何尺寸、样品装填密度等因素的影响。

### 二、实验

十溴二苯醚 DECA( $C_{12}Br_{10}C$  以上分解。该物质常用作塑料和薄膜中的阻燃剂。 $^{\circ}O$ ,分子量 959.2,密度 3.0g/ml) 在 300~305 $^{\circ}C$  熔融,接着在大约 360 $^{\circ}C$  汽化挥发,在 400

实验仪器: 标准炉, 使用 50ml/min  $N_2$  作净化气。

实验条件: 细粉末状样品在 70 $\mu$ l 铝坩锅中以 10 $^{\circ}C$ /min 的升温速率从 200 $^{\circ}C$  加热至 510 $^{\circ}C$  (特别的实验条件将在文中特别说明)

DTG 曲线是 TG 曲线的微分, SDTA 曲线记录的是样品温度与程序温度的温度差。

### 三、结果与讨论

#### 1) 样品量的影响

加热时,样品 DECA 首先会熔融,接着很快会在完全汽化挥发前失重。这个速度主要是与样品量的大小有关。由图 1 可看到 5 个不同样品的 TG 曲线,这 5 个样品以相同的升温速率在相同的温度开始实验。较大用量样品的挥发速度(以 mg/min 为单位)在 380 $^{\circ}C$  以前是较慢的;而较小用量的样品在 400 $^{\circ}C$  已完全挥发完。如果将曲线已失重百分率作为纵坐标进行归一化处理,样品挥发的速度相差很大。如当发生 10%的失重率时,最小用量的样品在 337 $^{\circ}C$ ,而最大用量的样品较之落后 8min 在 403 $^{\circ}C$ 。有这种时间差别的原因是挥发 3.3mg 比挥发 0.2mg 样品需要更多的时间。

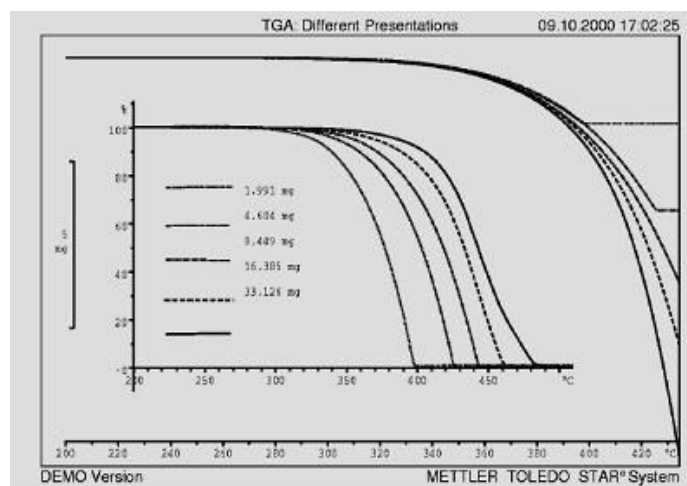


图 1: 不同样量的 DECA 的 TG 曲线 (70 $\mu$ l 敞口的铝坩锅, 分别用质量和质量百分数表示)

随着样品量的增大, TG 曲线向高温方向移动, 这是由气体在样品表面的扩散性质所决定的。这种气体扩散阻力的影响在样品分解开始时就有作用。

图 2 中 SDTA 曲线显示出较大样品量与较小样品量相比熔程延长。SDTA 曲线发生气体挥发的范围与 DTG 曲线是相同的, 这是因为质量的损失与能量的吸收密切相关的。

