

TGA 曲线的解释

原作: Georg Widmann

非自然的不正常信号

在 TGA 的测量曲线上常常会有不是直接由于样品的原因产生的非自然的不正常信号, 例如, 这些信号的产生与你所测物的性质无关。这些关于 TGA 曲线的非自然的不正常信号主要包括以下几方面:

- 浮力效应。随着炉子的加热, 包围在样品周围的气氛就会产生密度的变化(由大变小), 从而引起样品增重。一般典型的明显增重在 50-200 μg 。因为浮力效应是可重现的, 样品的测量曲线可通过自动扣除空白曲线进行校正。由气体切换引起的浮力效应也可以通过这种方法校正。在本文中显示的所有 TGA 曲线都已经过空白曲线的校正。
- 净化清洁气体流速的波动也会对 TGA 曲线的测量产生影响。因此, 气体的流速在一次测量中应尽可能地保持恒定、不改变。
- 由于样品的部分突然喷发所引起的突然失重。这种效应常常发生在样品分解产生很多气体组分的时候。你可以通过给样品池加穿孔的盖或在样品上覆盖颗粒状的 Al_2O_3 来避免该效应的产生。
- 由样品在加热过程中产生的泡沫接触到加热炉壁而引起 TGA 曲线的明显增重。采用较少的样品量可避免该现象的发生。

实验条件

在 TGA 的测量中, 测量的温控程序一般采用动态升温, 升温速率在 0.5-50 K/min, 最常用的升温速率为 20 K/min; 初始温度一般为 25° C 或 30° C, 采用这些温度作为初始温度, 有利于对样品干燥程度的检测; 终止温度一般较高: 对有机物终止温度一般为 600° C, 对于无机物终止温度一般 $\geq 1100^\circ\text{C}$ 。有机物样品常常在氮气下裂解, 裂解过程产生的碳黑和有机物中不能分解的添加剂常常可以在空气中燃烧。

在 TGA 的实验过程中, 一般要使用清洁净化气体和天平保护气体, 至少要使用天平保护气体。

图谱解析

对于测量的 TGA 曲线的解析, 常常有其他的几种相关图谱予以辅助的解释:

- DTG 曲线: 一阶微分求导, 质量的变化率。
- 同步 SDTA 曲线: 同等实验条件下的吸、放热效应。
- EGA, 逸出气体分析: 应用红外和质谱技术对样品的气体组分进行定性分析。

大多数 TGA 曲线中的热失重, 有如下几种典型的因素所引起:

- 化学反应(分解、结晶水的失去、燃烧和金属氧化物的还原)。
- 物理转变(挥发、汽化、升华、解吸和去湿)。

TGA 曲线中的热增重, 有如下几种因素所引起:

- 化学反应(与吹扫气体中的 O_2 、 CO_2 形成不挥发或难以挥发的化合物)。
- 物理转变(样品如活性炭会吸附气体)。

除了这些真正的质量变化,还有由铁磁性样品的居里点转变引起的假质量变化。应用 TGA 技术可以用来测定铁磁性物质的居里点转变温度。相应地,我们也可以通过居里点转变温度来校正未配有 DTA 或 SDTA 的热天平温度。另外,通过 TGA 实验完成后的样品残余物的状态、颜色等的观察也能为我们正确解析图谱提供有用的信息。

TGA 曲线的形状常常可以用来表征测量过程中的某些效应,也可用作鉴定。本文所示的示意图与测量效果展示了 TGA 中所观察到的大部分典型的曲线形状。所有显示的曲线都经过空白曲线修正。

如果在 TGA 测量过程中两个台阶重叠,我们可以采用不同的升温速率(或高或低)或采用较小的样品量,以分离这种重叠效应。较快的升温速率使化学反应向高温方向移动。

化学反应

TGA 技术常常用来检测有质量变化的化学反应。典型的重量损失台阶约有 $100^\circ C$ 宽(1%~99%的转化率)。该台阶常常慢慢的从初始水平 TGA 曲线上开始。拐点在约 60%的转化率时。在反应结束时曲率半径略小于反应开始时的值(见图 1a)。

对于化学计量的反应,样品摩尔质量的损失可通过 TGA 技术检测到,示例如下:天冬氨酰苯丙氨酸甲酯的摩尔质量为 $312 g/mol$ (图 3),在 $180^\circ C$ 时失重 10.4% 时的摩尔质量为 $32 g/mol$,分解产物可能为 O_2 、S 或 CH_3OH ,由于该样品不是过氧化物、也不含硫元素,因此分解产物只能是 CH_3OH 。

