热分析理论基础及应用

作者：丁延伟

整理：e 科研

分析测试公益讲座

热分析

热起材料、分出精华、析出创新

培训方式：bilibili直播(暂定) 5/8(周五) 19:00-20:30



丁延伟

中国科学技术大学理化科学实验中心高级工程师、博士
中国化学会化学热力学与热分析专业委员会委员
近20年热分析与吸附技术的分析测试、实验方法研究经验
主持修订标准《热分析方法通则》(JY/T 0589.1~4-2019)
以主要作者发表SCI论文30余篇，编著《热分析基础》教材

内容概要

○常用热分析(热重法、差热分析、差示扫描量热法、热分析联用技术等)的特点，分析热分析技术在材料研究领域中的应用；

○侧重于热分析实验方案设计、样品准备、曲线解析过程中的常见问题；

○结合所从事热分析技术的工作经历，对于如何充分发挥热分析技术在材料研究中的作用、进一步拓展热分析的应用范围和提高数据质量等方面提出了一些建议；

报名方式

1. 关注"e科研"微信公众号，后台回复热分析，赠热分析学习资料
2. 加QQ群937356020，实时发布直播链接；群内提问热分析相关问题，专家统一解答
3. 直播抽奖：一等奖5名：200元京东卡+丁老师签名书，二等奖10名：100元京东卡+丁老师签名书

QQ:4001668689

主办 辽宁省分析测试协会 e科研
辽宁省高校分析测试共享平台

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 1 部分 理论基础 6

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 2 部分 机理函数的推导-1. 成核和核生长模型 12

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 2 部分 机理函数的推导-2.几何收缩模型 （R 模型）机理函数 28

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 2 部分 机理函数的推导-4. 基于反应级数的模型机理函数（F） 40

PE 热分析软件的分析数据导出教程 43

热分析/红外光谱联用数据分析时三维图的作图方法 50

PE Pyris 1 加热炉玻璃套管的有效清洗方法 57

差热分析仪校准结果的不确定度评定方法 59

差示扫描量热仪校准结果的不确定度评定方法 66

“畸变”的热分析曲线 76

推荐一种可以方便地添加液氮的装置 80

采用红外加热的热重仪内衬石英管及红外灯管更换教程 88

在 Origin 软件中热分析/红外光谱联用的数据作图方法 99

关于微商热重曲线（DTG 曲线）峰方向的讨论 106

闪速差示扫描量热仪 Flash 2+简介（修改版） 110

Origin 软件中热重曲线的作图方法 114

微商热重曲线的作图方法.....122

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 1 部分 理论基础.....129

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 2 部分 实验条件设定.....134

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 3 部分 实验条件的设定应用实例.....139

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图.....155

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 5 部分 仪器分析软件中质谱部分的数据处理与作图.....163

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 6 部分 热分析/质谱联用曲线的综合分析与作图.....176

热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 1 部分 理论基础.....180

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 2 部分 实验条件设定.....186

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 3 部分 实验条件的设定应用实例.....191

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图.....201

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 5 部分 仪器分析软件中红外光谱部分的数据处理与作图.....208

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 6 部分 在 Origin 软件中 GS 曲线、FGP 曲线以及实时红外光谱图（EGS 图）的作图法.....217

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 7 部分 在 Origin 软件中三维红外光谱图的作图方法.....226

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 8 部分 热分析/红外光谱联用曲线的综合分析与作图.....234

热分析定义浅析.....240

Origin 软件中热重曲线的作图方法.....246

热重法实验条件设定与曲线解析 第 1 部分 热重法的定义及表达式.....252

热重法实验条件设定与曲线解析 第 2 部分 等温测量模式.....256

热重法实验条件设定与曲线解析 第 3 部分.....262

热重法实验条件设定与曲线解析 第 4 部分 步阶变温测量模式和质量变化速率控制测量模式.....269

热重法实验条件设定与曲线解析 第 5 部分 温度调制测量模式.....276

热重法实验条件设定与曲线解析 第 6 部分 热重仪的组成.....281

热重法实验条件设定与曲线解析 第 7 部分 热重仪的结构形式.....288

热重法实验条件设定与曲线解析 第 8 部分 基于热重仪的常见联用技术.....295

热重法实验条件设定与曲线解析 第 9 部分 独立式热重仪的温度校正.....312

热重法实验条件设定与曲线解析 第 10 部分 同步热分析仪的温度校正.....322

热重法实验条件设定与曲线解析 第 12 部分 热重仪的质量校正.....336

热重-差热分析（TG-DTA）数据分析及作图法.....343

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 1 部分 理论基础

在过去的近一个世纪中，许多动力学研究工作者提出并完善了不同类型的固态动力学模型，这些模型在动力学方程中通常定义为不同的机理函数。在这些机理函数中，一些机理函数基于反应的机理理论，而另一些机理函数型则缺乏理论基础，由此导致一些机理函数在理论上是错误的。在目前固态反应动力学研究中广泛使用的机理函数中，根据其机理，通常分为成核、几何收缩、扩散和级数反应四种类型。本部分内容总结了在动力学分析中常用的机理函数，并从理论上进行了推导。

1. 引言

六十多年前，在 W.E. Garner 主编的《固体化学》（Chemistryof the solid state; Garner, W. E., Ed.; Academic Press: New York, 1955.）中介绍了固态反应的理论，其中包括固态反应动力学。在该专著中 Jacobs 和 Tompkins 详细介绍了一些固态反应的机理函数尤其是成核和核生长模型的机理函数的理论和推导。这两种机理函数和其他机理函数的推导在 Brown 等人的题为《固体状态下的反应》的《化学动力学》系列丛书的第 22 卷中也有详细介绍（Brown,M. E.; Dollimore, D.; Galwey, A. K. Reactions in the solid state. InComprehensiVe chemical kinetics; Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., Eds.;Elsevier: Amsterdam, 1980; Vol. 22, Chapter 3.）。1999 年，Galwey 和 Brown 在他们的专著《ChemicalProperties and Reactivities of Ionic Crystalline Phases》中总结了这些机理函数（Galwey,A. K.; Brown, M. E. Thermal decomposition of ionic solids: Chemical propertiesand reactiVities of ionic

crystalline phases; Elsevier: Amsterdam, 1999;Chapter 3）。

随着时间的流逝，这些年代久远的参考文献越来越不容易获得。在已发表的论文和综述中，没有一篇参考文献可以全面地介绍了这些机理函数的基础和数学推导。由于缺乏这样的文献来源，导致许多作者重复地在论文中以表格形式(如表 1 所示)介绍这些机理函数。

表 1：不同机理函数的微分和积分表达式

model	differential form $f(\alpha) = 1/k\ d\alpha/dt$	integral form $g(\alpha) = kt$
	nucleation models	
power law (P2)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
power law (P3)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
power law (P4)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avrami−Erofeyev (A2)	$2(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Avrami−Erofeyev (A3)	$3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Avrami−Erofeyev (A4)	$4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
Prout−Tompkins (B1)	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + c^a$
	geometrical contraction models	
contracting area (R2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
contracting volume (R3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
	diffusion models	
1-D diffusion (D1)	$1/(2\alpha)$	α^2
2-D diffusion (D2)	$-[1/\ln(1-\alpha)]$	$((1-\alpha)\ln(1-\alpha)) + \alpha$
3-D diffusion−Jander (D3)	$[3(1-\alpha)^{2/3}]/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$
Ginstling−Brounshtein (D4)	$3/[2((1-\alpha)^{-1/3}-1)]$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
	reaction-order models	
zero-order (F0/R1)	1	α
first-order (F1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
second-order (F2)	$(1-\alpha)^2$	$[1/(1-\alpha)]-1$
third-order (F3)	$(1-\alpha)^3$	$(1/(1-\alpha))^2-1$

[a] Constant of integration.

热分析与吸附

本文主要介绍了常用的热分析动力学中常用的固态动力学反应的机理函数及其数学推导过程。

2. 反应速率基础简介

对于一个固态反应而言，其反应速率通常可用下式描述：

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (1)$$

热分析与吸附

式（1）中，A 为指前因子（也称频率因子），Ea 为活化能，T 是绝对温度，R 是理想气体常数，f（α）是机理函数，α是转化率。对于重量法得到的数据而言，α定义为下式表示：

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (2)$$

热分析与吸附

其（2）中，m_0 是反应开始时的初始重量，m_t 是时间 t 时的重量，m_∞是反应结束时

的最终重量。

反应过程的动力学参数（机理函数、A 和 E_a）可以通过上述速率方程式（式（1））由等温动力学数据获得。对于由非等温实验得到的实验数据而言，可以通过利用下式将式（1）进行变形，从而得到恒定加热速率下的反应速率作为温度的函数的非等温下的速率表达式：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} \tag{3}$$

热分析与吸附

式（3）中，$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}T$为非等温反应速率，$\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$则为等温反应速率，$\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$是恒定加热速率，通常用β表示。

将式（1）代入式（3），可以得到恒定加热速率下的非等温速率方程式的微分形式：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \tag{4}$$

热分析与吸附

分离变量并积分式（1）和（4）可以分别得到等温和非等温速率方程的积分形式如下式（5）和式（6）所示：

$$g(\alpha)=Ae^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}t \tag{5}$$

热分析与吸附

$$g(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_0^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)}\mathrm{d}T \tag{6}$$

热分析与吸附

其中，$g(\alpha)$是积分形式的机理函数，定义为

$$g(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}$$

热分析与吸附

值得注意的是，文献中表示这些机理函数的符号经常出现不一致的现象，在一些出版

物中 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 的定义经常出现颠倒的现象。表 1 中列出了常见的机理函数的微分表达式 $f(\alpha)$ 和积分表达式 $g(\alpha)$。

通常使用热重法研究固态反应动力学，也可以通过其它分析方法如差示扫描量热法（DSC）(Khawam, A.;Flanagan, D. R. J. Pharm. Sci. 2006, 95, 472.; Vyazovkin, S.; Dranca, I. J.Phys. Chem. B 2005, 109, 18637.)、粉末 X 射线衍射法（XRD）（Kirsch, B. L.;Richman, E. K.; Riley, A. E.; Tolbert, S. H. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 12698.）和核磁共振（NMR）(Jones, A. R.;Winter, R.; Florian, P.; Massiot, D. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 4324； Bertmer, M.;Nieuwendaal, R. C.; Barnes, A. B.; Hayes, S. E. J. Phys. Chem. B 2006, 110,6270)。无论使用任何一种分析方法，在进行动力学分析时，测量的参数必须能够转化为可以在动力学方程中使用的转化率（α）。

等温或非等温过程的动力学分析可以通过模型拟合或无模型（等转化率法）方法进行（Yu, Y. F.;Wang, M. H.; Gan, W. J.; Tao, Q. S.; Li, S. J. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 6208)。由于通过等转化率法或无模型方法能够计算得到没有模型假设的 Ea 值，近年来使用这些方法进行动力学分析的研究呈现增加的趋势（Vyazovkin, S.;Dranca, I. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 18637； Yu, Y. F.;Wang, M. H.; Gan, W. J.; Tao, Q. S.; Li, S. J. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 6208； Premkumar, T.;Govindarajan, S.; Coles, A. E.; Wight, C. A. J.Phys. Chem. B 2005, 109, 6126； Bendall, J. S.;Ilie, A.; Welland, M. E.; Sloan, J.; Green, M. L. H. J. Phys. Chem. B 2006,110, 6569； Vyazovkin, S.; Dranca, I. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 11981； Vyazovkin, S.;Dranca, I.; Fan, X. W.; Advincula, R. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 11672； Milev, A. S.;McCutcheon, A.; Kannangara, G. S. K.; Wilson, M. A.; Bandara, T. Y. J.

Phys.Chem. B 2005, 109, 17304)。然而随着研究的深入，一些研究工作者注意到这两种方法仍存在一些不足之处（Khawam, A.;Flanagan, D. R. Thermochim. Acta 2005, 436, 101; Khawam, A.;Flanagan, D. R. Thermochim. Acta 2005, 429, 93），即对一个固态反应进行完整的动力学分析通常需要反应机理函数来进行全面的动力学描述（Khawam, A.;Flanagan, D. R. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 10073.)。文献（Khawam, A.;Flanagan, D. R. J. Pharm. Sci. 2006, 95, 472.）中综合比较了不同的固态动力学分析方法。

3. 固态动力学中的机理函数和机制

机理函数是对实验发生的理论数学描述。在固态反应中，机理函数可以用来描述特定的反应类型，并在数学上将其转化为速率方程。目前在固态动力学的研究中已经提出了许多机理函数，这些机理函数大多是基于某些特定的机理假设发展起来的。除此之外，还有一些其他机理函数基于经验假设，它们的提出主要出于便于数学分析角度的考虑而在机理的角度则往往很难解释。通过动力学分析，从这些不同的机理函数可以得到不同的速率表达式。

在均相反应动力学（例如，气相或液相）中，通常通过动力学研究直接获得可用于描述反应进程的速率常数。除此之外，通过反应动力学机理的研究以及速率常数随温度、压力或反应物/产物浓度的变化的研究通常有助于揭示反应发生的机理，而这些机理通常涉及到不同程度的反应物转化成产物的多个具体的化学步骤。然而，在固态动力学中，由于与每一个反应步骤相关的信息通常难以获得，机理解释通常需要确定合理的反应模型（Brown, M. E. J.Therm. Anal. Calorim. 2005, 82, 665)。事实上，反应的机理函数的选择应该得到其他互为补充的技术例如显微镜、光谱、X 射线衍射等实验数据的支持才能证明更为合理。

4. 动力学机理函数的分类

对于等温实验而言，通常根据其等温曲线的图形形状（α ~ t 或 dα/dt~ α曲线）或其机理假设对动力学分析时用到的机理函数进行分类。基于这些曲线的形状，动力学机理函数可以分为加速、减速、线性或 S 形机理函数（如图 1 所示）。加速模型机理函数是其中反应速率（dα/ d*t*）随着反应进行而增加的一类机理函数，而减速模型机理函数的反应速率则随着反应进程的增大而减小（如图 1b~d 所示）。对于线性模型机理函数，反应速率速率对于反应进程α保持恒定（如图 1e 所示）。S 形模型机理函数的反应速率和α之间呈现钟形关系（如图 1f 所示）。

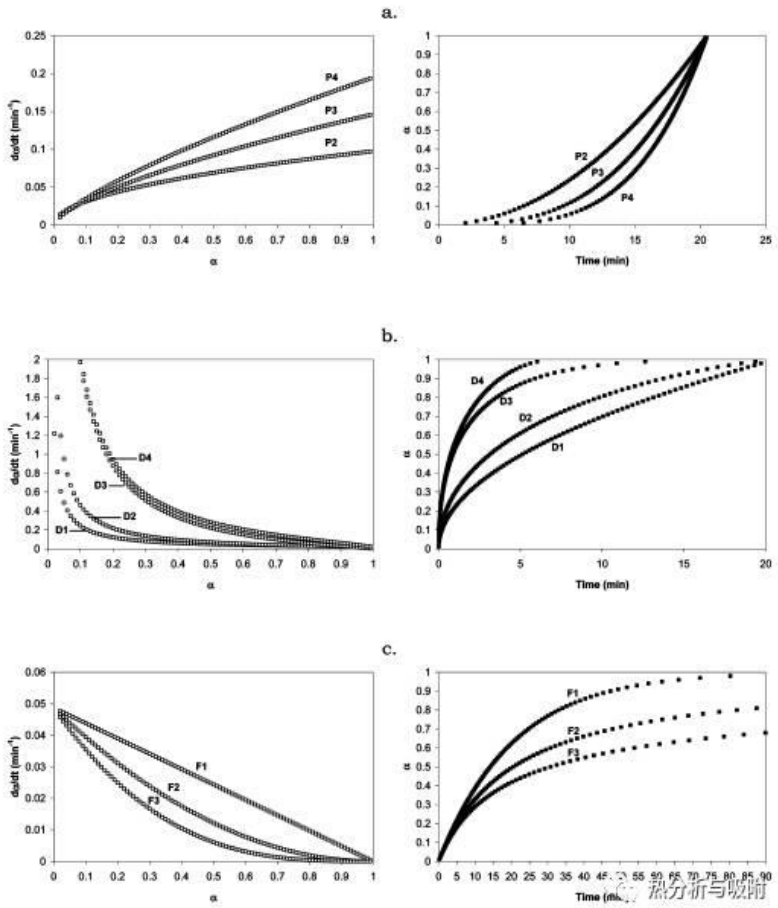
对于非等温实验而言，反应进度~温度曲线（即α ~ *T* 曲线）的形状不如其等温的α ~ *t* 曲线明显。图 2 示出了由式（4）和式（6）计算得到的非等温α ~ *T* 曲线和 dα /d*T* ~ α曲线。一些特殊情况下，对于由等温实验得到的数据，图 1 中的模型所对应的机理函数可以使用约化时间曲线（reduced time）对α或 dα/dt 作图（Vyazovkin, S.;Wight, C. A. Annu. ReV. Phys. Chem. 1997, 48, 125）；而对于非等温实验下得到的实验数据，图 2 中的模型所对应的机理函数则可以使用主曲线方法进行作图。这些用于图形表示的方法是一种简化的数据处理方法，通常用于由特定数据集直观地确定最佳的机理函数。

基于机理假设，机理函数通常分为成核、几何收缩、扩散及级数反应几类（如表 1 所示）。

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 2 部分 机理函数的推导-1．成核和核生长模型

今天开始介绍常见的机理函数的推导过程，由于公式太多，要一个一个地从 word 文件中复制成图片，所以今天先介绍成核和核生长模型的机理函数推导过程。

另外，上次的公众号文章发完后发现图 1 和图 2 没有贴上，这次先补上



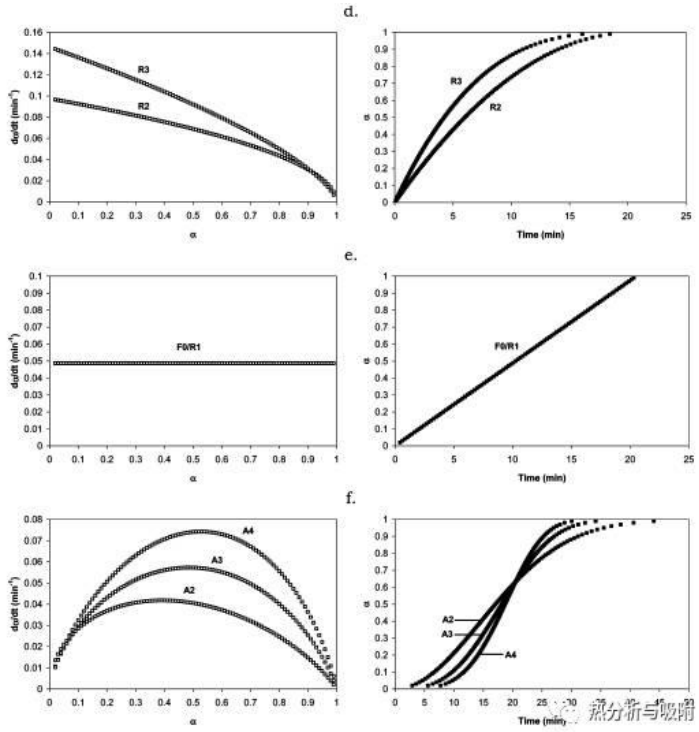
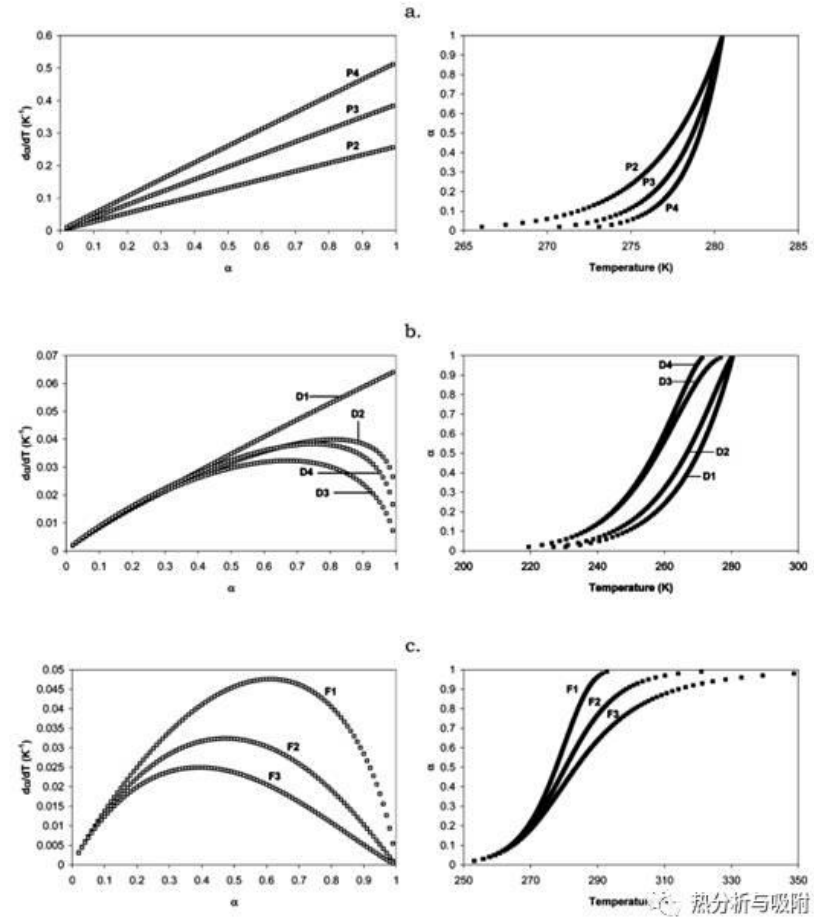


Figure 1. Isothermal dα/dt time and α time plots for solid-state reaction models (Table 1); data simulated with a rate constant of 0.049 min^{-1}: (a) acceleratory; (b−d) decelerator; (e) constant; (f) sigmoidal.



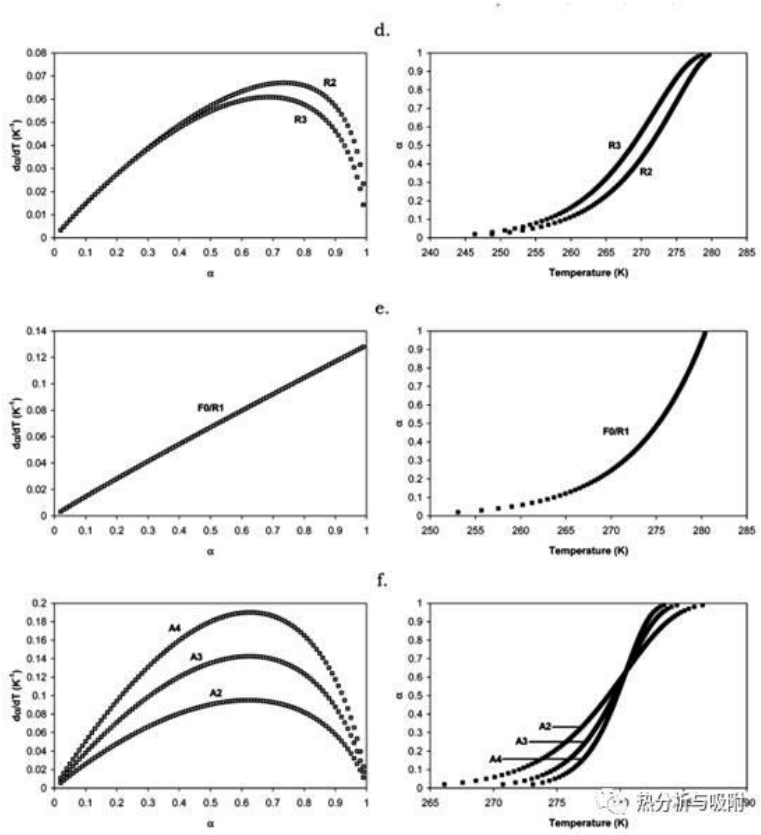


Figure 2. Nonisothermal dα/dT and α temperature plots for solid-state reaction models (Table 1); data simulated with a heating rate of 10 K/min, frequency factor of 1×10^{15} min^{-1}, and activation energy of 80 kJ/mol. (a) P-models; (b) D-models; (c−e) F and R models; (f) A-models.

5.1. 机理函数的推导

如前所述，机理函数的推导基于常见的几种反应机理，主要包括成核、几何形状、扩散和级数反应。Sestak 和 Berggren 提出了一种数学形式，表示单个一般表达式中的所有模型（Sestak, J.;Berggren, G. Thermochim. Acta 1971, 3,1）：

$$g(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n(-\ln(1-\alpha))^p \qquad (7)$$

式（7）中 m、n 和 p 为常数。通过改变这三个变量的值，使用式（7）可以用来表示任何一种机理函数。

在下面的内容中讨论常用的几类机理函数的推导和理论意义。

5.1 成核和核生长模型

许多固态反应如结晶（Yang, J.;McCoy, B. J.; Madras, G. J. Phys. Chem. B 2005, 109,18550； Yang, J.;McCoy, B. J.; Madras, G. J. Chem. Phys. 2005, 122； Liu, J.;

Wang,J. J.; Li, H. H.; Shen, D. Y.; Zhang, J. M.; Ozaki, Y.; Yan, S. K. J. Phys.Chem. B 2006, 110, 738）、晶型转变（Burnham, A. K.; Weese, R. K.; Weeks,B. L. J. Phys. Chem. B 2004, 108, 19432）、分解（Graetz, J.;Reilly, J. J. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 22181；Wang, S.; Gao,Q. Y.; Wang, J. C. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 17281）、吸附(Hromadova, M.;Sokolova, R.; Pospisil, L.; Fanelli, N. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 4869； Wu, C. Z.;Wang, P.; Yao, X. D.; Liu, C.; Chen, D. M.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. J. Phys.Chem. B 2005, 109, 22217）、水合（Peterson, V. K.; Neumann, D. A.;Livingston, R. A. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 14449）和去溶剂化（Khawam, A.;Flanagan, D. R. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 10073）等过程的动力学分析通常使用成核模型尤其是 Avrami 模型进行描述。Skrldla 和 Robertson 提出了一种基于 Maxwell-Boltzmann 能量分布理论的描述 S 形α ~ t 曲线的模型（Skrdla, P. J.;Robertson, R. T. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 10611），由该模型可以得到两个速率常数：一个用于α ~ t曲线的加速区域，一个用于减速区域。

5.1.1 成核过程

晶体由于其自身具有杂质、表面、边缘、位错、裂纹和点缺陷，这些现象导致的缺陷引起将其局部能量波动（Boldyrev, V. V.Thermochim. Acta 1986, 100, 315）。在反应过程中，这些缺陷是反应成核的反应位点。由于反应活化能在这些点处最小化，因此它们被称为成核点。

常见的固态动力学反应按照如下方式进行：

$$A_{(s)} \rightarrow B_{(s)} + C_{(g)}$$

热分析与吸附

其中，固体反应物 A 在热分解过程中产生固体产物 B 和气体产物 C。

成核过程是在反应物(A)的晶格中的反应点(成核位点)进行而形成新的产物相(B)。

在进行动力学计算时，通常假设成核过程是单步成核或者多步成核，由此得到动力学速率方程，如表 2 所示。

表 2：成核速率的数学表达式

nucleation rate law	differential form dN/dT	integral form N
exponential[a]	$k_N N_0 e^{-k_N t}$	$N_0(1-e^{-k_N t})$
linear[a]	$k_N N_0$	$k_N N_0 t$
instantaneous[a]	∞	N_0
power[b]	$D\beta t^{\beta-1}$	Dt^{β}

[a] Single-step nucleation. [b] Multistep nucleation.

热分析与吸附

A. 单步成核

单步成核假定成核和核生长在单个步骤中发生。对于 N_0 个潜在的成核位点（具有相等的成核概率），一旦形成核（N），它们将生长。成核速率属于一级反应，可以用下式表示：

$$\frac{dN}{dt} = k_N(N_0 - N) \tag{8}$$

热分析与吸附

式（8）中，N 为在时间 t 存在的成核的数量，k_N 为成核的速率常数。

对式（8）分离变量并积分可得下式：

$$N = N_0(1 - e^{-k_N t}) \tag{9}$$

式（9）微分后可得成核的指数速率：

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 e^{-k_N t} \tag{10}$$

热分析与吸附

当 k_N 无限小时，式（10）中的指数项~1，并且成核速率近似常数，由此可得到成核的线性速率如下式所示：

当 k_N 非常大时，表明成核速率非常快。此时，所有成核位点迅速成核，成核的瞬时速率可用下式表示：

B. 多步成核

多步成核通常假定需要几个不同的步骤来完成核的生长过程。因此，产物 B 的形成将在 A 的晶格内诱导应变，这使得形成的 B 的小聚集体变得不稳定，并且易产生逆反应使 B 再形成反应物 A。如果形成的 B 核的数量高于临界数量（m_c），则可以克服应变。因此，我们可以定义两种类型的核：“子核”和“生成核”。当 B 核的颗粒数量低于临界数量（$m < m_c$）时，“子核”是亚微观尺寸。在该条件下，“子核”将发生逆反应形成反应物 A 或当 B 核的颗粒数量高于临界数量（$m > m_c$）时进一步长大成为“生成核”。因此，“子核”必须积累相当数量的生成物 B 分子（用 p 表示）后才有可能进一步转变成为“生成核”。

在成核过程中，单个分子依次累积，直至 p 个分子时形成一个“生成核”(此时分子数 n<p)。假定该过程中每个分子累积的每一步骤的速率常数是恒定的，即 $k_0 = k_1 = k_2 = k_3 = \ldots = k_{p-1} = k_p$。在 p 个分子已经累积完成（此时分子数 n>p）后，进一步累积分子引起核生长的速率常数（k_g）可以表示为：$k_p = k_{p+1} = k_{p+2} = k_{p+3} = \ldots = k_g$。假设核生长的速率大于核形成的速率（即 $k_g > k_i$）。根据 Bagdassarian 的研究结果（Bagdassarian,C. Acta Physicochim. U.S.S.R. 1945, 20, 441），如果形成“生成核”需要β次连续反应，并且每次的概率为 k_i，则在时间 t 形成的核的数目可用下式表示：

$$N = \frac{N_0 (k_i t)^{\beta}}{\beta!} = D t^{\beta} \qquad (13)$$

热分析与吸附

其中，$D = N_0 (k_i t)^{\beta} / \beta!$。

式（13）微分后，可得到下式：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = D\beta t^{\beta-1} \qquad (14)$$

热分析与吸附

式（14）即为表 2 中表示成核的幂定律方程（Jacobs,P. W. M.; Tompkins, F. C. Classification and theory of solid reactions. InChemistry of the solid state; Garner, W. E., Ed.; Academic Press: New York,1955; Chapter 7；Bagdassarian,C. Acta Physicochim. U.S.S.R. 1945, 20, 441）。 Allnatt 和 Jacobs（Allnatt,A. R.; Jacobs, P. W. M. Can. J. Chem. 1968, 46, 111）也曾推导出了方程（14），但是他们假定在达到临界尺寸 $n=p$ 之前将分子连续累积形成“生成核”过程中的速率常数不相等。

1.1.2 核生长过程

核生长速率（G（x））可以用由核生长形成的核半径表示。核生长速率通常随着核的尺寸大小而变化（Jacobs,P. W. M.; Tompkins, F. C. Classification and theory of solid reactions. InChemistry of the solid state; Garner, W. E., Ed.; Academic Press: New York,1955; Chapter 7.； Galwey,A. K.; Brown, M. E. Thermal decomposition of ionic solids: Chemical propertiesand reactiVities of ionic crystalline phases; Elsevier: Amsterdam, 1999;Chapter 3）。例如，通常为亚显微尺寸的小核的生长速率与大核的生长速率不相同。尺寸非常小的“子核”由于其不稳定性较差，其生长速率较低，容易发生逆反应变回到反应物状态。

在时间 t（r（t，t0））时的稳定的核（即“生成核”）的半径可以用下式来表示：

$$r(t, t_0) = \int_{t_0}^{t} G(x)\mathrm{d}x \qquad (15)$$

热分析与吸附

其中，G（x）是核生长速率，t_0是“生成核”的形成时间。

除了核半径之外，还应考虑了在核生长过程中的两个重要方面：核形状（σ）和核的生长维数（λ）。在考虑这些因素后，我们可以用单个核占据的体积（v（t））来定量表示核生长速率。因此，在时间（t_0）时形成的稳定核在时间 t 时占据的体积 v（t）可根据下式得到：

$$v(t) = \sigma[r(t, t_0)]^{\lambda} \tag{16}$$

热分析与吸附

式（16）中，λ为生长尺寸的数量（即λ=1，2 或 3），σ为形状因子（当假设为圆球时，σ=4π/3），r为在时间 t 时核的半径。式（16）给出了由单个核所占据的空间体积；所有核占据的总体积（V（t））可以通过由成核速率（dN /dt）、生长速率（V（t，t_0））以及核生长的不同的初始时间组成的方程来进行计算得到，可以用下式来表示：

$$V(t) = \int_0^t v(t) \left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{t=t_0} \mathrm{d}t_0 \tag{17}$$

热分析与吸附

式（17）中，V（t）是所有生长核的体积，dN/dt是成核速率。将式（15）代入（16），并将式（16）代入式（17）中可以得到下式：

$$V(t) = \int_0^t \sigma \left(\int_{t_0}^t G(x)\mathrm{d}x\right)^{\lambda} \left(\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}\right)_{t=t_0} \mathrm{d}t_0 \tag{18}$$

热分析与吸附

上述方程（18）可以针对成核和/或核生长速率定律的任何组合进行积分，可以得到如表 1 所列的速率表达式形式（g（α）=kt）。然而，由于成核和核生长之间不存在函数关系，按照这种方法并非总能奏效。因此，关于成核（dN/dt）和核生长（V（t））速率方程通常需要按照以下的方法进行假设。

5.1.3 幂律（P）模型

对于成核速率遵循幂定律（式（14））并假设核生长为常数（即 $G(x)=k_G$）的简单情况，式（18）可以变形为下式：

$$V(t)=\int_0^t \sigma\left(k_G(t-t_0)\right)^{\lambda}\left(D\beta t_0^{\beta-1}\right)\mathrm{d}t_0 \tag{19}$$

热分析与吸附

式（19）进行积分评价（Jacobs, P. W.M.; Tompkins, F. C. Classification and theory of solid reactions. In Chemistryof the solid state; Garner, W. E., Ed.; Academic Press: New York, 1955; Chapter7），可得到下式：

$$V(t)=\sigma {k_G}^{\lambda} D\beta t^{\beta+\lambda}\left(1-\frac{\lambda\beta}{\beta+1}+\frac{\lambda(\lambda-1)}{2!}\frac{\beta}{\beta+2}\ldots.\right) \quad \lambda\leq 3 \tag{20}$$

热分析与吸附

分别定义 $D'=D\beta(1-\lambda\beta/(\beta+1)+\lambda(\lambda-1)\beta/(2!(\beta+2))\ldots)$、$n=\beta+\lambda$，式（20）可简化表示为下式：

$$V(t)=\sigma {k_G}^{\lambda} D'\,t^n \tag{21}$$

热分析与吸附

由于 $V(t)$ 与反应进程（α）成正比，因此α可表示为

$$\alpha=V(t)\times C \tag{22}$$

热分析与吸附

式（22）中，C为等于 $1/V_0$（V_0为初始体积）的常数。

由方程（21）和方程（22），可以得到下式：

$$\alpha=\sigma {k_G}^{\lambda} CD'\,t^n \tag{23}$$

热分析与吸附

式（23）可以变形为：

$$\alpha=\left(\left(\sigma {k_G}^{\lambda} CD'\right)^{1/n}\right)^n\,t^n \tag{24}$$

热分析与吸附

定义 $k=(\sigma k_G \lambda CD')^{1/n}$，则式（24）可以简化为下式：

$$\alpha = (kt)^n \tag{25}$$

热分析与吸附

重新排列式（25）可得下式：

$$\alpha^{1/n} = kt \tag{26}$$

热分析与吸附

式（26）可以用来表示各种幂律模型机理函数（P 模型）（见表 1）。由于这些机理函数假设恒定的核生长而不考虑核的生长限制，它们通常被应用于曲线的加速周期的分析。

5.1.4 Avrami-Erofeyev 模型（A 模型）

在任一固态分解过程中，核的生长会受到一定的限制。目前已经明确存在两种类型的限制作用，如图 3 所示（Galwey,A. K.; Brown, M. E. Thermal decomposition of ionic solids: Chemical propertiesand reactiVities of ionic crystalline phases; Elsevier: Amsterdam, 1999; Chapter3）。这两种作用分别为：（a）摄入作用：这种作用通过现有的核的生长来消除潜在的成核位点; 摄入位点由于其包含在生长核中而从不产生生长核。摄入的核通常被称为“幽灵”核（phantomnuclei）；（b）聚结作用：当两个或更多个生长核的反应区合并时，反应物/产物界面消失引起的相互作用。

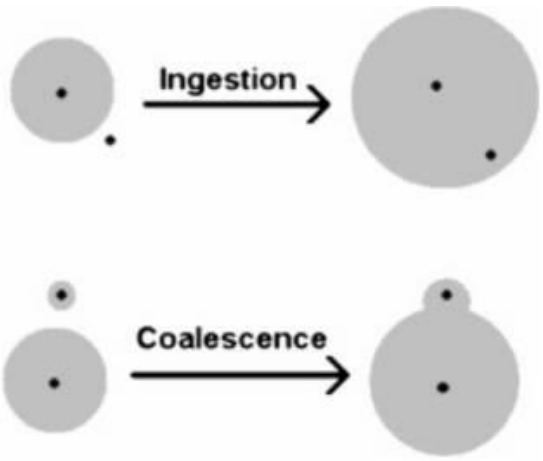


Figure 3. Two types of nuclei growth restrictions: black dots are nucleation sites; shaded areas are nuclei growth regions.

热分析与吸附

可以用以下表达式确定成核位点的数量（Guo,L.; Radisic, A.; Searson, P. C. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 24008.）：

$$N_1(t) = N_0 - N(t) - N_2(t) \tag{27}$$

式（27）中，N_0为可能的成核位点的总个数，N_1（t）是在时间 t时的核的实际数目，N_2（t）是摄取的核的数目，N（t）是形成的核的个数）。

由方程（27），可以得到指数修正的成核速率（dN/ dt）方程（Jacobs,P. W. M.; Tompkins, F. C. Classification and theory of solid reactions. InChemistry of the solid state; Garner, W. E., Ed.; Academic Press: New York,1955; Chapter 7）。然而，如果将该成核速率代入方程（17），则所得到的表达式没有解析解，这个问题可以通过忽略摄取作用和核聚结作用的扩展转换分数（α'）来解决（Avrami,M. J. Chem. Phys. 1939, 7, 1103）。α'也就是我们之前在式（25）中（$\alpha=(kt)^n$）定义的转换分数。因此，α'≥α。我们可以通过与α'值的关系来评价α的值。

扩展的转化率（α'）与实际转化率（α）存在以下关系：

$$d\alpha' = \frac{d\alpha}{1-\alpha} \tag{28}$$

热分析与吸附

式（28）积分后，可得下式：

$$\alpha' = -\ln(1-\alpha) \tag{29}$$

热分析与吸附

将式（25）中的α'的值代入式（29）中，可得下式：

$$(kt)^n = -\ln(1-\alpha) \tag{30}$$

重新排列式（30）可得下式：

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = kt \tag{31}$$

热分析与吸附

Erofeyev(也作 Erofe'ev 或 Erofeev)还按照不同的方法导出对于 n=3 时的方程(31)的特殊情况（Erofeyev,B. V. Dokl. Akad. Nauk SSSR 1946, 52, 511）。因此，方程（31）可归功于 Avrami 和 Erofeyev，这二位研究者提出了不同的 n 值对应的不同的 Avrami-Erofeyev（A）机理函数（见表 1）。在文献中，通常称这些 A 类机理函数为 JMAEK 机理函数，JMAEK 分别代表 Johnson，Mehl，Avrami，Erofeyev 和 Kholmogorov 五位研究者，以表彰他们对 A 类机理函数的发展所做出的杰出贡献（Galwey,A. K.; Brown, M. E. Thermal decomposition of ionic solids: Chemical propertiesand reactiVities of ionic crystalline phases; Elsevier: Amsterdam, 1999;Chapter 3）。

5.1.5 自催化模型（B1 模型）机理函数

在均相动力学中，当产物对反应有催化作用时发生自催化。这种现象通常在当反应物在产生所谓的“支化”的反应期间再生时发生。随着反应的进行，反应物最终被消耗，反应进入其将停止的“终止”阶段。

在固态动力学中，也可以看到类似的现象。如果核生长由于在反应界面（即分支）处形成缺陷如位错或裂纹而促进连续反应，则自催化发生将发生在固态动力学中。当反应开始扩展到已经分解的材料中时，自催化过程将终止。Prout 和 Tompkins 基于高锰酸钾热分解期间产生了相当大的晶体裂纹的现象提出了自催化模型（B1）（Prout,E.

G.; Tompkins, F. C. Trans. Faraday Soc. 1944, 40, 488）。

在自催化反应中，成核速率可以定义为下式：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = k_N N_0 + (k_\mathrm{B} - k_\mathrm{T})N \tag{32}$$

热分析与吸附

式（32）中，k_B 是支化反应的速率常数，k_T 是终止反应的速率常数。如果忽略 $k_\mathrm{N}N_0$，则式（32）可以变形为下式：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = (k_\mathrm{B} - k_\mathrm{T})N \tag{33}$$

热分析与吸附

这种特例主要可能发生在以下两种情况之一：（1）k_N 非常大，使得初始成核位点迅速耗尽，并且 $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ 的计算在 N_0 位点耗尽之后的时间间隔足够短。（2）k_N 非常小，使得 $k_\mathrm{N}N_0$ 可以忽略不计。

概括来说，反应速率与核的数目相关，可用下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k'N \tag{34}$$

热分析与吸附

式（34）中，k'为反应速率常数。

Prout 和 Tompkins 发现，对于高锰酸钾分解而言，α~t 曲线的形状是 S 形的。因此，存在一个拐点（α_i，t_i）改变 $\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ 的数值符号。由在该拐点（即，$k_\mathrm{B}=k_\mathrm{T}$）处需满足的边界条件，定义 k_T 如下：

$$k_\mathrm{T} = k_B\left(\frac{\alpha}{\alpha_\mathrm{i}}\right) \tag{35}$$

热分析与吸附

将式（35）代入式（33）可以得到下式：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = k_B\left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_i}\right)N \tag{36}$$

热分析与吸附

由于 d*N*/dα=d*N*/d*t*·d*t*/dα，式（34）、式（36）分别代入该式可得下式：

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=\frac{k_{\mathrm{B}}}{k'}\left(1-\frac{\alpha}{\alpha_i}\right)=k''\left(1-\frac{\alpha}{\alpha_i}\right) \tag{37}$$

热分析与吸附

式（37）中，定义 $k''=k_{\mathrm{B}}/k'$。

假设 k_{B} 独立于α，式（37）分离变量并积分可得下式：

$$N=k''\left(\alpha-\frac{\alpha^2}{2\alpha_i}\right) \tag{38}$$

热分析与吸附

将式（38）代入式（34）可得到下式：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{B}}\left(\alpha-\frac{\alpha^2}{2\alpha_i}\right) \tag{39}$$

热分析与吸附

Prout 和 Tompkins 假设α_i=0.5，则方程（39）可简化为下式：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k_{\mathrm{B}}\alpha(1-\alpha) \tag{40}$$

热分析与吸附

对式（40）分离变量并积分可得到下式：

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha}=k_{\mathrm{B}}t+c \tag{41}$$

热分析与吸附

式（41）中 *c* 为积分常数。

方程（41）即为我们通常所说的 Prout-Tompkins 模型（也称 B1 模型）（见表 1），使用该模型机理函数可以很好地拟合固体高锰酸钾的热分解过程。

应当注意，与其他类型的机理函数不同，在下限α=0 时，方程（40）的积分不受限制，该值为负无穷大，由此导致积分常数出现在 Prout-Tompkins 方程式（等式 41）中。因此，在一些文献中关于这个方程的表示没有常数项，如下式所示：

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = k_B t \qquad (42)$$

热分析与吸附

由于由方程（42）可以得到当α<0.5 时的负的时间值（如图 4 所示），因此这样将会导致混乱。为了克服这个问题，需要在式（41）中带有积分常数 *c*，这样得到的曲线将向正的时间值移动。目前对于什么是积分常数没有明确的要求。Prout 和 Tompkins 使用最大速率（即曲线拐点）所需的时间 t_{max} 表示 *c*，而与 Carstensen 使用的 $t_{1/2}$ 表示，这两种方法得到的结果差别不大（Carstensen,J. T. Drug stability: Principles and practices, 2nd revised ed.;Marcel Dekker: New York, 1995; p. 237）。如果使用α=0.01 所对应的时间 30.21min 进行计算得到图 4 的模拟结果，使用其他值得到的结果也同样有效。

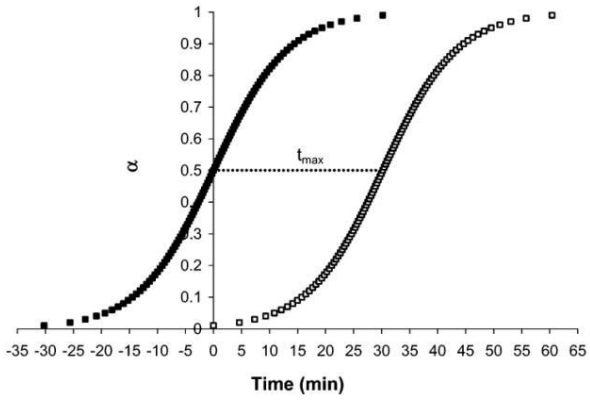


Figure 4. Isothermal α time plots for the Prout−Tompkins reaction model (Table 1); data simulated with a rate constant of 0.152 min^{-1}: (■) data simulated according to eq 42; (□) data simulated according to eq 41 where $c = t_{max}$ (30.21 min).