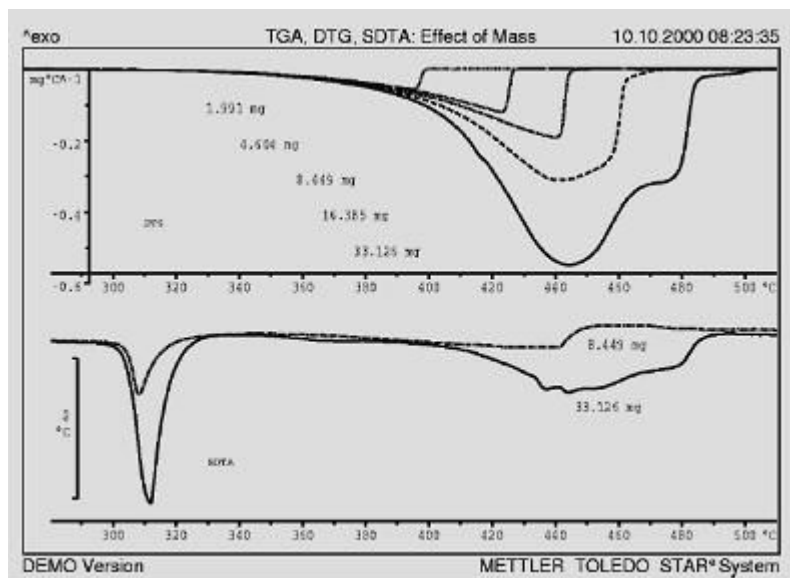


图 2: 样品的 DTG 曲线和同步的 DTA 曲线 (标准敞口坩埚)

采用较大的样品量, 存在较长的气体挥发时间, 因此在相对较快的  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下样品的分解与气体挥发会同时进行, 这在图 2 的 DTG 曲线中表现得比较明显: 在较小用量的样品中典型挥发过程是清晰可见的, 而较大用量的样品的气体挥发过程被分解过程所覆盖。

## 2) 气体的影响

不仅样品的大小和气体挥发或样品分解所需的能量能引起 TG 曲线的飘移, 而且气体的扩散和气体产物的分布也会产生 TG 曲线的飘移。在图 3 中, 用不同的坩埚称取相同的样品量进行实验, 在无盖的样品坩埚中, 气体挥发相对较快, 但由于坩埚较深, 使气体挥发受阻, 从而使达到气液平衡的温度向高温方向移动  $20^{\circ}\text{C}$ 。如果气体扩散进一步受阻 (加盖), 气液平衡会在自身的气氛中进一步向高温方向移动, 气体挥发也将被分解所覆盖。

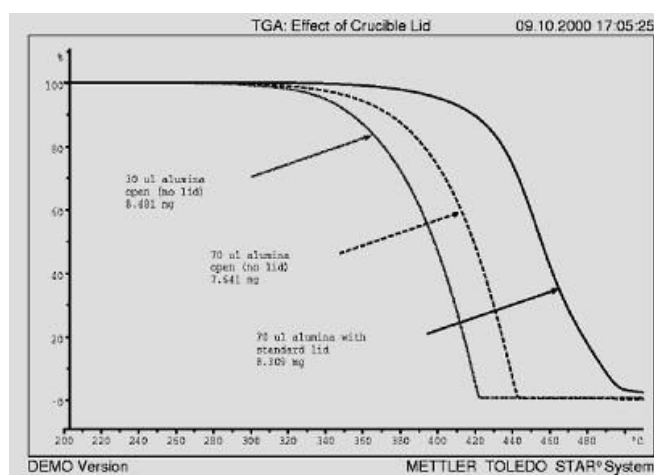


图 3: DECA 在不同坩埚中的挥发比较

#### 四、结论

在热重分析中，不仅要精确地控制温度，而且要精确地控制其它一些参数。为了保证较好的重现性，我们必须知道有关实验参数对结果的影响。在文中我们得知样品量不仅影响测量的温度，而且影响失重的速率。因此在仪器灵敏度许可的情况下，尽量选择较小的样品量。

有关实验表明，即使在样品量相同的情况下，样品失重 10%时仍会存在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$  的温度误差，这是由样品在坩锅中的几何尺寸、样品粒度大小、样品装填密度等其它一些影响因素造成的。由样品重量产生 TG 曲线的飘移不会超过  $60^{\circ}\text{C}$ 。