在扩散步骤控制的反应中,整个反应以恒定的速率进行,即 TGA 曲线的斜率是常数(图 1c)。经常出现几个失重台阶,见图 1d。图 1e 是含能爆炸物的分解失重曲线:由于样品的快速分解,形成反冲力,在 TGA 曲线上表现为突然地增重。避免这种现象的方法是采用较少的样品量或者用惰性物质稀释样品。

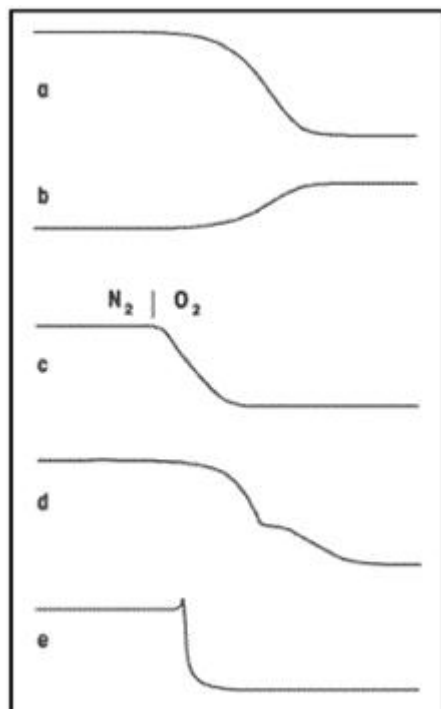


图 1: TGA 与化学反应

- a: 有气体产物形成的热分解
- b: 腐蚀、或金属的氧化;
- c: 炭黑在气体切换时的燃烧;
- d: 多步骤分解;
- e: 爆炸物的分解。

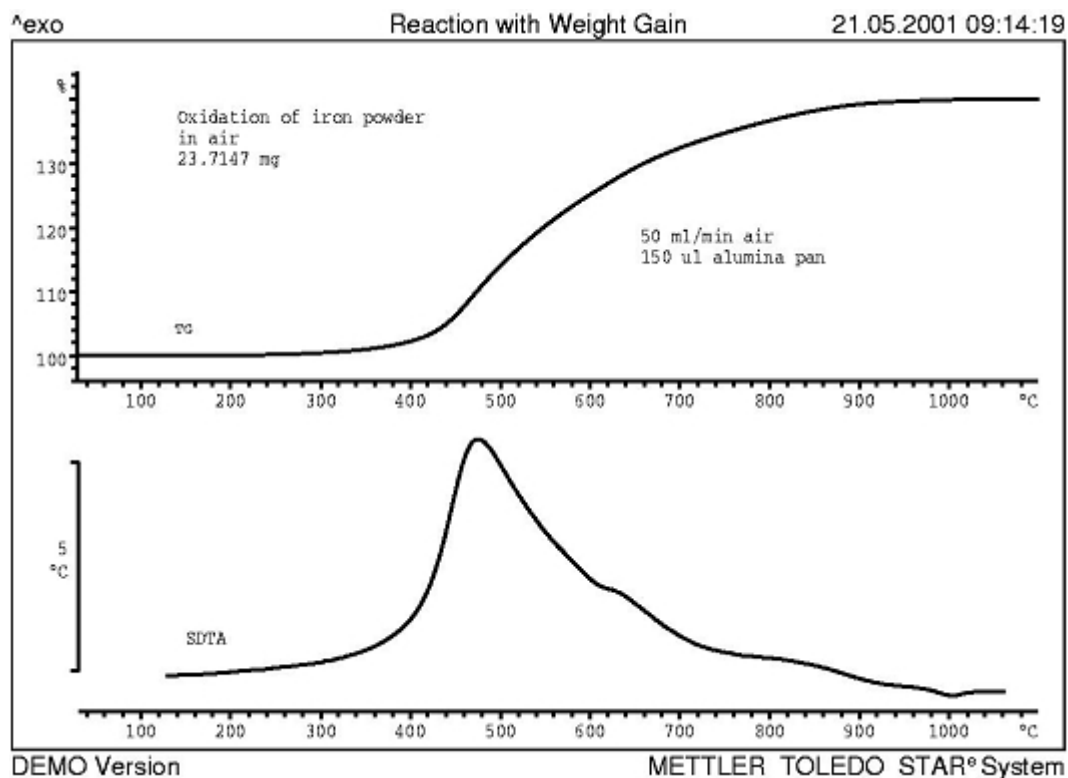


图 2: 由化学反应引起的样品增重的举例分析: 在空气中, 铁粉会氧化形成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 。同步的 SDTA 信号进一步证实了这一过程是一明显的放热过程。升温速率 20 K/min, 150ul 的氧化铝坩埚。该实验需要大约 600k 的温程范围来实验 1%至 99%的转化率。