热分析与吸附

Prout-Tompkins 模型由于在推导过程中需要的假设而受到一些争议，一些研究者针对这个问题提出了一些其他形式的建议（Jacobs,P. W. M. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 10086；Brown, M. E.;Glass, B. D. Int. J. Pharm. 1999, 190, 129；(50) Brown, M.E. Thermochim. Acta 1997, 300, 93； Prout, E. G.;Tompkins, F. C. Trans. Faraday Soc. 1946, 42, 468）。Skrdla 认为成核和支化反应是两个独立的过程（也可认为随独立但可以相互耦合），具有两个不同的速率常数，并基于此提出了自催化

速率表达式（Skrdla,P. J. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 6709）。如果成核和支化速率常数相等，则由他们所提出的表达式可以得到 Prout-Tompkins 模型。Guinesi 等人的研究结果表明钛（IV）-EDTA 在加热过程中的脱羧分为两个步骤，第一个步骤为 B1 模型，而第二个步骤则为 R3 模型。

下一篇介绍几何收缩模型机理函数的推导过程。

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 2 部分 机理函数的推导-2.几何收缩模型 （R 模型）机理函数

今天继续介绍热分析动力学中几何收缩模型（R 模型）机理函数的推导过程。

5.2 几何收缩模型（R 模型）机理函数

几何收缩模型假设成核在晶体的表面上快速发生，通过所得到的反应界面向晶体中心的推进来控制分解速率。根据晶体形状，可以导出不同的数学模型。

对于任何晶体颗粒，存在以下关系：

$$r = r_0 - kt \tag{43}$$

式（43）中，r 为在时间 t 时的半径，r_0 为在时间 t_0 时的半径， k 为反应速率常数。如果假定固体颗粒具有圆柱形或球形/立方体形状（如图 5 所示），则可以分别推导得到圆柱体收缩的面积或球体/立方体的收缩体积模型机理函数（Carstensen,J. T. J. Pharm. Sci. 1974, 63,1）。研究表明，一水草酸钙的脱水过程遵循几何收缩模型（Chunxiu,G.; Yufang, S.; Donghua, C. J. Therm. Anal. Calorim. 2004, 76, 203；Liqing,L.; Donghua, C. J. Therm. Anal. Calorim. 2004, 78, 283； Gao,Z. M.; Amasaki, I.; Nakada, M. Thermochim. Acta 2002, 385, 95）。

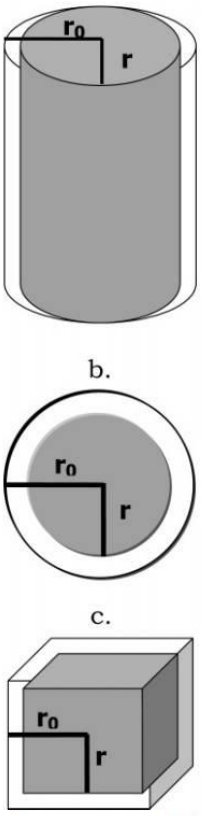


Figure 5. Geometrical crystal shapes: (a) cylinder; (b) sphere; (c) cube.

热分析与吸附

5.2.1 圆柱体收缩（收缩面积）模型（R2 模型）机理函数的推导

对于圆柱体固体颗粒，其体积为 $h\pi r^2$，其中 h 为圆柱体的高度，r 为圆柱体的半径。对于 n 个粒子而言，体积可表示为 $nh\pi r^2$。由于重量=体积×密度（ρ），则 n 个圆柱状颗粒的重量是 $n\rho h\pi r^2$。

由上文中式（2）对从反应进度（α）的定义并假设 $m_\infty = 0$，则α可以表示为下式：

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \tag{44}$$

热分析与吸附

因此，对于 n 个反应颗粒，α可以表示为下式：

$$\alpha = \frac{n\rho h\pi {r_0}^2 - n\rho h\pi r^2}{n\rho h\pi {r_0}^2} \tag{45}$$

热分析与吸附

式（45）可以简化为下式：

$$\alpha = 1 - \frac{r^2}{{r_0}^2} \tag{46}$$

热分析与吸附

式（43）中的 r 值代入式（46），可以得到下式：

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0}\right)^2 \tag{47}$$

热分析与吸附

式（47）重新排列，可以得到下式：

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{k}{r_0}t\right)^2 \tag{48}$$

热分析与吸附

定义 $k_0 = k/r_0$，则式（48）变形为下式：

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = k_0 t \tag{49}$$

热分析与吸附

方程（49）即为收缩圆柱模型。

5.2.2 收缩球/立方体（收缩体积）模型（R3 模型）的推导

当假设固体颗粒为球形或立方体形状时，可以推导出收缩球/立方体模型的机理函数。

当颗粒为球形时，已知球体的体积为 $4\pi r^3/3$，对于 n 个粒子，其体积为 $4n\pi r^3/3$。

每个球体的重量=体积×密度（ρ），则 n 个球形颗粒的重量可以用下式表示：

$$\text{重量} = \frac{4}{3}n\rho\pi r^3 \tag{50}$$

热分析与吸附

对于涉及 n 个粒子的反应，将式（44）代入到式（50），可以得到下式：

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}n\rho\pi {r_0}^3 - \frac{4}{3}n\rho\pi r^3}{\frac{4}{3}n\rho\pi {r_0}^3} \tag{51}$$

热分析与吸附

可化简为

$$\alpha = 1 - \frac{r^3}{{r_0}^3} \tag{52}$$

热分析与吸附

式（43）中的 r 值代入式（52）可以得到下式：

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0}\right)^3 \tag{53}$$

热分析与吸附

对式（53）进行重新排列，可以得到下式：

$$1 - \alpha = \left(1 - \frac{k}{r_0}t\right)^3 \tag{54}$$

热分析与吸附

仍然定义 $k_0 = k/r_0$，，则式（54）可以变形为下式：

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_0 t \tag{55}$$

方程（55）即为收缩球模型。

当颗粒形状为立方体形时，可用与球形假设类似的方法得到与方程（55）相同的表达式。

需要强调的是，与其他模型（例如扩散模型）在数学推导过程中考虑固体晶体的几何形状相比，几何收缩模型将粒径大小与速率常数（k）放在一起进行综合分析。因此，不同粒径的样品将对反应的速率常数产生明显的影响，这将引起α~时间曲线或α~温度曲线的偏移现象。如果使用等转化率方法进行动力学分析，也将得到“弯曲的”等转化率曲线（Khawam,A.; Flanagan, D. R. Thermochim. Acta 2005, 436, 101；Khawam, A.; Flanagan, D. R. Thermochim. Acta 2005, 429, 93）。如果使用分样筛筛分后的样品进行实验，在进行动力学分析时这这种影响将会很小。 Koga 和 Criado 研究了粒子尺寸对α~时间和α~温度曲线的形状的影响（Koga,N.; Criado, J. M. J. Am. Ceram. Soc. 1998, 81, 2901； Koga,N.; Criado, J. M. J. Therm. Anal. 1997, 49, 1477）。

下一篇将介绍扩散模型（D 模型）机理函数的推导，敬请关注。

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 2 部分 机理函数的推导-3. 扩散模型（D 模型）机理函数

5.3 扩散模型机理函数（D 模型）的推导

均相反应动力学和多相反应动力学之间的主要差别是组分在体系中的移动方式不同。对于均相反应体系而言，反应物分子彼此间容易到达对方。而对于固态反应而言，其通常发生在晶格之间或者分子必须渗透到晶格中，分子的运动受到限制并且还与晶格缺陷密切相关（Welch,A. J. E. Solid-solid reactions. In Chemistry of the solid state; Garner, W. E.,Ed.; Academic Press: New York, 1955; Chapter 12）。当反应速率受反应物到反应界面的扩散或来自反应界面的产物的移动控制时，产物的界面层增加。除了少数可逆反应或当发生大的放热或消耗时，固态反应通常不通过质量传递控制。当反应物在单独的晶格中时，扩散通常在两个固体相互反应时的反应速率中发挥作用（Brown,M. E.; Dollimore, D.; Galwey, A. K. Reactions in the solid state. InComprehensiVe chemical kinetics; Bamford, C. H., Tipper, C. F. H., Eds.;Elsevier: Amsterdam, 1980; Vol. 22, Chapter 3）。 Wyandt 和 Flanagan 的研究表明磺酰胺-氨复合物的去溶剂化过程遵循扩散模型（Wyandt,C. M.; Flanagan, D. R. Thermochim. Acta 1992, 196, 379）。研究结果还发现，由计算得到的氨复合物的去溶剂化活化能与磺酰胺的固有酸度之间存在一定的相关性，这种现象是由于磺酰胺（酸）和氨（碱）在固态下的酸-碱相互作用引起的。药物的 pKa 与氨-药物相互作用的强度成反比，其反过来影响去溶剂化活化能。

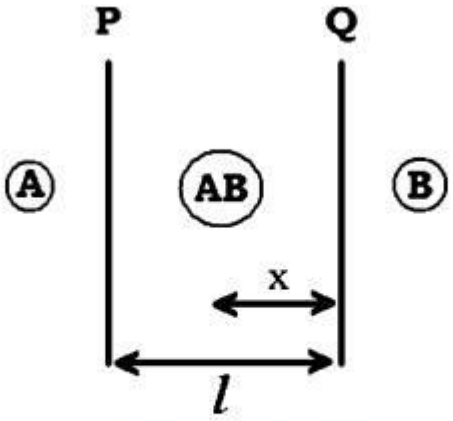


Figure 6. One-dimensional diffusion through a flat plane.[62] A and B are reactants, AB is the product interface, l is the thickness of the interface AB, and x is the distance measured from interface Q into AB.

热分析与吸附

在扩散控制反应中，产物形成速率与产物层的厚度成比例减小。对于金属氧化反应而言，与界面移动有直接关系，该过程如图 6 所示（Welch,A. J. E. Solid-solid reactions. In Chemistry of the solid state; Garner, W. E.,Ed.; Academic Press: New York, 1955; Chapter 12； Booth, F. Trans.Faraday Soc. 1948, 44, 796）。根据图 6，一定质量的反应物 B 在时间 dt 时移动穿过界面 P（单位面积），生成产物 AB，速率方程式可以用下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t} = -D\frac{M_{\mathrm{AB}}}{M_{\mathrm{B}}\rho}\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \tag{56}$$

热分析与吸附

其中，M_{AB} 和 M_B 分别是 AB 和 B 的分子量，D 是扩散系数，F 是产物（AB）的密度，l 是产物层（AB）的厚度，C 是 B 在 AB 中，x 是从接口 Q 到 AB 的距离。假设 AB 中的 B 的线性浓度梯度，$\mathrm{d}C/\mathrm{d}x \mid_{x=l} = -(C_2 - C_1)/l$，其中 C_2 和 C_1 分别是界面 P 和 Q 处的 B 的浓度，方程 56 变为

$$\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}t} = D\frac{M_{\mathrm{AB}}}{M_{\mathrm{B}}\rho}\frac{C_2 - C_1}{l} \tag{57}$$

热分析与吸附

分离变量和积分 eq 57 给出

$$l^2 = 2D\frac{M_{AB}(C_2 - C_1)}{M_B\rho}t \tag{58}$$

热分析与吸附

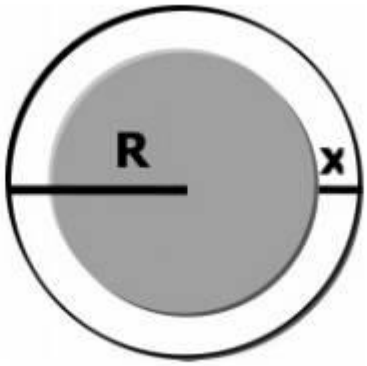
如果 $k=2D[M_{AB}(C_2-C_1)]/M_B\rho$，则等式 58 变为

$$l^2 = kt \tag{59}$$

公式 59 被称为抛物线定律 62.最简单的速率方程是针对不涉及形状因子（例如，一维）的无穷平面，其中转换分数（R）与产物层厚度 l 成正比， “。因此，等式 59 变为

$$\alpha^2 = k't \tag{60}$$

其中 k'是常数。等式 60 表示一维扩散（D1）模型。



热分析与吸附

Figure 7. Schematic representation of a spherical particle reaction.

三维扩散（D3）模型基于球形固体颗粒的假设（图 7）。使用等式 44 和 50 的包括 n 个球形颗粒的反应的转化率为

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}n\rho\pi R^3 - \frac{4}{3}n\rho\pi(R-x)^3}{\frac{4}{3}n\rho\pi R^3} \tag{61}$$

热分析与吸附

其中 x 是反应区的厚度。简化后，等式 61 变为

$$\alpha = 1 - \left(\frac{R - x}{R}\right)^3 \quad (62)$$

热分析与吸附

等式 62 可以重新排列为

$$x = R\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right] \quad (63)$$

热分析与吸附

Jander（Jander, W. Z. Anorg. Allg. Chem. 1927, 163,1）使用抛物线定律（方程 59）定义 x。因此，将等式 63（将 x 平方后）代入等式 59 给出

$$R^2\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt \quad (64)$$

热分析与吸附

假设 $k' = k/R^2$，则等式 64 变为 D3（Jander）模型：

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = k't \quad (65)$$

热分析与吸附

Ginstling-Brounshtein 已经表明（Ginstling,A. M.; Brounshtein, B. I. J. Appl. Chem. USSR 1950,23, 1327.）使用抛物线定律（针对平面表面导出）的 Jander 模型（方程 65）被过度简化并且仅在低转换值（即，低 x / R 值）时保持。菲克第一定律在球体中的径向扩散的稳态解是（Crank,J. The mathematics of diffusion, 2nd ed.; Clarendon Press:Oxford, England,1975; Chapter 6, p 89.）

$$C_{(r)} = \frac{aC_1(b - r) + bC_2(r - a)}{r(b - a)} \quad (66)$$

热分析与吸附

其中 C（r）是 r 的特定值处的反应物浓度（$a < r < b$），C1 是表面 r）a 处的扩散物质的浓度，C2 是表面 r 处的扩散物质的浓度， b。假定界面处的反应以比扩散快得多的速率发生，因此，C1=0。因此，等式 66 变为

$$C_{(r)} = \frac{bC_2(r - a)}{r(b - a)} \quad (67)$$

热分析与吸附

取上述方程相对于 r 的导数在 r=a 给出

$$\left.\frac{dC}{dr}\right|_{r=a} = \frac{(b-a)bC_2}{a(b-a)} \quad (68)$$

热分析与吸附

根据图 7，a=R-x 和 b=R，使得等式 68 变为

$$\frac{dC}{dr} = \frac{RC_2}{(R-x)x} \quad (69)$$

热分析与吸附

反应区提前速率 dx /dt 可以与 dC /dr 相关（Ginstling, A. M.; Brounshtein, B. I. J. Appl. Chem. USSR 1950,23, 1327.）

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\epsilon}\frac{dC}{dr} \quad (70)$$

热分析与吸附

其中 D 是扩散系数，ε是等于ρn /μ的比例常数（ρ和μ分别是产物的比重和分子量，n 是反应的化学计量系数）。将等式 69 代入等式 70 给出

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\epsilon}\frac{RC_2}{(R-x)x} \quad (71)$$

热分析与吸附

其可以被重写为

$$\frac{dx}{dt} = k\frac{RC_2}{(Rx-x^2)} \quad (72)$$

热分析与吸附

其中 $k=DC_2/\varepsilon$。分离变量和积分等式 72 可得

$$x^2\left(\frac{1}{2} - \frac{x}{3R}\right) = kt \quad (73)$$

热分析与吸附

用等式 63 中的 x 的值代替等式 73 中的 x，并重新给出

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{2/3} = kt \quad (74)$$

热分析与吸附

方程 74 是 Ginstling-Brounshtein (D4) 模型。D4 模型是另一种类型的三维模型。

Buscaglia 和 Milanese（Buscaglia,V.; Milanese, C. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 18475.）提出了 Ginstling-Brounshtein 模型的一般形式，并且已经讨论了与该模型的边界条件相关的限制。氧化锰（Mn_3O_4）和碳酸钠之间的反应显示遵循 D4 模型（Eames,D. J.; Empie, H. J. International Chemical Recovery Conference: ChangingRecovery Technology to Meet the Challenges of the Pulp and Paper Industry,Whistler, BC, Canada, June 11-14, 2001.）。

如果假定固体颗粒为圆柱形，并且扩散通过具有增加的反应区的圆柱形壳体径向发生，则可以导出二维扩散（D2）模型。 D2 模型可以使用用于 D3 模型的相同的一般方法导出。对于圆柱形粒子，等式 63 被定义为

$$x = R\left[1 - (1-\alpha)^{1/2}\right] \tag{75}$$

热分析与吸附

如果遵循 Jander 的方法，得到的方程是

$$\left[1 - (1-\alpha)^{1/2}\right]^2 = k't \tag{76}$$

热分析与吸附

其中，k'）k /R2。方程 76 不是文献中通常引用的 D2 模型。通常的 D2 模型是根据 Ginstling-Brounshtein 方法导出的。Fick 第一定律在圆柱体中的径向扩散的稳态解是（Crank,J. The mathematics of diffusion, 2nd ed.; Clarendon Press: Oxford, England,1975; Chapter 5, p 69.）：

$$C_{(r)} = \frac{C_1 \ln\left(\frac{b}{r}\right) + C_2 \ln\left(r/a\right)}{\ln\left(b/a\right)} \tag{77}$$

热分析与吸附

其中 C（r）是 r 的特定值处的反应物浓度（a<r <b），C1 是表面 r=a 处的扩散物质的浓度，C2 是表面 *r=b* 处的扩散物质的浓度。假设界面处的反应以比扩散快得多的

速率发生，使得 C = 0。因此，等式 77 变为

$$C_{(r)} = \frac{C_2 \ln (r/a)}{\ln (b/a)} \quad (78)$$

取上述方程相对于 r 的导数在 $r=a$ 给出

$$\left.\frac{dC}{dr}\right|_{r=a} = \frac{C_2}{a\ln(b/a)} \quad (79)$$

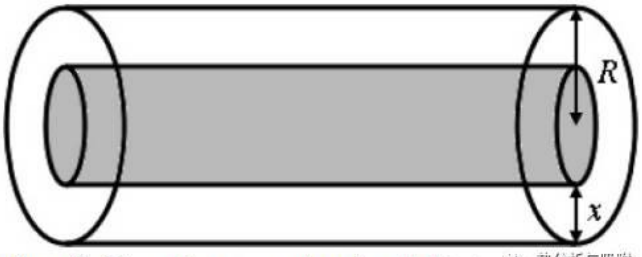


Figure 8. Schematic representation of a cylindrical particle reaction.

根据图 8，a =R-x 和 b = R，因此，等式 79 变为

$$\frac{dC}{dr} = \frac{C_2}{(R-x)\ln[R/(R-x)]} \quad (80)$$

将等式 80 代入 70 给出

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{(R-x)\ln[R/(R-x)]} \quad (81)$$

其中 $k=DC_2/\varepsilon$。用等式 75 中的 x 代替等式 81 中的 x 的值，并重新排列

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{k}{(1-\alpha)^{1/2}\ln(1-\alpha)^{1/2}} \quad (82)$$

方程 75 的导数是

$$dx = \frac{R}{2(1-\alpha)^{1/2}} d\alpha \quad (83)$$

将方程 83 代入方程 82 并重新排列

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{k'}{\ln(1-\alpha)} \quad (84)$$

其中 $k'=4k/R^2$。公式 84 是 D2 模型的微分形式。 D2 模型的积分形式（表 1）可以

通过分离变量和积分方程 84 来获得。

最终我们通过修正后的 JMAEK 模型（（-ln（1-α））$^{1/n}$=kt 来考虑扩散引起的影响（Perez-Maqueda,L. A.; Criado, J. M.; Malek, J. J. Non-Cryst. Solids 2003, 320, 84），其中 n 为 1.5 时为一维扩散，n 为 2 时为二维扩散和 n 为 2.5 时为三维扩散; 扩散系数（D）包括在反应速率常数（k）中。

下一篇介绍基于反应级数的模型机理函数（F 模型），敬请关注。

热分析动力学中机理函数的理论基础与推导：第 2 部分 机理函数的推导-4. 基于反应级数的模型机理函数（F）

今天介绍最后一类机理函数即基于反应级数的机理函数（F）的推导。、

5.4 基于反应级数的模型机理函数（F）

基于反应级数的模型是最简单的模型，因为它们类似于均相反应动力学中使用的模型。在这些模型中，反应速率与反应物的浓度、反应物残余量或残留分数的幂指数 n（即反应级数）成正比。需要特别指出，一些热分析动力学分析方法将机理函数强制假设为基于反应级数的模型，由此可能会带来错误的分析结果。（Galwey,A. K.; Brown, M. E. Thermal decomposition of ionic solids: Chemical propertiesand reactiVities of ionic crystalline phases; Elsevier: Amsterdam, 1999;Chapter 3.; Vyazovkin,S.; Wight, C. A. Annu. ReV. Phys. Chem. 1997, 48, 125.）

基于反应级数的模型通常用以下方程式表述：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \qquad (85)$$

热分析与吸附

其中 dα / d*t*是反应速率，*k*是速率常数，*n*是反应级数。

如果在等式 85 中的 n=0，则获得零级反应模型（即 F0 或 R1）模型，此时方程式 85 变形为下式：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \qquad (86)$$

热分析与吸附

在分离变量和积分之后，方程式 86 可变形为

$$\alpha = kt \qquad (87)$$

当 n=1 时，由方程式 85 可以得到一阶反应模型（F1 模型）的表达式，此时方程式

85 可以变形为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha) \qquad (88)$$

热分析与吸附

对方程式 88 进行分离变量和积分可以得到以下一阶积分表达式：

$$-\ln(1-\alpha) = kt \qquad (89)$$

该一阶模型也称为 Mampel 模型(Mampel,K. L. Z. Phys. Chem. 1940, A187, 43.; Mampel, K. L. Z. Phys. Chem. 1940, A187,235.)，为 Avrami-Erofeyev（A）模型的特殊情况（当 n = 1 时）。可以通过相似方法得到二阶（n=2）和三阶（n = 3）的机理函数（表达式如表 1 所示）。Lopes 等人（Lopes,W. S.; Morais, C. R. D.; de Souza, A. G.; Leite, V. D. J. Therm. Anal. Calorim.2005, 79, 343.）的研究结果表明钆（III）络合物的分解过程遵循零级反应模型。多孔硅（Pap,A. E.; Kordas, K.; George, T. F.; Leppavuori, S. J. Phys. Chem. B 2004, 108,12744.）的热氧化和从二氧化硅表面解吸附 2-苯基乙胺（PEA）（Carniti,P.; Gervasini, A.; Bennici, S. J. Phys. Chem. B 2005, 109, 1528.）的过程遵循一级反应模型。

6.总结

本文中总结了在固态动力学中最常用的反应机理函数的假设和数学推导。其中还没有完全列出所用的机理函数，但已涉及到了目前做热分析动力学分析时所使用的通用模型。本文中我们关注最多的反应为涉及重量损失（A（s）→B（s）+ C（g））的反应，事实上许多机理函数也适用于其它固态反应如放热或吸热过程。对于热分析动力学而言，固态动力学机理函数是具有理论物理意义的，进行动力学分析时不应仅局限于基于良好的数据拟合得到复杂的数学表达式。

到今天为止，已经介绍了热分析动力学分析时常用的机理函数及其推导过程。在进行动力学分析时我们应结合具体的实验曲线选择合适的动力学分析方法来确定最佳机

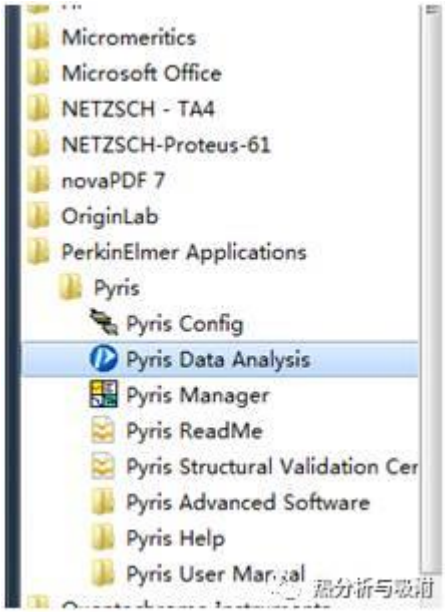
理函数。在接下来的文中将介绍热分析动力学分析时常用的动力学分析方法，敬请关注。

PE 热分析软件的分析数据导出教程

PE 公司的热分析数据的分析主要在 Pyris Data Analysis 软件中进行，该软件的功能较多，但由于软件设计的问题在数据分析后无法实现分析结果的“一键导出”。为了方便大家方便地利用该软件中得到的分析结果在其他软件中进行作图等后期数据处理，特编写本教程。

1. 软件安装

（1）下载该软件安装包，名称为“Pyris setup”，按照提示完成安装。完毕后，在电脑开始菜单中可以看到下图

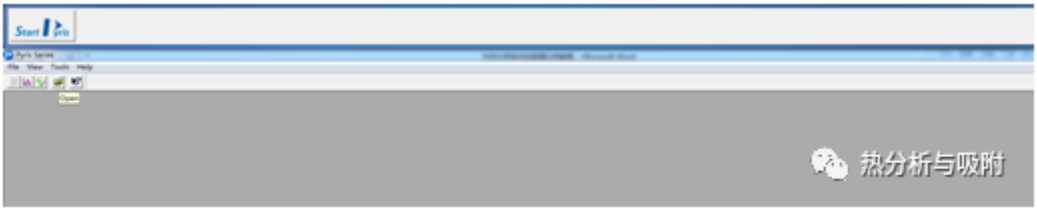


（2）双击选中的图标，在窗口上方会得到以下界面：

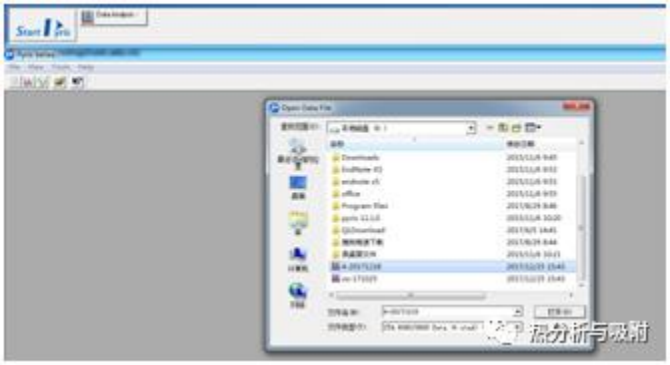


2.打开原始数据

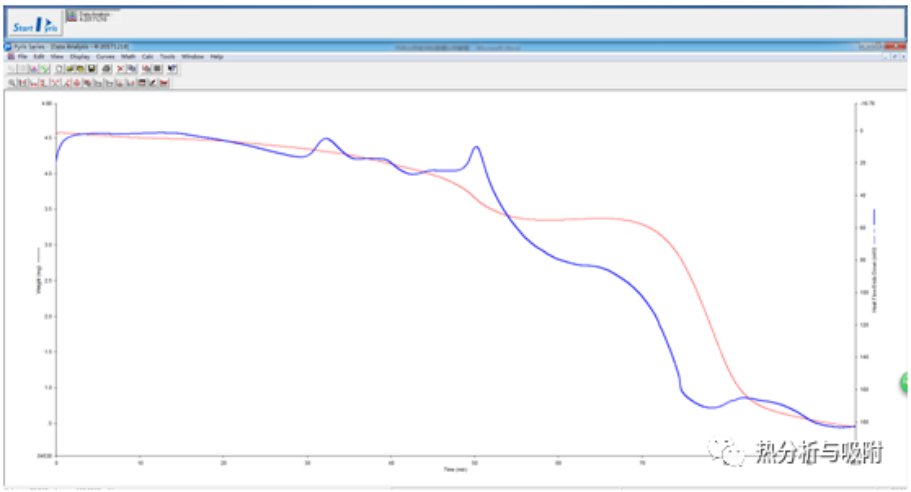
（1）继续双击图中选中的选项，得到以下界面：



（2）点击打开图标，找到需要分析的原始文件，例如，打开文件 4-20171218



（3）选中后点击打开，出现以下界面：

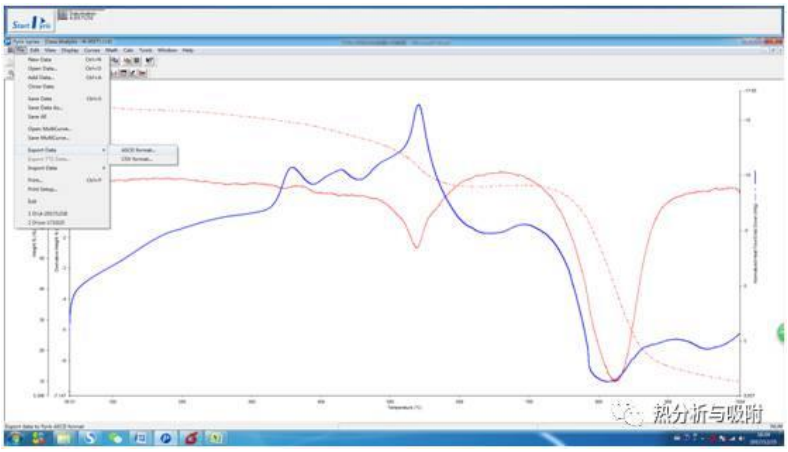


（4）该曲线为由 STA6000 得到的，图中蓝色曲线为 DSC 曲线，红色曲线为 TG 曲线。

（5）原始数据的导出

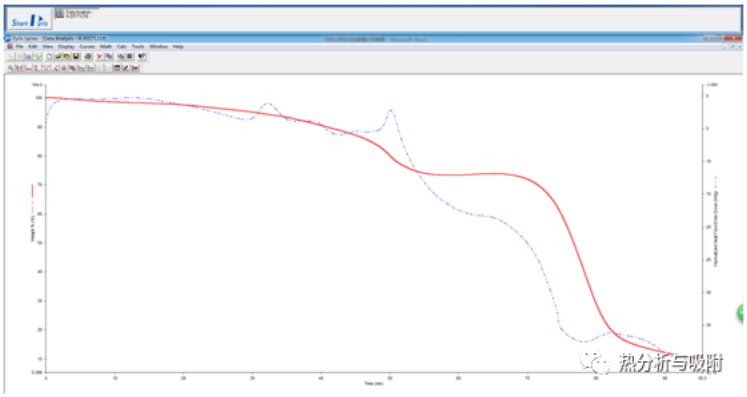
点击软件中 file 菜单下 Export Data 选项，选择导出的数据类型即可。需要注意的是

导出的数据为测试的原始数据，后期处理的数据无法正常导出。

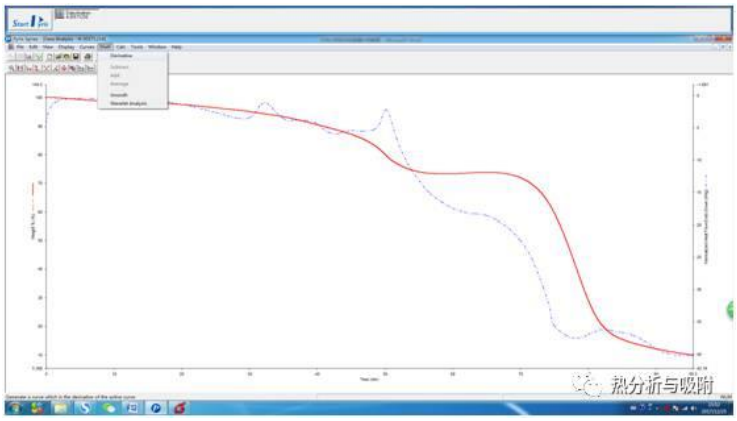


3.数据分析与导出

（1）选中图中 DSC 曲线，曲线形状会加粗显示，选中 Display 菜单下的 Normalize Y 选项对 DSC 曲线中的热流曲线进行归一化处理。对 TG 曲线的归一化处理与此相似。对图中曲线归一化处理后得到下图：

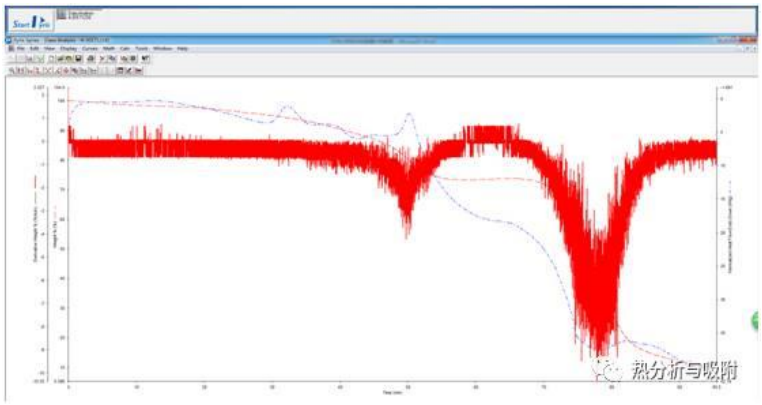


（2）数据的微分处理



选中菜单中 Math 菜单中 Derivative 选项，如下图所示：

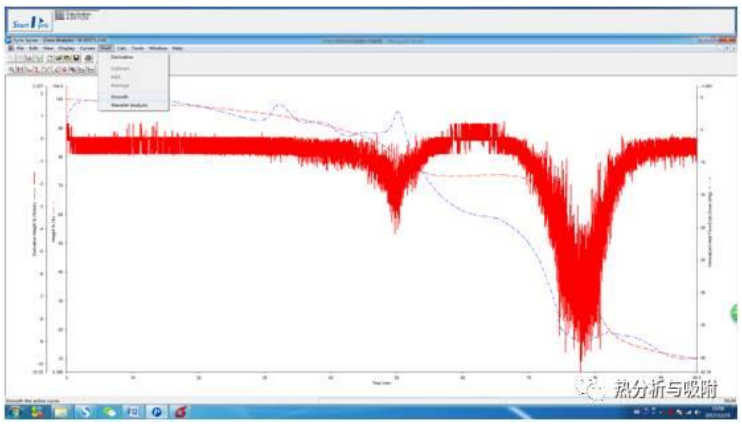
得到的微分曲线如下图所示：

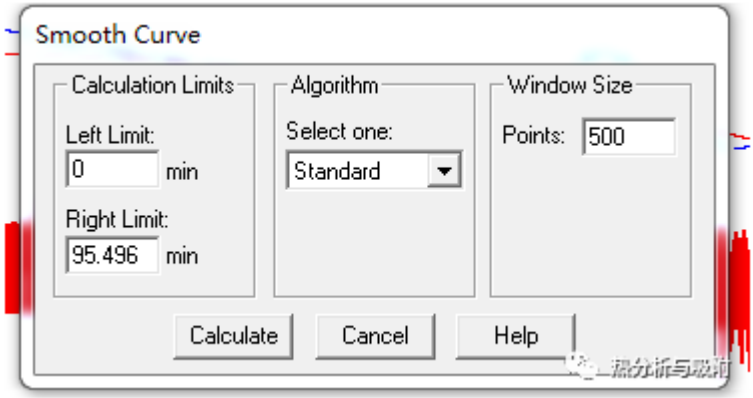


由于实验时设置的采点频率很高，因此曲线的噪音很大，需进行平滑处理。

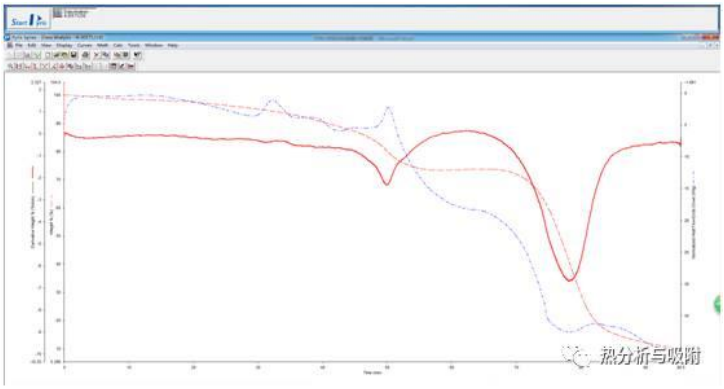
（3）数据的平滑处理

平滑的原则是消除曲线的噪音，但需注意不能使曲线的形状发生明显的变化。选中 Math 菜单下 smooth 选项，会弹出一个窗口，如下图所示：





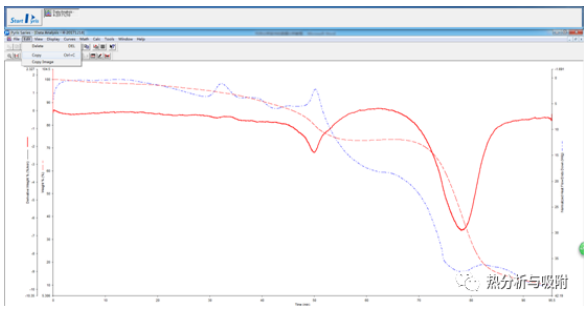
在窗口中可以选择平滑范围、平滑算法和次数。根据需要选择合适的参数，设置后点击 calculate，可得到下图：



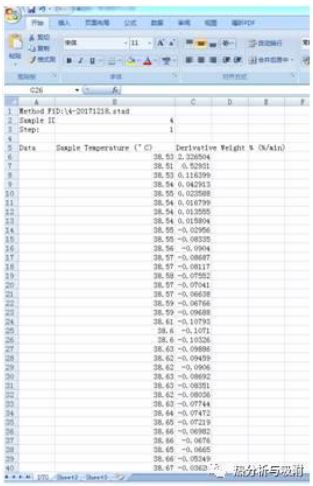
（4）平滑数据的导出

在该软件的导出功能中只能一键导出原始数据，如需导出微分后的数据，需通过以下方式：

首先选中微分曲线，然后选中 edit 菜单下的 copy 选项。（注意不是 copy image 选项，该选项复制的是图片格式的文件），如下图所示：



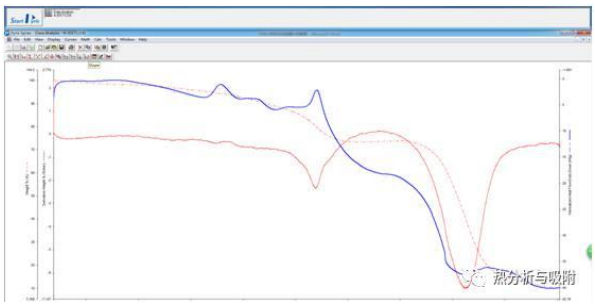
打开 excel 文件，将复制的微分数据粘贴到表格中，如下图所示。如果图中时间为横坐标，需点击软件中　　按钮将时间转化为温度，然后再复制粘贴。为了区分该数据为微分数据，在 excel 文件的左下角将 sheet1 改为 DTG（如下图）。

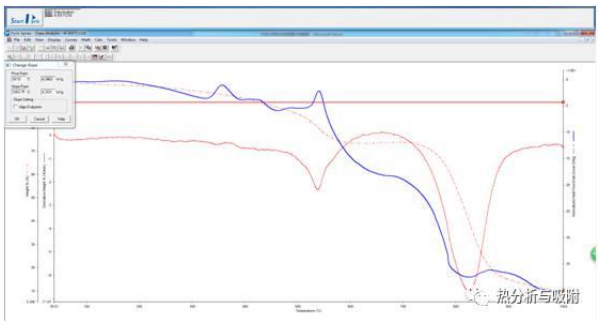


（5）DSC 基线的斜率校正

图中蓝色 DSC 曲线的基线在高温下随温度的升高出现了线性漂移现象，需进行斜率校正。方法如下：

首先选中蓝色的 DSC 曲线，点击图中 slope 图标

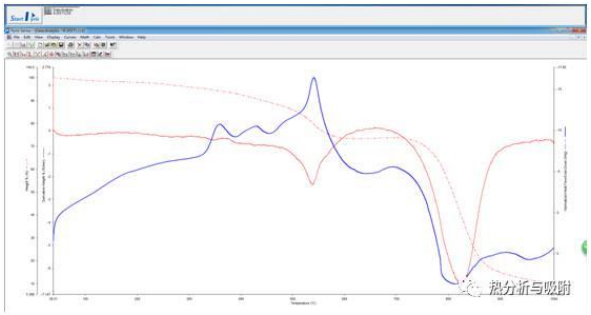




出现以下窗口，鼠标按住图中手形按钮，将图中红色直线调为水平。也可以在图中的

窗口内输入温度范围。

点击 OK，曲线变为：



图中蓝色的曲线即为基线校正后的曲线。

曲线的导出与（4）平滑数据的导出相似。

（6）曲线特征温度的计算与标注

该部分内容可以根据软件的提示来操作，本文不再进行描述。

热分析/红外光谱联用数据分析时三维图的作图方法

使用热分析/红外光谱联用技术，在得到样品在温度变化过程中质量的变化信息的同时还可以得到逸出气体随温度变化的信息。通过红外光谱测定，可以判定未知样品中存在哪些有机官能团，这为最终确定未知物的化学结构奠定了基础。

在通过热分析/红外光谱联用技术得到数据后，为了便于分析通常会在作图软件如 Origin 软件中进行重新作图，许多人在得到由仪器的分析软件导出的数据后，不知如何做出如图 1 所示的三维图。当然通过热分析/红外光谱联用技术得到的信息不仅仅局限于三维图，还可以得到总吸光值、不同官能团的吸光值等随温度和/或时间的变化关系曲线，据此可以分析样品随温度变化过程中结构的变化过程，这些内容将在以后的文章中进行介绍。

下面将介绍如何通过导出的 ASCII 文件（通常为 txt 或者 excel 格式）在 Origin 软件中得到三维图。

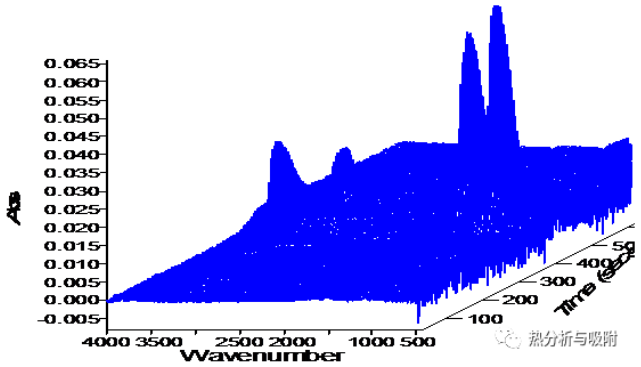


图 1 仪器分析软件得到的三维 FTIR 图

由于热分析时间较长，对于逸出气体在使用红外光谱仪进行实时监测时，通常采用较快的分析时间（8 波数分辨率时，DTGS 检测器，平均 1s 得到一张谱图）。因此，对于一个普通的热分析实验来说（例如，20℃/min 加热速率，室温-800 摄氏度的试验温度范围），一次

实验平均得到 2000 张以上的红外光谱图。由此得到的 excel 文件通常为 20M 左右，在 excel 软件中直接打开时往往无法显示所有的谱图数据。因此，通常在 Origin 软件中直接导入该文件，打开方式如图 2 所示。

