

## TGA-FTIR和TGA-MS测量中应注意的一些问题

原作: Cyril Darribère

### 前言

在热重分析(TGA)中, 主要是测量样品的重量随时间和温度的变化。在测量过程中, 挥发性气体成分地逸出就会导致样品的失重, 挥发性气体的化学组成和功能团的判别可通过TGA偶联EGA技术来实现, 这就是我们通常所说的FTIR光谱(测量分子的红外吸收)和质谱(测量气体分子碎片的荷质比)。本文的目的就是使用户了解在应用这些偶联技术时应注意的一些问题, 以便能更好地利用这些技术为用户服务。

### 接口温度

对所有的测量接口温度应该稳定地保持在200°C, 这有利于在传输的过程中, 气体不至于发生凝结, 否则就会发生二次反应或阻塞气路。

### 阻塞检查

如果气路发生阻塞, 挥发性气体分析就不会对发生在热天平中的热效应结果作出反馈。一些物质, 例如橡胶, 在热分解时气路常常会发生阻塞。对于质谱仪, 较高的真空度( $<10^{-6}$  mbar)就预示着气路的阻塞。可通过挥发性溶剂来检验气路: 将5 mg左右的丙酮密封在40  $\mu$ l的铝坩埚中, 然后将其放入TGA中, 以10°C/min的升温速率将其加热到200°C。随着温度的不断升高, 坩埚内的压力会不断升高直至裂开, 丙酮蒸气就会迅速被EGA技术检测到: 丙酮的红外吸收波长为1725~1640 $\text{cm}^{-1}$ (FTIR), 特征碎片荷质比(m/z)为15、43、58(MS)。

### 载气的选择

FTIR: 载气不应该显现任何红外吸收波长,  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、合成空气和Ar都是很合适的选择。  
MS: 载气的选择主要是根据实验所要检测的样品离子化的质量。下面的一些荷质比也许会产生干扰: m/z 28 ( $\text{N}_2$ 和CO), m/z 36 (Ar和HCl), m/z 44 ( $\text{CO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ ), 在实际测试中要注意区别。

### FTIR的气密性检查

为了使TGA样品中的气体挥发成分顺利地到达红外气体池中, 整个TGA-FTIR系统的气密性是必须的。因此检查整个气路的气密性十分必要。检查的方法是: 将一个橡皮管的一端连接到红外的出口, 处另一端放入一装有水的大口烧杯中, 水的高度至少有10 cm。如果没有气泡产生, 需要调整炉体上的O形圈; 如果有必要可更换O形圈, 检查红外接口处的凸缘。

### FTIR的灵敏度

为了提高红外的检测灵敏度, 可采用相对较低的载气流速, 如20 ml/min。另外一个重要的参数就是升温速率: 升温速率愈高, 红外检测灵敏度愈高。通常采用的升温速率是5~20 K/min。需要提醒注意的是较高的升温速率有时会导致某些效应的相互遮盖。在TGA中0.5 mg的失重量可以保证红外较好的检测结果, 所以我们在作实验时, 要充分考虑样品量的大小。如果样品失重量太大, 就会导致气雾的形成, 气雾的液滴就会沉积在红外气体池表面形成薄膜。

## FTIR的背景光谱

红外的背景光谱在实际测量中是会自动扣除的。尽管如此，我们仍需要通入干燥的空气或氮气以降低红外光谱中残余的二氧化碳和湿气。

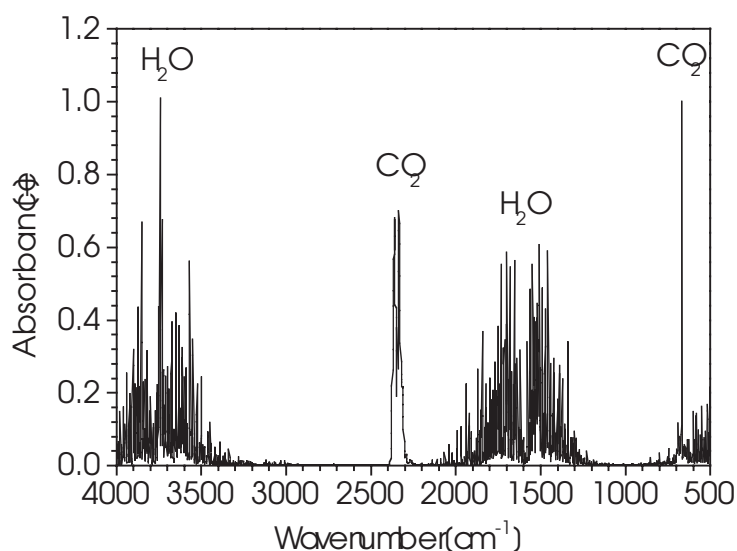


图1 空气的背景红外光谱

## MS的测量模式

在实验前，我们并不知道实验会产生那些离子碎片，最好在测量前模拟扫描或采用柱形扫描模式进行扫描 ( $m/z$  10~300)，所有相关的离子碎片会在第二遍的多重扫描模式中检测到。

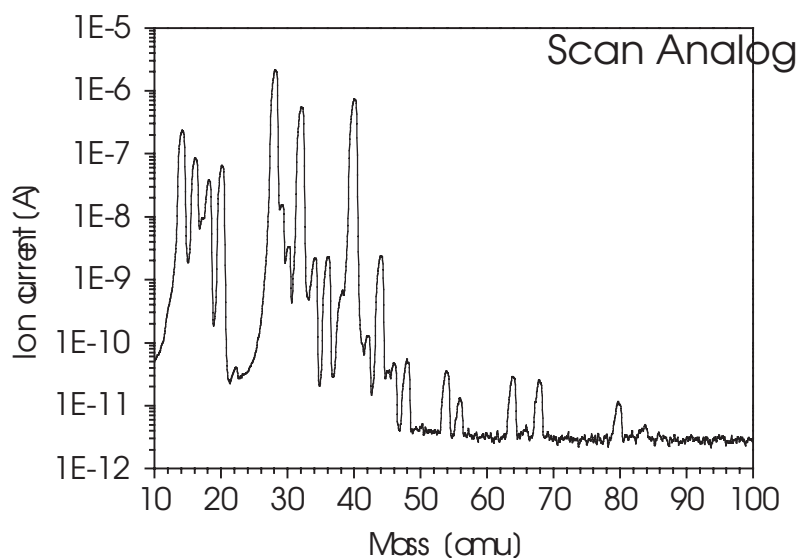


图2 定向测量的模拟扫描

## 结论

为了很好地进行逸出气体的分析，我们需要选择合适的载气、最优化的升温速率和样品量；气路的阻塞问题可通过循环检查和清洁来解决。即使是最优化的实验条件，为了得到较好的分析结果，正确的曲线图谱分析和解释是必须的。