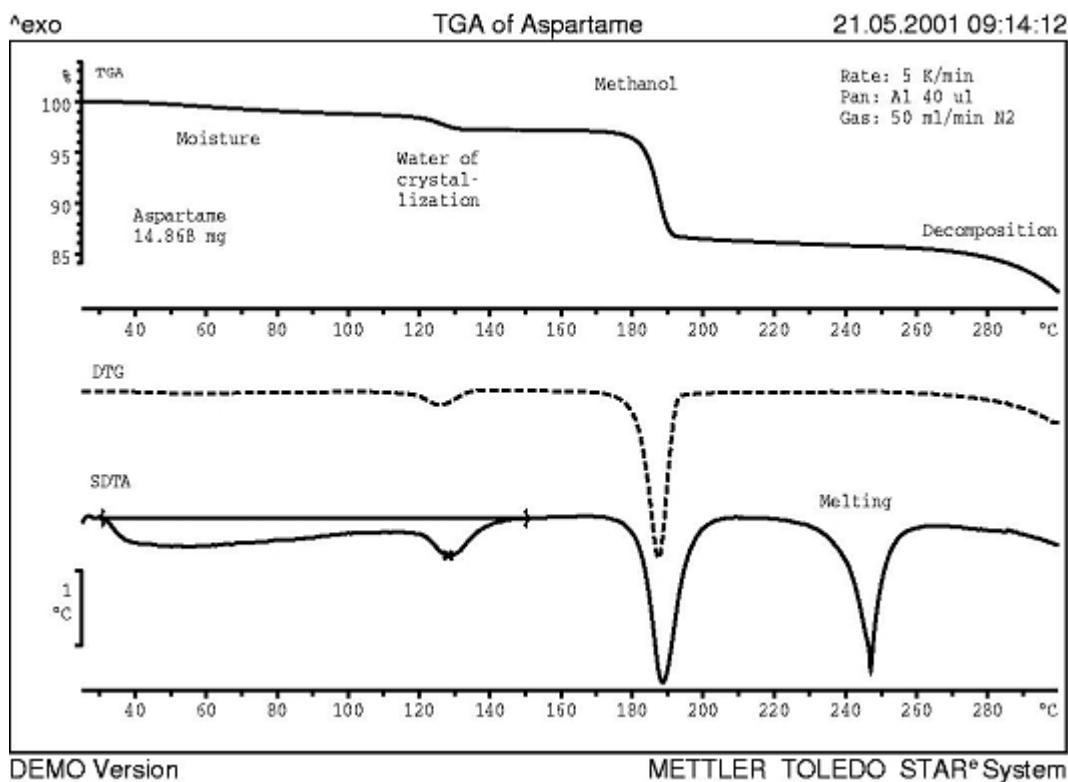


图 3: 天冬氨酰苯丙氨酸甲酯(一种人工甜味剂)的热分解历程。在 130° C 失去结晶水, 在 180° C 失去甲醇、同时形成对二氮己环。同步 SDTA 曲线显示生成的对二氮己环在 250° C 熔化。

熔融时的重量分析

从理论上讲, 在物质发生熔融变化时, 你不可能观察到重量的变化。但由于物质发生相态变化时, 样品的密度发生变化从而引起浮力的变化, 最终造成物质表观重量的变化; 由于这种效应产生的重量变化通常会小于 1 μg 。

尽管如此, 样品的熔融也常常会在 TGA 曲线上形成明显的变化, 这一般与增大的蒸气压或样品在液相中的快速分解有关(图 4 和图 5)。

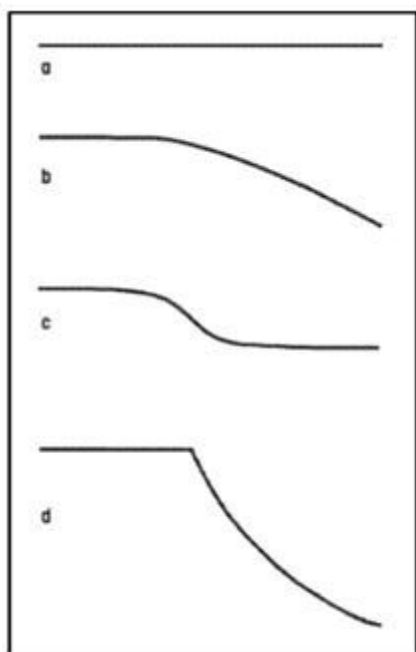


图 4: 熔融时的重量分析:

- a: 低蒸气压时的样品无重量变化效应;
- b: 挥发熔融 (液相样品挥发);
- c: 熔融时的去湿效应;
- d: 样器在熔融的同时分解。

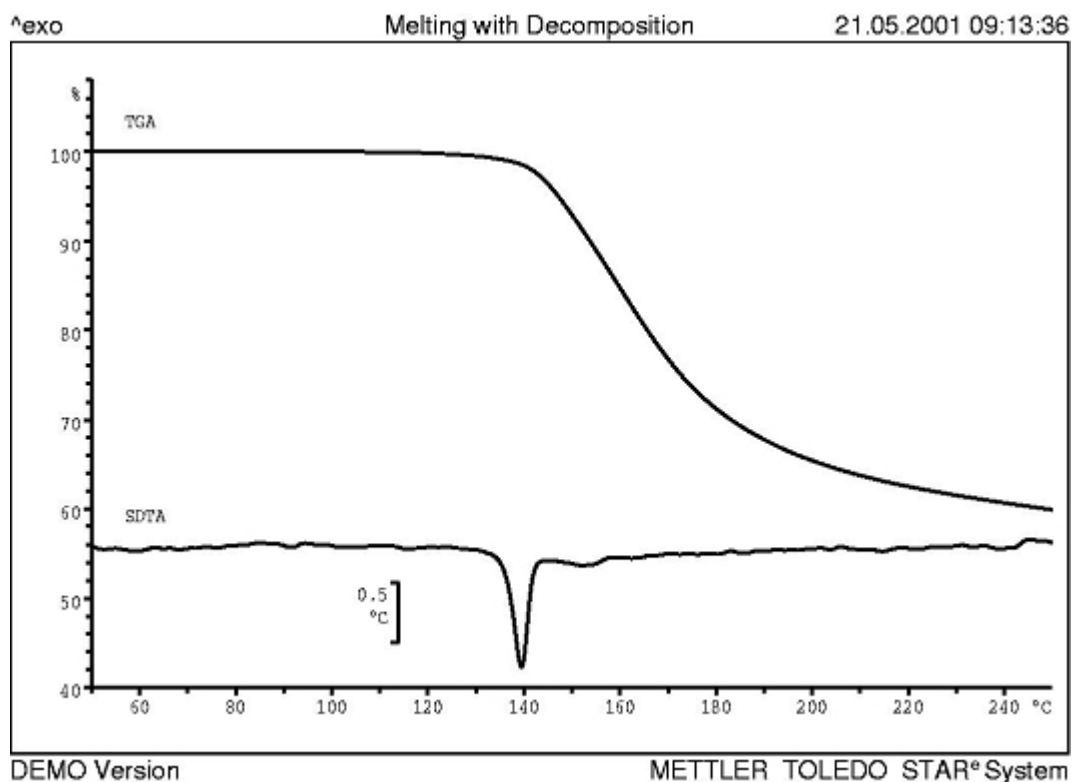


图 5: 乙酰水杨酸在 140° C 熔化, 接着很快释放出甲酸发生分解。理论上的重量损失为 33.3%, 测量出的重量损失明显偏大, 这是由于在这个过程中同时还有其它物质的挥发所致。

其它情况下的重量分析

在很多情况下, 样品的重量变化与化学变化和熔融效应无关。最常见的为样品的干燥台阶, 通常出现在温度程序的最初, 约有 100 K 宽(图 6a)。样品中残余溶剂的挥发也会表现为同样的失重效应。低分子量的有机物常常会表现出升华的效应。

液体在敞口坩埚中的挥发在沸点以下会显示很宽温程范围的失重曲线; 如果采用加盖穿孔的坩埚, 就会在坩埚中形成所谓的“自生环境”。水汽分子仍在液相平衡直至达到沸点。然后液体会在很短时间内完全蒸发, 形成一个尖锐 TGA 台阶, 它的起始点就是沸点(图 6b)。