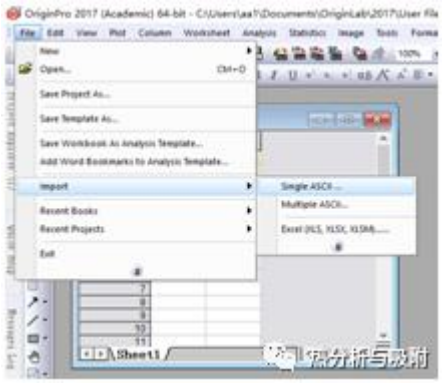


图 2 Origin 软件中导入 Excel 文件的方法示意图

点击图中选项后会弹出以下窗口（图 3）：

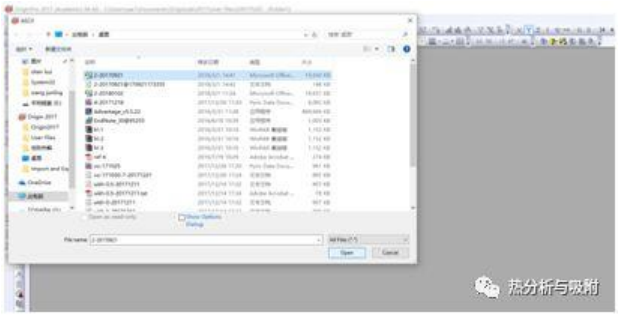


图 3

点击 open 即可将文件在 origin 软件中打开，如图 4 所示。

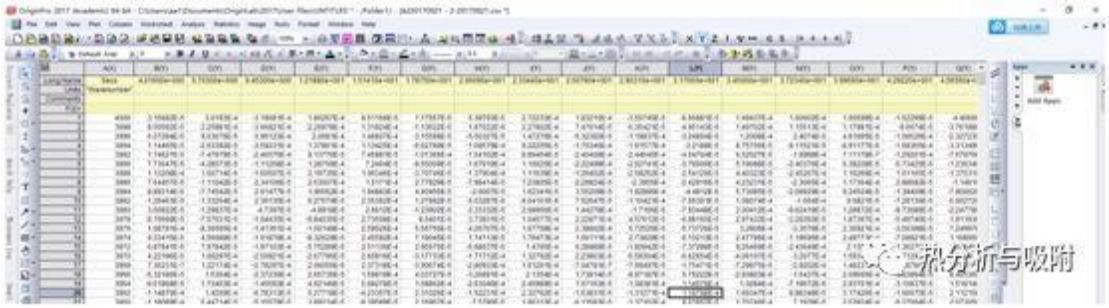


图 4

图 4 中，黄色区域为实验时的时间列，由于软件设置的问题显示在了标题栏，不过这不会影

响后期的分析，第一列为波数。点击左上方空白栏全选图中所有数据（注意图中黑色箭头），

如图 5 所示。

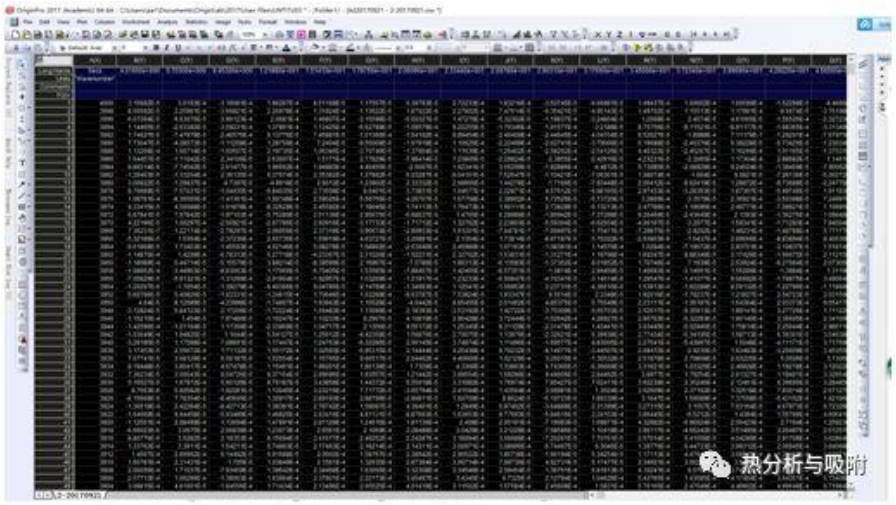


图 5

将选中的数据复制在新建的一个窗口中，并删除第一列波数数据，如图 6 所示。

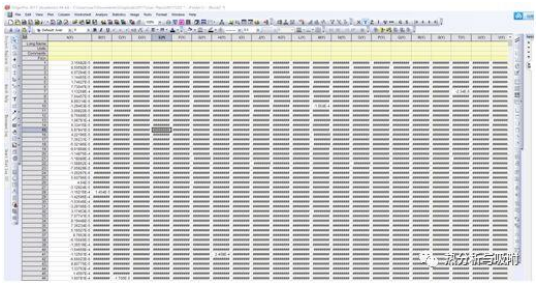


图 6

然后按照图 7 所示将表中所有格式转换为矩阵形式。

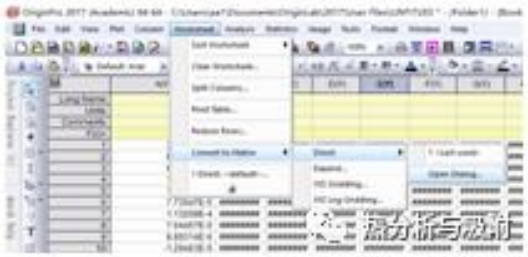


图 7

点击 open dialog 选项，弹出以下对话窗口（图 8）。



图 8

继续点击 ok 选项，在新的窗口中生成了矩阵形式的数据（图 9）。

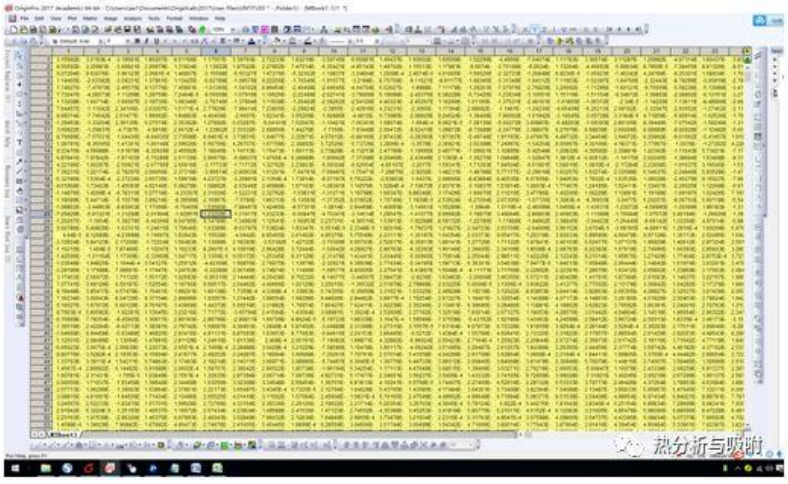


图 9

按照图 10 的方法设定 X 和 Y 坐标的信息，例如 X 轴为波数，Y 轴为温度。



图 10

在弹出的窗口中输入 X 轴和 Y 轴的起止范围，如图 11 所示。



图 11

点击 ok，接下来就可以作图了。点击图下方的图标，例如以图 12 的方式生成三维图。

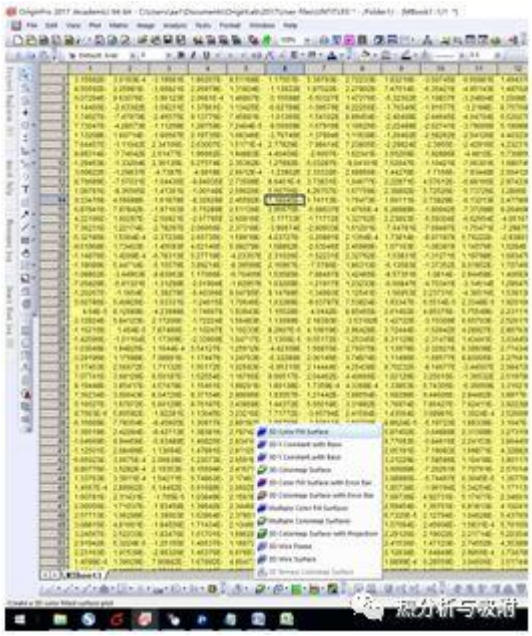


图 12

点击选项后，生成以下三维图（图 13）。

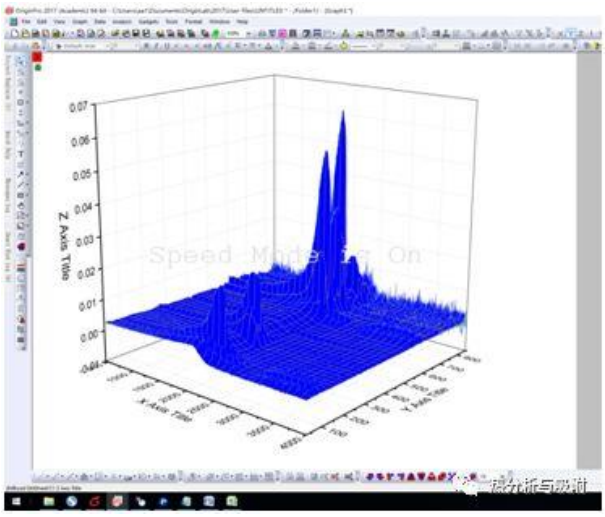


图 13

可以点击图中曲线改变曲线的颜色，点击 XYZ 轴的图注信息编辑不同坐标的信息，编辑后如图 14 所示。

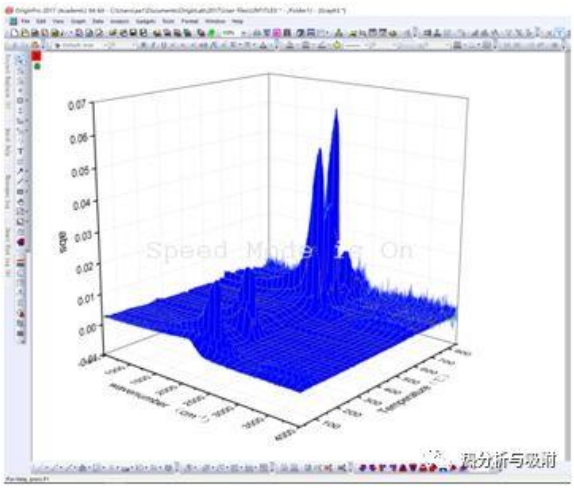


图 14

还可以点击图中三维图的显示方式来达到更好的效果，如图 15 所示。

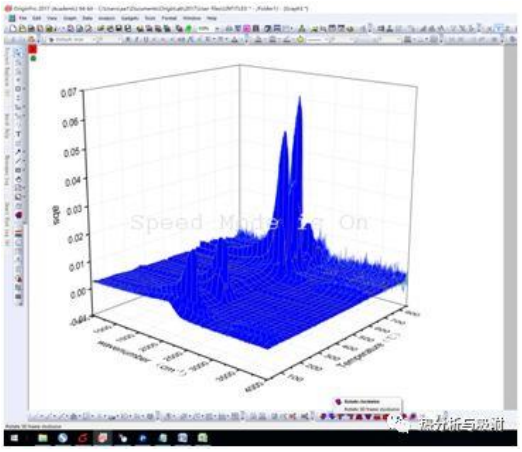


图 15

顺时针旋转后，变为图 16。

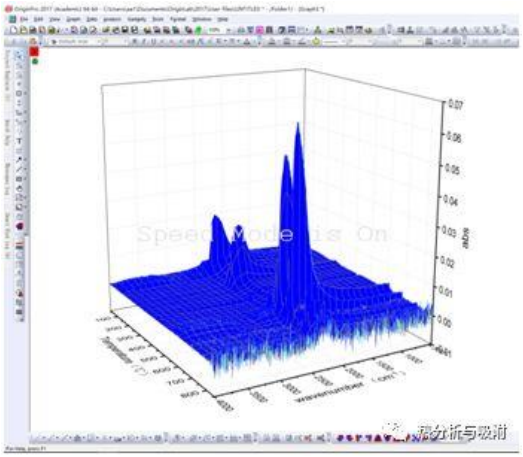


图 16

还有其他的形式，可以根据具体需要来进行调整，不再详述。

希望以上内容对各位有所帮助。

PE Pyris 1 加热炉玻璃套管的有效清洗方法

热重实验主要在高于室温下工作，加热温度大多高达 800℃以上。许多有机化合物、高分子材料、生物质等样品在高温下会发生分解，分解产物在高温下为气态，热重曲线上表现出相应的质量变化。然而，这些高温下的气态产物在比较低的温度下会发生冷凝，主要凝结在仪器的较低温度的部件上。这些冷凝物如不及时进行清理，会产生堵塞、在后续实验中继续分解而对结果带来不利的影响等不良后果。因此，需要定期对加热炉进行检查，如发现有较多冷凝物沉积的现象应及时进行清理。本文拟以美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 型热重分析仪为例来介绍该仪器的加热炉玻璃套管的清洗方法。其他公司的不同型号的仪器与该仪器差别较大，清洗时应根据实际情况进行。

首先，按照仪器的操作手册的要求小心地取下加热炉玻璃套管，图 1 为取下的玻璃套管。由图可见，该套管由于测试样品分解产物的影响，管壁上已经受到了严重的污染，需进行清洗。



图 1 清洗前的玻璃套管

首先用无水乙醇进行超声清洗，清洗后图 1 中支管部分已恢复到透明状态（照片忘了拍），但其他部分没有发生明显的改善。于是换用丙酮、乙醚等有机溶剂继续进行超声清洗，仍然没有明显的改善。继续换用洗洁精、洗衣粉用试管刷进行清洗，事实证明基本没有效果。经一番考虑后，换用去污粉，用试管刷进行反复清洗，效果立现，如图 2 所示。



图 2 用去污粉清洗后的玻璃套管图

由图 2 可见，管壁上的顽固的冷凝物已经在去污粉颗粒的摩擦作用下被清洗干净。依次用清水和无水乙醇冲洗后的套管如图 3 所示，已经和全新的套管没有什么区别了。将套管放入 80℃的烘箱烘干，烘干后在上下连接处涂抹真



图 3 溶剂冲洗后的玻璃套管效果图

空硅脂，连接在仪器上，如图 4 所示。



图 4 连接在仪器上的清洗后的玻璃套管效果图

差热分析仪校准结果的不确定度评定方法

说明：通过热分析方法得到的信息是以数字形式的定量结果，长期以来不少研究者对于这些结果的可靠性持怀疑态度，不确定度评价是准确反映这些数据的可靠性的一种有效手段。另外，有不少研究生、科研工作者和从事分析测试的技术人员对于如何全面地评定热分析结果的不确定度并不是十分清楚。本文试图从各个影响因素的角度对于影响差热分析仪校准结果的可靠性做了较为全面的不确定度评定，由于初次做这方面的尝试，不当之处欢迎指正。今后将陆续对热分析中其他方法的校准和测量结果进行不确定度评价方法进行介绍，敬请关注和指正。

1. 不确定度评定方法简介

在已经发布的校准规范 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》中，均明确要求对校准结果进行不确定度评定。测量不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性，是与测量结果相联系的参数。

不确定度与误差有着明显的区别，主要表现在：误差是被测量的单个结果和真值的差值，而不确定度则用一个区间的形式表示；误差是一个理想的概念，不可能被确切地知道。修正后的分析结果可能非常接近于被测量的数值，因此误差可以忽略。但是不确定度可能还是很大。

常见的不确定度主要包括以下几类：

1.1　A 类标准不确定度

可以用统计方法进行进行评定的不确定度分量，通常用 u_A 表示：

$$u_A = S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (1)$$

热分析与吸附

上式即为贝塞尔公式，n为测量次数，x_i为第 i 次测量的结果，为测量的平均值。

1.2 B 类标准不确定度

不能用统计方法进行进行评定的不确定度分量，通常用 u_B 表示：

$$u_B = \frac{a}{k}$$

热分析与吸附

上式中，a为置信区间，可由检定证书或者校准结果得到；k 为包含因子。95%置信概率时，k=1.96。当数据满足矩形分布（即均匀分布）时，。

1.3 合成标准不确定度

将 A 类和 B 类不确定度平方之后加和再平方得到的算术平方根，通常用 u_C 表示：

$$u_C = \sqrt{[u_A]^2 + [u_B]^2}$$

热分析与吸附

1.4 扩展不确定度

是指被测量的值以较高的置信概率存在的区间宽度。将合成标准不确定度乘以一个因子（该因子称为包含因子）即可得到扩展不确定度，用 U 表示。又称报告不确定度，用下式表示：

$$U = k \cdot u_C = k \cdot \sqrt{[u_A]^2 + [u_B]^2}$$

热分析与吸附

式中 k 为置信因子。当置信概率为 95%时，k=2；当置信概率为 99%时，k=3；当置信概率为 68.3%时，k=1。

2. 差热分析实验中的不确定度评价

2.1 差热分析实验中对结果的影响因素分析

对于差热分析实验而言，仪器结构、支架类型、气氛类型及流速、坩埚材质及形状、样品状态及用量等均会对实验结果造成影响。在对由差热分析实验得到的结果进行分析时，应充

分考虑这些影响因素所对结果产生的影响。

2.2 影响差热分析仪校准结果的不确定度因素分析及评价

在对差热分析仪进行校准时，通常采用所依据的校准规范要求的实验条件。例如，使用质量接近的已知特征温度的标准物质，在指定的加热速率和温度下对仪器的测量结果进行评价。除了使用标准物质之外还应考虑仪器自身设计因素对结果产生的影响，这些因素主要包括基线噪声、基线漂移等。可用以下示意图来描述这些因素：

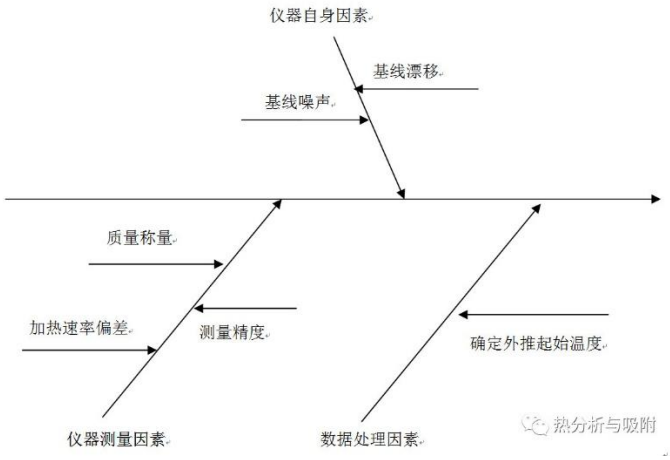


图 1 影响差热分析校准结果的因素示意图

以下将对这些影响因素分别进行讨论：

2.2.1 仪器自身因素对测量结果的不确定度评价

a）基线噪声

对于 DTA 曲线的基线噪声的不确定度分量(u_B) 的评价几乎都是采用分析软件记录基线噪声，用测量噪声最大峰高的测量值的不确定度作为最小检测极限的不确定度分量，用 B 类不确定度评价方法。基线噪声对于检测限来说就是一种干扰，是在不确定度评定时必须予以考虑的因素。由于噪声是一个在一定范围内随机变化的瞬时量，是影响检测限的主要因素之一，噪声值的大小直接影响检测限的不确定度，因此计算检出极限时应采用基线噪声最大值。按均匀分布考虑，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(\mathrm{noise}\right)=\frac{a}{k}=\frac{\mathrm{d}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

热分析与吸附

上式中，d 为测量得到的基线噪声的均方差与仪器允许的最大基线噪声的比值。

b）基线漂移

基线漂移量对于最终的测量结果有较大的影响，在进行不确定度评定时需考虑这一因素。实验时，由在一定条件下的 DTA 曲线，计算一定温度范围内的基线漂移量（单位为 μV）。由于基线漂移是仪器在一定温度范围内的测量性能的反映，受支架类型、气氛、炉体设计等因素影响，因此用 B 类不确定度评价方法。按均匀分布考虑，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(\mathrm{drift}\right)=\frac{a}{k}=\frac{\mathrm{d}}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

热分析与吸附

上式中，d 为通过测量得到的基线漂移量的均方差与仪器最大允许的最大漂移量的比值。

2.2.2 仪器测量因素对测量结果的不确定度评价

a) 加热速率最大偏差对结果的影响

加热速率是仪器的温度控制单元的温度控制能力的综合反映，对最终测量结果也会产生一定程度的影响。加热速率的最大偏差（$\beta_{\max}$）通常用在一定的温度范围内的实际测量的加热速率与设定的加热速率的差值来表示，偏离程度为加热速率最大偏差与设定加热速率的比值。加热速率的最大偏差对测量结果的影响可用 B 类不确定度评价方法，按均匀分布考虑，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(\beta_{\max}\right)=\frac{a}{k}=\frac{\mathrm{d}}{\sqrt{3}} \quad (7)$$

热分析与吸附

上式中，d 为多次测量得到的加热速率的偏差平均值与设定加热速率的比值。

b) 标准物质称量对结果的影响

称量时所用的天平的检定结果和称量的重复性都会对结果产生影响，以下分别进行讨论。

i）天平校准

该不确定度分量用 B 类不确定度评价方法。假设天平的校准证书上给出的置信区间为+/- m′ mg，则由天平校准带来的不确定度分量为：

$$u_{\mathrm{B}}\left(m_{\mathrm{corr}}\right)=\frac{a}{k}=\frac{\mathrm{m}^{'}}{\sqrt{3}} \qquad (8)$$

热分析与吸附

ii）称量重复性

实验时用到的标准物质的质量对最终结果也会产生影响。通常用多次重复称量的方法来评价由称量带来的不确定度影响，可用 A 类不确定度评价方法，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{r}})=S(x)=\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}(x_{\mathrm{i}}-\bar{x})^{2}}{n-1}}=\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}(m_{\mathrm{i}}-\bar{m})^{2}}{n-1}} \qquad (9)$$

热分析与吸附

上式中，m_i 为第 i 次的质量测量结果，为 n 次测量的平均值。

另外，称量重复性的不确定度分量还可以用以下方法进行计算：

根据《化学分析中不确定度的评估指南》，分析天平的重复性可近似为 0.5×最后一位有效数字，所用的最后一位有效数字为 0.01mg。假设所用的天平的灵敏度为+/-0.01mg，则

$$u_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{r}})=0.5\times 0.01=0.05\ \mathrm{mg} \qquad (10)$$

热分析与吸附

c）标准物质测量精度（重复性）的不确定度影响

实验时，采用已知标准值的标准物质在一定的实验条件下测量得到的数值与标准值之间存在一定的差异，通常用 A 类不确定度评价方法来进行评价。其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_A(T_{onset}) = S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(T_{onset,\,i} - \overline{T_{onset}}\right)^2}{n-1}}$$

热分析与吸附

上式中，

$T_{onset,\,i}$ 为第 i 次实验的外推起始温度，

$\overline{T_{onset}}$ 为 n 次测量得到的外推起始温度的平均值。

对于 DTA 曲线而言，通常用温度示值误差来评价仪器的测量结果。

2.2.3 数据处理因素对测量结果的不确定度评价

通常用外推起始温度（基线与斜率最大的切线的交点）来作为仪器测量的特征温度。在确定该特征温度时由于基线的选择方法的差异，会对最终得到的结果产生影响。因此，在进行不确定度评价时应考虑这种影响，通常用 A 类不确定度评价方法来进行评价。其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_A(T_{calc}) = S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(T_{calc,\,i} - \bar{T}_{calc}\right)^2}{n-1}} \quad (12)$$

热分析与吸附

上式中，

为第 *i* 次计算得到的外推起始温度，

为 *n* 次计算得到的外推起始温度的平均值。

2.3 差热分析仪校准结果的合成不确定度评价

综上分析，差热分析仪校准结果的合成不确定度可以用下式表示：

$$u_C(T_{onset}) = \sqrt{[u_A]^2 + [u_B]^2}$$

$$= \sqrt{[u_B(noise)]^2 + [u_B(drift)]^2 + [u_B(\beta_{max})]^2 + [u_B(m_{corr})]^2 + \cdots}$$

$$\sqrt{\ldots + [u_A(m_r)]^2 + [u_A(T_{onset})]^2 + [u_A(T_{calc})]^2}$$

热分析与吸附

2.4 差热分析仪校准结果的扩展不确定度评价

95%置信概率时（k=2）的扩展不确定度结果为

$$U = k \cdot u_C = 2 \times u_C(T_{onset})$$

差示扫描量热仪校准结果的不确定度评定方法

说明：差示扫描量热仪的校准结果除了要对温度进行校准外，还要对热量进行不确定度校准。本文分别介绍了对温度和热量校准的不确定度评价方法，为了保证内容的完整性，在本文中对不确定度评价做了重复介绍。

1. 不确定度评定方法简介

在已经发布的校准规范 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》和 JJF 1135-2005《化学分析测量不确定度评定》中，均明确要求对校准结果进行不确定度评定。测量不确定度是表征合理地赋予被测量值的分散性，是与测量结果相联系的参数。不确定度与误差有着明显的区别，主要表现在：误差是被测量的单个结果和真值的差值，而不确定度则用一个区间的形式表示；误差是一个理想的概念，不可能被确切地知道。修正后的分析结果可能非常接近于被测量的数值，因此误差可以忽略。但是不确定度可能还是很大。

常见的不确定度主要包括以下几类：

1.1　A 类标准不确定度

可以用统计方法进行进行评定的不确定度分量，通常用 u_A 表示：

$$u_A = S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \qquad (1)$$

热分析与吸附

上式即为贝塞尔公式，n 为测量次数，x_i 为第 i 次测量的结果，为测量的平均值。

1.2　B 类标准不确定度

不能用统计方法进行进行评定的不确定度分量，通常用 u_B 表示：

$$u_B = \frac{a}{k} \quad (2)$$

热分析与吸附

上式中，*a* 为置信区间，可由检定证书或者校准结果得到；k 为包含因子。95%置信概率时，k=1.96。当数据满足矩形分布（即均匀分布）时，。

1.3 合成标准不确定度

将 A 类和 B 类不确定度平方之后加和再平方得到的算术平方根，通常用 u_C 表示：

$$u_C = \sqrt{[u_A]^2 + [u_B]^2} \quad (3)$$

热分析与吸附

1.4 扩展不确定度

是指被测量的值以较高的置信概率存在的区间宽度。将合成标准不确定度乘以一个因子（该因子称为包含因子）即可得到扩展不确定度，用 *U* 表示。又称报告不确定度，用下式表示：

$$U = k \cdot u_C = k \cdot \sqrt{[u_A]^2 + [u_B]^2} \quad (4)$$

热分析与吸附

式中 *k* 为置信因子。当置信概率为 95%时，*k*=2；当置信概率为 99%时，*k*=3；当置信概率为 68.3%时，k=1。

2. 差示扫描量热实验中的不确定度评价

2.1 差示扫描量热实验中对结果的影响因素分析

对于差示扫描量热（简称 DSC）实验而言，仪器结构、检测器类型、气氛类型及流速、坩埚材质及形状、样品状态及用量、制样方式等因素均会对实验结果造成影响。在对由 DSC 实验得到的结果进行分析时，应充分考虑这些影响因素所对结果产生的影响。

2.2 影响差示扫描量热仪校准结果的不确定度因素分析及评价

在对差示扫描量热仪（简称 DSC 仪）进行校准时，通常采用所依据的校准规范要求的实验条件。例如，使用质量接近的已知特征转变温度和特征转变热量的标准物质，在指定的加热速率和温度下对仪器的测量结果进行评价。除了使用标准物质之外还应考虑仪器自身设计因素对结果产生的影响，这些因素主要包括基线噪声、基线漂移等。测量得到的特征转变温度和特征转变热量可用以下示意图(图 1 和图 2)分别来描述：

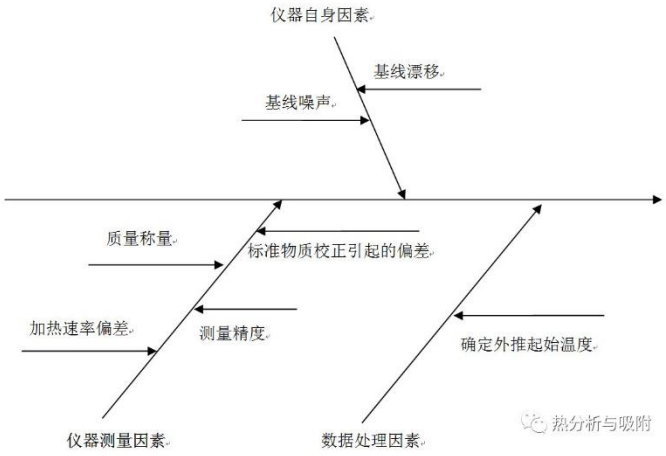


图 1 影响 DSC 仪特征转变温度校准结果的因素示意图

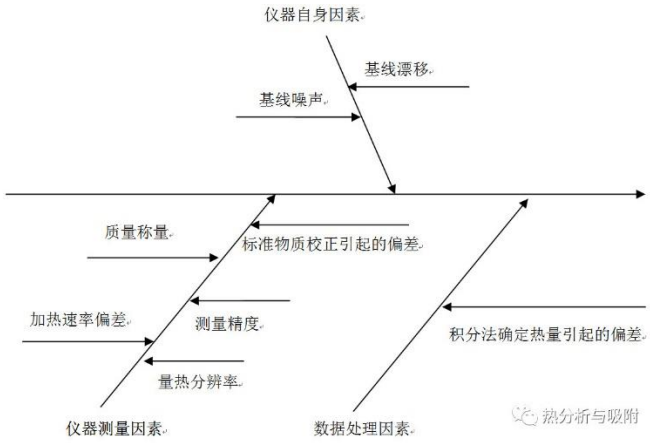


图 2 影响 DSC 仪特征转变热校准结果的因素示意图

以下将对这些影响因素分别进行讨论：

3. DSC 仪温度测量不确定度评价方法

3.1 仪器自身因素对测量结果的不确定度评价

3.1.1 基线噪声

对于 DSC 曲线的基线噪声的不确定度分量(u_B) 的评价几乎都是采用分析软件记录基线噪声，用测量噪声最大峰高的测量值的不确定度作为最小检测极限的不确定度分量，用 B 类不确定度评价方法。基线噪声对于检测限来说就是一种干扰，是在不确定度评定时必须予以考虑的因素。由于噪声是一个在一定范围内随机变化的瞬时量，是影响检测限的主要因素之一，噪声值的大小直接影响检测限的不确定度，因此计算检出极限时应采用基线噪声最大值。按均匀分布考虑，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(\mathrm{noise}\right)=\frac{a}{k}=\frac{noise}{\sqrt{3}} \qquad (5)$$

热分析与吸附

上式中，*noise* 为测量得到的基线噪声的均方差与仪器允许的最大基线噪声的比值。

3.1.2 基线漂移

基线漂移量对于最终的测量结果有较大的影响，在进行不确定度评定时需考虑这一因素。实验时，由在一定条件下的 DSC 曲线，可以计算得到其在一定温度范围内的基线漂移量（单位为μV）。由于基线漂移是仪器在一定温度范围内的测量性能的反映，受支架类型、气氛、炉体设计等因素影响，因此用 B 类不确定度评价方法。按均匀分布考虑，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(\mathrm{drift}\right)=\frac{a}{k}=\frac{d}{\sqrt{3}} \qquad (6)$$

热分析与吸附

上式中，d 为通过测量得到的基线漂移量的均方差与仪器最大允许的最大漂移量的比值。

3.2 仪器测量因素对测量结果的不确定度评价

3.2.1 加热速率最大偏差对结果的影响

加热速率是仪器的温度控制单元的温度控制能力的综合反映，对最终测量结果也会产生一定程度的影响。加热速率的最大偏差（β_{max}）通常用在一定的温度范围内的实际测量的加热速率与设定的加热速率的差值来表示，偏离程度为加热速率最大偏差与设定加热速率的比值。加热速率的最大偏差对测量结果的影响可用 B 类不确定度评价方法，按均匀分布考虑，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(\beta_{\max}\right)=\frac{a}{k}=\frac{\beta_{\mathrm{d}}}{\sqrt{3}} \qquad (7)$$

热分析与吸附

上式中，β_d 为多次测量得到的加热速率的偏差平均值与设定加热速率的比值。

3.2.2 标准物质称量对结果的影响

称量时所用的天平的检定结果和称量的重复性都会对结果产生影响，以下分别进行讨论。

i）天平校准

该不确定度分量用 B 类不确定度评价方法。假设天平的校准证书上给出的置信区间为 +/- m′ mg，则由天平校准带来的不确定度分量为：

$$u_{\mathrm{B}}\left(m_{\mathrm{corr}}\right)=\frac{a}{k}=\frac{\mathrm{m}'}{\sqrt{3}} \qquad (8)$$

热分析与吸附

ii）称量重复性

实验时用到的标准物质的质量对最终结果也会产生影响。通常用多次重复称量的方法来评价由称量带来的不确定度影响，可用 A 类不确定度评价方法，其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{r}})=S(x)=\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}(x_{\mathrm{i}}-\bar{x})^{2}}{n-1}}=\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}(m_{\mathrm{i}}-\bar{m})^{2}}{n-1}} \qquad (9)$$

热分析与吸附

上式中，m_i 为第 i 次的质量测量结果，

为 n 次测量的平均值。

另外，称量重复性的不确定度分量还可以用以下方法进行计算：

根据《化学分析中不确定度的评估指南》，分析天平的重复性可近似为 0.5×最后一位有效数字，所用的最后一位有效数字为 0.01mg。假设所用的天平的灵敏度为+/-0.01mg，则

$$u_A(m_r) = 0.5 \times 0.01 = 0.05\ mg$$

热分析与吸附

(19)

3.2.3 标准物质测量精度（重复性）的不确定度影响

实验时，采用已知标准值的标准物质在一定的实验条件下测量得到的数值与标准值之间存在一定的差异，通常用 A 类不确定度评价方法来进行评价。其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_A(T_{onset}) = S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(T_{onset,\ i}-\overline{T_{onset}}\right)^2}{n-1}}$$

热分析与吸附

(20)

上式中，

为第 i 次实验的外推起始温度，

为 n 次测量得到的外推起始温度的平均值。

3.2.4 标准物质温度校正引起的不确定度

在对仪器进行温度校正时，通常使用已知转变温度的标准物质对仪器测量的温度进行校正，由标准物质特征值带来的不确定度也应予以考虑。假设所用的标准物质的证书上的数值为 95%置信区间（k=2）的外推起始温度为 $T_{onset,0}\pm\Delta T_0$，通常用 B 类不确定度评价方法来进行评价。假设测量结果为均匀分布，则其标准不确定度分量可用下

式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(T_{\mathrm{corr}}\right)=\frac{a}{k}=\frac{\Delta T_0}{\sqrt{3}} \tag{12}$$

热分析与吸附

3.3 数据处理因素对特征转变温度测量结果的不确定度评价

通常用外推起始温度（基线与斜率最大的切线的交点）来作为仪器测量的特征温度。在确定该特征温度时由于基线的选择方法的差异，会对最终得到的结果产生影响。因此，在进行不确定度评价时应考虑这种影响，通常用 A 类不确定度评价方法来进行评价。其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{A}}(T_{\mathrm{calc}})=S(x)=\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}(x_{\mathrm{i}}-\bar{x})^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}\left(T_{\mathrm{calc},\ \mathrm{i}}-\bar{T}_{\mathrm{calc}}\right)^2}{n-1}} \tag{13}$$

热分析与吸附

上式中，

为第 i 次计算得到的外推起始温度，

为 n 次计算得到的外推起始温度的平均值。

3.4. DSC 仪特征转变温度校准结果的合成不确定度评价

综上分析，DSC 仪校准结果的合成相对不确定度可以用下式表示：

$$\begin{aligned}u_{\mathrm{C,rel}}(T_{\mathrm{onset}})&=\frac{u_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{onset}})}{T_{\mathrm{onset}}}=\sqrt{[u_{\mathrm{A}}]_{\mathrm{rel}}{}^2+[u_{\mathrm{B}}]_{\mathrm{rel}}{}^2}\\&=\sqrt{\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(\mathrm{noise})}{\overline{\mathrm{noise}}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(\mathrm{drift})}{\bar{\mathrm{d}}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(\beta_{\max})}{\bar{\beta}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(m_{\mathrm{corr}})}{\bar{m}}\right]^2+\cdots}\\&\sqrt{\cdots+\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(T_{\mathrm{corr}})}{\overline{T_{\mathrm{corr}}}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{A}}(m_{\mathrm{r}})}{\bar{m}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{A}}(T_{\mathrm{onset}})}{\overline{T_{\mathrm{onset}}}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{A}}(T_{\mathrm{calc}})}{\overline{T_{\mathrm{calc}}}}\right]^2}\end{aligned} \tag{14}$$

热分析与吸附

因此，可用以下等式表示：

$$u_{\mathrm{C}}(T_{\mathrm{onset}})=T_{\mathrm{onset}}\cdot\left\{\sqrt{\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(\mathrm{noise})}{\overline{\mathrm{noise}}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(\mathrm{drift})}{\bar{\mathrm{d}}}\right]^2+\left[\frac{u_{\mathrm{B}}(\beta_{\max})}{\bar{\beta}}\right]^2+\cdots}\right.$$

热分析与吸附

$$\sqrt{\ldots+\left[\frac{u_B(m_{corr})}{\bar{m}}\right]^2+\left[\frac{u_B(T_{corr})}{\overline{T_{corr}}}\right]^2+\left[\frac{u_A(m_r)}{\bar{m}}\right]^2+\left[\frac{u_A(T_{onset})}{\overline{T_{onset}}}\right]^2+\left[\frac{u_A(T_{calc})}{\overline{T_{calc}}}\right]^2}\quad(15)$$

3.5. DSC 仪特征转变温度校准结果的扩展不确定度评价

95%置信概率时（k=2）的扩展不确定度结果为

$$U = k \cdot u_C = 2 \times u_C(T_{onset})\quad(16)$$

4. DSC 仪热量测量不确定度评价方法

4.1 仪器自身因素对测量结果的不确定度评价

4.1.1 基线噪声

基线噪声对热量测量结果的不确定度影响的评价方法见 3.1.1。

4.1.2 基线漂移

基线漂移对热量测量结果的不确定度影响的评价方法见 3.1.2。

4.2 仪器测量因素对测量结果的不确定度评价

4.2.1 加热速率最大偏差对结果的影响

加热速率的最大偏差（β_{max}）对热量测量结果的不确定度影响的评价方法见 3.2.1。

4.2.2 标准物质称量对结果的影响

标准物质称量对热量测量结果的不确定度影响的评价方法见 3.2.2。

4.2.3 标准物质测量精度（重复性）的不确定度影响

标准物质测量精度对热量测量结果的不确定度影响的评价方法见 3.2.3，不确定度分量用下式表示：

$$u_A(\Delta H) = S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\Delta H_i-\overline{\Delta H})^2}{n-1}}\quad(17)$$

上式中，ΔH_i 为第 i 次实验的外推起始温度，

为 n 次测量得到的外推起始温度的平均值。

4.2.4 标准物质热量校正引起的不确定度

在对仪器进行温度校正时，通常使用已知转变热的标准物质对仪器测量的热量进行校正，由标准物质特征值带来的不确定度也应予以考虑。假设所用的标准物质的证书上的数值为 95%置信区间（k=2）的转变热为$\Delta H_0 \pm \Delta(\Delta H_0)$，通常用 B 类不确定度评价方法来进行评价。假设测量结果为均匀分布，则其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{B}}\left(\Delta H_{\mathrm{corr}}\right) = \frac{a}{k} = \frac{\Delta(\Delta H_0)}{\sqrt{3}} \tag{18}$$

热分析与吸附

4.3 数据处理因素对特征转变温度测量结果的不确定度评价

通常用对测量得到的峰进行积分得到的峰面积来表示仪器测量的转变热。在确定峰面积时，由于基线的选择范围和方法会对积分结果带来影响。因此，在进行不确定度评价时应考虑这种影响，通常用 A 类不确定度评价方法来进行评价。其标准不确定度分量可用下式表示：

$$u_{\mathrm{A}}(\Delta H_{\mathrm{calc}}) = S(x) = \sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}(x_{\mathrm{i}}-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{n}\left(\Delta H_{\mathrm{calc},\ \mathrm{i}}-\overline{\Delta H}_{\mathrm{calc}}\right)^2}{n-1}} \tag{19}$$

热分析与吸附

上式中，

为第 *i* 次计算得到的峰面积，

为 *n* 次计算得到的峰面积的平均值。

4.4.　DSC 仪转变热量校准结果的合成不确定度评价

综上分析，DSC 仪热量校准结果的合成相对不确定度可以用下式表示：

$$u_{C,rel}(\Delta H)=\frac{u_C(\Delta H)}{\Delta H}=\sqrt{[u_A]_{rel}^{\ 2}+[u_B]_{rel}^{\ 2}}$$
$$=\sqrt{\left[\frac{u_B(\text{noise})}{\overline{\text{noise}}}\right]^2+\left[\frac{u_B(\text{drift})}{\bar{d}}\right]^2+\left[\frac{u_B(\beta_{max})}{\bar{\beta}}\right]^2+\left[\frac{u_B(m_{corr})}{\bar{m}}\right]^2+\cdots}$$
$$\sqrt{\ldots+\left[\frac{u_B(\Delta H_{corr})}{\overline{\Delta H_{corr}}}\right]^2+\left[\frac{u_A(m_r)}{\bar{m}}\right]^2+\left[\frac{u_A(\Delta H)}{\overline{\Delta H}}\right]^2+\left[\frac{u_A(\Delta H_{calc})}{\overline{\Delta H_{calc}}}\right]^2}$$ (1)

热分析与吸附

因此，可用以下等式表示：

$$u_C(\Delta H)=\Delta H\cdot\{\sqrt{\left[\frac{u_B(\text{noise})}{\overline{\text{noise}}}\right]^2+\left[\frac{u_B(\text{drift})}{\bar{d}}\right]^2+\left[\frac{u_B(\beta_{max})}{\bar{\beta}}\right]^2+\left[\frac{u_B(m_{corr})}{\bar{m}}\right]^2+\cdots}$$
$$\sqrt{\ldots+\left[\frac{u_B(\Delta H_{corr})}{\overline{\Delta H_{corr}}}\right]^2+\left[\frac{u_A(m_r)}{\bar{m}}\right]^2+\left[\frac{u_A(\Delta H)}{\overline{\Delta H}}\right]^2+\left[\frac{u_A(\Delta H_{calc})}{\overline{\Delta H_{calc}}}\right]^2}\}$$ (2)

热分析与吸附

3.5. DSC 仪特征转变温度校准结果的扩展不确定度评价

95%置信概率时（k=2）的扩展不确定度结果为

$$U=k\cdot u_C=2\times u_C(T_{onset})$$ (3)

热分析与吸附

“畸变”的热分析曲线

在通过热分析实验所得到的曲线中，有时会得到一些“畸变”的热分析曲线，如图 1 和图 2 所示。

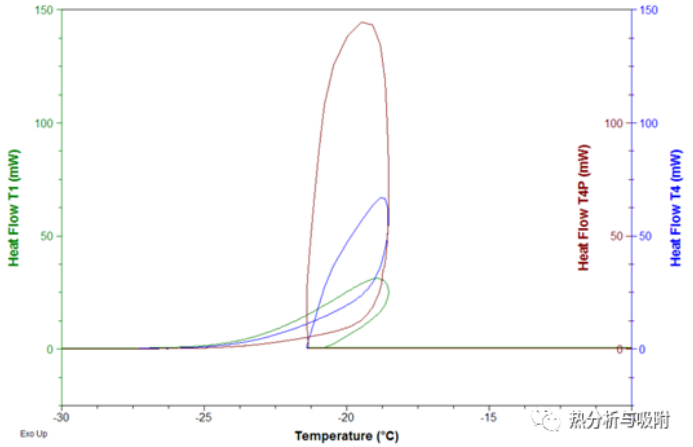


图 1 “畸变”的 DSC 曲线

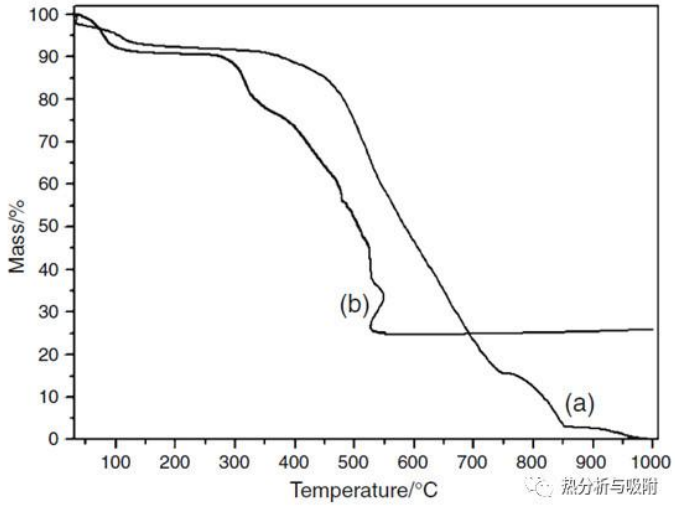


图 2 “畸变”的热重曲线（曲线 b）

理论上，这些曲线是由于试样在实验过程中自身产生了较为剧烈的吸热或者放热效应引起的局部过冷或者过热现象所引起的。在热分析实验时通常采用线性加热或者降温的方式进行，而在作图时通常选用样品的温度进行作图，由此会得到以上的“畸变”曲线。本文中试图结合具有过热现象的热重曲线来解释曲线发生“畸变”的原因。

图 3 为以时间为横坐标所得到的不存在过热或者过冷现象的 TG 曲线，将其对温度进行作图可以得到图 4 的曲线，该曲线为一条正常的曲线。

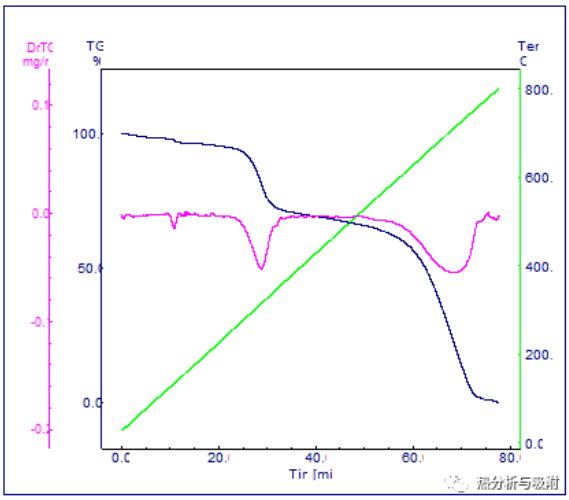


图 3 不存在过热或者过冷现象的 TG-DTG 曲线（以时间为横坐标）

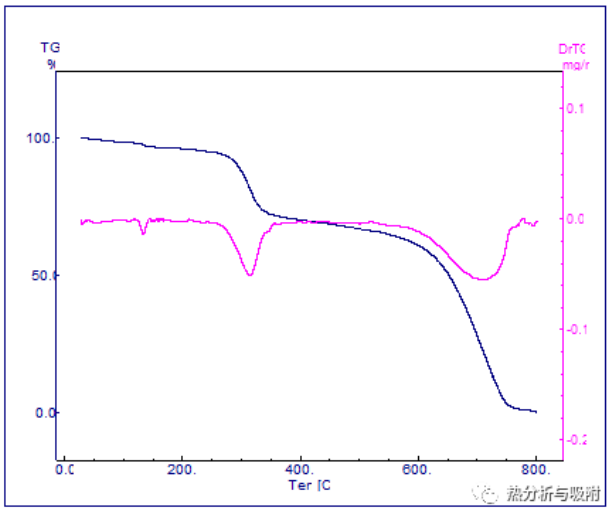


图 4 不存在过热或者过冷现象的 TG-DTG 曲线（以温度为横坐标）

图 5 为以时间为横坐标所得到的存在过热现象的 TG 曲线，由图可见，当样品发生过热现象时，样品的温度开始偏离线性。图 6 为偏离线性关系时的局部放大图。由图 5 和图 6 可见，由于试样自身的放热引起了温度-时间曲线发生了偏离。在放热过程开始阶段，温度-时间曲线的斜率开始增加。而当该放热过程结束时，温度-时间曲线的斜率开始下降，最终回归线性。当我们使用温度作为横坐标时，可以得到如图 7 所示的热重曲线。由图 7 可见，TG 和

DTG 曲线均出现了“畸变”现象。出现这种“畸变”现象的原因在于，在发生过热现象的过程中，温度-时间曲线呈现“峰”的状态。在以温度为横坐标进行作图时，会出现两个时间对应于一个相同的温度的现象，这样得到的 TG 曲线就会出现一个温度对应于两个质量的现象（图 7）。

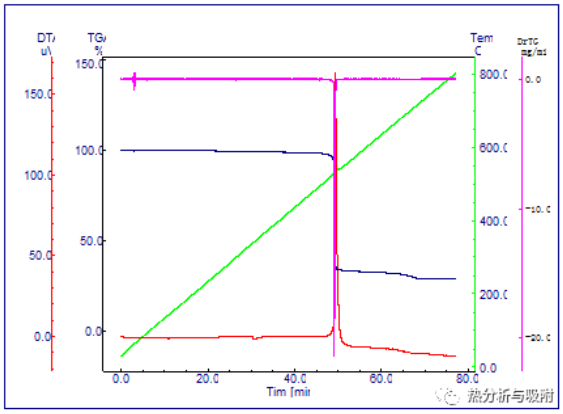


图 5 当存在过热现象时所得到的 TG-DTG 曲线（以时间为横坐标）

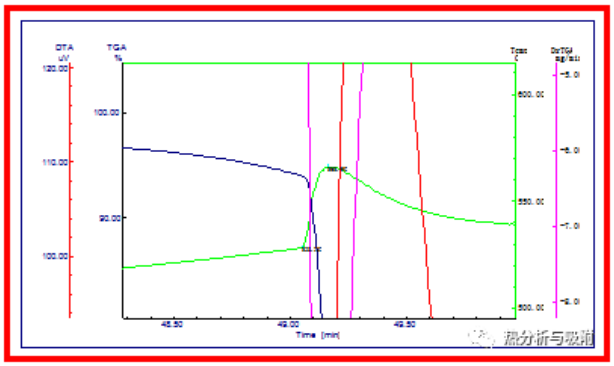


图 6 图 5 中偏离线性关系的局部放大图

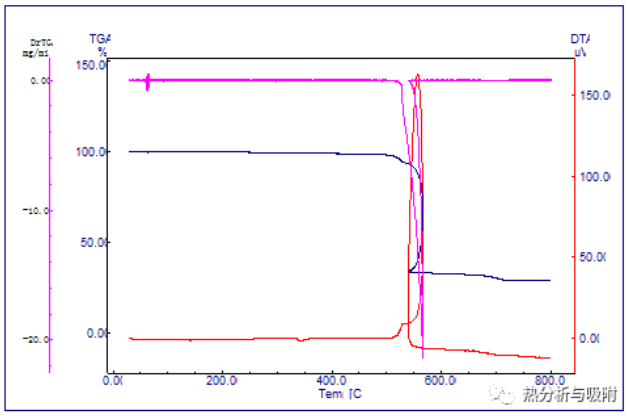


图 7 当存在过热现象时所得到的 TG-DTG 曲线（以温度为横坐标）

这种“畸变”曲线会对曲线分析尤其是动力学分析带来很大的干扰，通常采用减少样品用量、采用浅皿坩埚和增加气氛气体的流速等方法来减弱这种过热或过冷现象的方法来尽可能地避免这种“畸变”曲线。

推荐一种可以方便地添加液氮的装置

在涉及到低温的实验中，通常要用到液氮。液氮是一种低温液体，温度为-196℃。在向处于室温或者高温状态的实验容器中添加时，液氮会发生剧烈的沸腾、汽化，不加注意会对设备和人体造成不同程度的损害。本文介绍一种可以方便地添加液氮的装置。

该装置由一个可以自增压的液氮泵组成，可以方便地放置到实验室现有的不同体积的液氮容器中（图 1、图 2）。使用时可以通过面板上的开关打。



图 1 放置到 30L 液氮罐中



图 2 放置到 15 升液氮罐中

开电源，装置本身带有电源，不需要外接电源。通过面板上的调速旋钮可以调节液氮的添加速度（图 3）。在使用较长时间后或者长时间不用时管路中会出现结冰堵塞的现象，可以用与此配套的烘干装置将多余的水分烘干，使管路保持畅通。



图 3 操作面板

下面介绍该装置在实验室中需要经常补充液氮的吸附仪和热分析仪中的应用。

（1）可以方便地向商品化的物理吸附仪的杜瓦瓶中添加液氮（图 4-图 7），不需要把杜瓦瓶取下用液氮罐向其中添加。用液氮罐向杜瓦瓶中添加液氮不仅费力，而且也浪费液氮。这种直接向杜瓦瓶中添加液氮的方式方便、安全、节省液氮，对于长时间的微孔分析实验来说更为有效。在实验进行到一定的时间（24 小时）需要补充液氮时，不需要将杜瓦瓶降下，直接从出口添加即可。另外，也可以向冷阱杜瓦中直接添加液氮，不需要将杜瓦瓶取下添加（图 8）。