铁磁性材料在居里点转变温度以上是顺磁性的, 因此会得到 TGA 曲线。地球磁场在远离赤道处实际上是有一个垂直作用力, 但是它比较弱无法测得(图 6)。最好在炉体下冷却的地方放置一块强顺磁性的磁铁。磁场对铁磁性样品产生一个向下的力。当温度升至居里点以上时, 该力会消失(图 6d 和图 7)。

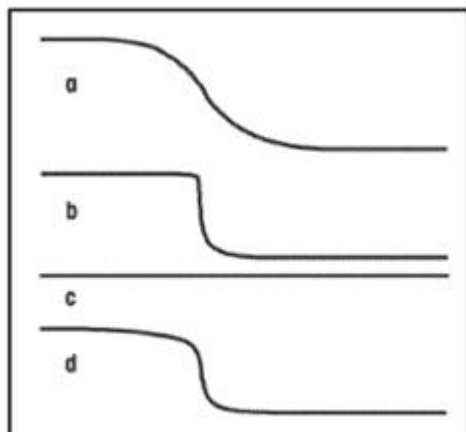


图 6: 其他情况下的重量分析:

- a: 干燥、解吸、升华;
- b: 加盖穿孔坩埚中样品的沸腾;
- c: 铁磁性物质在无永磁铁下的居里转变;
- d: 同样的样品在有永磁铁下的居里转变。

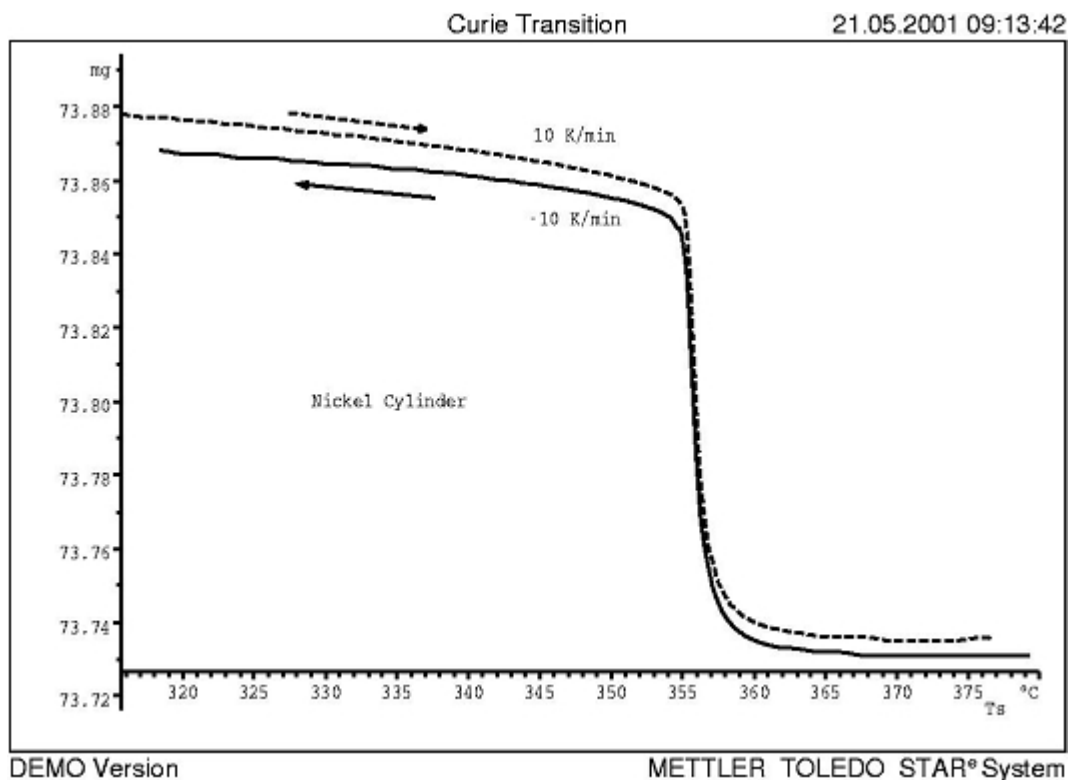


图 7: 居里点转变温度的 TGA 曲线

说明

以上所提供的有关化学反应和物理变化在 TGA 曲线上的典型反应，将十分有助于提高你对 TGA 测量曲线的解释。如果你对某些结果仍感到无法解释、剖析，你可以考虑采用下面一些分析技术：

- DSC 和 TMA 测量。
- 逸出气体分析 (EGA)。
- 热台显微镜下的样品观察。