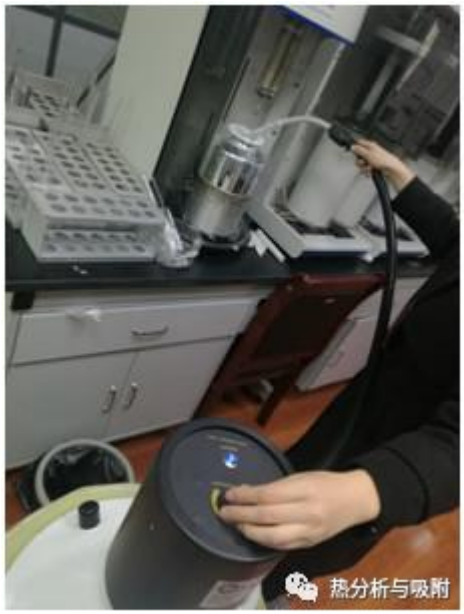




图 4 向 MicromeriticsTristar 3020 比表面积与孔径分布分析仪中添加液氮





图 5 向 Micromeritics2460 比表面积与孔径分布分析仪中添加液氮



图 6 向 MicromeriticsASAP 2020M 比表面积与孔径分布分析仪中添加液氮



图 7 向美国康塔公司 IQ3M 比表面积与孔径分布分析仪中添加液氮



图 8 直接向吸附仪的冷阱杜瓦中添加液氮，不需要将杜瓦瓶取下

（2）可以直接向静态热机械分析仪的低温槽中添加液氮（图 9）



图 9 直接向静态热机械分析仪的低温槽中添加液氮

（3）可以直接向激光导热仪的低温槽中添加液氮（图 10）



图 10 直接向激光导热仪的低温槽中添加液氮

（4）可以直接向差示扫描量热仪的低温槽中添加液氮（图 11）



图 11 直接向差示扫描量热仪的低温槽中添加液氮

（5）可以直接向配有 MCT 检测器的红外光谱仪的低温槽中添加液氮（图 12）





图 12 直接向配有 MCT 检测器的红外光谱仪的低温槽中添加液氮

采用红外加热的热重仪内衬石英管及红外灯管更换教程

美国 TA 公司的热重仪采用红外加热的方式来改变实验过程中的温度，在用的采用这种形式加热的仪器型号主要有 TGA 2950 热重仪、TGA Q5000IR 热重仪、Discovery TGA 热重仪和 TGA5500 热重仪。在这类仪器的加热炉中采用 4 根均匀放置的红外灯管进行加热，在红外灯管与样品吊篮为石英玻璃材质的内衬管（图 1 ）。在仪器的长期使用过程中，红外灯管的寿命会随使用时间的延长而逐渐衰减。另外，实验时的分解产物也会与石英内衬管产生反应，时间久了会造成内衬管的损害甚至破损。长期使用的红外灯管会造成亮度下降，石英内衬管破损也会引起炉体的严重污染，会导致仪器实际达到的温度下降、测量温度不准确等后果。因此，应定期更换热重仪内衬石英管及红外灯管以保证仪器的正常工作。

由于更换灯管和石英管的工作十分繁琐并且具有一定的风险，通常情况下这些工作由仪器公司的工程师来完成。现在实验室在用的这种类型的仪器保守估计有几百台，并且每年还在以上百台的速度快速增长。为了使仪器高效、正常地工作并节省实验室的运行成本，仪器使用者有必要掌握这种操作。在本文中，作者拟结合实验室的 TGAQ5000IR 热重仪介绍石英内衬管及红外灯管的更换方法，希望能够对类似的仪器使用者在遇到类似的问题时起到借鉴的作用。

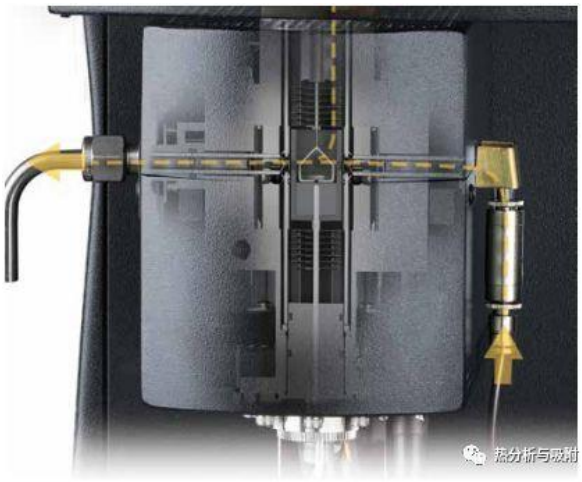


图 1 红外加热炉结构图（图片来自 TA 公司网站）

1.从仪器主机上拆下加热炉

将加热炉从图 2 的位置降至最低位置，使用仪器附带的合适尺寸的六角扳手拆下加热炉，一共三个半圆形的螺丝，拧松即可，不要把螺丝取下，然后可以把炉子拔下来。



图 2 取下之前的加热炉

2.将取下的加热炉小心地放在操作比较方便的工作台上（图 3）。



图 3 拆下的加热炉

3. 用仪器附带的六角扳手小心地拆下仪器外壳的螺丝，注意先拆下部的螺丝（图 4）。

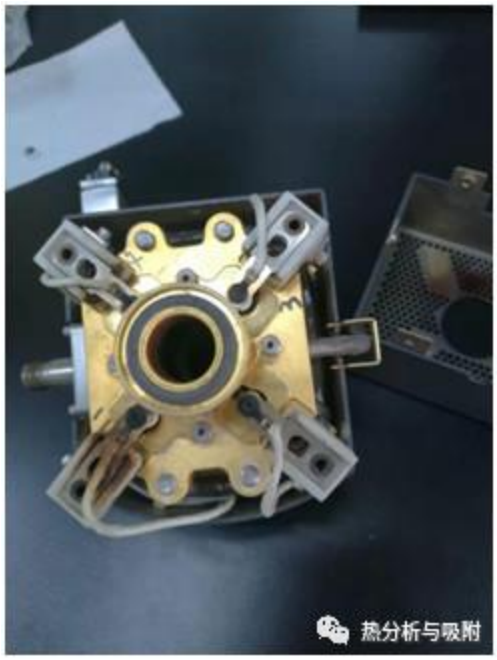


图 4 拆下上盖的加热炉

4. 清理上盖的污染物（图 5）。



图 5 拆下的加热炉上盖

5. 按照顺序取下加热炉上部的灯管（图 6）。用记号笔记下每个灯管底座对应的编号，注意不要把对应的底座搞错顺序。



图 6 取下灯管的加热炉

6. 检查取下的灯管是否工作正常。用万用表测量灯管的电阻，正常的灯管的电阻在 3.8 欧姆左右（图 7）。



图 7 测量灯管的电阻

7.清理灯管外部的污染物（图 8）。如果灯管的电阻在正常范围内，可以清理表面的污染物后继续使用。



图 8 取下的灯管

8. 拆下炉体底部的螺丝（图 9），使炉体与外壳分离。

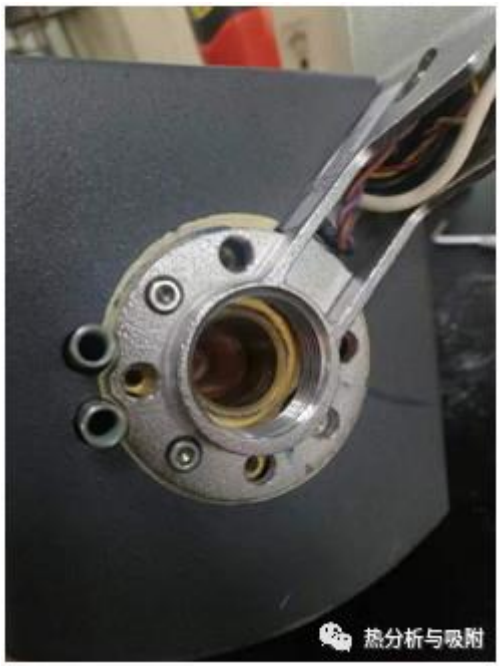


图 9 拆下炉体底部的螺丝

9. 由于底部有不少与仪器主机相连的连线，在拆卸底部螺丝时尤其需要小心，使底部外壳与炉体保持一定的距离即可（图 10），不要把底部的外壳取下。



图 10 拆下外壳后的炉体

10. 用仪器附带的合适尺寸的六角扳手取下出气口的金属罩（图 11）。



图 11 取下出气口的金属罩

11. 用合适的六角扳手(这种工具仪器公司没有配)，将固定炉体的四个长螺杆取下(图 12)。取下时最好有其他人协助，以免炉体突然分离。



图 12 取下固定炉体的四个长螺杆

12. 清理取下的炉体上的污染物，小心取下破损的石英管和炉体连接部分的 O 形圈，如果 O 圈有污染也应进行清洗（图 13-图 15）。

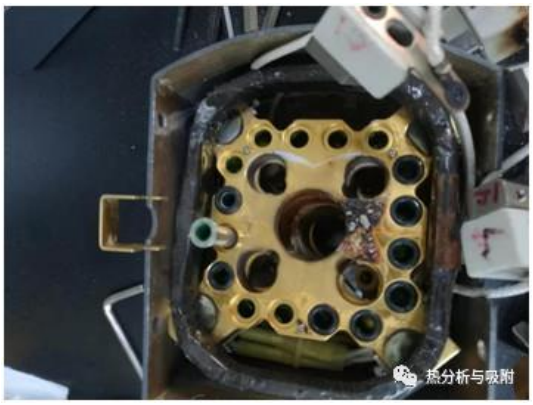


图 13 炉体下半部分

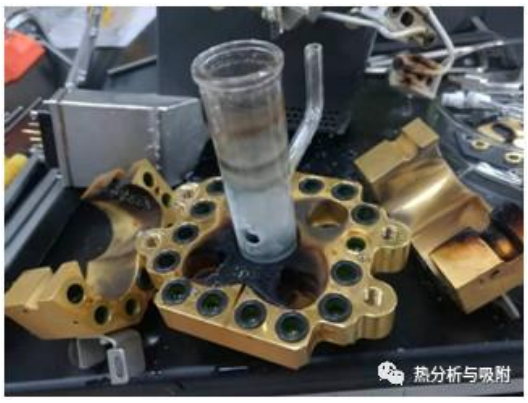


图 14 炉体上半部分

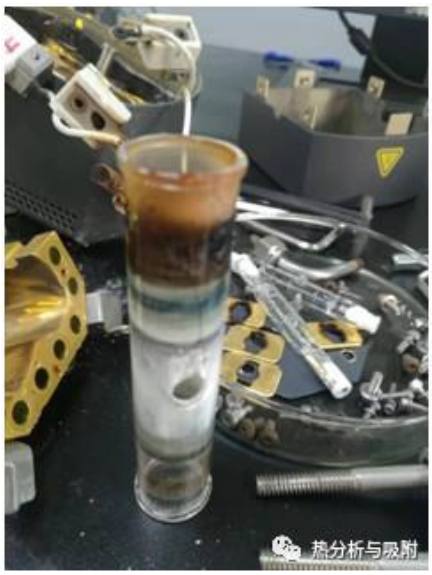


图 15 破损的石英管

13. 将炉体的上班部分（一共三部分）放在合适尺寸的容器中，加入酒精后超声清洗。酒精的高度注意不要与炉体的密封垫接触（图 16、图 17）。



图 16 超声清洗炉体上半部分





17 清洗后的炉体上半部分

14. 炉体下半部分不建议用超声清洗，用镊子夹取酒精棉小心擦拭，注意酒精不要流到电线上面。



图 18（a）清洗前的的炉体下半部分



图 18（b）清洗后的的炉体下半部分

15. 将 O 形圈和新的石英管、灯管、外壳按照以上相反的顺序装回去。注意在拧紧螺丝时不要把石英管拧碎。

在 Origin 软件中热分析/红外光谱联用的数据作图方法

在昨天介绍了《热分析/红外光谱联用的数据分析方法》之后，收到了一些读者反馈，希望了解由软件导出的 Excel 格式的文件在 Origin 软件中的作图方法。因此，在本文中将简要地介绍如何由 Origin 软件进行 TG/IR 联用的数据作图。

一般来说，在得到的 Excel 格式的文件中主要有 EGP 曲线（即通常所说的 GS 曲线）文件和不同时刻温度下的逸出气体红外光谱图（即 EGS）文件，一共两个文件。通常说的官能团剖面图（即 FGP 曲线）通常由 EGS 文件中导出。

在 Origin 软件中对 EGP 曲线作图十分简单，在 Origin 软件中导入曲线所对应的 Excel 文件（图 1 至图 3）。

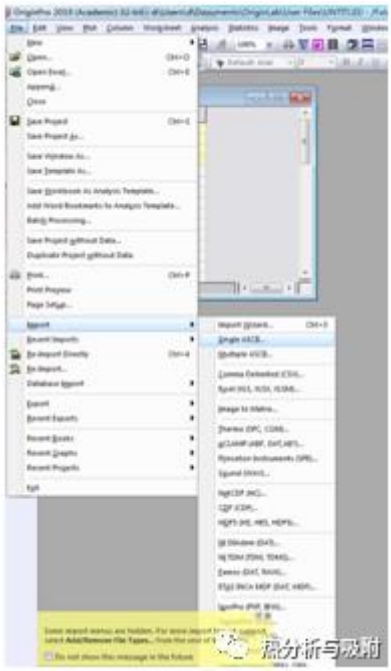


图 1

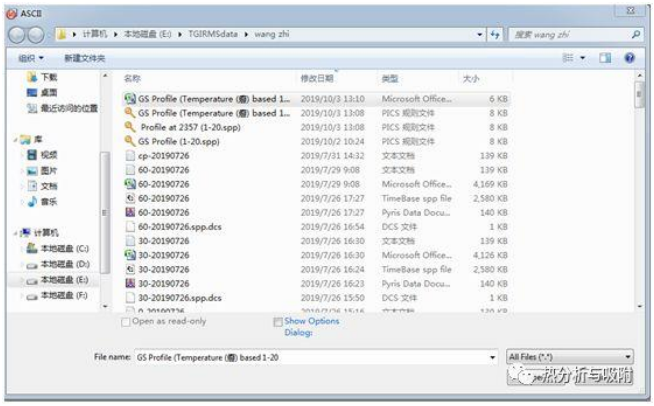


图 2

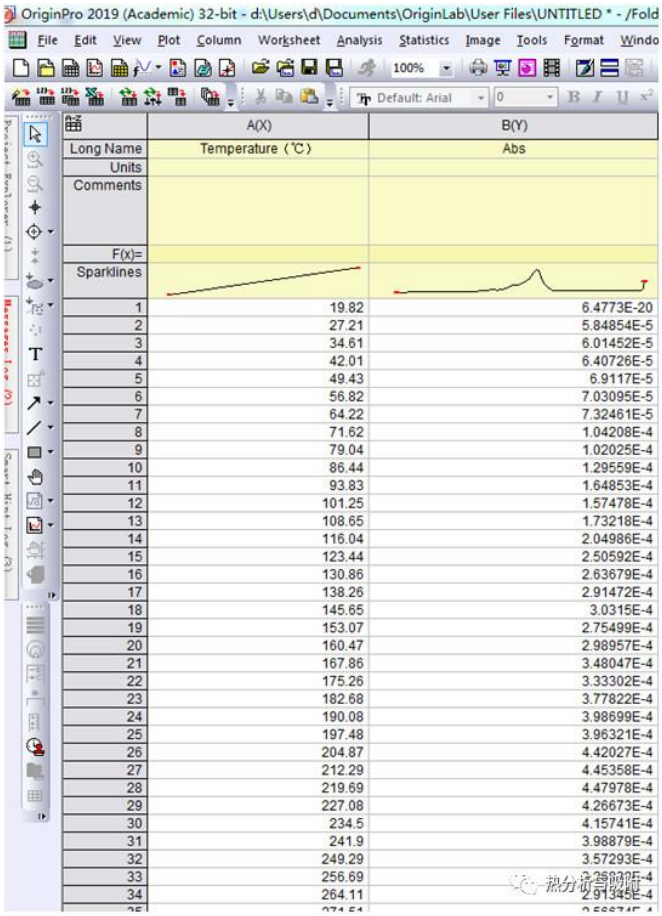


图 3

选中 A、B 列，点击图 4 中 plot 选项，即可得到图 5，即为 EGP 曲线。可以在图 5 中根据需要改变曲线的粗细、形状和颜色，在此不作详述。

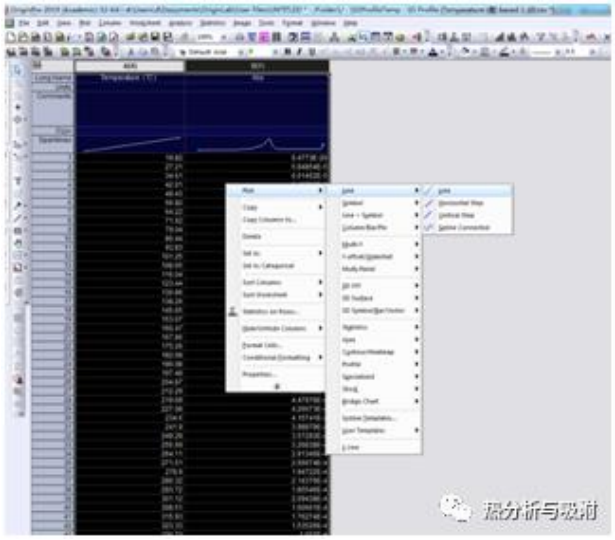


图 4

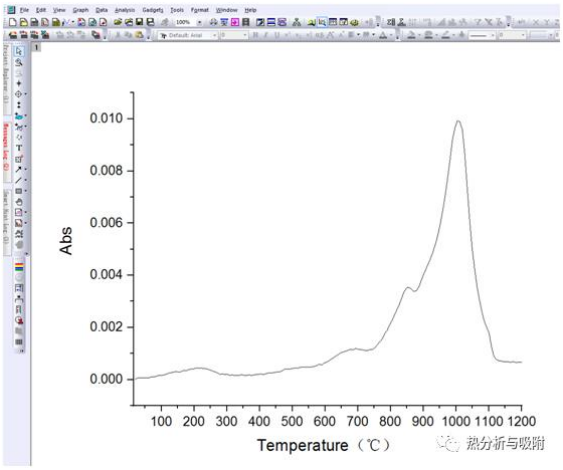


图 5

下面介绍由逸出气体红外光谱图（即 EGS）文件得到 FGP 曲线的方法。通常在 Timebase 软件中，可以按照图 6 的方法，选中 Save Time Resolved Data 选项导出在实验过程中得到实验范围内不同时刻/温度的 Excel 格式的所有的红外光谱图。按照图 1 至图 3 的方法打开文件，得到如图 7 所示的界面。图 7 中，第 1 行“Long Name”中所对应的数值为温度值（即该行为温度行），1.98e+001 即为 19.8℃，其他以此类推。A 列对应的为波数值（单位为 cm^{-1}），其他 B、C、D...列所对应的为不同温度下的吸光值。也就是说，在图 7 中，由以除 A 列以外的其他列作为纵坐标轴对 A 列按照图 4 的方法作图，可以得到在不同温度下的红外光谱图。另外，在图 7 中，

如果选中温度行和特定的官能团（即特定的波数值）所对应的行进行作图，则可以得到 FGP 曲线。下面介绍 FGP 曲线的作图方法。

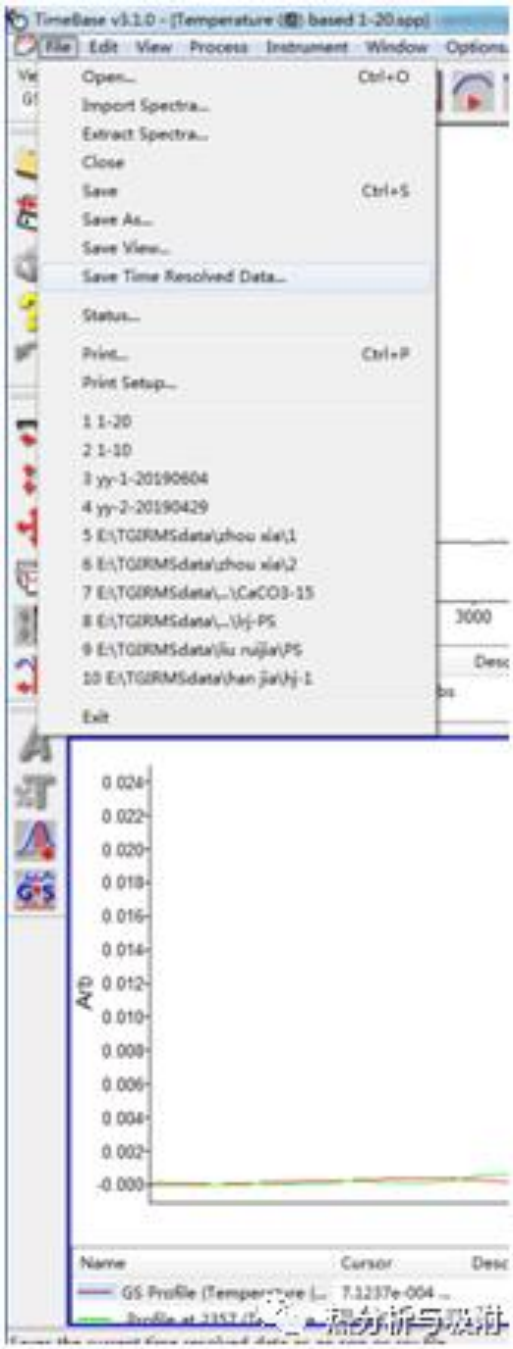
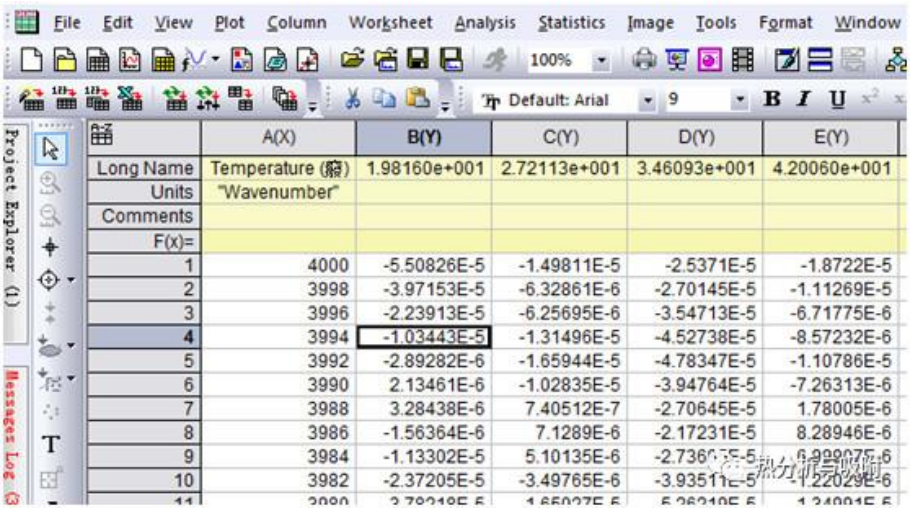


图 6



	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name	Temperature (K)	1.98160e+001	2.72113e+001	3.46093e+001	4.20060e+001
Units	"Wavenumber"				
Comments					
F(x)=					
1	4000	-5.50826E-5	-1.49811E-5	-2.5371E-5	-1.8722E-5
2	3998	-3.97153E-5	-6.32861E-6	-2.70145E-5	-1.11269E-5
3	3996	-2.23913E-5	-6.25695E-6	-3.54713E-5	-6.71775E-6
4	3994	-1.03443E-5	-1.31496E-5	-4.52738E-5	-8.57232E-6
5	3992	-2.89282E-6	-1.65944E-5	-4.78347E-5	-1.10786E-5
6	3990	2.13461E-6	-1.02835E-5	-3.94764E-5	-7.26313E-6
7	3988	3.28438E-6	7.40512E-7	-2.70645E-5	1.78005E-6
8	3986	-1.56364E-6	7.1289E-6	-2.17231E-5	8.28946E-6
9	3984	-1.13302E-5	5.10135E-6	-2.736[illegible]E-5	6.999077E-6
10	3982	-2.37205E-5	-3.49765E-6	-3.93511E-5	-1.22029E-6

图 7

按照图 8 的方法分别选中 2358cm^{-1} 所对应的行和温度行，复制整行。

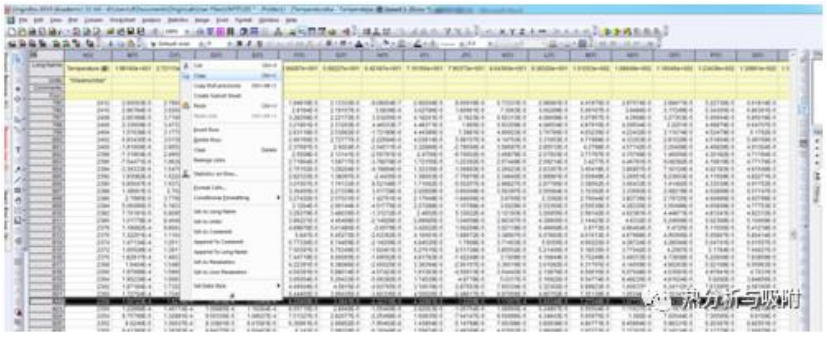


图 8

新建一个空白的 Book 文件，将温度行和对应波数（2358cm^{-1}）的数值粘贴称两行，选中，点击 Worksheet 菜单下的 Transpose 选项（图 9），将这两行转换为两列，转换后的表格如图 10 所示。删除图 10 中的第一行数据，按照图 4 的方法作图，即可得到 CO_2 分子的特征官能团在 2358cm^{-1} 处的 FGP 曲线（图 11）。可以根据需要改变图中曲线的粗细、形状和颜色，在此不作详述。

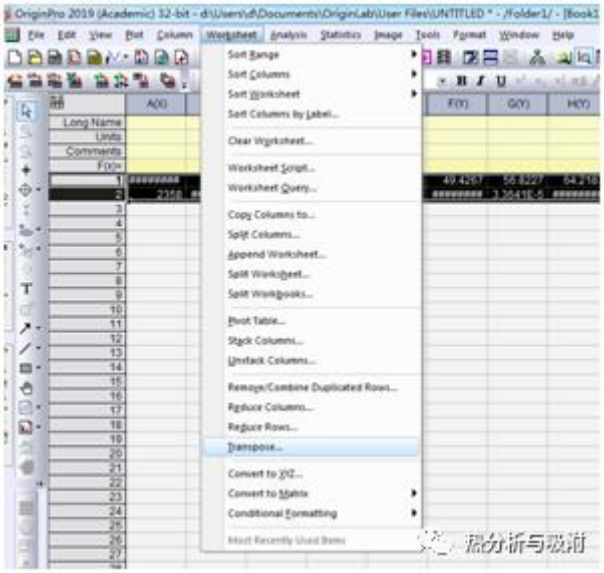

Sort Range
Sort Columns
Sort Worksheet
Sort Columns by Label...
Clear Worksheet...
Worksheet Script...
Worksheet Query...
Copy Columns to...
Split Columns...
Append Worksheet...
Split Worksheet...
Split Workbooks...
Pivot Table...
Stack Columns...
Unstack Columns...
Remove/Combine Duplicated Rows...
Reduce Columns...
Reduce Rows...
Transpose...
Convert to XYZ...
Convert to Matrix
Conditional Formatting
Most Recently Used Items
热分析与吸附

图 9

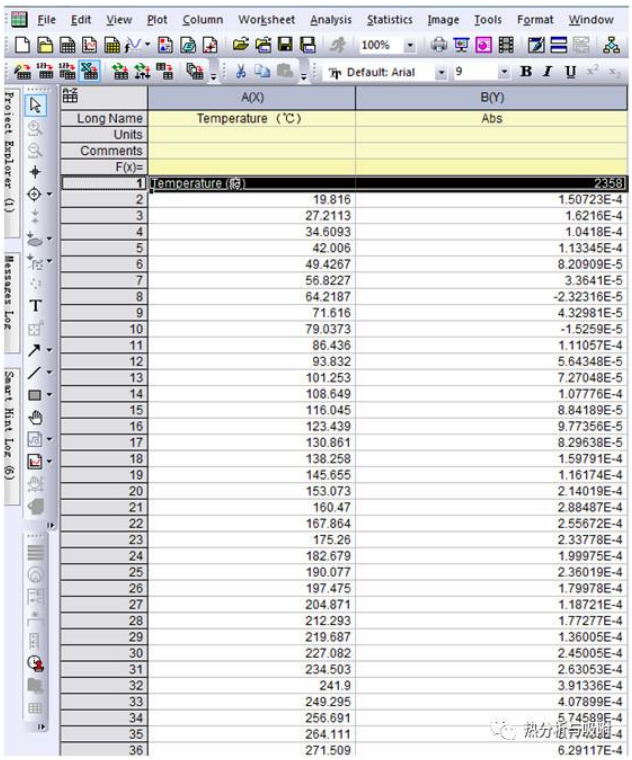

File Edit View Plot Column Worksheet Analysis Statistics Image Tools Format Window
Default: Arial 9
A(X) B(Y)
Long Name Temperature (℃) Abs
Units
Comments
F(x)=
1 Temperature (℃) 2358
2 19.816 1.50723E-4
3 27.2113 1.6216E-4
4 34.6093 1.0418E-4
5 42.006 1.13345E-4
6 49.4267 8.20909E-5
7 56.8227 3.3641E-5
8 64.2187 -2.32316E-5
9 71.616 4.32981E-5
10 79.0373 -1.5259E-5
11 86.436 1.11057E-4
12 93.832 5.64348E-5
13 101.253 7.27048E-5
14 108.649 1.07776E-4
15 116.045 8.84189E-5
16 123.439 9.77356E-5
17 130.861 8.29638E-5
18 138.258 1.59791E-4
19 145.655 1.16174E-4
20 153.073 2.14019E-4
21 160.47 2.88487E-4
22 167.864 2.55672E-4
23 175.26 2.33778E-4
24 182.679 1.99975E-4
25 190.077 2.36019E-4
26 197.475 1.79978E-4
27 204.871 1.18721E-4
28 212.293 1.77277E-4
29 219.687 1.36005E-4
30 227.082 2.45005E-4
31 234.503 2.63053E-4
32 241.9 3.91336E-4
33 249.295 4.07899E-4
34 256.691 5.74589E-4
35 264.111 4.29117E-4
36 271.509 6.29117E-4
热分析与吸附

图 10

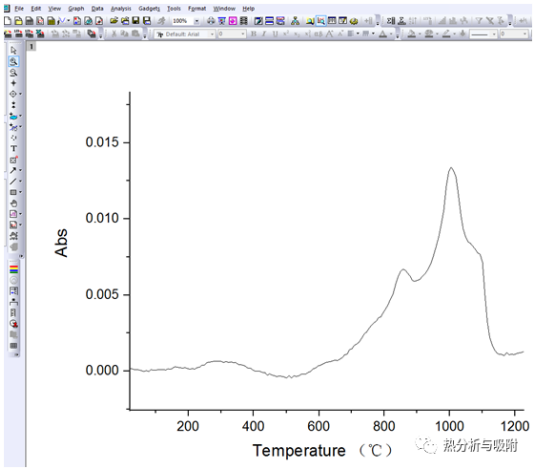

0.015
0.010
0.005
0.000
Abs
200
400
600
800
1000
1200
Temperature （℃）
热分析与吸附

图 11

关于微商热重曲线（DTG 曲线）峰方向的讨论

微商热重曲线是由实验所得的 TG 曲线对温度或时间的微分得到的，常用的是一阶微商热重曲线。为了表述的方便，通常称 TG 曲线的一阶微商曲线为 DTG 曲线（Derivative Thermogravimetric curve），二阶微商曲线为 DDTG 曲线。一般来说，由 DTG 曲线可以得到单位温度或单位时间内的质量变化量。从这个角度来说，DTG 曲线上的任一点具有“速率”的含义。

除此之外，DTG 曲线还具有以下的优势：

（1）由 DTG 曲线能准确反映出起始反应温度 Ti，最大反应速率温度 Te 和 Tf；

（2）由 DTG 曲线更能清楚地区分相继发生的热重变化反应，DTG 比 TG 分辨率更高；

（3）DTG 曲线峰的面积精确对应着变化了的样品重量，通过其可以比 TG 能更精确地进行定量分析；

（4）由 DTG 曲线能方便地为反应动力学计算提供反应速率（dw/dt）数据；

（5）与 DTA/DSC 曲线相比，DTG 曲线更具有可比性。通过比较，能判断出是重量变化引起的峰还是热量变化引起的峰。而仅通过 TG 曲线则很难直接进行对比。

在文献中，当 TG 曲线发生质量减少时，与此相对应的 DTG 曲线经常表现为相反的方向（如图 1 和图 2 所示，均来自相关的文献）。本文中，试图从 DTG 曲线的理论基础分析 DTG 曲线的方向，希望使读者对于 DTG 曲线的峰值方向有更为准确的理解。

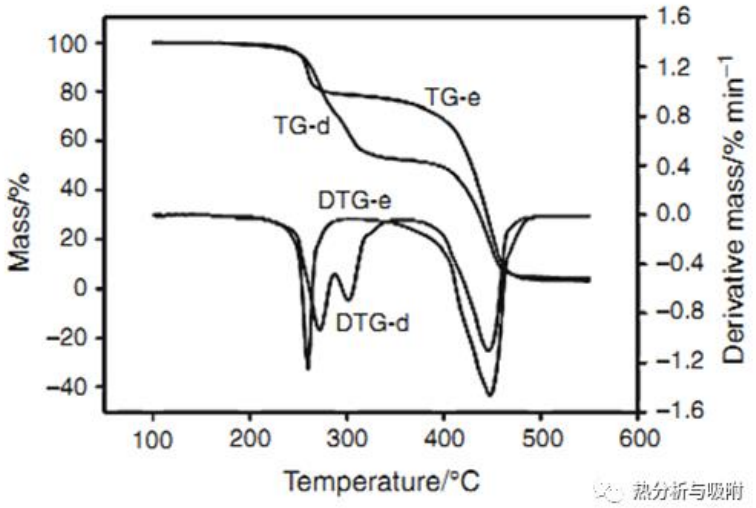


图 1

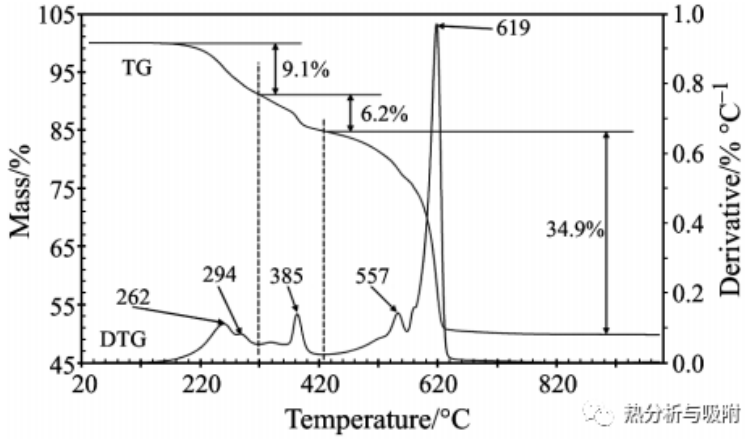


图 2

以时间为变量的分析为例。理论上，对于一个质量减少的过程（即失重过程）而言，当时间 t 发生 dt 变化时，质量 m 相应地发生 dm 的变化，可用下式表示这一过程：

$$\frac{dm}{dt} = f\ (t) \qquad (1)$$

热分析与吸附

由于随着时间的变化，质量发生了减少，因此有：

$$\frac{dm}{dt} = f(t) < 0 \qquad (2)$$

热分析与吸附

也就是说，随着质量的减少速率增大，dm/dt 的值与 0 点的距离应进一步加大，即 dm/dt 更加小于 0（如图 3）。当质量减少速率达到最大值后，dm/dt 的数值会随着质量减少速率的减小而逐渐返回 0 点（图 3 中峰的右半部分）。

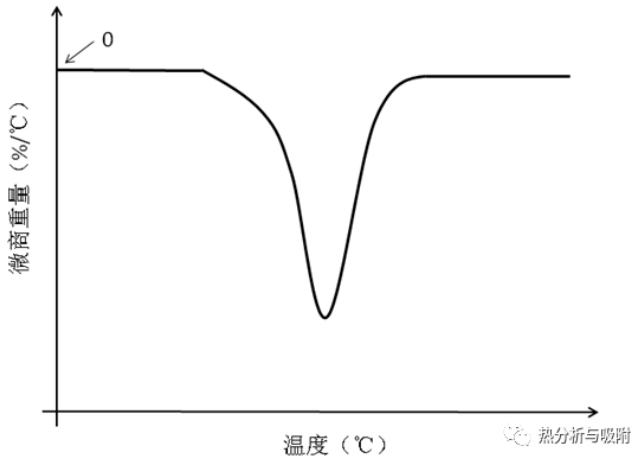


图 3.

综上分析，对于一个质量减少的过程而言，DTG 曲线的峰值应与台阶变化的方向保持一致（图 1、图 3）。

习惯上， DTG 曲线的纵坐标通常使用 derivativemass（或微商质量）或 derivative weight （或微商重量）来表示 dm/dt。对于质量减少的过程而言，dm/dt 的值在该过程小于 0。反之，对于质量增加的过程而言，dm/dt 的值在该过程大于 0。对于质量不变的过程而言，dm/dt=0.

有时为了分析的方便，需对 DTG 曲线进行进一步的处理，使峰的方向向上，此时 DTG 曲线的纵坐标应为-dm/dt（如图 4，来自相关文献）。

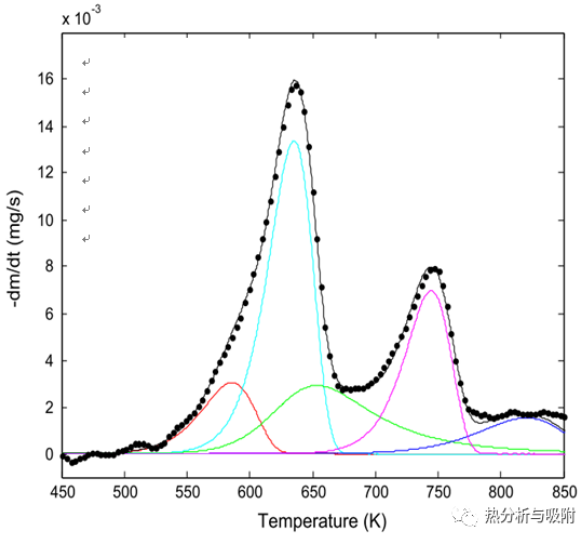


图 4

闪速差示扫描量热仪 Flash 2+简介（修改版）

瑞士梅特勒公司的闪速差示扫描量热仪（Flash2+）（图 1）可以用来研究许多亚稳态材料如半结晶聚合物、多晶型材料、复合材料以及合金等的结构变化过程，可以实现常规的 DSC 仪器无法实现的超高加热/降温速率下的极端实验。借助其 UFS1 传感器可以实现最高加热速率为 3000000K/min（300 万度每分钟）和最快加热速率为 2400000K/min（即 240 万度每分钟）的超高温度扫描速率下的实验，实验温度范围为-100-1000℃。



图 1 安装效果图

仪器采用嵌于陶瓷基体之上的微型芯片式传感器。该传感器基于 MEMS 技术并且像常规 DSC 一样拥有两个独立的量热组件(样品池及参比池)。两个量热组件所在的传感器主体由两个相同的正方形氮化硅薄膜构成。薄膜边长为 1.6mm、厚度为 2μm，嵌于 300μm 厚的硅框架内（图 2）。

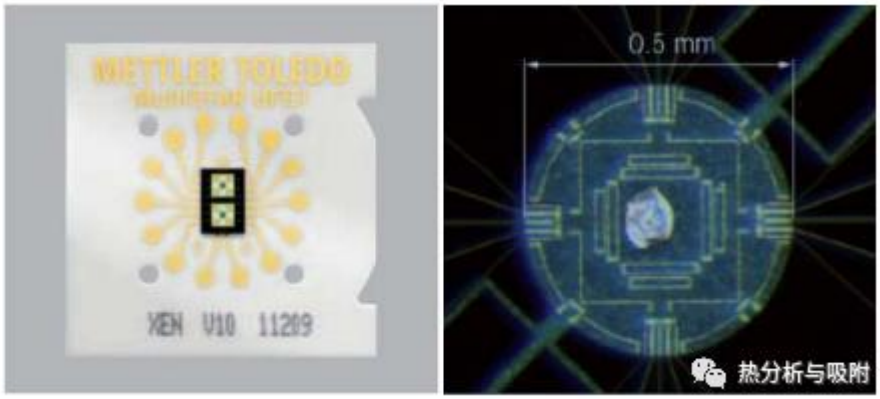


图 2 UFS1 传感器（图片来自仪器公司网站）

用于闪速 DSC 的典型样品为薄膜、块状材料或者粉末。

块状材料的制样方法：首先从基体材料上切下一些小圆片。然后在显微镜下用刀片在传感器的附件将小圆片切成更小的小片。利用尖端带有一根细毛的专用毛笔将制备成的样品小心地放置于传感器上(图 3)。

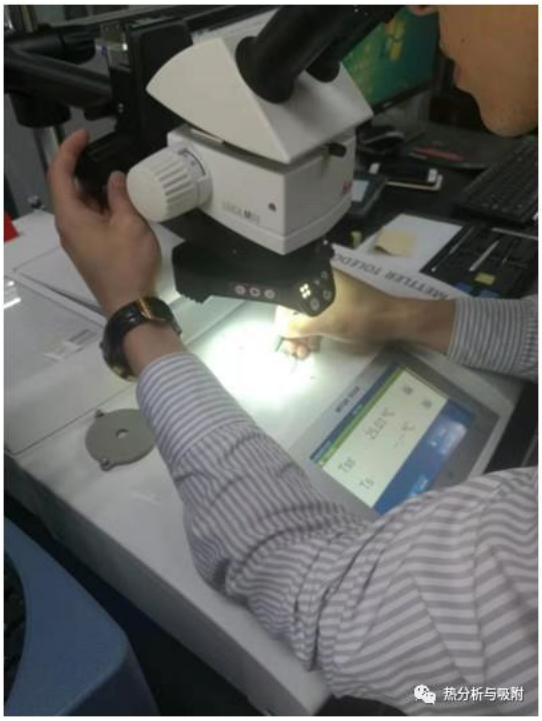


图 3

图 4 为用 FlashDSC 研究聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的结构重组的应用实例（该实

例来自仪器公司网站）。实验时以 2000K/s 的降温速率将聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)样品从熔融状态冷却到 170℃，使样品在该温度下进行 5 分钟的等温结晶，再以相同的速率将样品进一步冷却到 20℃。随后以介于 0.2K/s 和 1000K/s 之间的升温速率对样品进行多次升温测试。从图 4 中的曲线中可以看出，玻璃化转变大约在100℃左右,之后伴随着两个熔融峰。其中第一个峰的温度随加热速率的升高而升高，然而第二个峰的温度随加热速率的升高而降低.。峰温随升温速率的增大而升高是由于热传导所致，图 4 中的低温峰(蓝色箭头)是由于结晶过程中形成的晶体熔融所致。高温峰(红色箭头)在较高的升温速率时向低温方向偏移。这个峰是由于在加热时通过重组过程所生成的微晶熔融所致。在低升温速率时，材料在熔融温度范围经历的时间更长。小的相对稳定的微晶在相对低的温度熔融并且随后重结晶。升温速率越低，重结晶形成的微晶越稳定。因此，这些微晶在较高的温度熔融。这两个峰在升温速率为1000K/s 时结合在一起。在更高的升温速率时，结构重组被极大程度的抑制。

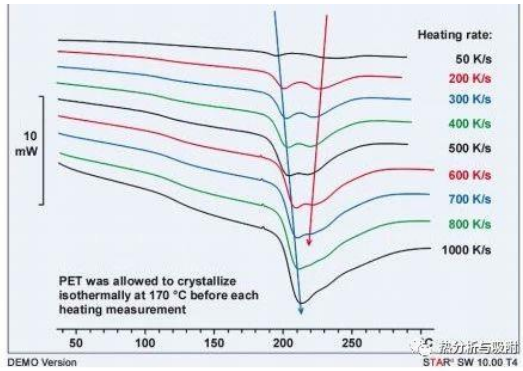


图 4 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在 170℃结晶 5 分钟后的 DSC 曲线（图片来自仪器公司网站）。

图 5 为在仪器安装调试时对一种聚合物在不同的降温速率下降温然后以 1000K/秒的加热速率分别进行加热所得到的 DSC 曲线。由图可见，在比较低的降温速率下降温然后加热，所得到的曲线仍存在熔融现象，当降温速率高于 1000K/s 时（曲线未提供），熔融峰消失。图 5 还表明，当熔融过程减弱时，玻璃化转变现象变得更加明显，

这种现象是由于不同的降温速率下物质结构的变化引起的。

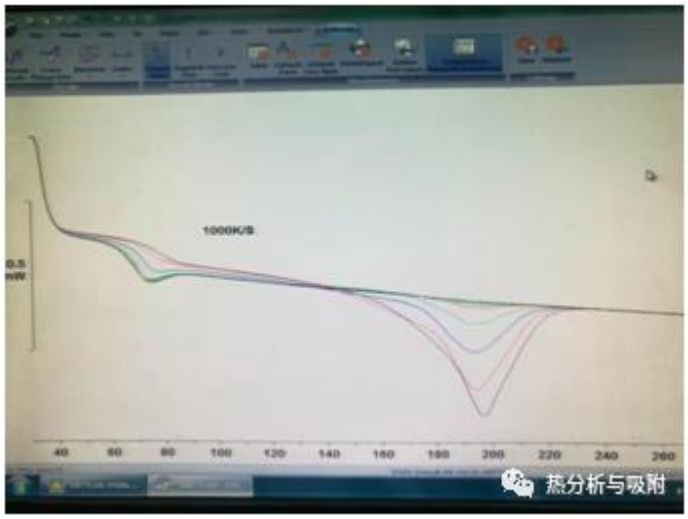


图 5

Origin 软件中热重曲线的作图方法

热重法是热分析中最常用的一种技术，热重法是在程序控制温度和一定气氛的条件下，测量试样的质量与温度或时间连续变化关系的一种热分析方法。通过实验所得到的热重曲线可以得到所研究的对象在特定的气氛和温度程序下的质量随温度或时间相关的信息。在实际应用中，许多初接触热重法的人在得到热重数据时不清楚如何在作图软件中得到规范的曲线。在本文中，以 Origin 软件为例简要地阐述热重曲线的作图方法。

1. 在 Origin 软件中打开需要分析的热重曲线。

首先打开需要处理的热重实验所得到的文本文件（图 1），由图可见共有四列数据。图中上半部分为实验相关的仪器型号、气氛、温度程序、样品用量等相关信息，由这些内容还可以得到图中第一列数据为时间（单位为分钟）、第二列数据为温度（单位为℃）、第三列数据为试样的实时重量（单位为毫克），第四列数据为微商重量（单位为%/℃）。

全选并复制该文本文件中的所有信息，然后打开 Origin 软件，并将鼠标置于第一行第一列处（图 2），粘贴复制于文本文件中的数据（图 3）。

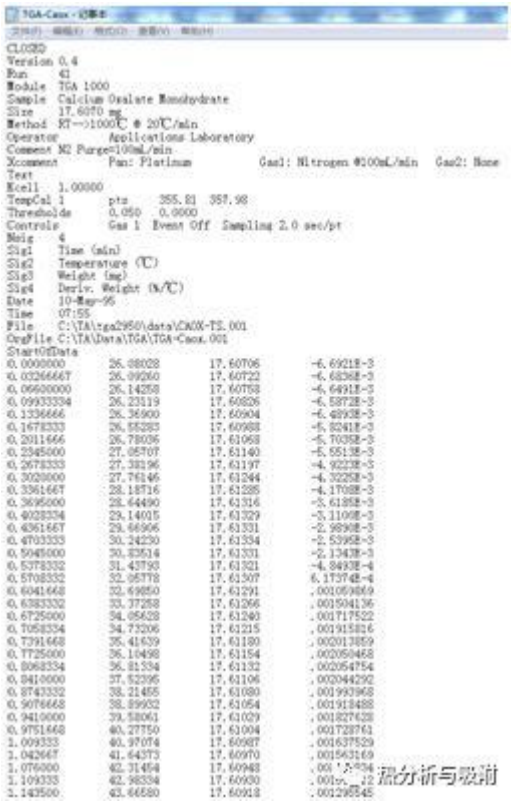


图 1

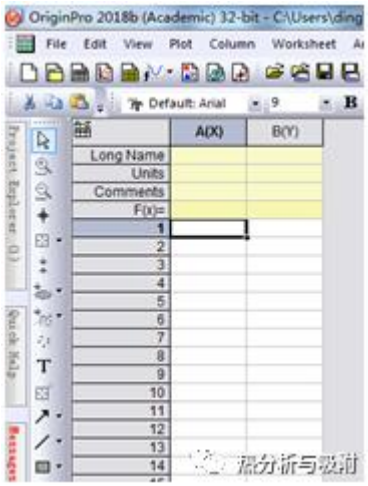


图 2

2.将温度列设为横坐标

在软件中默认第一列时间列为横坐标，其他列为纵坐标（图 3）。对于按照恒定的加热速率的实验而言，在作图之前需将温度列（第二列）设为横坐标。为了作图方便，通常将时间列直接删除。如果不删除时间列，可以双击选中的温度列，弹出如图 4 所示的窗口，将

选项中的 Plot Designation 选项中的 Y 改为 X 即可，修改后的 Origin 界面如图 5 所示。

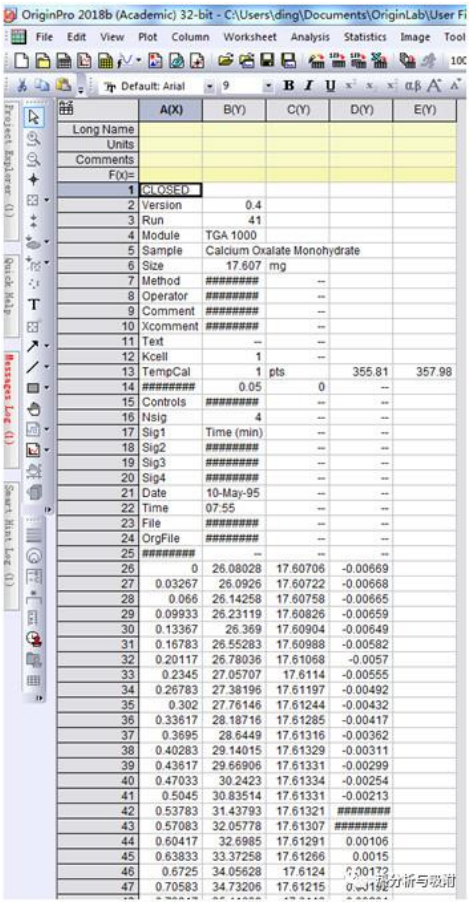


图 3

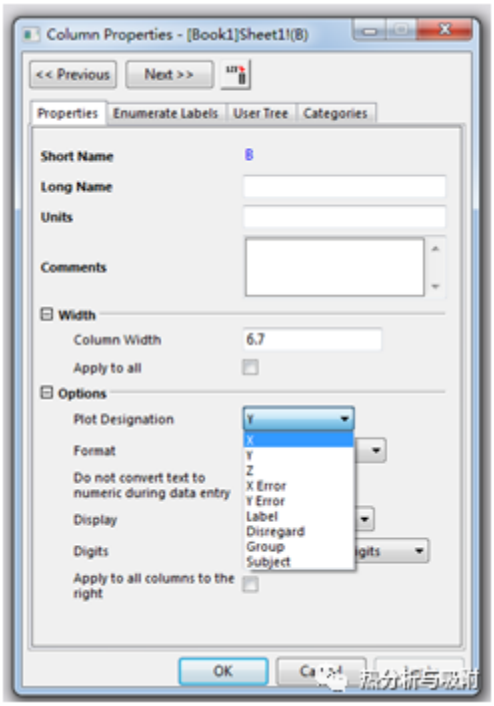


图 4

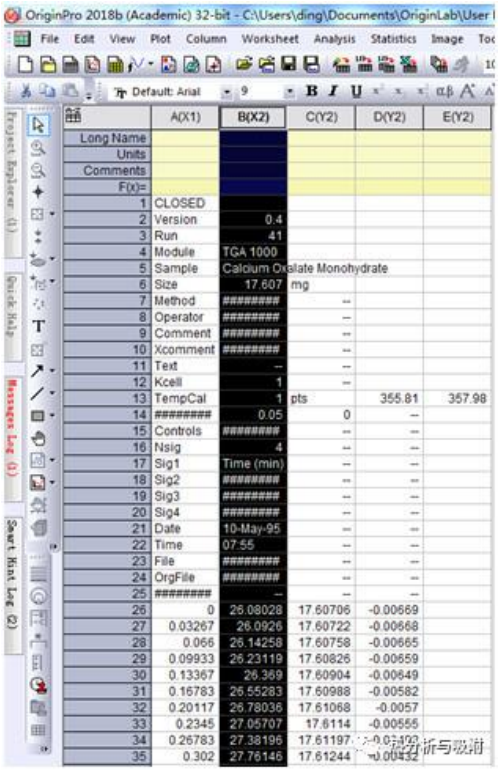


图 5

3.将重量数据由绝对重量改为相对重量（百分比表示）

为了便于分析、对比样品在实验过程中的重量变化，通常在作图时需要将实验时的试样重量转换为百分比的形式。具体方法如下：

首先选中重量列数据，右击鼠标出现图 6 的窗口，选中 Set Colum Values 选项。弹出图 7 所示的窗口，在窗口中选中 Col 选项，选中重量列对应的列编号 Col（C），在窗口中继续输入运算式：C/17.607*100。其中红色的 C 代表 C 列数据，17.607 为试样的初始质量（图 8）。点 OK 按钮，整列重量数据由绝对重量即换算成了以百分比表示的相对重量（图 9）。



图 6

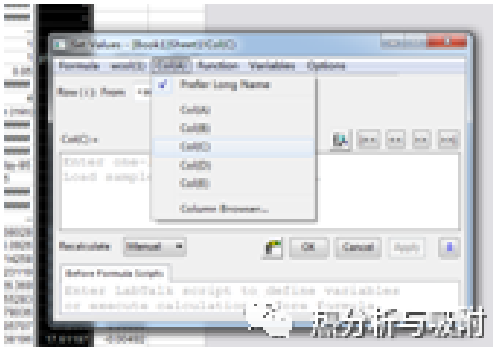


图 7

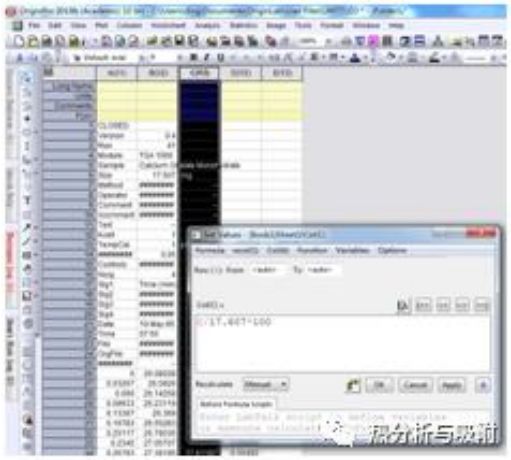
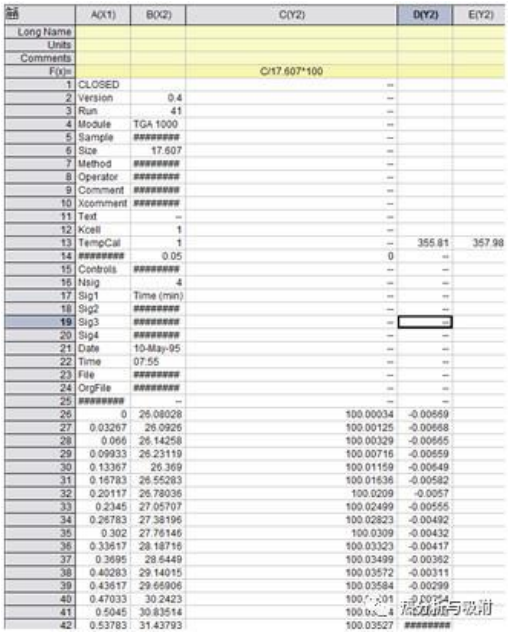


图 8

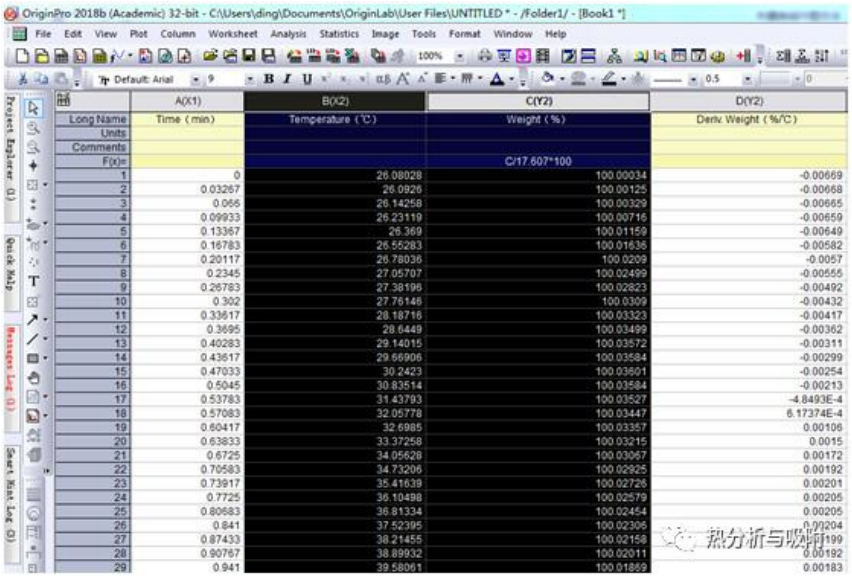


	A(X1)	B(X2)	C(Y2)	D(Y2)	E(Y2)
Long Name					
Units					
Comments					
F(x)=			C/17.607*100		
1	CLOSED		--		
2	Version	0.4	--		
3	Run	41	--		
4	Module	TGA 1000	--		
5	Sample	########	--		
6	Size	17.607	--		
7	Method	########	--		
8	Operator	########	--		
9	Comment	########	--		
10	Xcomment	########	--		
11	Text	--	--		
12	Kcell	1	--		
13	TempCal	1	--	355.81	357.98
14	########	0.05	0	--	
15	Controls	########	--	--	
16	Nsig	4	--	--	
17	Sig1	Time (min)	--	--	
18	Sig2	########	--	--	
19	Sig3	########	--	--	
20	Sig4	########	--	--	
21	Date	10-May-95	--	--	
22	Time	07:55	--	--	
23	File	########	--	--	
24	OrgFile	########	--	--	
25	########	--	--	--	
26	0	26.08028	100.00034	-0.00669	
27	0.03267	26.0926	100.00125	-0.00668	
28	0.066	26.14258	100.00329	-0.00665	
29	0.09933	26.23119	100.00716	-0.00659	
30	0.13367	26.369	100.01159	-0.00649	
31	0.16783	26.55283	100.01636	-0.00582	
32	0.20117	26.78036	100.0209	-0.0057	
33	0.2345	27.05707	100.02499	-0.00555	
34	0.26783	27.38196	100.02823	-0.00492	
35	0.302	27.76146	100.0309	-0.00432	
36	0.33617	28.18716	100.03323	-0.00417	
37	0.3695	28.6449	100.03499	-0.00362	
38	0.40283	29.14015	100.03572	-0.00311	
39	0.43617	29.66906	100.03584	-0.00299	
40	0.47033	30.2423	100.03601	-0.00254	
41	0.5045	30.83514	100.03584	-0.00213	
42	0.53783	31.43793	100.03527	########	

图 9

4. 作图

在正式作图之前，将图 8 中的第 1-25 行整体删除，并在黄色区域中第一行中分别标注每一列纵坐标所对应的物理量，完成后如图 10 所示。



	A(X1)	B(X2)	C(Y2)	D(Y2)
Long Name	Time (min)	Temperature (℃)	Weight (%)	Deriv. Weight (%/℃)
Units				
Comments				
F(x)=			C/17.607*100	
1	0	26.08028	100.00034	-0.00669
2	0.03267	26.0926	100.00125	-0.00668
3	0.066	26.14258	100.00329	-0.00665
4	0.09933	26.23119	100.00716	-0.00659
5	0.13367	26.369	100.01159	-0.00649
6	0.16783	26.55283	100.01636	-0.00582
7	0.20117	26.78036	100.0209	-0.0057
8	0.2345	27.05707	100.02499	-0.00555
9	0.26783	27.38196	100.02823	-0.00492
10	0.302	27.76146	100.0309	-0.00432
11	0.33617	28.18716	100.03323	-0.00417
12	0.3695	28.6449	100.03499	-0.00362
13	0.40283	29.14015	100.03572	-0.00311
14	0.43617	29.66906	100.03584	-0.00299
15	0.47033	30.2423	100.03601	-0.00254
16	0.5045	30.83514	100.03584	-0.00213
17	0.53783	31.43793	100.03527	-4.8493E-4
18	0.57083	32.05778	100.03447	6.17374E-4
19	0.60417	32.6985	100.03357	0.00106
20	0.63833	33.37258	100.03215	0.0015
21	0.6725	34.05628	100.03067	0.00172
22	0.70583	34.73206	100.02925	0.00192
23	0.73917	35.41639	100.02726	0.00201
24	0.7725	36.10498	100.02579	0.00205
25	0.80583	36.81334	100.02454	0.00205
26	0.841	37.52395	100.02306	0.00204
27	0.87433	38.21455	100.02158	0.00199
28	0.90767	38.89932	100.02011	0.00192
29	0.941	39.58061	100.01859	0.00183

图 10

选中 B 列和 C 列（由于 B 列为 X 轴，对温度作图时也可只选中 C 列），并点击右键，从菜

单中依次选中 Plot、Line、Line 选项，即可得到以 TG 曲线（如图 12）。双击图 12 中的曲线，在弹出的对话窗中可以改变曲线的颜色和粗细（图 13）。

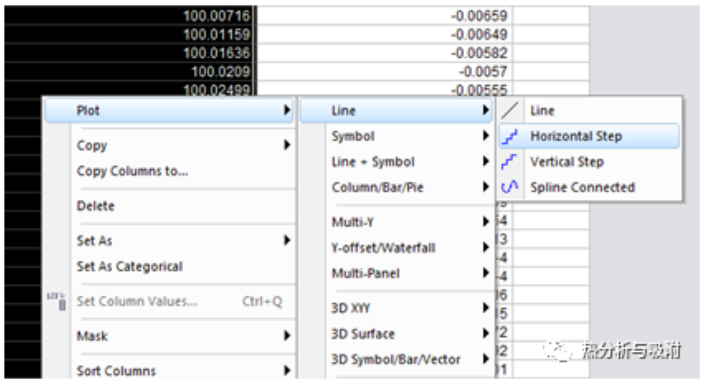


图 11

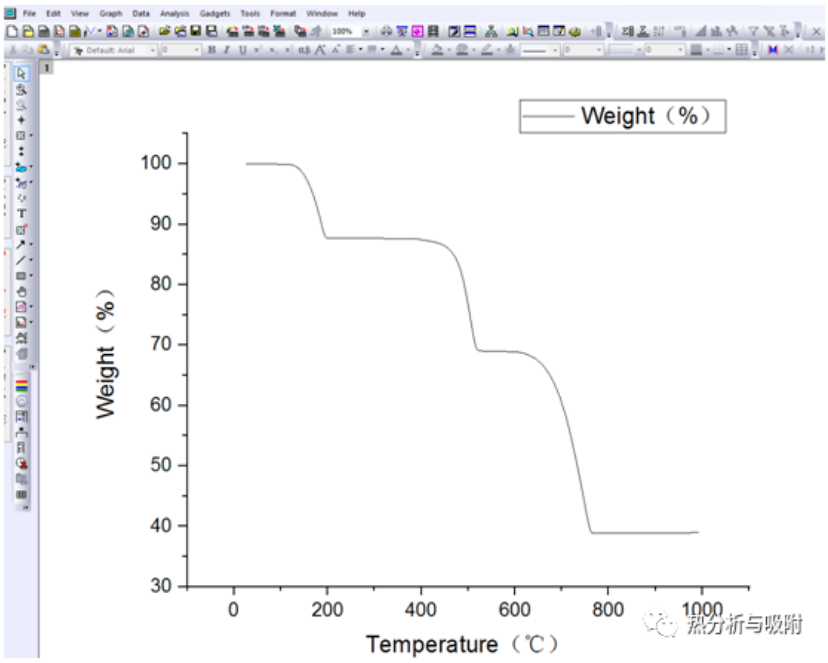


图 12

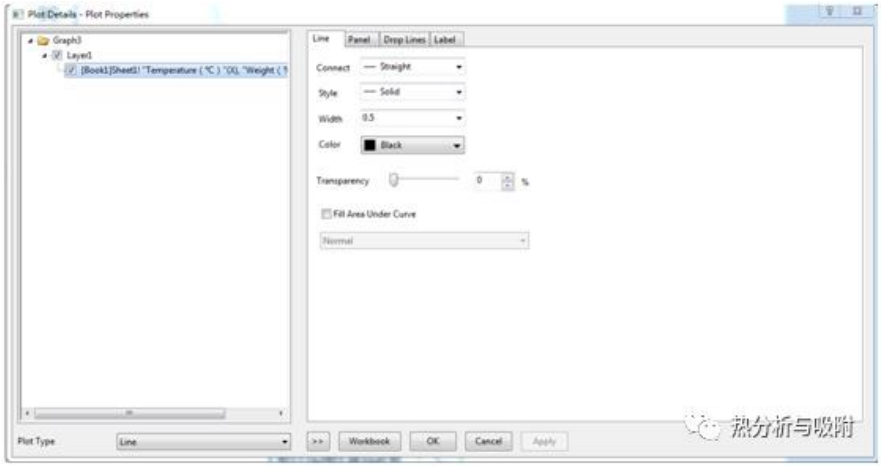

Plot Details - Plot Properties
Graph3
Layer1
Line
Panel
Drop Lines
Label
Connect
Straight
Style
Solid
Width
0.5
Color
Black
Transparency
Fill Area Under Curve
Normal
Plot Type
Line
>>
Workbook
OK
Cancel
Apply
热分析与吸附

图 13

微商热重曲线的作图方法

继 10 月 23 日的公众号文章中介绍了《Origin 软件中热重曲线的作图方法》之后，收到了不少的反馈。不少读者希望了解与微商热重曲线作图相关的内容，本文中将介绍与微商热重曲线作图相关的内容。在 10 月 16 日的公众号文章《关于微商热重曲线（DTG 曲线）的峰方向的讨论》中介绍了 DTG 曲线相关的基础内容，因此在本文中对于 DTG 曲线的理论基础等相关内容不作重复介绍。

对于大多数由实验得到的 TG 曲线而言，可以方便地由仪器所附带的分析软件得到与其相对应的 DTG 曲线（图 1-图 4）。然而，在由多数仪器所附带的分析软件导出的文本文件或者 Excel 格式的文件中，DTG 曲线所对应的数据为单位为 mg/s、mg/min 形式，如果需要得到便于比较的%/℃或%/s、%/min 形式的数据，还需要使用者对这些数据进行进一步处理。

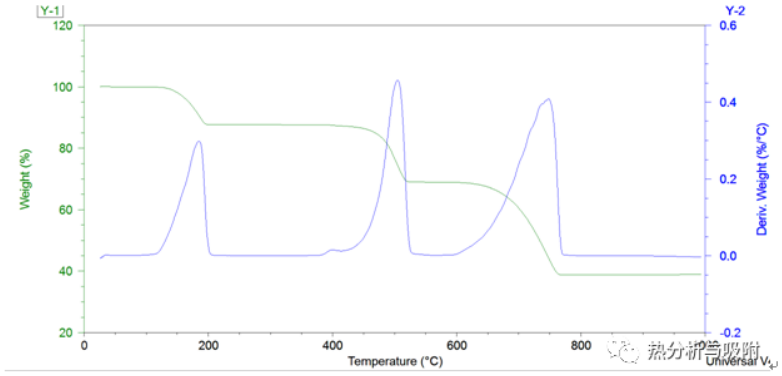


图 1 由美国 TA 公司软件得到的 DTG 曲线（图中蓝色曲线）

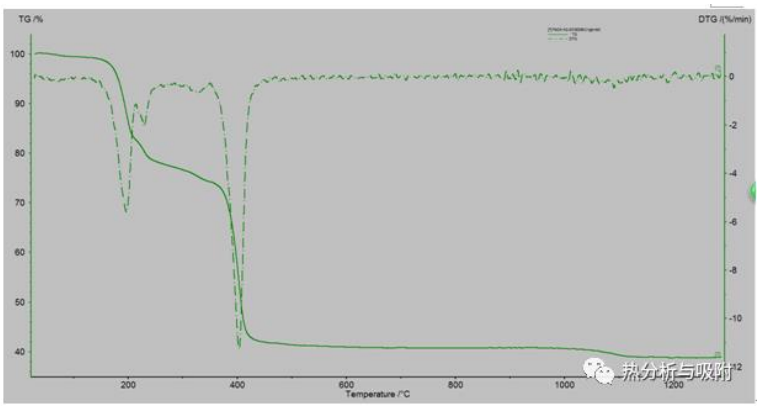


图 2 由德国 Netzsch 公司软件得到的 DTG 曲线（图中虚线所示）

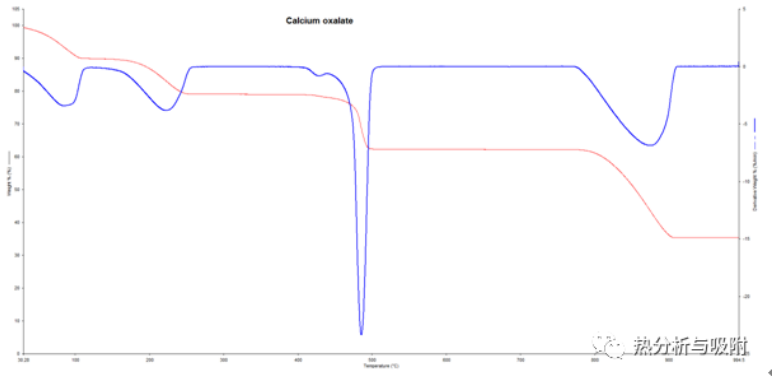


图 3 由美国 Perkin Elmer 公司软件得到的 DTG 曲线（图中蓝线所示）

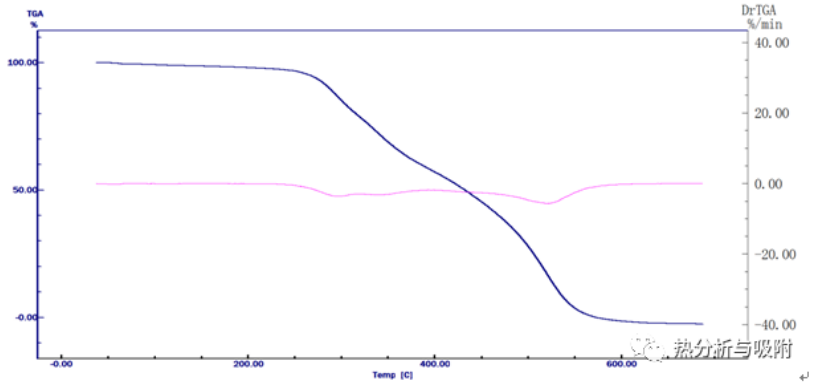


图 4 由日本岛津公司软件得到的 DTG 曲线（图中粉红色曲线所示）

显然，不同的单位形式表达的数值形式存在着较大的差别。一般地，DTG 曲线所对应的不同的单位形式之间存在着如下的换算关系：

$$mg/s \xrightarrow{\div m_0 \times 100\%} \%/s \xrightarrow{\times 60\ s/min} \%/min \xrightarrow{\div \beta\ ℃/min} \%/℃ \quad (1)$$

$$mg/min \xrightarrow{\div m_0 \times 100\%} \%/min \xrightarrow{\div \beta\ ℃/min} \%/℃ \quad (2)$$

热分析与吸附

上式中，m0 为初始质量，β 为加热速率（单位为℃/min）。

将文件中的以 mg/s 或 mg/min 形式表示的 DTG 曲线所对应的数据按照以上的换算关系式在 Origin 软件中进行换算即可得到以归一化形式表达的单位为%/℃或%/min 的 DTG 曲线。

需要特别指出，有些公司的软件导出的文本文件中可以得到以%/℃或%/min 形式表示的 DTG 数据。如果直接得到这部分数据，则无需进行以上形式的换算，直接在 Origin 软件中进行作图即可。

以下以由岛津公司 DTG-60H 热重-差热分析仪得到的文本形式的文件为例来介绍换算过程。

图 5 为得到的导出的文本文件。文件中的实验数据一共 5 列，其中第 5 列为 DTG 曲线所对应的数据，单位为 mg/s。按照 10 月 23 日的公众号文章中介绍的《Origin 软件中热重曲线的作图方法》的流程进行数据导入、换算，其中 DTG 曲线的换算过程所对应的窗口如图 6、图 7 所示。

ch-p0 10-28 2007-05-31-Corrected - 记事本

文件(F)　编辑(E)　格式(O)　查看(V)　帮助(H)

```
[Sampling Parameters]
Sampling Time [ sec ]:  1.0
Start Acquisition Setting:      Acquisition measuremer
Stop Acquisition Setting:       Acquisition measuremer


[Temp Program]
Temp Rate       Hold Temp       Hold Time       Gas
[C/min ]        [  C   ]        [  min  ]
10.00   800.0   0       Air


[Data]
Time    Temp    DTA     TGA     DrTGA
sec     C       uV      mg      mg/sec
0.00    37.17   0.05    3.4949  -0.000038
1.00    37.18   0.05    3.4948  -0.000060
2.00    37.24   0.05    3.4947  -0.000074
3.00    37.27   0.05    3.4947  -0.000073
4.00    37.40   0.06    3.4946  -0.000073
5.00    37.46   0.06    3.4945  -0.000073
6.00    37.59   0.07    3.4945  -0.000072
7.00    37.65   0.07    3.4944  -0.000072
8.00    37.88   0.08    3.4943  -0.000073
9.00    38.00   0.08    3.4942  -0.000075
10.00   38.21   0.08    3.4942  -0.000077
11.00   38.31   0.08    3.4941  -0.000080
12.00   38.57   0.08    3.4940  -0.000082
13.00   38.73   0.08    3.4939  -0.000084
14.00   38.98   0.08    3.4938  -0.000085
15.00   39.18   0.07    3.4937  -0.000085
16.00   39.39   0.05    3.4937  -0.000084
17.00   39.66   0.03    3.4936  -0.000084
18.00   39.93   0.01    3.4935  -0.000083
19.00   40.24   -0.01   3.4934  -0.000084
20.00   40.51   -0.04   3.4933  -0.000085
21.00   40.79   -0.07   3.4932  -0.000089
22.00   41.11   -0.11   3.4932  -0.000092
23.00   41.43   -0.15   3.4931  -0.000097
24.00   41.76   -0.19   3.4930  -0.000101
25.00   42.09   -0.23   3.4929  -0.000105
26.00   42.42   -0.28   3.4927  -0.000109
27.00   42.76   -0.32   3.4926  -0.000111
28.00   43.14   -0.37   3.4925  -0.000113
29.00   43.53   -0.42   3.4924  -0.000114
30.00   43.91   -0.47   3.4923  -0.000114
```

热分析与吸附

图 5

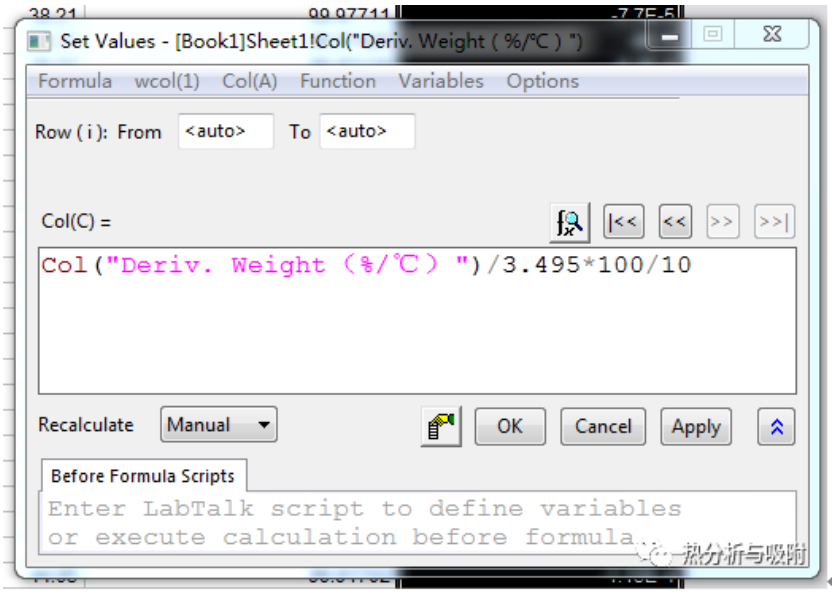


图 6 数据换算窗口

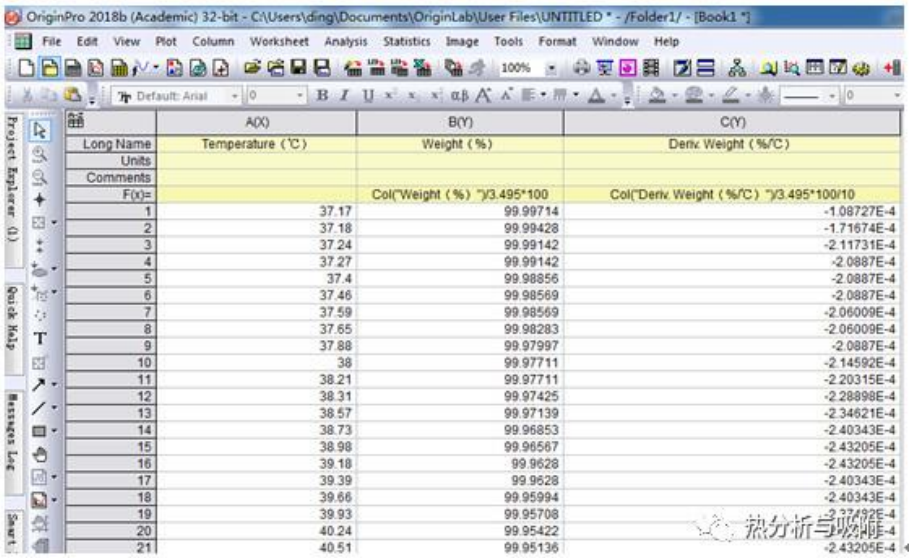


图 7 换算后的数据

以图 7 中的 C 列所对应的微商重量数据对 A 列所对应的温度数据进行作图，可得到如图 8 所示的 DTG 曲线。

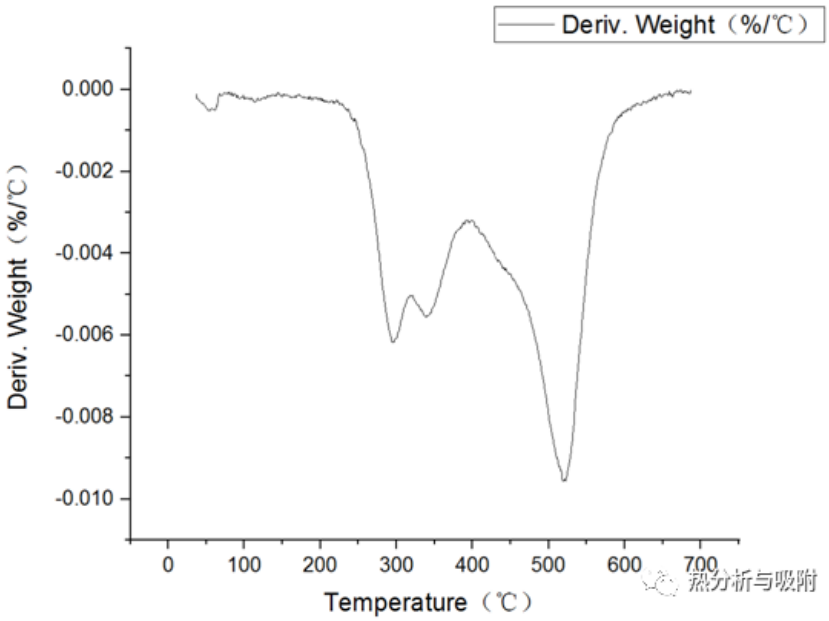


图 8 由 Origin 软件得到的 DTG 曲线

在数据分析时，通常需要将 TG 曲线与 DTG 曲线放在同一张图中进行对比分析（如图 1-图 4），在 Origin 软件中也可方便地得到这种形式的图。具体做法如下：

全选图 7 中的 A、B、C 三列或者只选中 B 列和 C 列，点击窗口中最下方的的双 Y 轴作图图标（图 9），可得到如图 10 所示的 TG-DTG 曲线。点击图中的曲线或坐标轴等可以对图中的文字和曲线的大小、颜色等进行进一步的编辑处理。

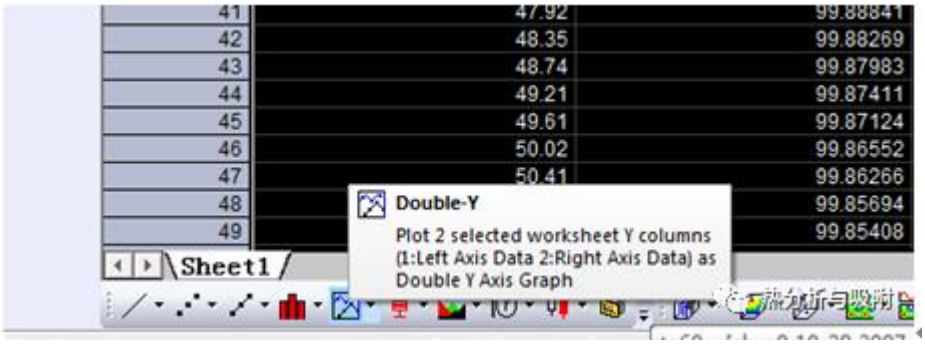


图 9 双 Y 轴作图图标

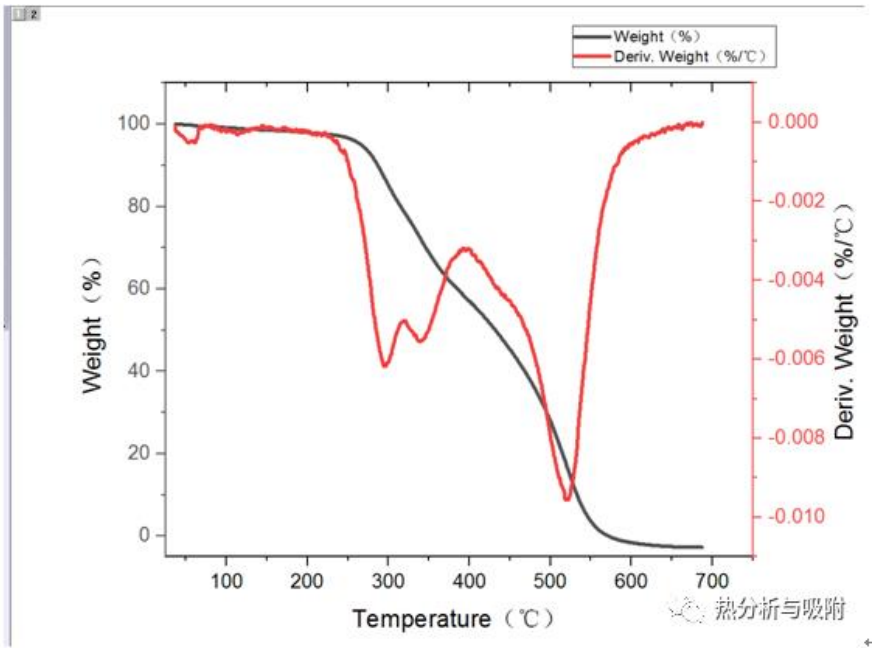


图 10 Origin 软件中得到的 TG-DTG 曲线

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 1 部分 理论基础

在本文中首先简要地介绍与热分析质谱联用技术 (以下简称 TA/MS) 相关的一些基本知识。

1. 热分析联用简介

联用技术是近年来分析仪器的一个发展趋势，许多常规的分析仪器如色谱、X 射线衍射、各类光谱仪等都已实现了与其他分析技术的联用，热分析仪当然也不例外。早在两千多年前，我国战国时期的楚国诗人、政治家屈原在《楚辞•卜居》中就已指出“尺有所短，寸有所长。物有所不足，智有所不明”。这告诉我们每种分析技术均有其独特的优势，但我们也应清醒地认识到它们自身也会存在着一定的不足。只有在实际应用中对每种分析技术扬长避短，充分发挥其优势，才可以达到事半功倍的效果。其实，在许多中文版本的文献资料中，对联用技术的描述通常使用“联用”而不是“连用”来表述，这也充分表明联用技术不是简单地将两种或多种技术连接或拼接在一起，而是要在实际上有机地、合理地将其组合在一起。也就是说，对于由多种技术的联用仪而言，其不仅仅满足于可以达到 1+1+...+1 = N 的效果，而且应达到 1+1+...+1 > N 的效果。当然，对于一些不成功的联用技术而言，有时达到的效果可能为 1+1+...+1 < N，甚至等于 0。

由常规的热分析可以得到在热分析实验过程中所研究的对象在一定的气氛和程序控制温度下由于其结构、成分变化而引起的质量、热效应、尺寸等性质的变化信息。通过将热分析技术与常规的分析技术如红外光谱技术、质谱、色谱、显微技术、拉曼光谱、X 射线衍射等联用，可以得到在物质的性质发生发生变化的过程中产物的结构、成分、形貌、物相等的变化信息。通过这些信息，可以使我们了解到物质在一定的气氛和程序控制温度下所发生的各种变化的更深层次的一些信息，对于过程中的反应机理、动力学信息有更深刻的认识。热分析联用技术的特点和优势可以概括为实时、全面、高效，但我们也应清醒地认识到对于

一些高温分解产生的气体分析时在传输过程中的冷凝现象的影响，一些高温产物在传输管线中的冷凝会导致由红外光谱、色谱和/或质谱进行气体分析时丢失一部分气体产物的信息。当前应用最为广泛的热分析联用技术主要有：（1）热重-差热分析、热重-差示扫描量热法以及显微热分析等，这属于同时联用的范畴；（2）热分析与红外光谱技术、质谱的联用，这属于串接式联用的范畴；（3）热分析与气相色谱等技术的联用，由于与热分析联用的这类技术自身在分析时需要一定的时间，因此通常称该类技术为间歇式联用技术。其实，这类技术也属于串接式联用的范畴。

2. 热分析/质谱联用技术简介

TA/MS 联用技术是在程序控制温度和一定气氛下，通过质谱仪在线监测由热分析（主要为热重仪、热重-差热分析仪以及热重-差示扫描量热仪）中由试样逸出的气体的信息的一种热分析联用技术，常见的联用形式有 TG/MS、TG-DTA/MS 以及 TG-DSC/MS 等技术。

质谱法（Mass Spectrometry，简称 MS）是一种检测和鉴别微量气体物质的非常灵敏的方法，通过这种技术可以得到化合物的化学和结构的信息（官能团和侧链）。质谱法即用电场和磁场将运动的离子（带电荷的原子、分子或分子碎片，有分子离子、同位素离子、碎片离子、重排离子、多电荷离子、亚稳离子、负离子和离子 - 分子相互作用产生的离子）按它们的质荷比分离后进行检测的方法。测出离子准确质量即可确定离子的化合物组成。这是由于核素的准确质量是一多位小数，决不会有两个核素的质量是一样的，而且决不会有一种核素的质量恰好是另一核素质量的整数倍。分析这些离子可获得化合物的分子量、化学结构、裂解规律和由单分子分解形成的某些离子间存在的某种相互关系等信息。

由于对 MS 的详细描述内容已经超出了本文的范围，因此在本部分内容中我们仅讨论在应用时所必需的一些与 MS 相关的背景知识。

在联用的质谱中，样品分子通过一个离子源进入质谱，在离子源中样品分子被高能电

子束（通常为~70 eV）轰击。这个能量比有机物的离子化势能和键强度大，该能量实际上足够从分子上移动一个或更多的电子，形成正电荷分子离子。另外，电子束的能量还能够引起分子发生大量的碎裂，通过复杂的裂解途径形成许多不同的正电荷碎片离子，形成的这种碎片离子与所研究的分子结构密切相关。

3. 热分析/质谱联用技术的工作原理

TA-MS 主要包括一台热分析仪（主要为 TG、TG-DTA、DIL）、一台质谱仪以及将两者联合的接口。为了获得释放气体分析的最佳结果，热分析仪和接口一定要设计成保证释放气体有足够量转移到质谱仪，同时质谱仪要设计成能快速扫描和长周期稳定操作。由于质谱在高真空条件下工作，从热分析仪逸出的气体只有约 1%通过质谱仪(否则会失去真空条件)。如此低的逸出气体对于高灵敏度的质谱来说足够了。热分析仪和 MS 之间的联用需要通过特殊设计的接口来进行，这是因为热分析仪在 1 个大气压下正常工作，而 MS 则需要在大约 10-6 mbar 的真空条件下进行工作。通过可以加热的陶瓷（惰性）毛细管或内衬涂层的金属管将由热分析仪逸出的一小部分气体带入至 MS 仪中实现联用。实验时，主要使用 He 作为载气，但也可以使用诸如空气或 O2 等之类的气体。热分析和/或质谱设备的制造商提供了用于联用的接口和软件，使得 MS 可以在线监测由热分析仪逸出的气体(如图 1 所示)。一些 MS 设备的制造商已经扩展了它们的应用范围，现在已经有专门的 MS 设备可以通过更加方便的方式与热分析设备进行联用。

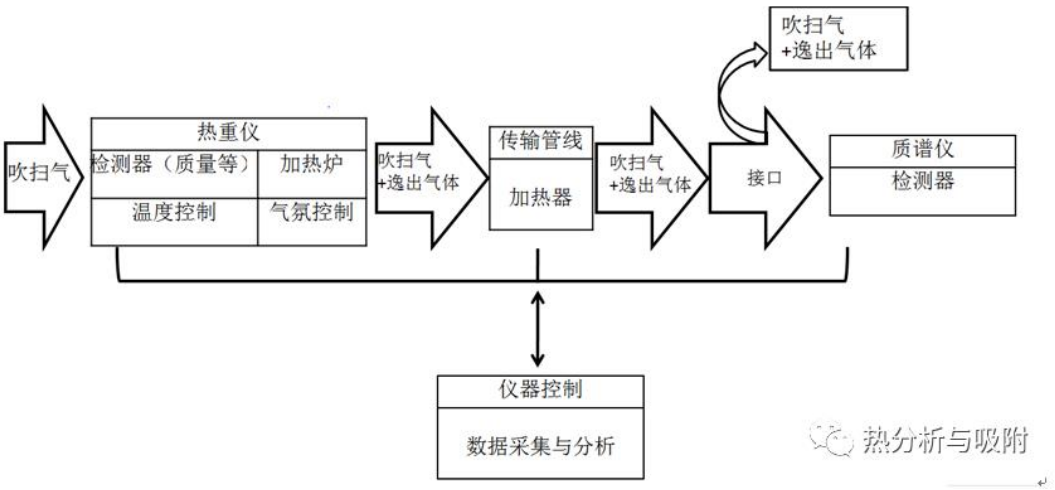


图 1　热重/质谱联用仪工作原理示意图

质谱仪提供的定性信息是靠气体分子和原子的离子比，再将所得到的离子比按它们的质量电荷比分开，每种气体物质在离子化过程中分裂产生一个特征离子模型，可与已知物质的模型辨别比较。进入 MS 的气体在电离室中被电子轰击，气体分子被分解成阳离子，根据这些阳离子的质量/电荷将其分离。通过测量离子的电流，可以获得如图 5 所示的强度为质荷比函数的谱图。

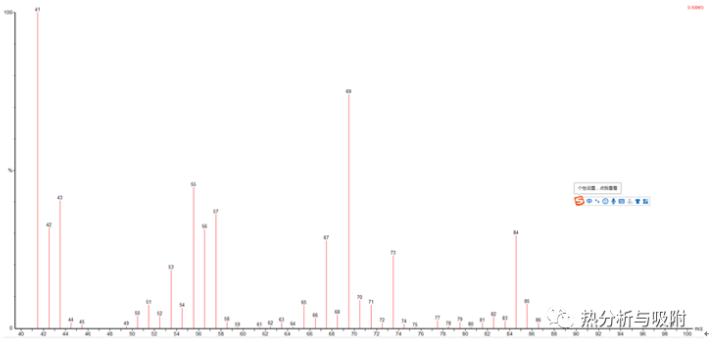


图 2. 强度作为质量/电荷比的函数的 MS 谱图

在图 2 中给出了一个瞬时扫描的 MS 谱图。由于在整个 TG 实验期间连续扫描，因此可以（用适当的软件）合并得到的每张所有瞬时扫描谱图中相同质量/电荷比的数据，还可以针对每个质量/电荷比获得强度随时间或温度的曲线。在图 3 中所列举的例子中，给出了在空气气氛中加热 Nd2(SO4)3·5H2O 过程中的质量/电荷比为 18 (H2O +)、32 (O2+)

和 64（SO2+）的强度随温度和时间变化的曲线。

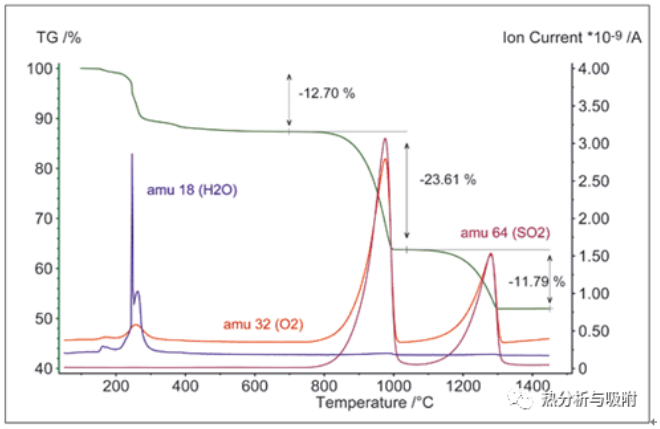


图 3. MS 信号强度作为温度的函数

借助相应的谱图库，可以将获得的碎片的实验结果与谱图库进行比较，以便识别出在离子化之前的原始气体分子的信息。

在接下来的几部分内容中将陆续介绍与热分析/质谱联用技术相关的数据分析、作图及应用相关的内容，敬请关注。

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 2 部分 实验条件设定

在《热分析/质谱联用的数据分析方法 第 1 部分 理论基础》中介绍了与热分析质谱联用相关的一些基本理论知识，在本部分将简要介绍热分析/质谱联用的实验条件设定相关的内容。为了叙述方便，热分析部分以热重为例来进行介绍。

概括来说 ，热重/质谱联用的实验条件设定主要包括热重仪实验条件设定、质谱仪实验条件设定和传输管线的实验条件设定三部分内容。

1. 热重仪实验条件设定

实验时应根据实验需要选择实验时的实验气氛种类及流速、温度控制程序（主要包括加热/降温速率、温度范围、等温条件等）、坩埚类型、样品制备等方面的内容。

（1）气氛种类及流速选择

为了便于实验时样品产生的气体产物及时被质谱检测，在实验时通常使用动态的实验气氛。如果需要考察样品在设定的温度程序下的热裂解行为（试样不与动态气氛发生反应，气氛的作用只是将热重仪产生的气体产物传送给质谱进行检测），此时需要使用惰性气氛（如 Ar、He 等气体）。氮气虽然对于大多数实验而言是惰性气氛，但其对于一些反应是反应性气氛，在选择氮气作为实验气氛时应充分考虑在实验过程中产物是否与其发生反应。如果在实验时需要考察样品与气氛的氧化、还原等反应过程，此时应根据需要选择特定的气氛，常用的气氛有 O2、CO2 与惰性气体的混合气体。注意：**在选择气氛时应充分考虑质谱检测时需要考察的质量数，如果需要考察分解产物中低质量数的小分子信息，此时应尽可能选择分子量较小的气体**，如 He。如果在实验时选用 Ar 作为气氛，则在质谱检测时质量数低于 40（Ar 的原子量为 40）的 H2O、CH4、NH3、H2 等信息则很难由质谱检测到明显的变化，此时应选择 He 作为气氛。

在选择合适的气体种类后，还应选择合适的气氛流速。气氛流速的大小决定着气体产物由热重仪经传输管线到达质谱检测器的时间，选择不同的流速时，应使用已知产物的样品（如一水草酸钙或碳酸钙）来确定这个时间延迟，以使质谱仪检测产物与热重仪质量减少保持同步。

（2）温度控制程序设定

实验时应根据需要选择合适的温度控制程序，主要包括加热/降温速率、温度范围、等温条件等。常用的温度程序为在一定的温度范围内一定的加热速率进行加热样品，例如，在室温~800 摄氏度范围内以 20℃/min 的加热速率进行实验。实验时，还可根据实验需要选择较为复杂的加热/等温/降温的加热速率（如图 1）。

需要特别指出，在较慢的加热速率或者等温条件下，样品的质量变化过程较慢，由此得到的气体产物的浓度较低。如果需要检测含量较低的气体产物，此时应选择较快的加热速率。另外，也可通过加大样品量的方法来提高气体产物的浓度。

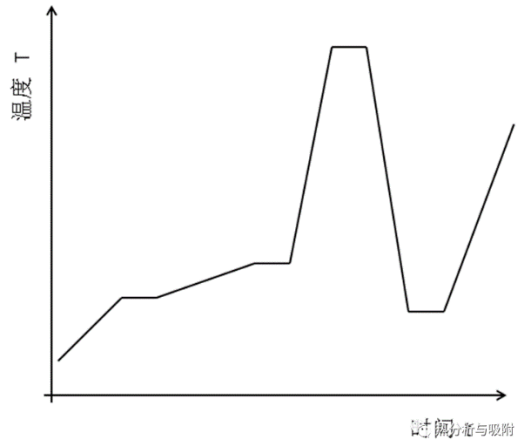


图 1 较复杂的温度控制程序

（3）坩埚类型的选择

坩埚在实验过程为盛载样品的容器，在是实验过程中不能与样品发生任何形式的反应，也不能对分解过程起加速或减速的作用。常用的坩埚材质为氧化铝和铂，铝坩埚由于其自身化学性质较活泼而易与产物发生反应，在热重实验时较少使用。

另外，应根据热重仪的样品支架的形状选择合适尺寸的坩埚。**由于气体产物需要及时由载气经传输管线传输至质谱仪，通常不在坩埚上方加盖（扎孔）**。

（4）样品制备

样品量、样品状态等因素对于实验结果有着较大的影响，实验时应根据需要选择合适的样品量和样品状态。通常使用的样品量为所使用的坩埚体积的三分之一到二分之一。对于一些分解较为快速的样品，样品量加至覆盖坩埚底部即可。对于一些在实验过程中可能会发生剧烈分解的含能材料，样品用量还应进一步减少。

对于一些容易挥发的样品而言，在制样时应快速，以免由于实验时间过长引起其组成的变化。

2. 质谱仪实验条件设定

质谱仪的实验条件设定取决于所使用的仪器，通常设定的实验条件包括全扫描的质量数范围和选择离子通道的质量数以及每个通道的检测时间。对于一些质量数较小的分子（如H2O、CH4、NH3、H2），由于质谱的背景值通常较高，需要通过选择离子检测得到。对于一些重点关注的目标分子的特征质量数，也应通过选择离子通道检测得到。

除了需要设定质量数外，还应设定质谱的工作条件（离子源和质谱的检测参数），图2 给出了质谱仪的工作参数界面。

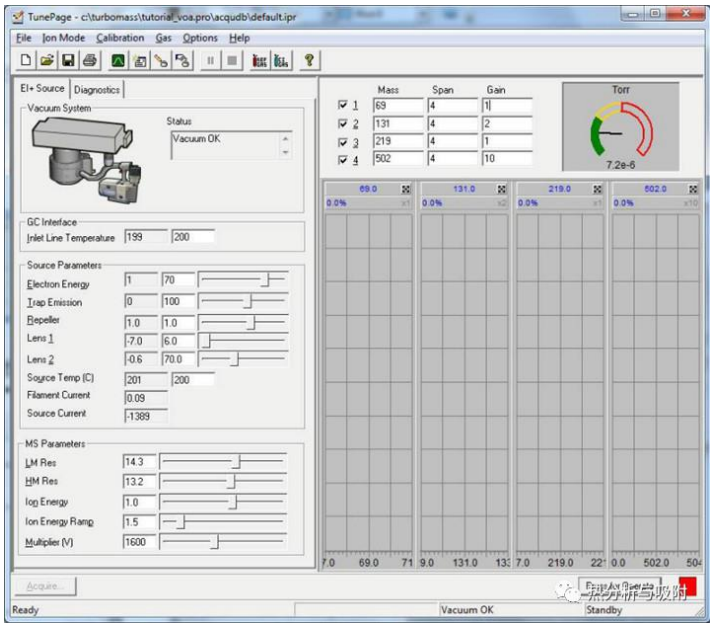


图 2 质谱仪工作参数界面

在质谱仪工作一段时间后，还应使用标准物质（全氟三丁胺）标定质谱的质量数（图3）。当发现检测信号很弱时，还应检查灯丝是否正常和源是否受到了污染。

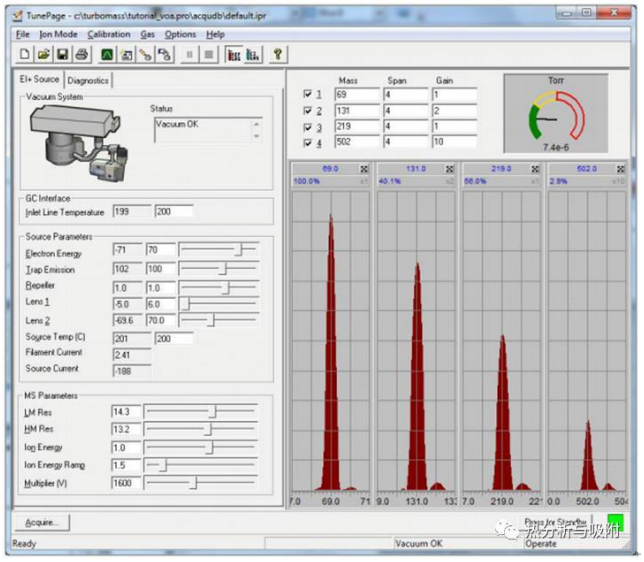


图 3 全氟三丁胺标定质量数的界面

3. 传输管线的实验条件设定

传输管线的作用是防止气体产物在由热重仪传输到质谱仪过程的冷凝现象，通常通过改变传输管线的温度的方法来尽可能地避免这种冷凝现象。

实验时，需要设定合适的温度条件来得到理想的结果。传输管线的温度过高会引起热

稳定性不高的产物分子发生二次分解，温度过低则会造成产物的冷凝。不同的热重/质谱联用仪的传输管线的最高温度范围差别较大。应根据实验需要选择合适的传输管线的工作温度。

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 3 部分 实验条件的设定应用实例

在《热分析/质谱联用的数据分析方法第 1 部分 理论基础》和《热分析/质谱联用的数据分析方法 第 2 部分 实验条件设定》中介绍了与热分析质谱联用相关的一些基本理论知识和实验条件设定时需要注意的问题，一些热分析同行留言希望能够结合实例介绍仪器的实验条件设定过程。考虑到在之后介绍数据分析和作图时均会用到软件中实验条件设定相关的内容，因此在本部分将以实验室在用的美国 Perkin Elmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱质谱联用仪为例简要介绍热分析/质谱联用的实验条件设定的过程（内容和图片较多，请耐心看完）。

1. 热重仪实验条件设定

打开热重仪（型号为 TGA8000）电源，稳定后打开仪器的控制软件，界面如图 1 所示。

在图 1 的窗口中输入样品名称、设定生成的原始数据文件的路径、输入文件编号。点击图 1 中的 Program 选项，出现如图 2 所示的窗口。在图 2 中的窗口中输入加热速率、温度范围等信息。如需要输入多步加热或等温程序，可以点击图 2 中的 Add a step 选项进行编辑。

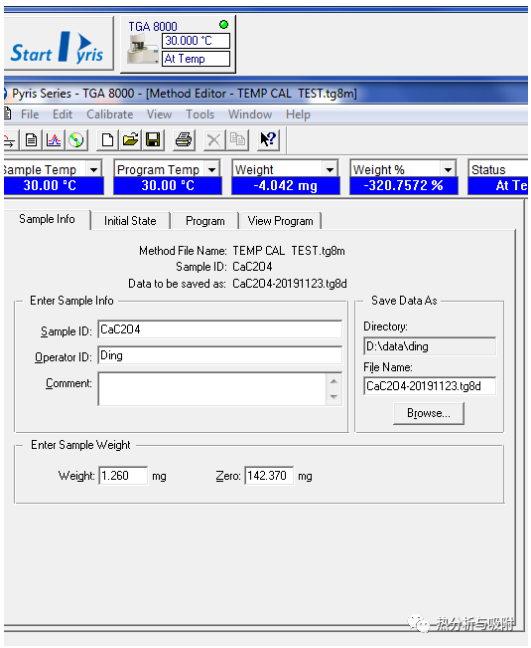


图 1

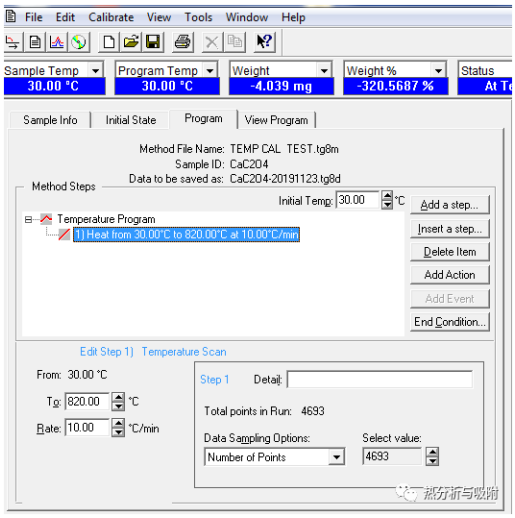


图 2

如需改变实验气氛，则点击图 3 中的 Tools 菜单，选中 Preferences 选项，弹出如图 4 所示的窗口。在图 4 中可以定义所使用的气氛气体的种类并输入实验时所用的天平气和吹扫气的流速。



图 3

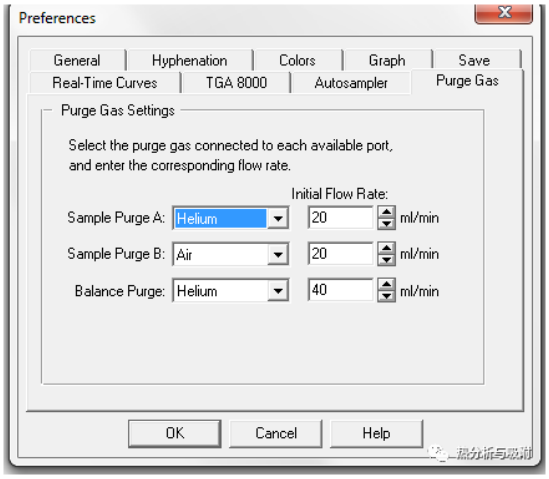


图 4

2.设定传输线及连接装置的温度

打开传输管线控制单元（型号为 TL-9000），在图 5 中分别输入热重仪出口温度（Valve ）、热重至红外光谱传输线的温度(T-Line)、红外光谱气体池的温度(Cell)、红外光谱至气质联用仪传输线的温度(MS TL)、控制阀加热单元的温度(GSV Heater)，并打开泵的开关（图中绿色按钮）。待温度达到设定温度后，准备制样。



图 5

3. 制样

点击图 6 中的加热炉下降图标打开加热炉，向 TGA8000 热重仪的吊篮中放入一个洁净的坩埚（常用的为氧化铝坩埚），点击图 6 中的加热炉上升图标关闭加热炉。待质量几乎不变时，点击图 6 中的质量清零图标扣除坩埚的质量，此时仪器显示的质量度数为 0.000mg。

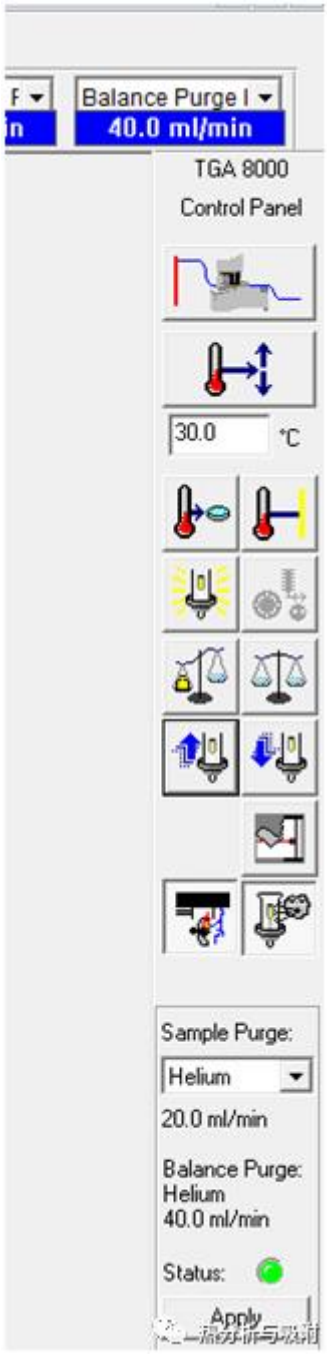


图 6

点击图 6 中的加热炉下降图标打开加热炉，小心地取下吊篮并从吊篮中取出坩埚，向坩埚中加入样品。

将加入样品的坩埚放入吊篮中，然后将吊篮小心地挂在悬丝的挂钩上，点击图 6 中的加热炉上升图标关闭加热炉。待质量稳定后点击图 6 中左上方的图标开始实验。

4. 设定质谱实验条件

依次打开 GC/MS 的色谱和质谱的电源，待稳定后（一般需要 3-5 分钟）点击软件图标（图 7），会弹出图 8 的图标。如果设置了密码则输入密码，无密码直接点击 OK，出现图 9 所示的界面。



图 7

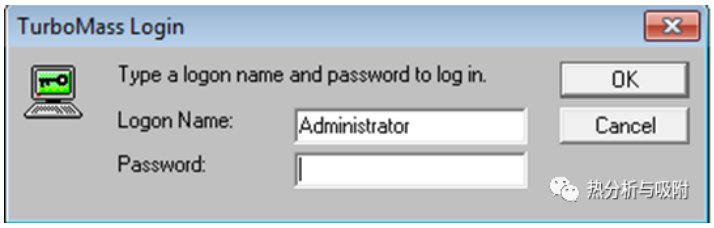


图 8

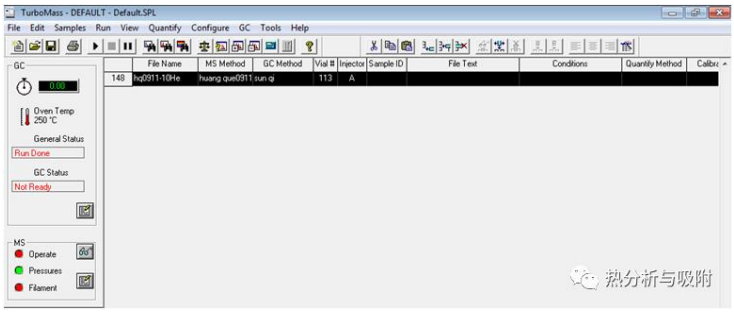


图 9

在图 9 的界面中点击 MS 窗口中的查看图标（眼镜图片）查看质谱的工作状态（图 10）。图 10 中右上方的真空规度数在绿色区域代表仪器的真空度可以满足工作要求，在黄色区域和红色区域不要打开灯丝。

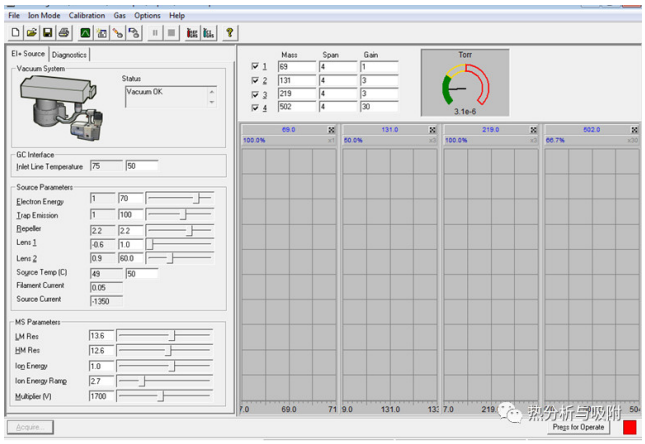


图 10

图 10 中，（1）输入 GC 到 MS 的传输线的温度，该温度应与图 5 中 TL9000 的温度保持一致；(2) 设定 EI 源的温度，该温度应与图 5 中 TL9000 的温度保持一致；（3）设定电子能，通常为 70eV；（4）其他参数由通过标样（通常为全氟三丁胺）对质谱调谐过程得到，一般不需要手动输入。点击图 10 右下角的 Press for Operate 打开灯丝，出现图 11 的界面。

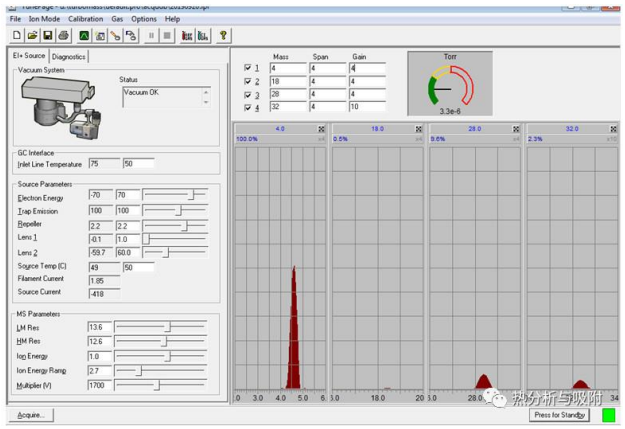


图 11

由于实验气氛为 He 气，在图 11 中出现了 He(4)和泄露的空气中痕量的 H2O(18)、O2（32）和 N2（28）的信息。图中的信息为仪器可以正常工作的信息，如果空气信号（尤其是 N2 和 O2 的信号）过高，则需要检查相关阀和接头的气密性。

再次点击图 11 中右下角的 Press for Operate 按钮关闭灯丝。

在图 9 的界面中输入样品的实验参数，如果实验条件与之前的文件相同，可以复制之前的文件（图 12）。在弹出的图 13 的窗口中会询问新添加的文件的数量，通常选 1。在图 14 中，可以看到生成了一条序号为 149 的新文件。在新文件中编辑文件名，如果需要改变实验中需要检测的质量数等信息，则点击 MS 选项，弹出图 15 对话框。在图 15 中依次输入全扫描的质量数范围（图 15 中蓝色范围），数值通常从 45-300。由于空气中的 N2 和 O2 的影响，设置全扫描的最低的质量数通常从 33 开始。由于质量数较大的分子（300 以上）在 300 度以下通常不能保持为气态，即通过 MS 检测不到这些信息 。因此，全扫描的质量数范围通常为 33-300 或者 45-300。实验时可以根据实际需要选择合适的质量数范围。对于一些含量较少的和低质量数的碎片信息，通常采用选择离子扫描的模式来检测（图 15 中红色范围）。图 16 和图 17 分别为设置全扫描和选择离子扫描的对话窗口，在窗口中设置合适的质量数范围和选择离子质量数的数值和检测时间。检测时间为热重实验所用的时间加上气体由热重仪出口至质谱检测器所用的时间之和。

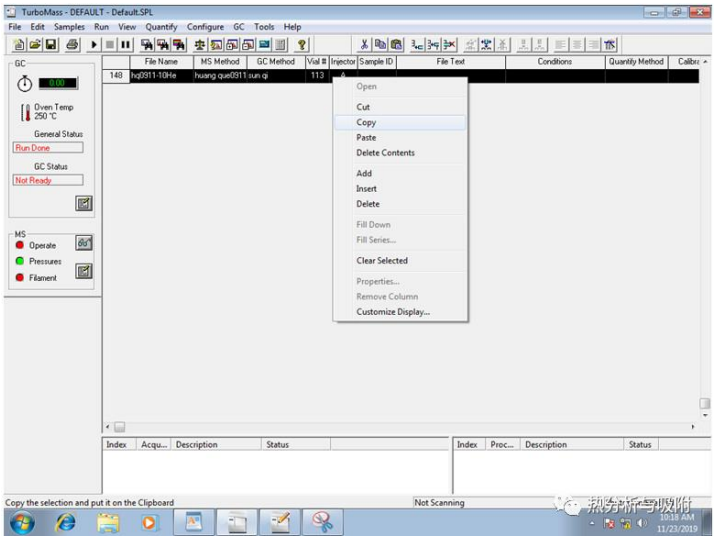


图 12

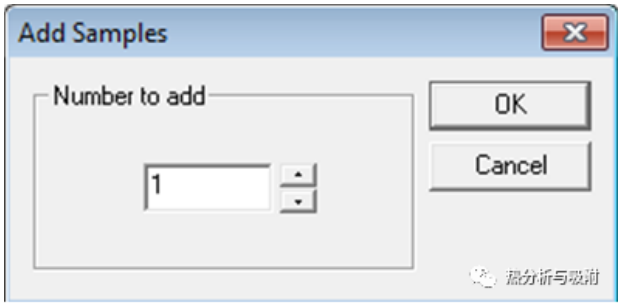

Add Samples
Number to add
1
OK
Cancel
热分析与吸附

图 13

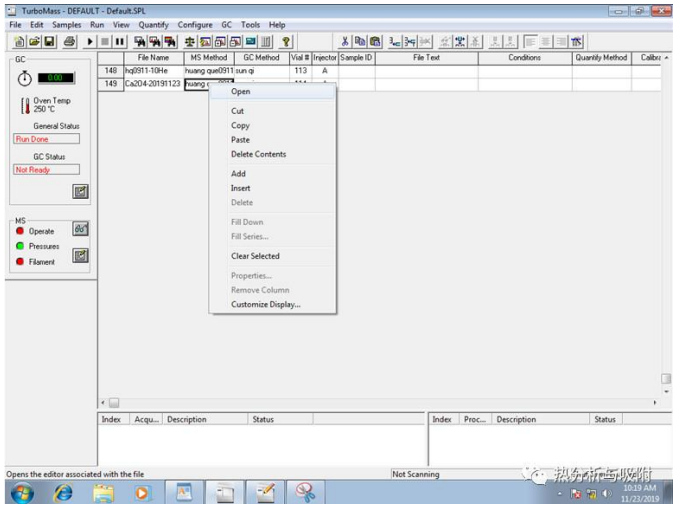

TurboMass - DEFAULT - Default.SPL
File Edit Samples Run View Quantify Configure GC Tools Help
Open
Cut
Copy
Paste
Delete Contents
Add
Insert
Delete
Fill Down
Fill Series...
Clear Selected
Properties...
Remove Column
Customize Display...
热分析与吸附

图 14

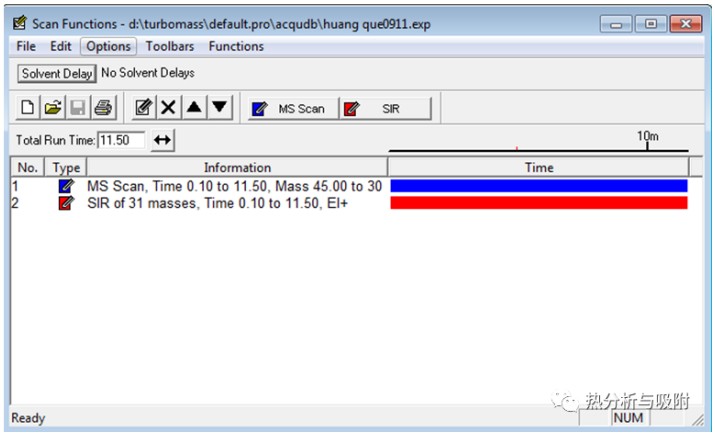

Scan Functions - d:\turbomass\default.pro\acqudb\huang que0911.exp
File Edit Options Toolbars Functions
Solvent Delay No Solvent Delays
MS Scan SIR
Total Run Time: 11.50
10m
No. Type Information Time
1 MS Scan, Time 0.10 to 11.50, Mass 45.00 to 30
2 SIR of 31 masses, Time 0.10 to 11.50, EI+
热分析与吸附
Ready
NUM

图 15

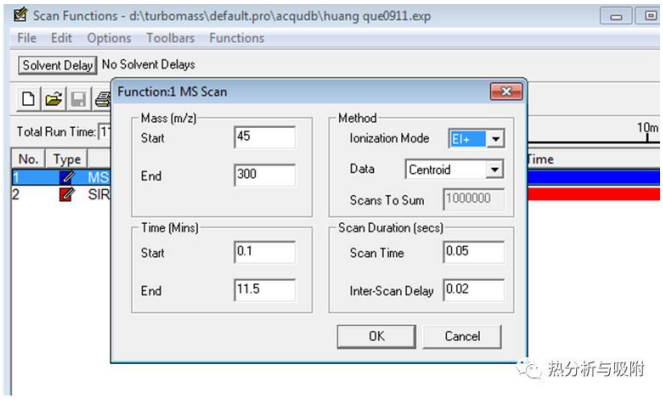


图 16

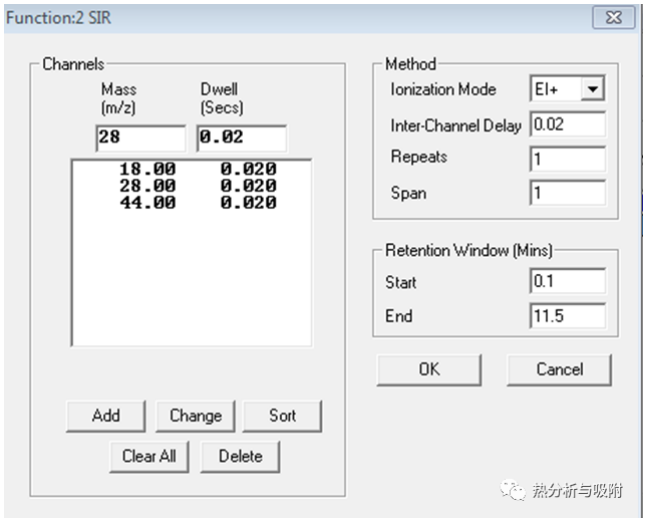


图 17

由于该仪器的 TG/MS 测量是通过 TG/GC/MS 实现的，在实验时还需要设置色谱相关的信息。点击图 18 中的 GC Method 选项，在弹出的窗口中（图 18），点击气相色谱图标（图中从右数第三个图标），弹出如图 19 所示的图标。在图 19 中设置柱温箱的温度，该温度应与图 5 中 TL9000 的温度保持一致。时间为热重实验所用的时间加上气体由热重仪出口至质谱检测器所用的时间之和。依次点击 Carrier 选项(图 20)，该对话框为气相色谱的载气信息，在仪器不关机的前提下，数值设为 999，表示气体常开。还需根据检测气体的浓度数值合适的分流比等信息。另外，图 20 中还包含了所用的气相色谱柱信息。由于所用的 TG/GC/MS 有在线(TG/MS)和分离(TG/GC/MS)两种测量模式，因此在色谱方法中还应在 Instruments TimedEvents 选项中选择 V3

模式（图 21），代表在线模式。

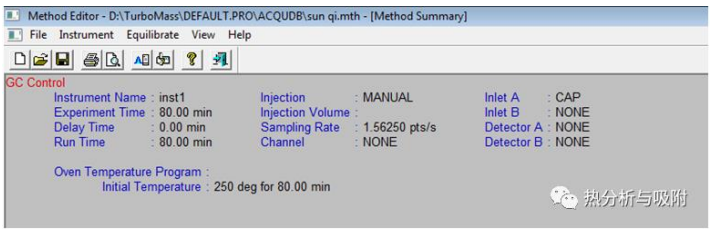


图 18

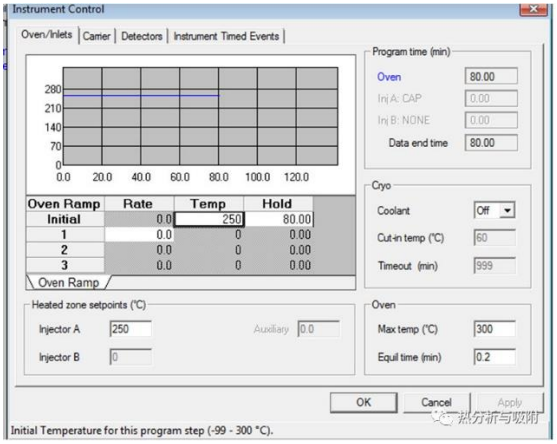


图 19

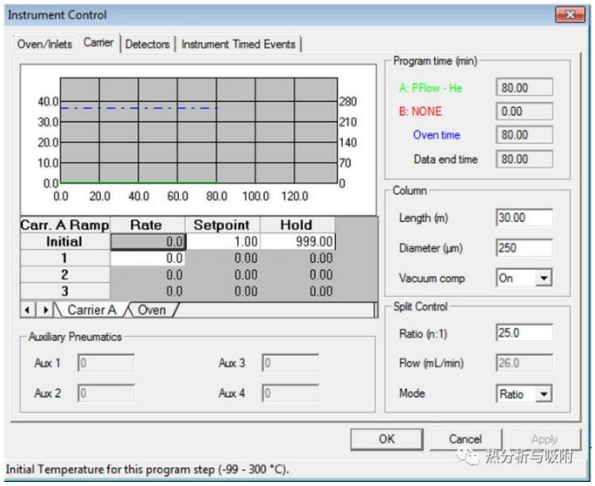


图 20

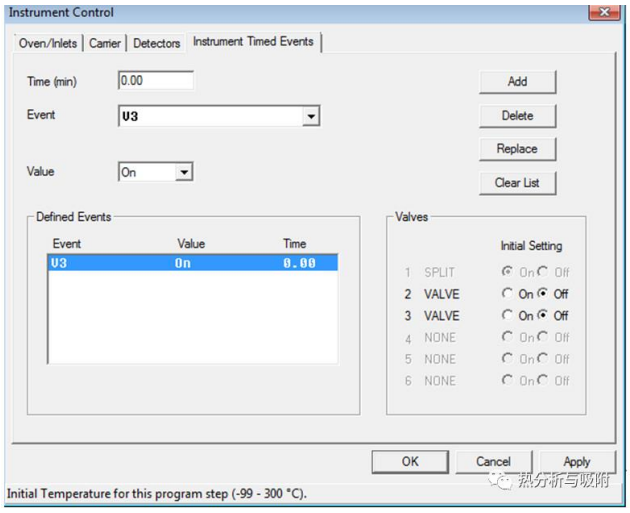


图 21

设置好以上的参数后，点击 OK 关闭对话框。点击图 22 中的开始按钮（打印机右侧的黑色三角符号），出现图 23 所示的对话框，点击 OK。待窗口左侧的仪器状态全部变为绿色（图 24）时，代表仪器方法已经上传可以开始实验。此时点击图 6 中热重仪的图标开始实验，待一分钟左右（此时间为气体由热重仪流经红外光谱仪至质谱检测器的时间，该时间随仪器的连接方式和仪器的空白限流管的长度而变化）后按下 GC/MS 中的 GC 的面板上的开始按钮（图 25），质谱仪开始检测。实验结束后热重仪和 MS 可以自动停止检测。

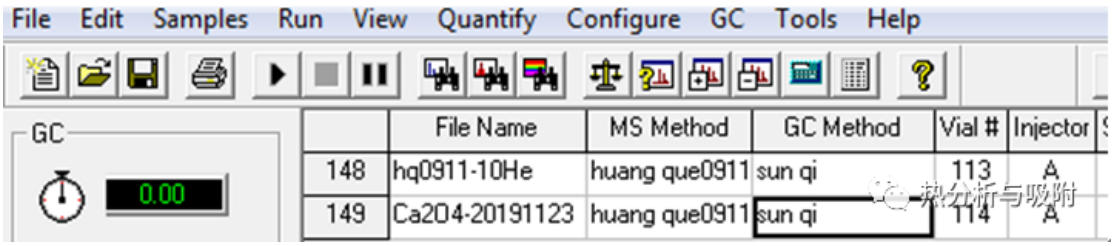


图 22


Start Sample List Run
Project
D:\TurboMass\DEFAULT.PRO
Acquire Sample Data
Auto Process Samples
Auto Quantify Samples
Qualitative Calculations
Generate Communiqué Reports
Preview Reports
Run
From Sample
149
To Sample
149
Quantify, Qualify and Generate Reports
After Each Run
At End of Sample List
Process
Pre-Run
Post-Run
OK
Cancel

图 23

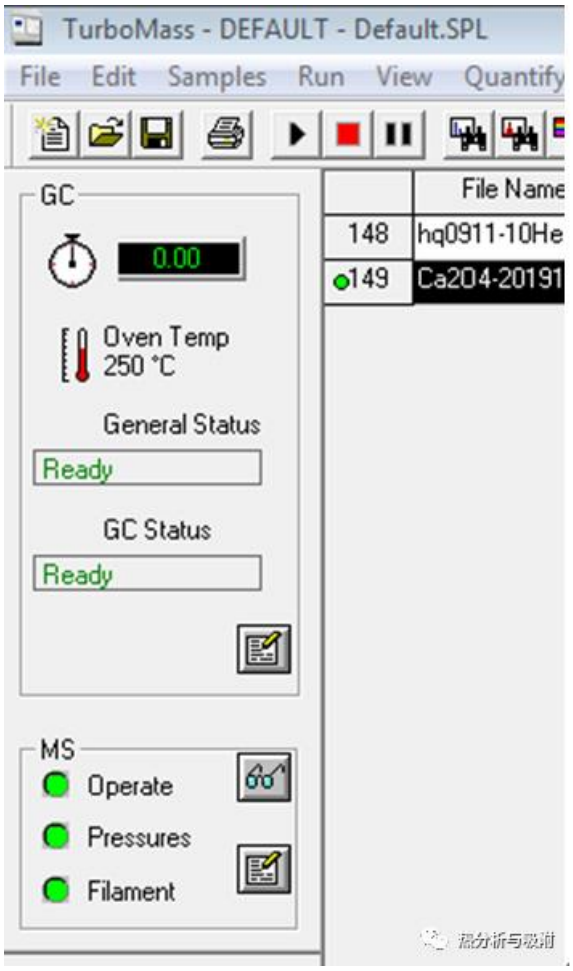

TurboMass - DEFAULT - Default.SPL
File Edit Samples Run View Quantify
GC
0.00
Oven Temp
250 °C
General Status
Ready
GC Status
Ready
MS
Operate
Pressures
Filament
File Name
148 hq0911-10He
149 Ca204-20191

图 24



图 25

需要特别指出，该套联用仪器还带有自动触发功能。如果使用该功能则不需要通过手动按下图 25 中的开始按钮。

一下简要介绍软件的自动触发功能的使用方法。

在设定热重实验条件时，点击图 26 中的 Initial State 选项。选中一行，右击菜单中的 Add an Event 选项（图 27），会弹出图 28 所示的对话框。选中对话框中的 A Specified Time is Reached 选项，继续弹出对话框（图 29），在对话框中设置触发质谱开始检测的延迟时间。该时间为气体由热重仪流经红外光谱仪至质谱检测器的时间，该时间随仪器的连接方式和仪器的空白限流管的长度而变化。

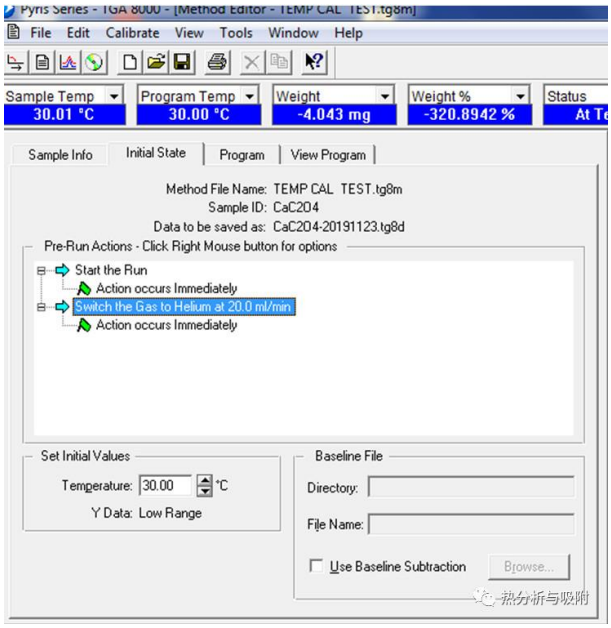

File Edit Calibrate View Tools Window Help
Sample Temp
30.01 °C
Program Temp
30.00 °C
Weight
-4.043 mg
Weight %
-320.8942 %
Status
Sample Info
Initial State
Program
View Program
Method File Name: TEMP CAL TEST.tg8m
Sample ID: CaC204
Data to be saved as: CaC204-20191123.tg8d
Pre-Run Actions - Click Right Mouse button for options
Start the Run
Action occurs Immediately
Switch the Gas to Helium at 20.0 ml/min
Action occurs Immediately
Set Initial Values
Temperature: 30.00 °C
Y Data: Low Range
Baseline File
Directory:
File Name:
Use Baseline Subtraction
Browse...
热分析与吸附

图 26

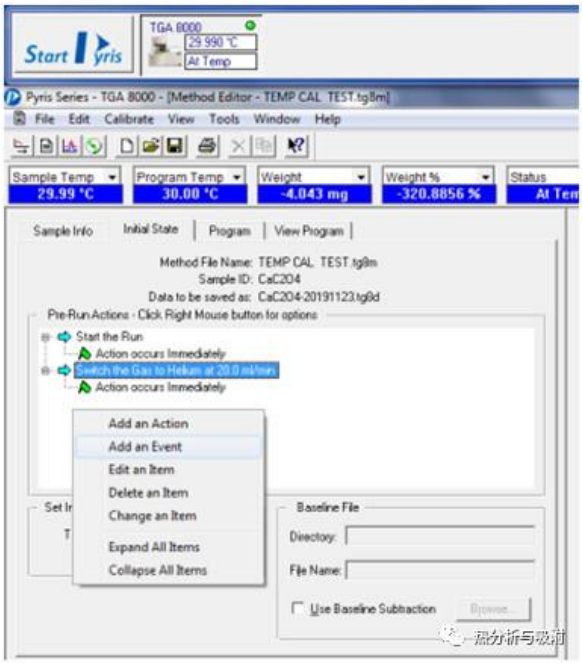

TGA 8000
29.990 °C
At Temp
Pyris Series - TGA 8000 - [Method Editor - TEMP CAL TEST.tg8m]
File Edit Calibrate View Tools Window Help
Sample Temp
29.99 °C
Program Temp
30.00 °C
Weight
-4.043 mg
Weight %
-320.8856 %
Status
Sample Info
Initial State
Program
View Program
Method File Name: TEMP CAL TEST.tg8m
Sample ID: CaC204
Data to be saved as: CaC204-20191123.tg8d
Pre-Run Actions - Click Right Mouse button for options
Start the Run
Action occurs Immediately
Switch the Gas to Helium at 20.0 ml/min
Action occurs Immediately
Add an Action
Add an Event
Edit an Item
Delete an Item
Change an Item
Expand All Items
Collapse All Items
Baseline File
Directory:
File Name:
Use Baseline Subtraction
Browse...
热分析与吸附

图 27

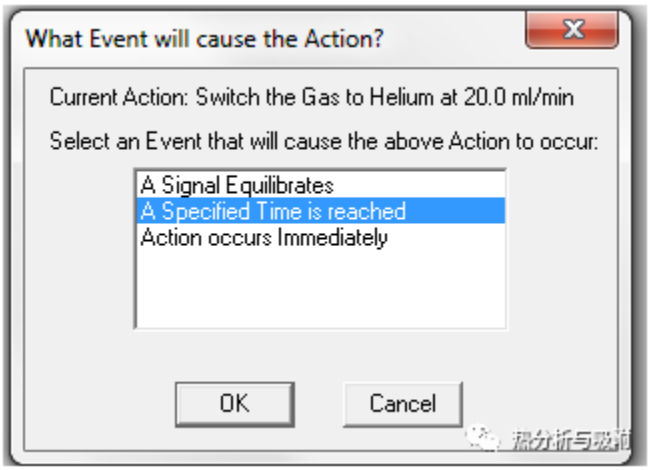


图 28

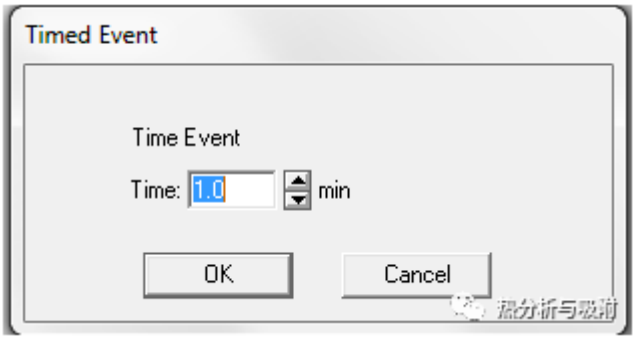


图 29

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图

在《热分析/质谱联用的数据分析方法第 2 部分 实验条件设定》和《热分析/质谱联用的数据分析方法 第 3 部分 实验条件的设定应用实例》和中介绍了与热分析质谱联用实验相关的内容，本部分将介绍实验结束后的数据处理过程。由于本部分内容较多，为了叙述和阅读的方便，本部分将以实验室在用的美国 Perkin Elmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱质谱联用仪为例简要介绍热分析/质谱联用中与热重部分的数据处理与作图相关的内容，在下一部分内容中将介绍与质谱部分的数据处理与作图相关的内容。

1. 样品及实验条件

样品：一水合草酸钙（白色粉末）；

实验气氛：高纯 He，流速 100mL/min；

坩埚：敞口氧化铝坩埚；

温度范围：室温-900℃；

加热速率：20℃/min

仪器：美国 PerkinElmer 热重（型号 Pyris 1）/红外光谱（型号 Frontier）/气相色谱（型号 Clarus680）/质谱（型号 Clarus SQ8T）联用仪；

传输管线温度：热重仪至红外光谱仪温度、红外光谱仪气体池温度、红外光谱仪至气相色谱仪温度、GC/MS 八通阀温度均为 280℃，泵抽速 60mL/min，由 TL-900 联用装置控制（图 1）。



图 1

GC/MS 仪工作条件：柱温箱 280℃，载气 He 流速 1mL/min，MS 传输线温度 280℃、EI 源、源电压 70eV、源温度 280℃；其他参数见图 2.

MS 检测通过选择离子扫描（质量数为 12、18、28、32、44）和全范围离子扫描（质量数范围 44-300）进行。

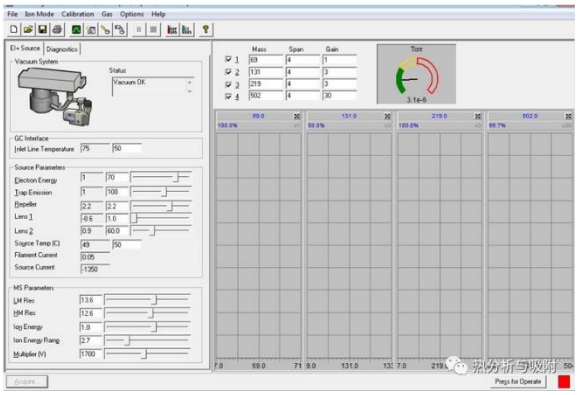


图 2

2. 热重曲线分析

打开需分析的热重曲线的原始文件，打开后界面如图 3 所示。点击 Display 菜单中的 weight% 选项，将纵坐标由绝对质量换算为以百分比表示的相对质量（图 4）。点击 Temperature/time 图标(图 5)，将横坐标由时间转换为温度(针对线性加热的实验条件)。坐标转换后的曲线如图 6 所示。图 6 中的 TG 曲线中，随温度升高先后出现了失去一分子结晶水、失去一分子 CO 和失去一分子 CO2 的三个失重过程。

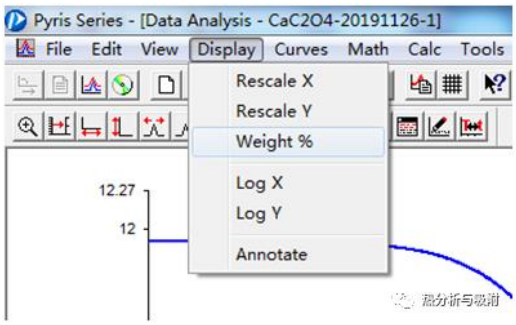


图 3

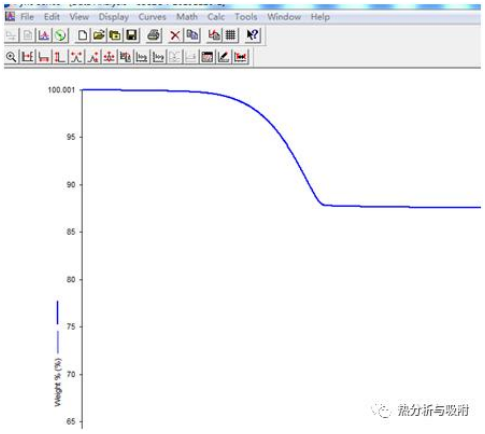


图 4

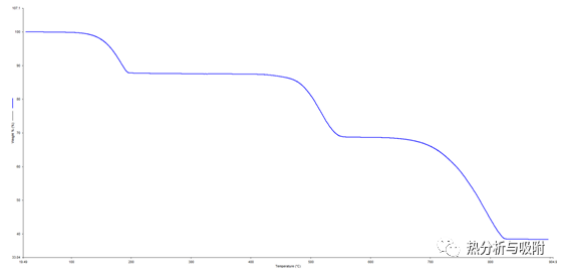


图 5

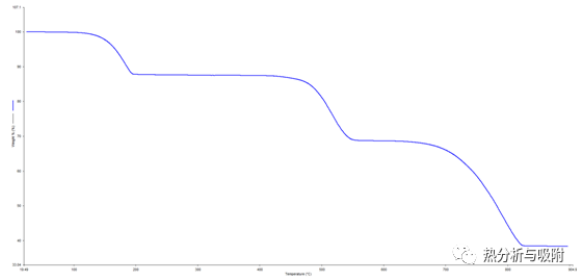


图 6

如需得到微商热重（DTG）曲线，则选中 Math 菜单下的 Derivative 选项（图 7），可得到如图 8 所示的 DTG 曲线。图 8 中右侧的 Y 轴所对应的为 DTG 曲线，左侧的 Y 轴所对应的则为 TG 曲线。如需对 DTG 曲线进行平滑处理，则选中图 7 中的 Smooth 选项，在弹出的窗口（图 9）中设置需平滑的范围和平滑次数，平滑后的曲线如图 10 所示。

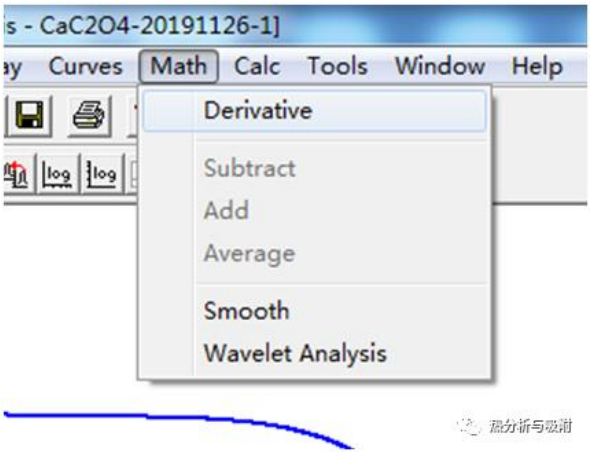

s - CaC2O4-20191126-1]
Curves
Math
Calc
Tools
Window
Help
Derivative
Subtract
Add
Average
Smooth
Wavelet Analysis
热分析与吸附

图 7

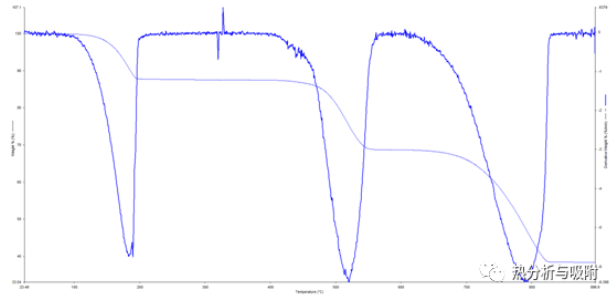

热分析与吸附

图 8

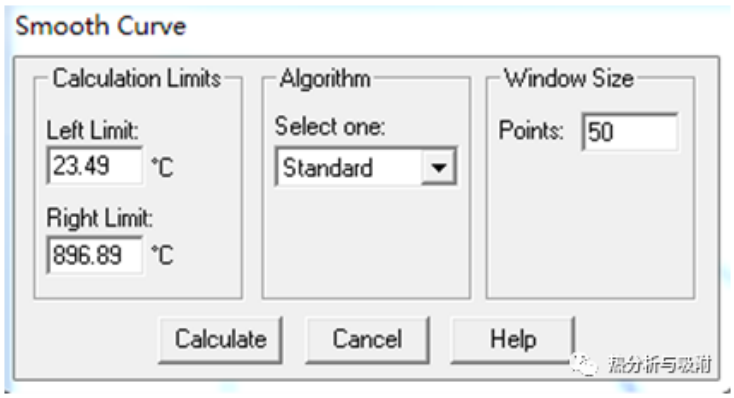

Smooth Curve
Calculation Limits
Left Limit:
23.49
°C
Right Limit:
896.89
°C
Algorithm
Select one:
Standard
Window Size
Points:
50
Calculate
Cancel
Help
热分析与吸附

图 9

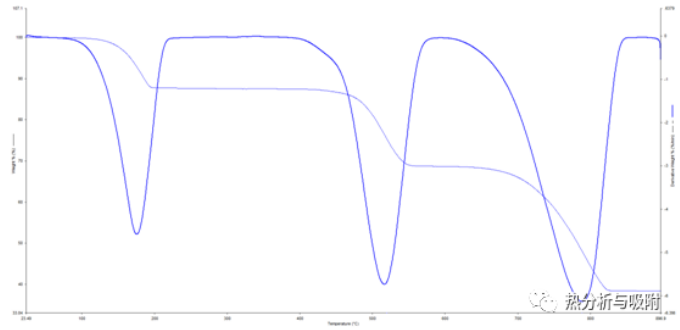

热分析与吸附

图 10

点击图 11 中的 Calc 菜单中的相关选项，分别计算每一失重台阶所对应的百分比及其特征温度，分析后的曲线如图 12 所示。需要指出，在分别对 TG 和 DTG 曲线进行分析时，应用鼠标首先选中需分析的曲线，选中后的曲线显示较粗（如图 8 和图 10）。

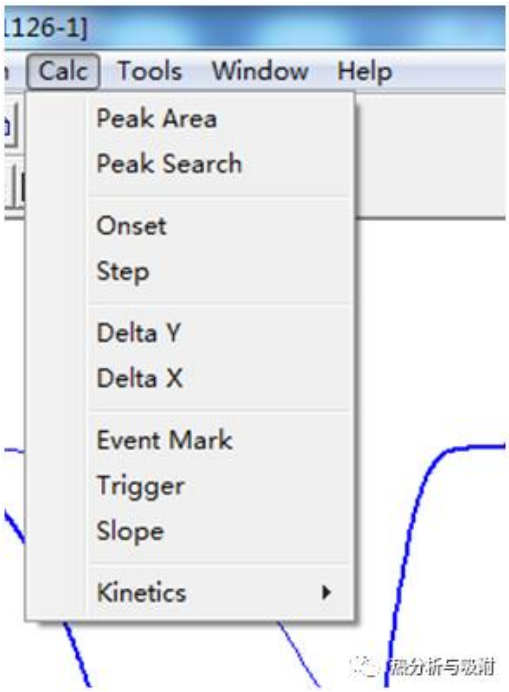


图 11

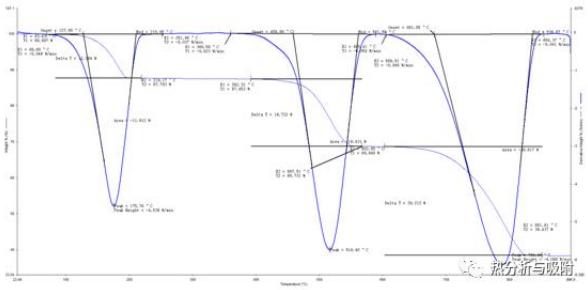


图 12

3. 热重曲线分析结果的导出

由于软件中经归一化、平滑、微分等处理后的分析结果不能一键导出，在数据导出时建议采用以下方法：

（1）原始数据的导出

点击 File 菜单下的 Export data 选项（图 13），选择导出的文件格式（.txt 或.csv），并保存为相应的文件，导出的数据如图 14 所示。需要注意，通过这种方式导出的文件为经平滑、微分等处理前的数据！

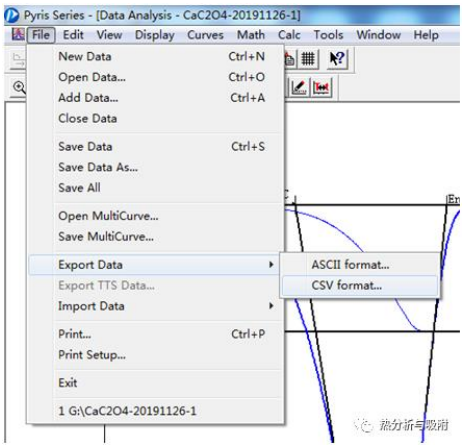
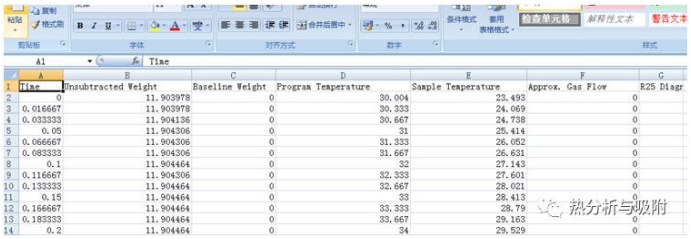


图 13



	A	B	C	D	E	F	G
1	Time	Unsubtracted Weight	Baseline Weight	Program Temperature	Sample Temperature	Approx. Gas Flow	R25 Diagr
2	0	11.903978	0	30.004	23.493	0	
3	0.016667	11.903978	0	30.333	24.069	0	
4	0.033333	11.904136	0	30.667	24.738	0	
5	0.05	11.904306	0	31	25.414	0	
6	0.066667	11.904306	0	31.333	26.052	0	
7	0.083333	11.904306	0	31.667	26.631	0	
8	0.1	11.904464	0	32	27.143	0	
9	0.116667	11.904306	0	32.333	27.601	0	
10	0.133333	11.904464	0	32.667	28.021	0	
11	0.15	11.904464	0	33	28.413	0	
12	0.166667	11.904464	0	33.333	28.79	0	
13	0.183333	11.904464	0	33.667	29.163	0	
14	0.2	11.904464	0	34	29.529	0	

图 14

图 14 中，第一列为实验时间（单位为分钟），第二列为样品质量（单位为 mg），第四列为程序温度（单位为℃），第五列为程序温度（单位为℃）。在其他作图软件中进行作图时通常用第五列中的样品温度作为横坐标，第二列中的质量作为纵坐标进行分析。当然，第二列中的质量需要进行归一化处理。在公众号文章《Origin 软件中热重曲线的作图方法》中以 Origin 软件为例介绍了相应的处理方法，此处不做赘述。

（2）数据处理后的数据导出方法

如需导出经归一化、平滑、微分等处理后的分析数据，可选中 Edit 菜单下的 Copy 或 CopyImage 选项复制数据或者图片到作图软件中进行进一步处理（图 15）。为了便于分

析，也可以复制到空白的 Excel 表中再导入至其他软件中进行进一步处理。图 16 给出了将 TG 曲线和 DTG 曲线复制到一个 Excel 文件中的实例，供参考。也可将曲线分析后的图片直接复制到该表格中，如图 17。

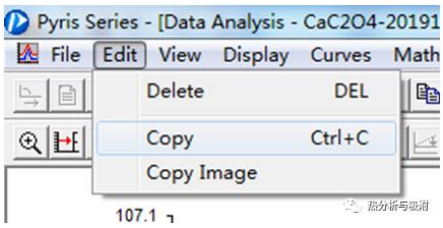
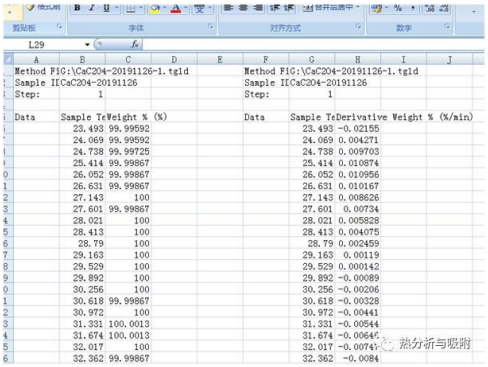


图 15



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Method FIG:\CaC204-20191126-1.tgld					Method FIG:\CaC204-20191126-1.tgld				
2	Sample IICaC204-20191126					Sample IICaC204-20191126				
3	Step:	1				Step:	1			
4										
5	Data	Sample TeWeight % (%)				Data	Sample TeDerivative Weight % (%/min)			
6		23.493	99.99592				23.493	-0.02155		
7		24.069	99.99592				24.069	0.004271		
8		24.738	99.99725				24.738	0.009703		
9		25.414	99.99867				25.414	0.010874		
10		26.052	99.99867				26.052	0.010956		
11		26.631	99.99867				26.631	0.010167		
12		27.143	100				27.143	0.008626		
13		27.601	99.99867				27.601	0.00734		
14		28.021	100				28.021	0.005828		
15		28.413	100				28.413	0.004075		
16		28.79	100				28.79	0.002459		
17		29.163	100				29.163	0.00119		
18		29.529	100				29.529	0.000142		
19		29.892	100				29.892	-0.00089		
20		30.256	100				30.256	-0.00206		
21		30.618	99.99867				30.618	-0.00328		
22		30.972	100				30.972	-0.00441		
23		31.331	100.0013				31.331	-0.00544		
24		31.674	100.0013				31.674	-0.00647		
25		32.017	100				32.017	-0.00747		
26		32.362	99.99867				32.362	-0.0084		

图 16

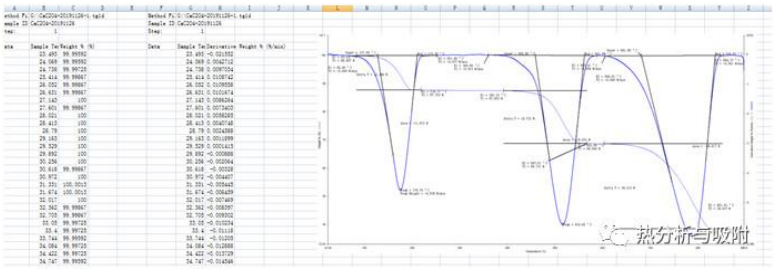


图 17

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 5 部分 仪器分析软件中质谱部分的数据处理与作图

在热分析/质谱联用的数据分析方法系列内容第 4 部分《热分析/质谱联用的数据分析方法第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图》中以实验室在用的美国 Perkin Elmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱质谱联用仪为例简要介绍热分析/质谱联用中与热重部分的数据处理与作图相关的内容，在本部分内容中将介绍与质谱部分的数据处理与作图相关的内容。

1. 质谱数据的导入

点击质谱软件 TurboMass 图标（图 1），软件打开后的界面如图 2 所示。点击 Flie 菜单下

的 Open Data File 选项（图 3），按照数据的保存路径找到需要分析的质谱原始数据文件（图 4）。点击图中的 OK 按钮，弹出的软件界面如图 5 所示。



图 1

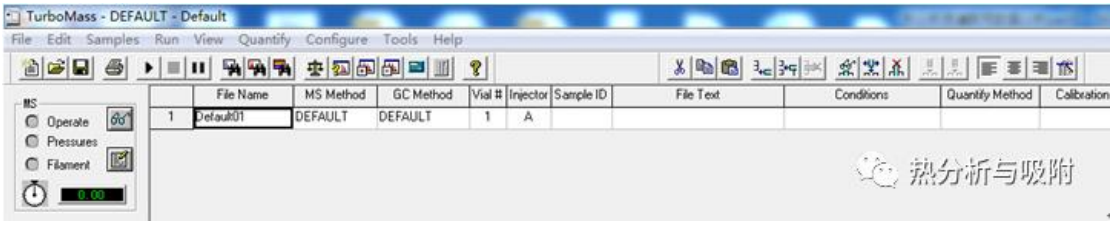


图 2

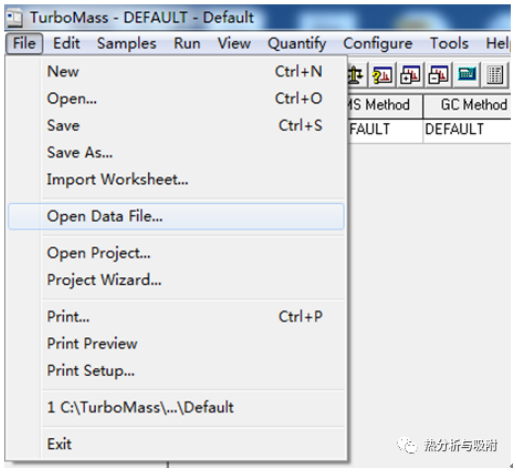


图 3

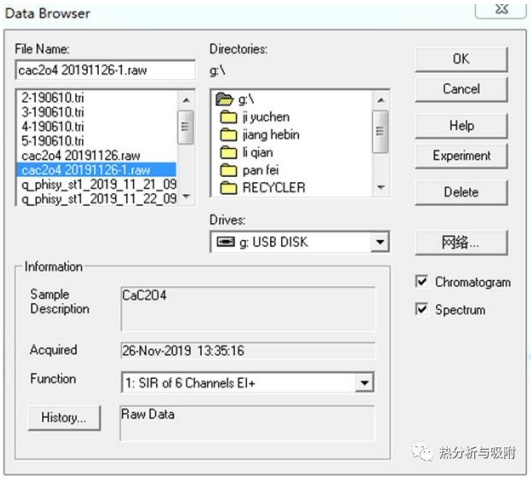


图 4

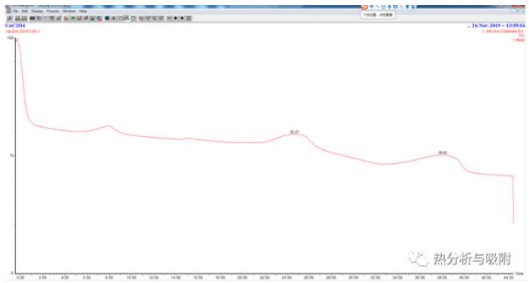


图 5

2.总离子流曲线的数据分析与导出

图 5 中的红色曲线为不同的实验时间的总离子流曲线（TIC 曲线），横坐标为时间，单位为 min；纵坐标为相对丰度，为每一时刻的总离子电流与最强的峰所对应的总离子电流的百分比，总离子流曲线是将物质发生电离的所有离子的强度加和得到的。点击曲线中的每一点可以得到每一时刻的质谱图，如图 6 所示。图 6 为第 25.329min 时的质谱图，由图可见该时刻的气体产物中含有质荷比 m/z 为 18、28、32 和 44 的碎片信息。其中 28 和 32 主要为空气中渗入的 N2 和 O2 造成的，产物中的 CO 的 m/z 也为 28。如需判断产物中是否存在 CO，需比较不同时刻的 m/z 为 28 的选择离子流曲线，在下面的内容中将会介绍具体的比较方法。

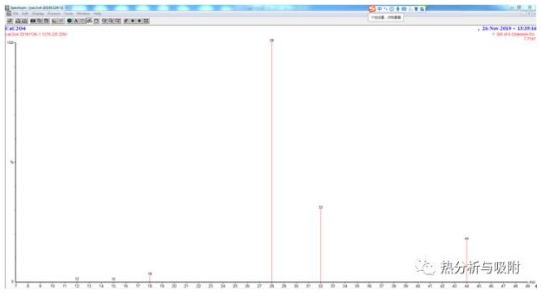


图 6

在图 5 中的总离子流曲线中，在第 8.47min、25.27min 和 38.62min 分别出现了三个峰。这三个峰分别对应于一水合草酸钙失去一分子结晶水、一分子一氧化碳和一分子二氧化碳的过程。质谱曲线中的时间对应于热重开始的时间，按照下式在作图软件中将时间换算为温度：

$$T = T0 + \beta \cdot t \qquad (1)$$

等式（1）中，

T 为不同时刻 t 所对应的温度，单位为℃；

T0 为实验开始的温度，单位为℃；

β 为加热速率，单位为℃/min。

如果需要将总离子流曲线导出至其他作图软件，需点击 Edit 菜单下的 Copy Chromatogram List 选项（图 7），复制曲线所对应的数据。通常将复制的内容粘贴至空白的 excel 文件中，复制后的文件如图 8 所示。为了便于区别其他的质谱数据，可以将 excel 表格底部的 sheet1 改为 TIC。图 8 中的第二列数据为质谱信号的绝对强度。在进行数据分析时，应将横坐标由时间转换为温度。

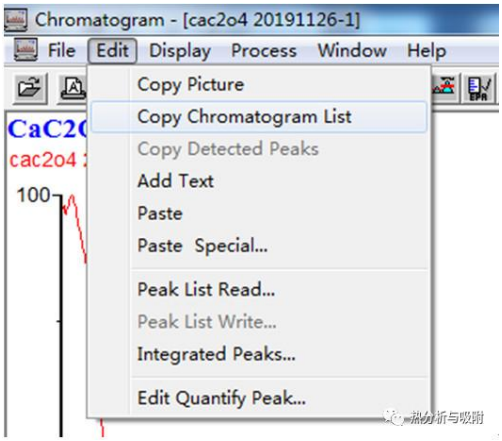

Chromatogram - [cac2o4 20191126-1]
File
Edit
Display
Process
Window
Help
Copy Picture
Copy Chromatogram List
Copy Detected Peaks
Add Text
Paste
Paste Special...
Peak List Read...
Peak List Write...
Integrated Peaks...
Edit Quantify Peak...
CaC2
cac2o4
100

图 7


开始
插入
剪切
复制
格式刷
粘贴
宋体
剪贴板
D39
A
B
1 0.113 1.94E+08
2 0.128 1.94E+08
3 0.143 1.93E+08
4 0.158 1.93E+08
5 0.173 1.93E+08
6 0.188 1.94E+08
7 0.203 1.94E+08
8 0.218 1.95E+08
9 0.233 1.95E+08
10 0.248 1.96E+08
11 0.263 1.96E+08
12 0.278

图 8

3.选择离子曲线的数据分析与导出

在本系列内容的第 3 部分中介绍了在设定质谱的实验条件时的选择离子扫描和全范围离子扫描的内容。通过选择离子扫描，可以得到一些浓度较低的离子随时间（也即不同的温度下）的变化信息。对于未知物，通常从全范围离子扫描得到的质谱图中提取相关质量数的碎片来分析特征产物分子随时间（也即不同的温度下）的变化信息。

对于一水合草酸钙而言，在加热过程中随着温度升高分别失去一分子结晶水、一分子一氧化碳和一分子二氧化碳。在设定实验条件时，分别设定了相关的特征质量数（共 6 个检测通道）作为检测对象（图 9 和图 10）。图 11 中给出了 m/z 分别为 44、32、28、18、12 的选择离子曲线（SIR）。由图可见，m/z 分别为 44、18、12 的 SIR 曲线在加热过程中分别出现了检测峰。其中，m/z 为 44、12 的 SIR 曲线的峰对应于为 CO2 的逸出过程。对于一水合草酸钙而言，25min 左右的峰对应于 CO 的产生，在实际的检测过程中，由于 O2 的存在，CO 会被快速地氧化为 CO2，少量的 CO 由于其质量数为 28，与空气中的 N2 的质量数相同，该变化过程通常被淹没在背景中而很难被检测到。但是，可以通过在该温度范围内检测到的 O2 浓度的下降(图 12 中在 20-28min 范围向下的倒峰)来证明该氧化过程。如果不存在该氧化过程，由空气中渗入的氧浓度（作为背景）在检测过程中几乎保持不变，当 CO 氧化为 CO2 时，背景中的氧浓度会降低。当反应结束时，氧浓度会回到正常水平。

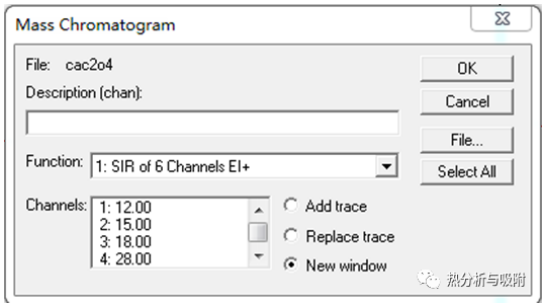


图 9

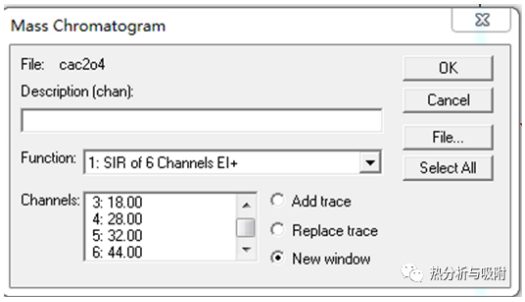


图 10

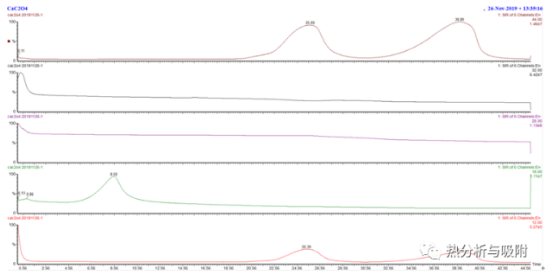


图 11



图 12

在进行数据导出时，在实验过程中得到的每一个选择离子所对应的 SIR 曲线可以按照本文第 2 部分中总离子流曲线（即 TIC 曲线）的方法，将每一条感兴趣的 SIR 曲线导入到 excel 文件中，导出后的 excel 文件如图 13 所示，图 13 中的第二列数据为质谱信号的绝对强度。

35	0.624	947456
36	0.639	945920
37	0.654	943360
38	0.669	938496
39	0.684	934144
40	0.699	927744
41	0.714	922368
42	0.729	916224
43	0.744	907008
44	0.759	899328

TIC 12 18 32 44

图 13

4.软件中的质谱曲线的作图

分析时，可以将软件中显示的 TIC 曲线和 SIR 曲线直接复制到相应的报告中。点击图 7 中的 Copy Picture 选项，即可将软件中的图（图 14）复制到相应的 Excel 文件中（图 15）。

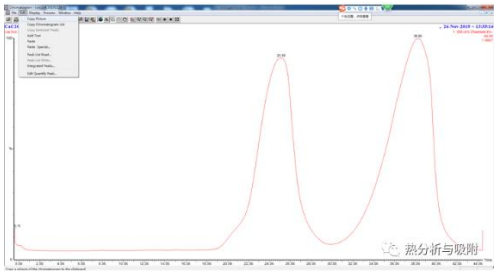


图 14

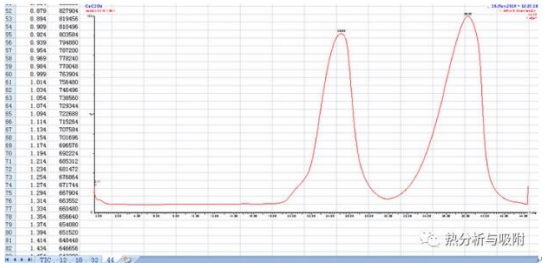


图 15

5. SIR 与 TIC 曲线的时间温度转换方法

由于在仪器的分析软件中无法将时间直接转换为温度，需在作图软件中按照等式（1）的方法将时间转换为温度。具体方法如下：

本文中仅以 m/z 为 44 的 SIR 曲线在 Origin 作图为例介绍 TIC 曲线的时间温度转换

方法，对于其他 m/z 的 SIR 曲线和 TIC 曲线可以参考这种做法。

将相应的数据从图 15 中的 excel 表中复制到 Origin 数据窗口（图 16）中，并将横坐标改为时间（单位为 min），纵坐标改为质谱信号。在图 16 中增加一列，并定义为温度，将该列定义为 X 轴（图 17）。选中温度列，右击鼠标，在菜单中选择 Set Column Values 选项（图 18）。在弹出的窗口中输入等式 1 的换算关系，对于本次实验 T0 取 19.85℃，β 取 20℃/min，对时间列进行运算（图 19）。点击 OK，运算后的结果如图 20 所示。选中 B 列和 C 列进行作图，得到如图 21 所示的不同温度下的 m/z 为 44 的 SIR 曲线。

	A(X)	B(Y)
Long Name	Time（min）	MS signal（cps）
Units		
Comments		
F(x)=		
1	0.113	1946112
2	0.128	1653248
3	0.143	1296896
4	0.158	1195264
5	0.173	1172480
6	0.188	1154816
7	0.203	1136384
8	0.218	1119488
9	0.233	1102336
10	0.248	1084672
11	0.263	1067008
12	0.278	1048576
13	0.294	1030656
14	0.309	1015552
15	0.324	1000704
16	0.339	986368
17	0.354	972800
18	0.369	962560
19	0.384	954368
20	0.399	944896
21	0.414	942080
22	0.429	937984
23	0.444	936960
24	0.459	935680
25	0.474	935680
26	0.489	937472
27	0.504	941056
28	0.519	942080
29	0.534	945408
30	0.549	945920
31	0.564	948480
32	0.579	950784
33	0.594	热分析与吸附2
34	0.609	948480

图 16

	A(X1)	B(X2)	C(Y2)
Long Name	Time（min）	Temperature（℃）	MS signal（cps）
Units			
Comments			
F(x)=			
1	0.113		1946112
2	0.128		1653248
3	0.143		1296896
4	0.158		1195264
5	0.173		1172480
6	0.188		1154816
7	0.203		1136384
8	0.218		1119488
9	0.233		1102336
10	0.248		1084672
11	0.263		1067008
12	0.278		1048576
13	0.294		1030656
14	0.309		1015552
15	0.324		1000704
16	0.339		热分析与吸附
17	0.354		972800

图 17

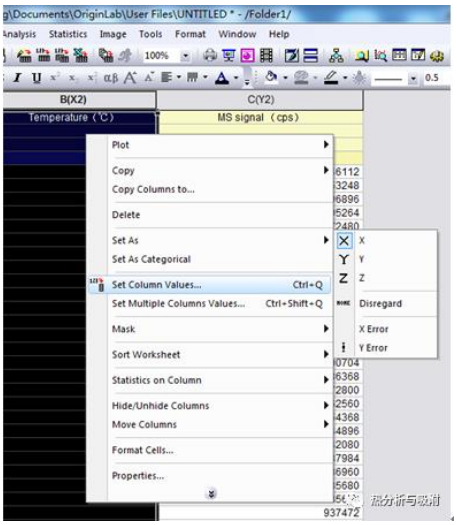


图 18

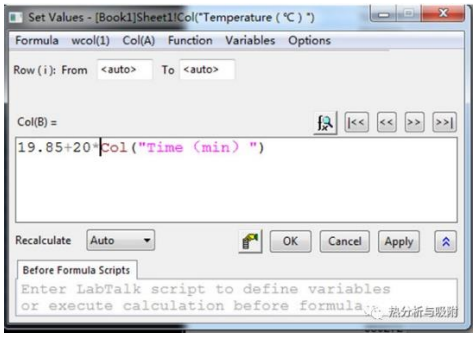


图 19

A(X1)	B(X2)	C(Y2)
Time (min)	Temperature (℃)	MS signal (cps)
	19.85+20*Col("Time (min)")	
0.113	22.11	1946112
0.128	22.41	1653248
0.143	22.71	1296896
0.158	23.01	1195264
0.173	23.31	1172480
0.188	23.61	1154816
0.203	23.91	1136384
0.218	24.21	1119488
0.233	24.51	1102336
0.248	24.81	1084672
0.263	25.11	1067008
0.278	25.41	1048576
0.294	25.73	1030656
0.309	26.03	1015552
0.324	26.33	1000704
0.339	26.63	986368
0.354	26.93	972800
0.369	27.23	962560
0.384	27.53	954368
0.399	27.83	944896

图 20

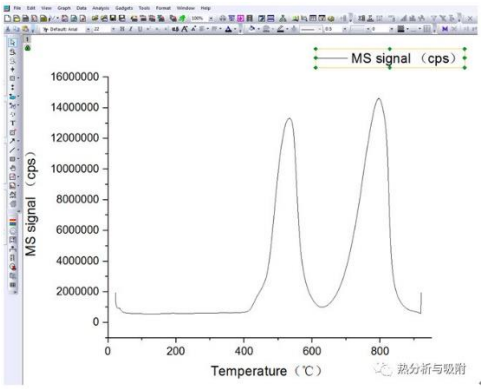


图 21

6. 每一时刻（温度）下的质谱图的作图方法

TIC 曲线中每一点对应于不同时刻（温度）下的逸出气体质谱图，可以直接点击图 7 中的 Copy Picture 选项直接进行复制，也可将图中的数据复制到 Origin 软件中进行作图。

以下以第 25.409min 的质谱图为例（图 22）进行介绍。

点击图 7 中 Edit 菜单下的 Copy Chromatogram List 选项，将曲线所对应的数据直接复制到 excel 软件或者 Origin 软件（本文中直接复制到 Origin 软件中）的表格窗口中（图 23），并将横坐标改为 m/z，纵坐标改为 MS signal，选中 A 列和 B 列，右击鼠标，在弹出的菜单中依次选中 Plot、Symbol、Vertical Drop Line 选项进行作图，得到如图 25 所示的质谱图。点击图 25 中的曲线，在弹出的窗口中将黑色实心方框的大小设置为 0，即可得到与图 22 相似的质谱图。纵坐标如需用丰度表示，可以将所有的质谱信号强度值分别除以最强的质谱信号的强度值，乘以 100 后得到。

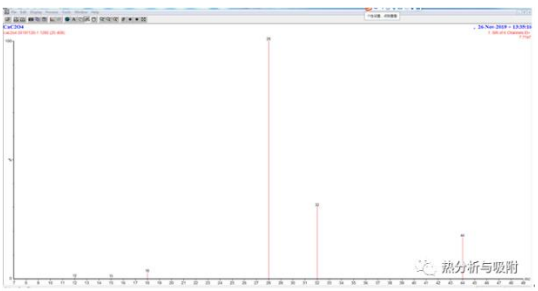


图 22

	A(X)	B(Y)
Long Name	m/z	MS Signal (cps)
Units		
Comments		
F(x)=		
1	12	197100
2	15	103200
3	18	1833000
4	28	7.707E7
5	32	2.313E7
6	44	3.0E7
7		

图 23

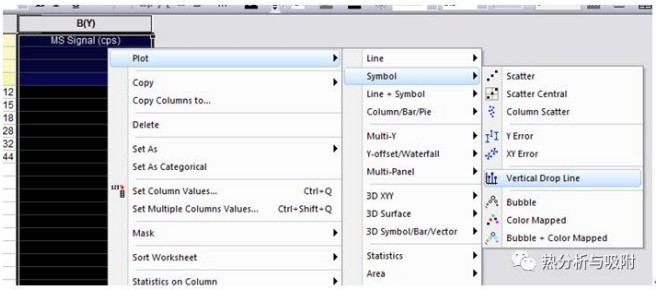


图 24

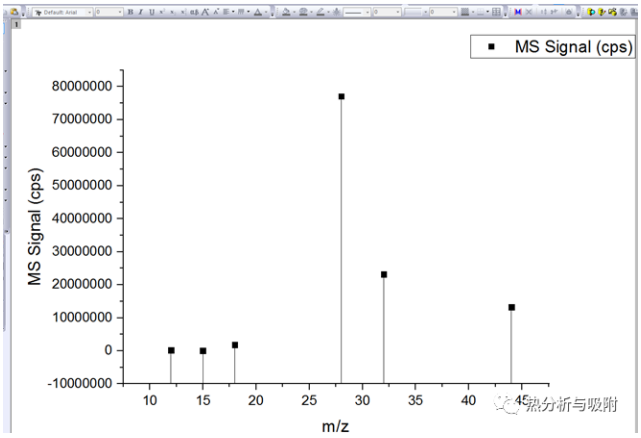


图 25

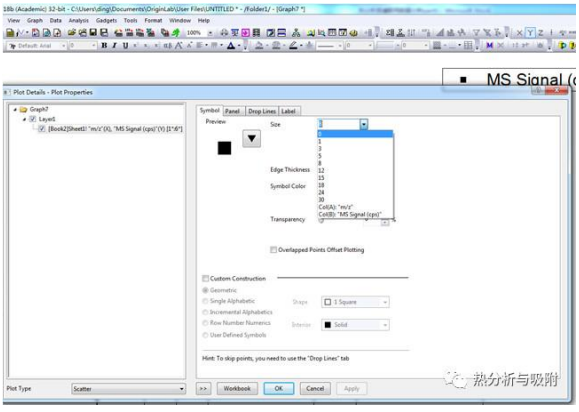


图 26

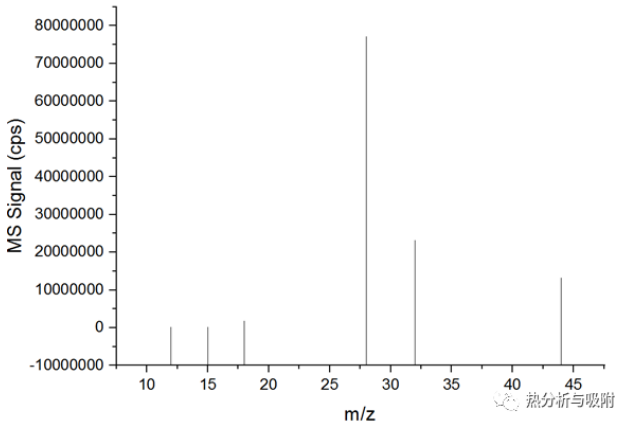

MS Signal (cps)
80000000
70000000
60000000
50000000
40000000
30000000
20000000
10000000
0
-10000000
10
15
20
25
30
35
40
45
m/z
热分析与吸附

图 27

热分析/质谱联用的数据分析方法 第 6 部分 热分析/质谱联用曲线的综合分析与作图

在热分析/质谱联用的数据分析方法系列内容前几部分内容中分别介绍了相关的理论基础、实验条件设定、热分析部分和质谱部分的数据分析与作图等方面的内容，由于在实际的数据分析中通常要把热分析部分与质谱部分的数据放在一起综合对比和分析，因此在本部分内容中将介绍将热分析曲线与质谱曲线进行综合分析的方法。为了叙述方便，本文中涉及的热分析部分的内容仅为热重法。

以下以一水合草酸钙的热分解实验为例来介绍在 Origin 软件中 TG/MS 曲线的综合分析过程。

1. 实验条件信息

在本系列内容第 4 部分中列出了实验条件信息，为了便于阅读本文中重复列出。

样品：一水合草酸钙（白色粉末）；

实验气氛：高纯 He，流速 100mL/min；

坩埚：敞口氧化铝坩埚；

温度范围：室温-900℃；

加热速率：20℃/min

仪器：美国 Perkin Elmer 热重（型号 Pyris 1）/红外光谱（型号 Frontier）/气相色谱（型号 Clarus 680）/质谱（型号 Clarus SQ8T）联用仪；

传输管线温度：热重仪至红外光谱仪温度、红外光谱仪气体池温度、红外光谱仪至气相色谱仪温度、GC/MS 八通阀温度均为 280℃，泵抽速 60mL/min，由 TL-900 联用装置控制。

GC/MS 仪工作条件：柱温箱 280℃，载气 He 流速 1mL/min，MS 传输线温度 280℃、EI 源、源电压 70eV、源温度 280℃。

MS 检测通过选择离子扫描（质量数为 12、18、28、32、44）和全范围离子扫描（质量数范围 44-300）进行。

2. TG 实验数据的导入

按照在本系列内容第 4 部分中介绍的方法，将实验时得到的 TG 和 DTG 曲线的数据导入到 Origin 软件中，并将 TG 和 DTG 数据进行归一化处理（图 1）。

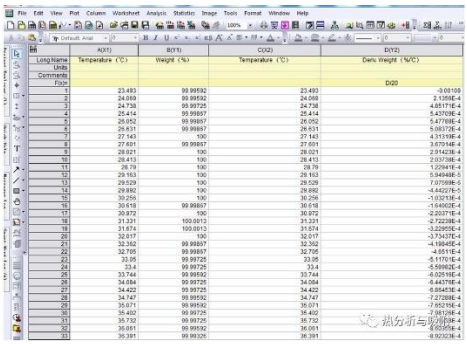


图 1

如需单独得到 TG-DTG 曲线图，则可按照之前《微商热重曲线的作图方法》一文中介绍的双 Y 轴作图法来进行作图，得到的 TG-DTG 曲线如图 2 所示。

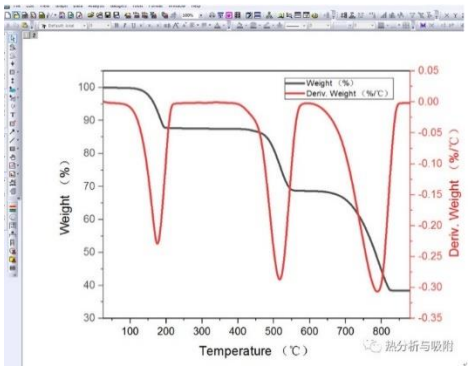


图 2

在图 2 的 TG 曲线中，随着温度的升高，先后在 150-200℃、400-520℃、620—850℃范围内出现了三个质量减少的台阶。在相应的失重台阶的范围内，DTG 曲线也

相应地出现了三个向失重方向的峰，DTG 曲线的峰面积对应于失重台阶的高度。这三个质量减少过程分别对应于一水合草酸钙随温度升高先后出现了失去一分子结晶水、失去一分子 CO 和失去一分子 CO2 的三个结构变化过程。

3. MS 实验数据的导入

由于一水合草酸钙在加热过程中分别出现了失去一分子结晶水、失去一分子 CO 和失去一分子 CO2 的三个结构变化过程，因此按照在本系列内容第 5 部分中介绍的方法，将实验时得到的 MS 数据中的 m/z 为 18、32 和 44 的选择离子曲线（即 SIR 曲线）和总离子流曲线（TIC 曲线）所对应的数据导入到 Origin 软件中。同样按照在本系列内容第 5 部分中介绍的方法将横坐标所对应的时间转化为温度。为了便于作图，在本例中将 SIR 数据与 TG-DTG 数据同时放在一个数据表格中（图 3）。

	A(X1)	B(Y1)	C(X2)	D(Y2)	E(X3)	F(Y3)	G(X4)	H(Y4)	I(X5)	J(Y5)	K(X6)	L(Y6)
Long Name	Temperature（℃	Weight（%）	Temperature（℃）	Deriv. Weight（%/℃）	Temperature（℃	TIC MS signal(*1	Temperatu	m/z=18 MS	Temperature（℃）	m/z=32 MS sign	Temperature（℃）	m/z=44 MS
Units												
Comments												
F(x)=				D/20	23.5+Col(E)*20	Col(F)*10	3.5+Col(G)*2	Col(H)*10	23.5+Col(I)*20	Col(J)/1e7	23.5+Col(K)*20	Col(L)/1e7
30	35.402	99.99725	35.402	-7.98126E-4	34.48	18.20868	34.48	0.3838	34.48	7.96918	34.48	0.09459
31	35.732	99.99725	35.732	-8.29493E-4	34.78	18.10231	34.78	0.384	34.78	7.902	34.78	0.09485
32	36.061	99.99592	36.061	-8.60355E-4	35.08	17.97705	35.08	0.38461	35.08	7.80698	35.08	0.09508
33	36.391	99.99326	36.391	-8.92323E-4	35.38	17.85472	35.38	0.38574	35.38	7.71523	35.38	0.09503
34	36.716	99.99184	36.716	-9.21933E-4	35.68	17.70899	35.68	0.38615	35.68	7.61201	35.68	0.09485
35	37.044	99.99184	37.044	-9.52913E-4	35.98	17.5614	35.98	0.38697	35.98	7.50551	35.98	0.09475
36	37.371	99.99051	37.371	-9.83156E-4	36.28	17.42006	36.28	0.38881	36.28	7.4021	36.28	0.09459
37	37.702	99.99051	37.702	-0.00101	36.58	17.24924	36.58	0.39045	36.58	7.29	36.58	0.09434
38	38.032	99.98918	38.032	-0.00103	36.88	17.08944	36.88	0.39158	36.88	7.13359	36.88	0.09385
39	38.359	99.98918	38.359	-0.00105	37.18	16.91917	37.18	0.39393	37.18	7.00416	37.18	0.09341
40	38.688	99.98918	38.688	-0.00107	37.48	16.74704	37.48	0.39526	37.48	6.87145	37.48	0.09277

热分析与吸附

图 3

4. TG/MS 实验数据的作图与分析

由质谱得到的 TIC 曲线反映了在实验过程中由质谱仪检测得到的气体产物的整体信息，该曲线与 DTG 曲线对应。图 4 为 TG、DTG、TIC 曲线的对比图。

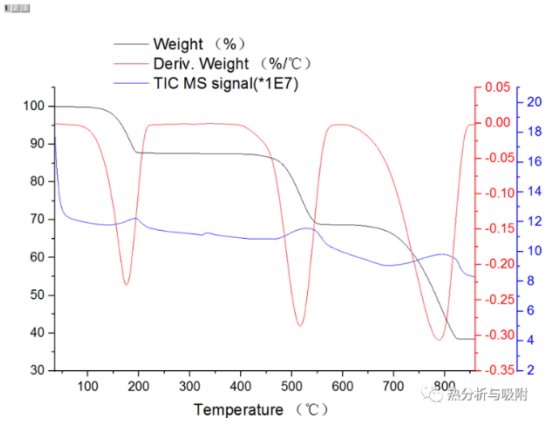


图 4

由图 4 可见在每一个重量变化阶段，TIC 曲线所对应的气体的含量均发生了相应的变化。根据对样品结构信息的了解，在实验时对可能的特征产物 H2O（m/z=18）、CO2（m/z=44）和 O2（m/z=32）进行了 SIR 检测。图 5 为 TG、DTG、TIC 和 SIR 曲线的对比图。

由图 5 可见， m/z 分别为 44、18、32 的 SIR 曲线在加热过程中分别出现了检测峰。其中，m/z 为 18 的 SIR 曲线的峰对应于为 H2O 的逸出过程，m/z 为 44 的 SIR 曲线的峰对应于为 CO2 的逸出过程。对于一水合草酸钙而言，25min 左右的峰对应于 CO 的产生，在实际的检测过程中，由于 O2 的存在，CO 会被快速地氧化为 CO2，少量的 CO 由于其质量数为 28，与空气中的 N2 的质量数相同，该变化过程通常被淹没在背景中而很难被检测到。但是，可以通过在该温度范围内检测到的 O2 浓度的下降（图 5 中在 450-550℃范围向下的倒峰）来证明该氧化过程。如果不存在该氧化过程，由空气中渗入的氧浓度（作为背景）在检测过程中几乎保持不变，当 CO 氧化为 CO2 时，背景中的氧浓度会降低。当反应结束时，氧浓度会回到正常水平。

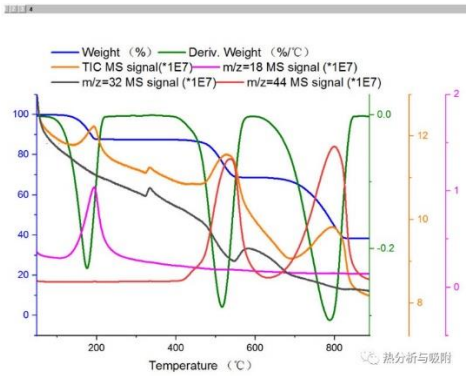


图 5

热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 1 部分 理论基础

在本文中首先简要地介绍与热分析红外光谱联用技术（以下简称 TA/IR）相关的一些基本知识。

1. 热分析联用简介

为了保持内容的系统性，本部分内容与《热分析/质谱联用的数据分析方法 第 1 部分 理论基础》中的部分内容相同。

联用技术是近年来分析仪器的一个发展趋势，许多常规的分析仪器如色谱、X 射线衍射、各类光谱仪等都已实现了与其他分析技术的联用，热分析仪当然也不例外。早在两千多年前，我国战国时期的楚国诗人、政治家屈原在《楚辞·卜居》中就已指出“尺有所短，寸有所长。物有所不足，智有所不明”。这告诉我们每种分析技术均有其独特的优势，但我们也应清醒地认识到它们自身也会存在着一定的不足。只有在实际应用中对每种分析技术扬长避短，充分发挥其优势，才可以达到事半功倍的效果。其实，在许多中文版本的文献资料中，对联用技术的描述通常使用“联用”而不是“连用”来表述，这也充分表明联用技术不是简单地将两种或多种技术连接或拼接在一起，而是要在实际上有机地、合理地将其组合在一起。也就是说，对于由多种技术的联用仪而言，其不仅仅满足于可以达到 1+1+...+1 = N 的效果，而且应达到 1+1+...+1 > N 的效果。当然，对于一些不成功的联用技术而言，有时达到的效果可能为 1+1+...+1 < N，甚至等于 0。

由常规的热分析可以得到在热分析实验过程中所研究的对象在一定的气氛和程序控制温度下由于其结构、成分变化而引起的质量、热效应、尺寸等性质的变化信息。通过将热分析技术与常规的分析技术如红外光谱技术、质谱、色谱、显微技术、拉曼光谱、X 射线衍射等联用，可以得到在物质的性质发生发生变化的过程中产物的结构、成分、形貌、物相等的变化

信息。通过这些信息，可以使我们了解到物质在一定的气氛和程序控制温度下所发生的各种变化的更深层次的一些信息，对于过程中的反应机理、动力学信息有更深刻的认识。热分析联用技术的特点和优势可以概括为实时、全面、高效，但我们也应清醒地认识到对于一些高温分解产生的气体分析时在传输过程中的冷凝现象的影响，一些高温产物在传输管线中的冷凝会导致由红外光谱、色谱和/或质谱进行气体分析时丢失一部分气体产物的信息。当前应用最为广泛的热分析联用技术主要有：（1）热重-差热分析、热重-差示扫描量热法以及显微热分析等，这属于同时联用的范畴；（2）热分析与红外光谱技术、质谱的联用，这属于串接式联用的范畴；（3）热分析与气相色谱等技术的联用，由于与热分析联用的这类技术自身在分析时需要一定的时间，因此通常称该类技术为间歇式联用技术。其实，这类技术也属于串接式联用的范畴。

2. 热分析/红外光谱联用技术简介

由于对红外光谱技术的详细描述内容已经超出了本文的范围，因此在本部分内容中我们仅讨论在应用时所必需的一些与 IR 相关的背景知识。

傅里叶变换红外光谱法（FTIR）是基于分子与近红外(12500~4000cm^{-1})、中红外(4000-200cm^{-1})和远红外(200~12.5cm^{-1})光谱区电磁辐射相互作用的原理。当红外辐射通过一个样品，根据不同分子的结构特性样品会吸收一定频率的能量，引起分子或分子的不同部分(官能团)在这些频率下振动。通过红外光谱法可以得到分子的官能团相关的结构信息。与质谱法相比，由于红外线的能量比较低，没有离子化、裂解或者破碎发生，因此 FTIR 可以用于分子官能团的鉴别。但是 FTIR 比 MS 的灵敏度低很多，可用来分析含量较高的物质的结构信息。

在实际应用中，仅采用红外光谱法对由多组分共混、共聚或复合成的材料及制品进行研究时，经常会遇到这些材料中混合组分的红外吸收光谱带位置很靠近，甚至还发生重叠，相互干扰，

很难判定，仅依靠 FTIR 法有时就不能满足要求。而用热分析测定混合物时，不需要分离，一次扫描就能把混合物中几种组分的熔点按高低分辨出来，但是单独用其定性灵敏度不够。通过将热分析与红外光谱技术联用，可利用 FTIR 法提供的特征吸收谱带初步判定几种基团的种类，再由热分析技术提供的熔点和曲线，即可以准确地鉴定共混物组成。对于相同类型不同品种材料的共混物、掺有填料的多组分混合物和很难分离的复合材料的分析鉴定既准确，又快捷，是一种行之有效的方法。

概括地说，热分析红外光谱联用（简称 TA/IR）联用技术是在程序控制温度和一定气氛下，通过红外光谱仪在线监测由热分析（主要为热重仪、热重-差热分析仪以及热重-差示扫描量热仪）中由试样逸出的气体的信息的一种热分析联用技术，常见的联用形式有 TG/IR、TG-DTA/IR 以及 TG-DSC/IR 等技术。

为了叙述方便，本系列内容中涉及热分析/红外光谱联用技术的内容中的热分析部分仅以 TG 为例进行叙述。

3. 热重/红外光谱联用技术的工作原理

热重/傅里叶变换红外光谱联用法（TG/FTIR），简称热重/红外光谱联用法（TG/IR），是一种常见的热分析联用技术。该类方法通过可以加热的传输管线将热重仪与红外光谱仪串接起来的一种技术，属于串接式联用技术。

该方法是一种利用吹扫气（通常为氮气或空气）将热重仪在加热过程中产生的逸出产物通过设定温度下（通常为 200℃-350℃的金属管道或石英管）的传输管线进入到红外光谱仪的光路中的气体池中，并通过红外光谱仪的检测器（通常为 DTGS 检测器和 MCT 检测器）分析判断逸出气体组分结构的一种技术。实验时，随着热重仪的温度变化，在由热重仪测量待测样品的质量随温度的变化的同时，由红外光谱仪测量在不同的温度下由于质量的减少引起的气体产物的官能团随温度的变化信息。实验数据以热重曲线和红外光谱图的形式表示，通

过实验可以得到不同温度下的样品的质量以及所产生气体的红外光谱图。

4. 热重/红外光谱联用仪的工作原理

常用的 TG/IR 仪的结构框图如图 1 所示。

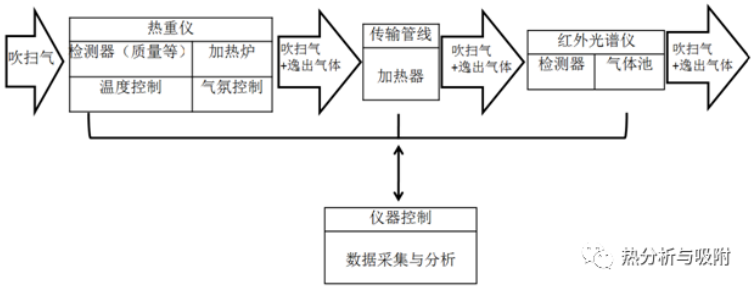


图 1　TG/IR 仪的结构框图

TG/IR 仪主要由热重仪主机（主要包括程序温度控制系统、炉体、支持器组件、气氛控制系统、温度测量系统、称量系统等部分）、红外光谱仪主机（包括检测器、气体池等部分）、联用接口组件（包括加热器、隔热层等部分）、仪器辅助设备（主要包括自动进样器、冷却装置、机械泵等部分）、仪器控制和数据采集及处理各部分组成。

所有从 TG 仪器中流出的气体都会流入红外光谱仪中的一个加热的气体池，红外光谱仪的检测器以非常快的速度(如每秒 1 次)记录下不同时刻或温度下产生的气体的红外光谱图，可将获得的光谱(吸光度对波数)与气相红外光谱库中的光谱进行比对和分析。

5. 由热重/红外光谱联用技术可得到的信息

通过 TG/IR 实验除了可以得到热分析部分的数据外，还可以得到以下信息：

（1）Gram-Schmidt 曲线

通过软件还可以在整个光谱范围内将每一个单独的 FTIR 光谱的光谱吸收积分，结果被显示成强度对时间的在线曲线，这就是通常所说的 Gram-Schmidt 曲线（简称 GS 曲线），GS 曲线是总红外吸收的定量度量，显示逸出气体浓度随时间的变化（如图 2）。

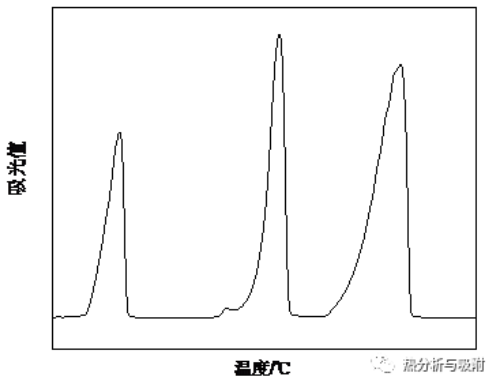


图 2

（2）不同温度或时间下的三维红外光谱图

在程序控制温度下，由试样逸出的气体通过红外光谱仪实时检测到的三维红外光谱图如图 3 所示。图 3 是由实验时所得到的所有的红外光谱图组成的，由图可以得到不同结构的气体分子所对应的官能团的总体变化过程。

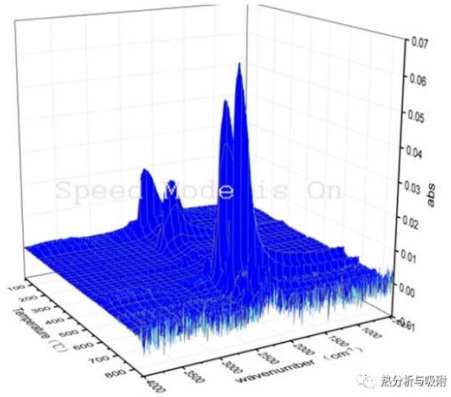


图 3 三维红外光谱图

（3）官能团剖面图　functional group profile(FGP)

FGP 常用来表示在实验过程中逸出的气体中特定的波数随测量时间或温度的变化关系，通常通过对实验过程中所选光谱区域上的红外光谱数据的吸光值积分来得到该剖面图。在软件中，一些这样的剖面图是可以实时计算得到的。

通过官能团剖面图可以用来描述在具有某一官能团的物质在不同温度或时间下产生的气体量的变化，如图 4 所示。图 4 中为产生的气体产物中在 1507 cm-1、1650cm-1 和 2380

cm-1 处有特征吸收的官能团随温度的变化曲线，由此可以得到该类物质在不同温度下的浓度变化信息。

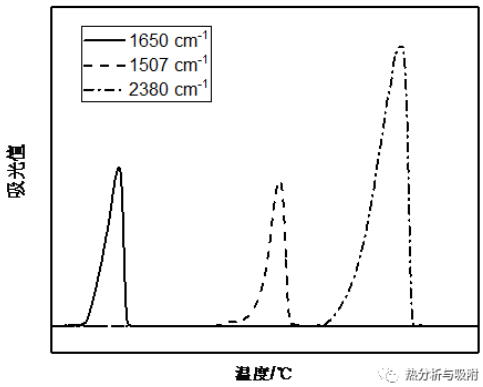


图 4 具有不同的能团的物质的浓度随温度的变化曲线

在接下来的几部分内容中将陆续介绍与热分析/红外光谱联用技术相关的数据分析、作图及应用相关的内容，敬请关注。

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 2 部分 实验条件设定

在《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 1 部分 理论基础》中介绍了与热分析/红外光谱联用相关的一些基本理论知识，在本部分将简要介绍热分析/红外光谱联用的实验条件设定相关的内容。为了叙述方便，热分析部分以热重为例来进行介绍。

概括来说 ，热重/光谱联用的实验条件设定主要包括热重仪实验条件设定、红外光谱仪实验条件设定以及传输管线和气体池的实验条件设定三部分内容。

1. 热重仪实验条件设定

在《热分析/质谱联用的数据分析方法第 2 部分 实验条件设定》中详细阐述了热重仪的实验条件设定方法，为了便于阅读并保持内容的完整性，在本部分对热重仪实验条件设定内容的描述基本与该文中的这部分内容相似。在下文叙述的内容中将这部分内容中的质谱改为了红外光谱，并增加了一些需要注意的问题。

实验时应根据实验需要选择实验时的实验气氛种类及流速、温度控制程序（主要包括加热/降温速率、温度范围、等温条件等）、坩埚类型、样品制备等方面的内容。

（1）气氛种类及流速选择

为了便于实验时样品产生的气体产物能够实时地被红外光谱检测，在实验时通常使用动态的实验气氛。如果需要考察样品在设定的温度程序下的热裂解行为（试样不与动态气氛发生反应，气氛的作用只是将热重仪产生的气体产物传送给红外光谱进行检测），此时需要使用惰性气氛（如 Ar、He 等气体）。氮气虽然对于大多数实验而言是惰性气氛，但其对于对于一些反应是反应性气氛，在选择氮气作为实验气氛时应充分考虑在实验过程中产物是否与其发生反应。如果在实验时需要考察样品与气氛的氧化、还原等反应过程，此时应根据需要选择特定的气氛，常用的气氛有 O_2、CO_2 与惰性气体的混合气体。注意：与热分析/质谱联用技

术在选择气氛时应充分考虑质谱检测时需要考察的质量数不同，而在进行热分析/红外光谱联用实验时不需要尽可能选择分子量较小的气体，如 He。由于红外光谱检测不到一些非极性分子如 N_2、H_2、Ar、He、O_2 等气体的信息，因此可以方便地采用以上这些气体作为载气。但是，红外光谱对于空气中含有的微量 H_2O 和 CO_2 等小分子十分敏感，在实验时通常通过扣除空白背景的方法来消除这些小分子的影响。如果在实验时采用了 CO_2 作为气氛，虽然在实验前可以通过背景扣除来消除 CO2 的信息，但由于在红外气体池中气流的影响，造成气体分布不均匀仍会得到 CO2 的信息。在实验得到的红外光谱图中将会看到明显的 CO_2 的吸收峰，有时甚至会出现由于背景扣除引起的负峰现象（图 1）。

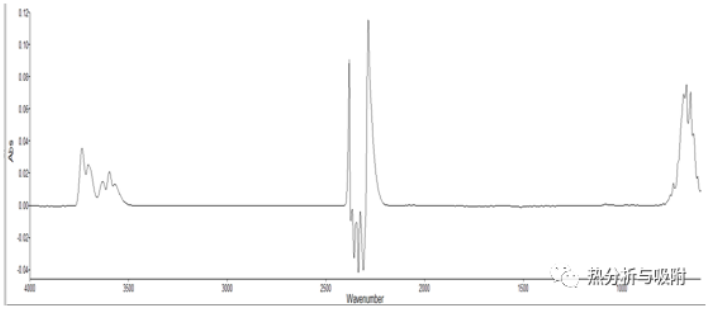


图 1 实验中使用 CO_2 气氛得到的气体红外光谱图

在选择合适的气体种类后，还应选择合适的气氛流速。气氛流速的大小决定着气体产物由热重仪经传输管线到达红外光谱仪检测器的时间，选择不同的流速时，应使用已知产物的样品（如一水草酸钙或碳酸钙）来确定这个时间延迟，以使红外光谱仪检测产物与热重仪质量减少保持同步。

（2）温度控制程序设定

实验时应根据需要选择合适的温度控制程序，主要包括加热/降温速率、温度范围、等温条件等。常用的温度程序为在一定的温度范围内一定的加热速率进行加热样品，例如，在室温~800 摄氏度范围内以 20℃/min 的加热速率进行实验。实验时，还可根据实验需要选择较为复杂的加热/等温/降温的加热速率（如图 2）。

需要特别指出，在较慢的加热速率或者等温条件下，样品的质量变化过程较慢，由此得到的气体产物的浓度较低。如果需要检测含量较低的气体产物，此时应选择较快的加热速率。另外，也可通过加大样品量的方法来提高气体产物的浓度。

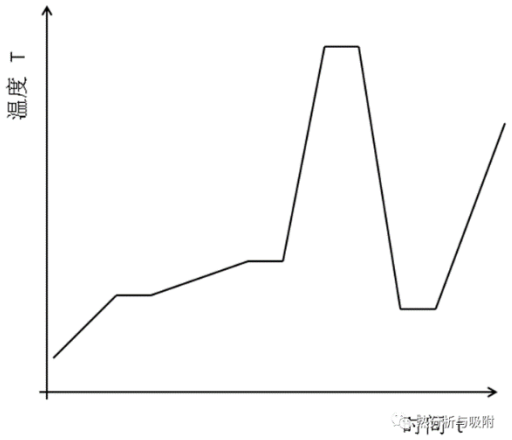


图 2 较复杂的温度控制程序

（3）坩埚类型的选择

坩埚在实验过程为盛载样品的容器，在实验过程中不能与样品发生任何形式的反应，也不能对分解过程起加速或减速的作用。常用的坩埚材质为氧化铝和铂，铝坩埚由于其自身化学性质较活泼而易与产物发生反应，在热重实验时较少使用。

另外，应根据热重仪的样品支架的形状选择合适尺寸的坩埚。由于气体产物需要及时由载气经传输管线传输至红外光谱仪，通常不在坩埚上方加盖（扎孔）。

（4）样品制备

样品量、样品状态等因素对于实验结果有着较大的影响，实验时应根据需要选择合适的样品量和样品状态。通常使用的样品量为所使用的坩埚体积的三分之一到二分之一。对于一些分解较为快速的样品，样品量加至覆盖坩埚底部即可。对于一些在实验过程中可能会发生剧烈分解的含能材料，样品用量还应进一步减少。

对于一些容易挥发的样品而言，在制样时应快速，以免由于实验时间过长引起其组成的变化。

2. 红外光谱仪实验条件设定

红外光谱仪的实验条件设定取决于所使用的仪器，通常设定的实验条件包括检测时间、叠加次数和光谱分辨率。理论上，对于一些结构较复杂的气体分子和气体混合物应使用较高的光谱分别率，但是光谱分辨率越高，检测时间也越长，基线的噪声也越大。

大多数红外光谱仪常用的检测器是利用硫酸三甘肽晶体(简称 TGS)极化随温度改变的特性制成的一种红外检测器，经氘化处理后称为 DTGS（Deuterated Triglycine Sulfate）。DTGS 热释电型检测器，其工作原理是由于温度的变化,热释电晶体会出现结构上的电荷中心相对位移,使它们的自发极化强度发生变化,从而在它们的两端产生异号的束缚电荷。对于常用的 DTGS 检测器而言，在 8cm-1 的光谱分辨率下，得到一张红外光谱的时间约为 1 秒钟。在 4cm-1 的光谱分辨率下，则约需要 5 秒钟左右。在 1cm-1 下，约需要几十秒的时间才可以得到一张红外光谱图。

有时为了提高分析复杂的气体分子和气体混合物的能力，在红外光谱仪上还配置了 MCT 检测器。MCT 检测器的灵敏度很高，至少比 DTGS 大 10 倍。其由宽频带的半导体碲化镉和半金属化合物碲化汞混合形成，其组成为 Hg1-xCdx Te ，x≈0.2，改变 x 值，可获得测量波段不同灵敏度各异的各种 MCT 检测器。MCT 属于光电导型检测器，其工作原理为在光线作用下，对于半导体材料吸收了入射光子能量，若光子能量大于或等于半导体材料的禁带宽度， 就激发出电子-空穴对，使载流子浓度增加，半导体的导电性增加，阻值减低，这种现象称为光电导效应。MCT 检测器在液氮温度下工作。对于常用的 MCT 检测器而言，在 1cm-1 的光谱分辨率下，得到一张红外光谱的时间约为 1 秒钟。

在实验时，为了提高检测信号的灵敏度通常会采用多次叠加的方法。实际上，在热分解过程中由于气体分子的浓度在时刻发生变化，采用这种叠加有时会得到异常的结果。对于一些变化较为缓慢的过程，可以采用叠加的方法来提高检测的灵敏度。

对于 TG/IR 实验，红外光谱仪的检测时间应与热重仪的温度控制程序所需的时间保持一致。

3. 传输管线和红外光谱气体池的实验条件设定

传输管线的作用是防止气体产物在由热重仪传输到红外光谱仪气体池以及在流经红外光谱气体池过程的冷凝现象，通常通过改变传输管线和气体池的温度的方法来尽可能地避免这种冷凝现象。

实验时，需要设定合适的温度条件来得到理想的结果。传输管线和红外气体池的温度过高会引起热稳定性不高的产物分子发生二次分解，温度过低则会造成产物的冷凝。不同的热重/红外光谱联用仪的传输管线和气体池的最高温度范围差别较大。应根据实验需要选择合适的传输管线和气体池的工作温度，一般来说红外气体池的温度应大于等于传输管线的温度。

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 3 部分 实验条件的设定应用实例

在《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 1 部分 理论基础》和《热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 2 部分 实验条件设定》中介绍了与热分析/红外光谱联用相关的一些基本理论知识和实验条件设定时需要注意的问题，在本部分内容将结合实例介绍仪器的实验条件设定过程。考虑到在之后介绍数据分析和作图时均会用到软件中实验条件设定相关的内容，因此在本部分将以实验室在用的美国 Perkin Elmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱/质谱联用仪为例简要介绍热分析/红外光谱联用的实验条件设定的过程。

1. 热重仪实验条件设定

在《热分析/质谱联用的数据分析方法第 2 部分 实验条件设定》中详细阐述了热重仪的实验条件设定方法，为了便于阅读并保持内容的完整性，在本部分对热重仪实验条件设定内容的描述基本与该文中的这部分内容相似。在下文叙述的内容中将这部分内容中的质谱改为了红外光谱，并增加了一些需要注意的问题。

打开热重仪（型号为 TGA8000）电源，稳定后打开仪器的控制软件，界面如图 1 所示。

在图 1 的窗口中输入样品名称、设定生成的原始数据文件的路径、输入文件编号。点击图 1 中的 Program 选项，出现如图 2 所示的窗口。在图 2 中的窗口中输入加热速率、温度范围等信息。如需要输入多步加热或等温程序，可以点击图 2 中的 Add a step 选项进行编辑。

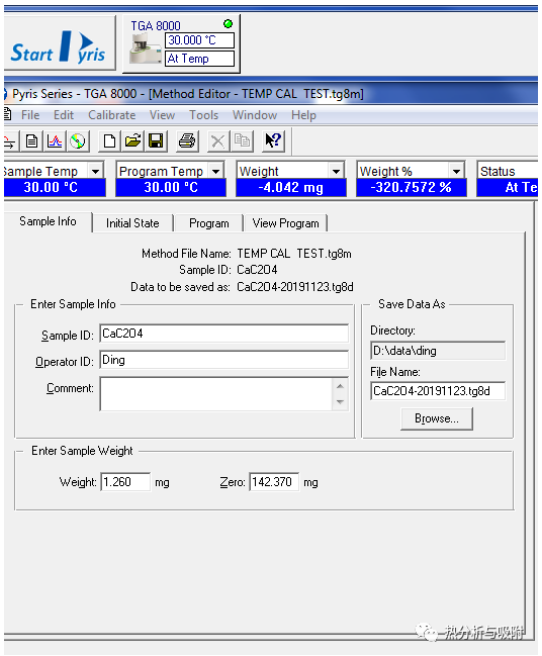


图 1

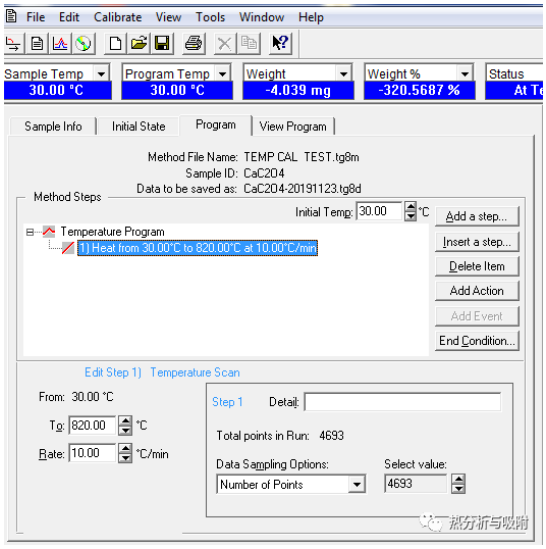


图 2

如需改变实验气氛，则点击图 3 中的 Tools 菜单，选中 Preferences 选项，弹出如图 4 所示的窗口。在图 4 中可以定义所使用的气氛气体的种类并输入实验时所用的天平气和吹扫气的流速。



图 3

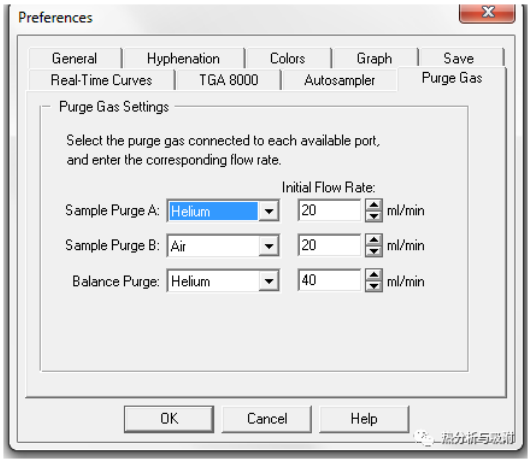


图 4

2.设定传输线及连接装置的温度

打开传输管线控制单元（型号为 TL-9000），在图 5 中分别输入热重仪出口温度（Valve ）、热重至红外光谱传输线的温度(T-Line)、红外光谱气体池的温度(Cell)、红外光谱至气质联用仪传输线的温度(MS TL)、控制阀加热单元的温度(GSV Heater)，并打开泵的开关（图中绿色按钮）。待温度达到设定温度后，准备制样。



图 5

3. 制样

点击图 6 中的加热炉下降图标打开加热炉，向 TGA8000 热重仪的吊篮中放入一个洁净的坩埚（常用的为氧化铝坩埚），点击图 6 中的加热炉上升图标关闭加热炉。待质量几乎不变时，点击图 6 中的质量清零图标扣除坩埚的质量，此时仪器显示的质量度数为 0.000mg。

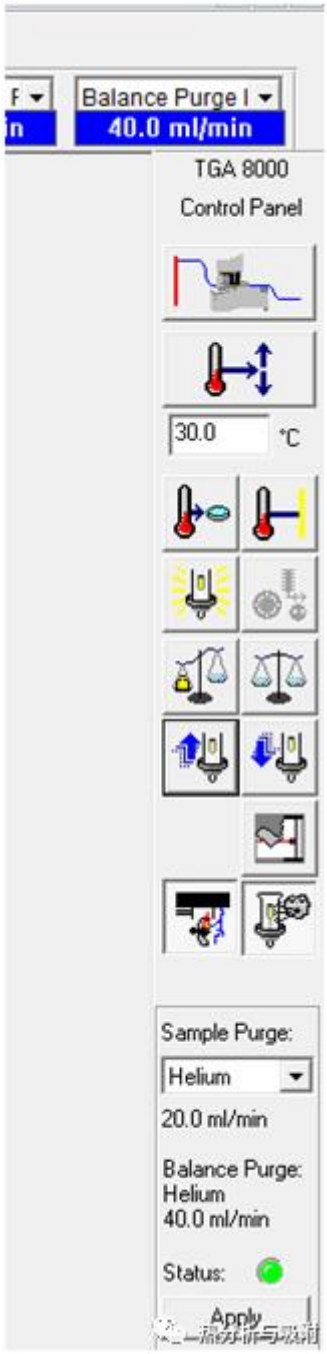


图 6

点击图 6 中的加热炉下降图标打开加热炉，小心地取下吊篮并从吊篮中取出坩埚，向坩埚中加入样品。

将加入样品的坩埚放入吊篮中，然后将吊篮小心地挂在悬丝的挂钩上，点击图 6 中的加热炉上升图标关闭加热炉。待质量稳定后并且红外光谱仪处于待机状态时，分别点击图 6 中读取样品质量的图标和左上方的图标开始实验。

4. 设定红外光谱仪的实验条件

打开热重仪和 TL9000 传输管线温控装置电源后打开红外光谱仪的电源，待稳定后（一般需要 3-5 分钟）点击软件 Timebase 软件图标（图 7），出现图 8 所示的界面。



图 7

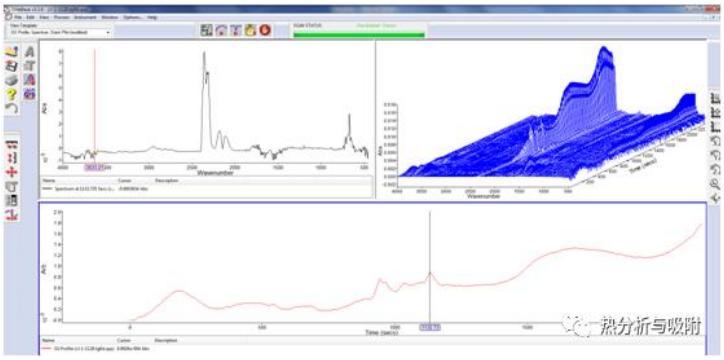


图 8

在图 8 的界面中点击 Instrument 选项，点击菜单（图 9）中的 Setup Instrument 选项，在弹出的窗口（图 10）中设置红外光谱仪的工作条件。在图 10 中除了设置扫描的波数范围之外，还应设定累积测量次数和波数分辨率。对于逸出气体速度较快的过程，通常将累积测量次数设为 1，对于较慢的过程可以将累积测量次数设为 2 或者 4。累计次数越多，所得到的红外光谱的谱图数量也就越少。对于结构较复杂的气体产物或者混合气体而言，通常采用较低的波数，即对应于较高的分辨率。波数分辨率数值

越低，所需的时间越长，谱图的噪声也就越大。如果常用的 DTGS 检测器的较小的波数分辨率数值仍满足不了要求，则需采用灵敏度较高的 MCT 检测器。

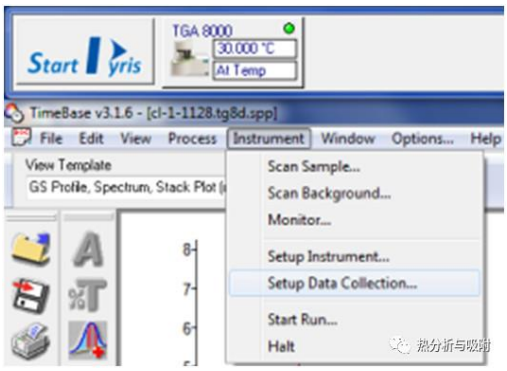


图 9

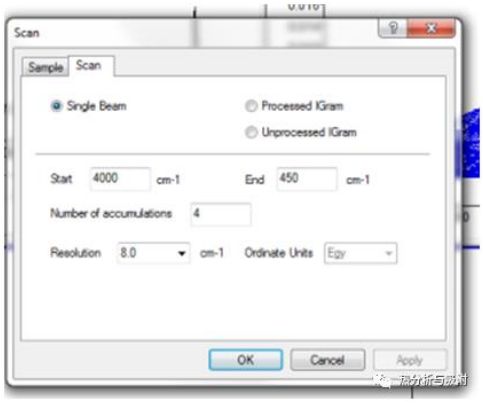


图 10

设定完毕仪器的工作条件之后，设定样品的实验信息。仍然在图 8 的界面中点击 Instrument 选项，点击菜单（图 9）中的 Setup Data Correction 选项，在弹出的窗口（图 11）中设置实验样品的相关信息。在 Run time 栏中设置红外光谱仪的检测时间（单位为分钟），该时间与热重仪的温度控制程序保持一致。由于由热重仪产生的气体在流经传输管线至红外气体池进行检测时需要一定的时间，通常为十几秒到几十秒。可以在 Delay 选项设置延迟时间（单位为分钟），也可以在热重仪开始实验后用秒表计时，到达该延迟时间时开始实验。前一种方式通常采用自动触发（勾选窗口中的 Wait for External Trigger 选项）时使用，在热重仪开始实验后达到延迟实验时自动开始红外光谱数据的采集。

此外，在图 11 的窗口中也可以设置数据采集模式，有连续采集和按照设定的时间间隔进行采集两种模式，通常采用连续采集模式。设定样品名称和文件名及其保存位置后，点击 OK 选项。

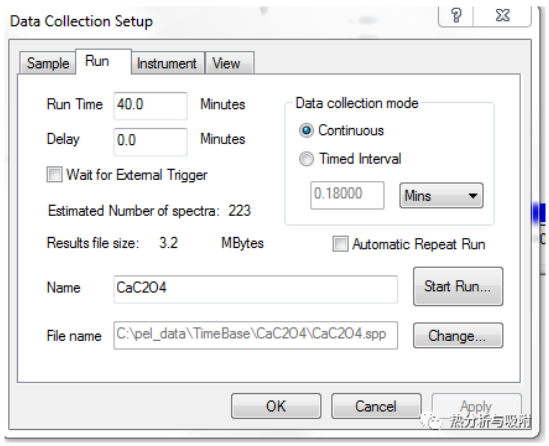


图 11

对于在室温下不易挥发的样品，在设定完毕以上的条件之后待仪器状态稳定后，在实验开始之前需要对红外光谱仪进行背景扣除。仍然在图 8 的界面中点击 Instrument 选项，点击菜单（图 9）中的 Scan Background 选项或者点击图 12 中的从左数第 2 个图标进行背景扣除。在开始运行扣除背景之前，通常需要在软件的图 13 所示的窗口设置背景扣除的参数。在窗口中设置扫描的波数范围和累积扫描次数，累积扫描次数通常为 4，点击 OK 选项，点击背景扣除图标。背景扣除结束后，开始热重实验，达到延迟时间后，点击图 12 中的从右数第 2 个秒表状的图标即可开始实验。



图 12

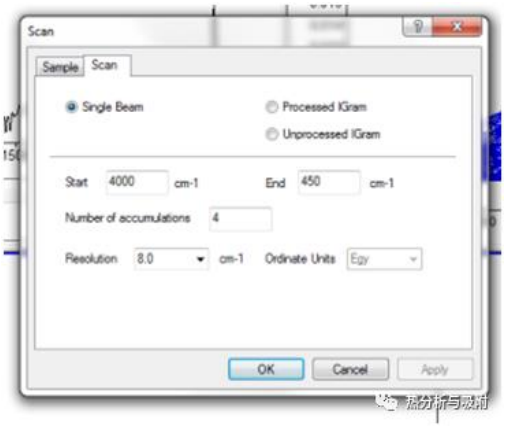


图 13

以下简要介绍软件的自动触发功能的使用方法。

在设定热重实验条件时，点击图 14 中的 Initial State 选项。选中一行，右击菜单中的 Add an Event 选项（图 15），会弹出图 16 所示的对话框。选中对话框中的 A Specified Time is Reached 选项，继续弹出对话框（图 17），在对话框中设置触发红外光谱仪开始检测的延迟时间。该时间为气体由热重仪流至红外光谱仪的时间，该时间随仪器的连接方式和气氛流速而变化。

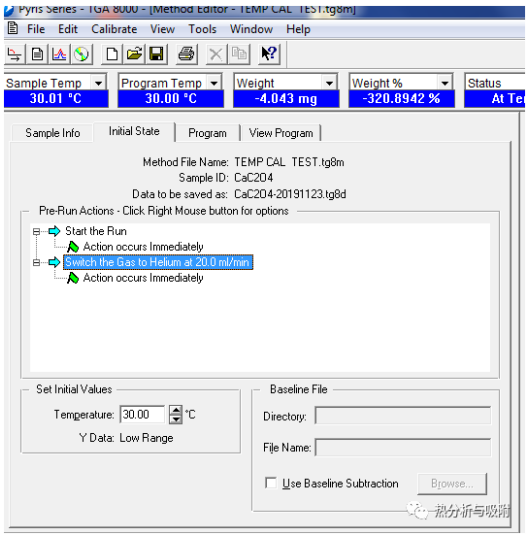


图 14

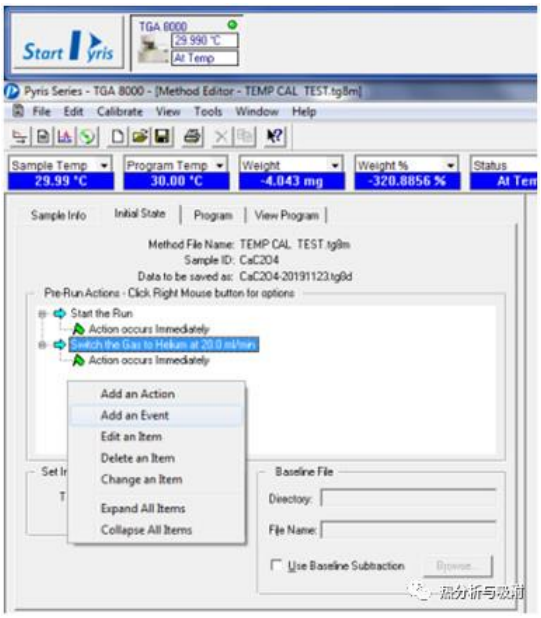

Start
TGA 8000
29.990 °C
At Temp
Pyris Series - TGA 8000 - [Method Editor - TEMP CAL TEST.tg8m]
File Edit Calibrate View Tools Window Help
Sample Temp
29.99 °C
Program Temp
30.00 °C
Weight
-4.043 mg
Weight %
-320.8856 %
Status
Sample Info
Initial State
Program
View Program
Method File Name: TEMP CAL TEST.tg8m
Sample ID: CaC2O4
Data to be saved as: CaC2O4-20191123.tg8d
Pre-Run Actions - Click Right Mouse button for options
Start the Run
Action occurs Immediately
Switch the Gas to Helium at 20.0 ml/min
Action occurs Immediately
Add an Action
Add an Event
Edit an Item
Delete an Item
Change an Item
Expand All Items
Collapse All Items
Baseline File
Directory:
File Name:
Use Baseline Subtraction
Browse...

图 15

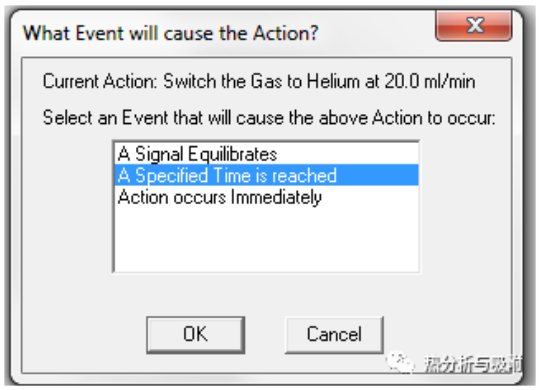

What Event will cause the Action?
Current Action: Switch the Gas to Helium at 20.0 ml/min
Select an Event that will cause the above Action to occur:
A Signal Equilibrates
A Specified Time is reached
Action occurs Immediately
OK
Cancel

图 16

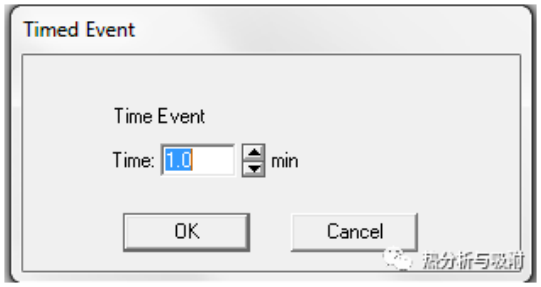

Timed Event
Time Event
Time: 1.0 min
OK
Cancel

图 17

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图

在《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 2 部分 实验条件设定》和《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 3 部分 实验条件的设定应用实例》和中介绍了与热分析/红外光谱联用实验相关的内容，本部分将介绍实验结束后的数据处理过程。由于本部分内容较多，为了叙述和阅读的方便，本部分将以实验室在用的美国 Perkin Elmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱质谱联用仪为例简要介绍热分析/红外光谱联用中与热重部分的数据处理与作图相关的内容，在下一部分内容中将介绍与红外光谱部分相关的数据处理与作图的内容。

说明：在热分析/质谱联用的数据分析系列内容第 4 部分《热分析/质谱联用的数据分析方法 第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图》中详细介绍了热重部分的数据处理与作图，热分析/红外光谱联用的数据分析中的热重部分的数据处理与作图与此大同小异。为了便于阅读并保持内容的完整性，因此本部分内容与《热分析/质谱联用的数据分析方法 第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图》基本相同，仅增加了与红外光谱相关的部分内容。

1. 实验样品信息

样品：一水合草酸钙（白色粉末）；

实验气氛：高纯 He，流速 100mL/min；

坩埚：敞口氧化铝坩埚；

温度范围：室温-900℃；

加热速率：20℃/min

仪器：美国 PerkinElmer 热重（型号 Pyris 1）/红外光谱（型号 Frontier）/气相色谱（型号 Clarus680）/质谱（型号 Clarus SQ8T）联用仪；

传输管线温度：热重仪至红外光谱仪温度、红外光谱仪气体池温度均为 280℃，由 TL-9000 联用装置控制传输管线以及红外光谱仪气体池的温度（图 1）。



图 1

红外光谱仪工作条件：DTGS 检测器，波数分辨率 8cm^{-1}，光谱叠加次数为 4。

2. 热重曲线分析

打开需分析的热重曲线的原始文件，打开后界面如图 2 所示。点击 Display 菜单中的 weight%选项，将纵坐标由绝对质量换算为以百分比表示的相对质量（图 3）。点击 Temperature/time 图标（图 4），将横坐标由时间转换为温度（针对线性加热的实验条件）。坐标转换后的曲线如图 5 所示。图 5 中的 TG 曲线中，随温度升高先后出现了失去一分子结晶水、失去一分子 CO 和失去一分子 CO2 的三个失重过程。

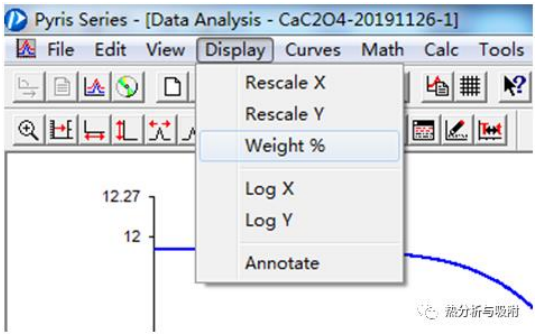


图 2

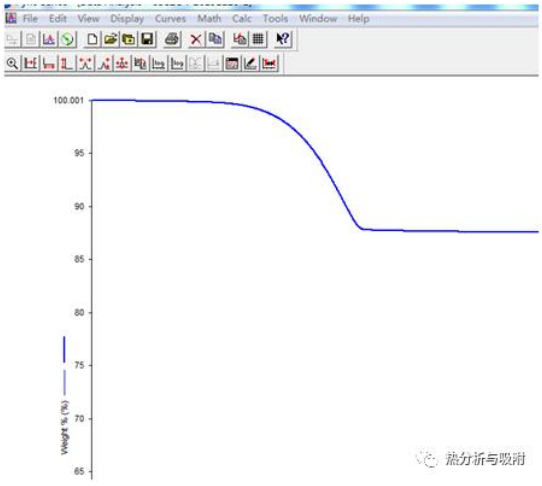


图 3

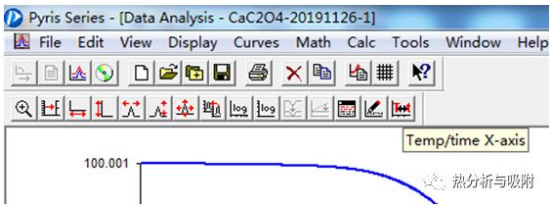


图 4

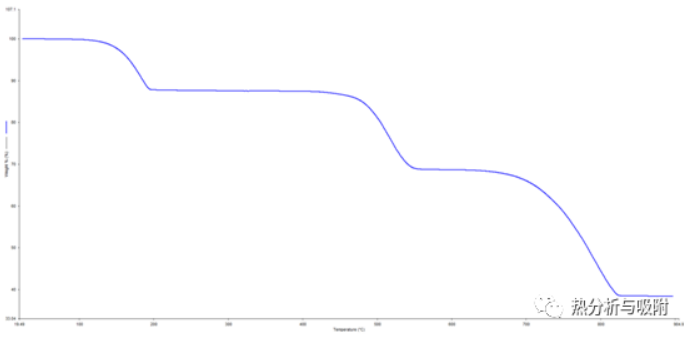


图 5

如需得到微商热重（DTG）曲线，则选中 Math 菜单下的 Derivative 选项（图 6），

可得到如图 7 所示的 DTG 曲线。图 7 中右侧的 Y 轴所对应的为 DTG 曲线，左侧的 Y 轴所对应的则为 TG 曲线。如需对 DTG 曲线进行平滑处理，则选中图 8 中的 Smooth 选项，在弹出的窗口（图 8）中设置需平滑的范围和平滑次数，平滑后的曲线如图 9 所示。

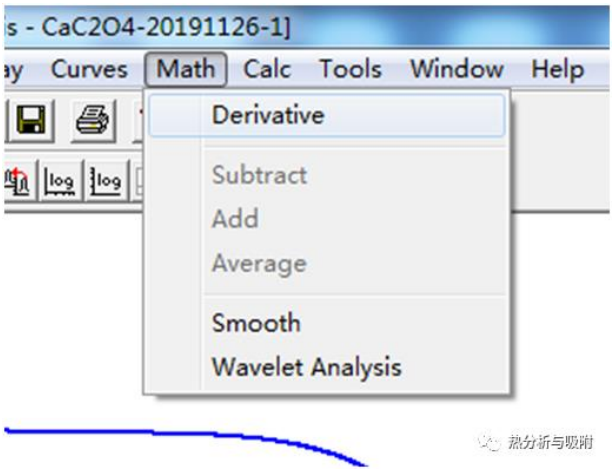


图 6

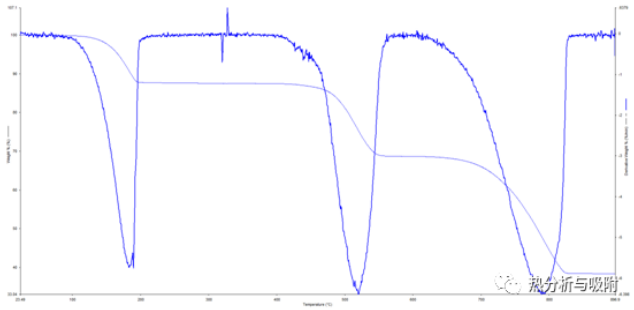


图 7

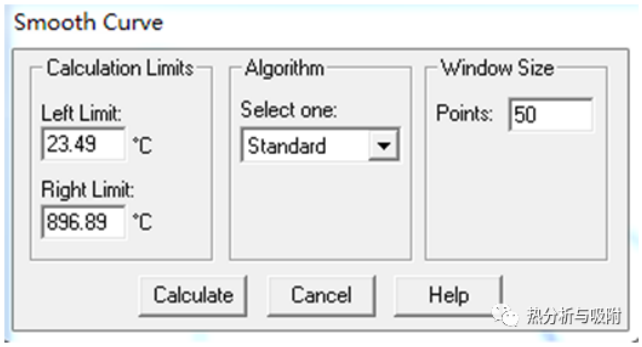


图 8

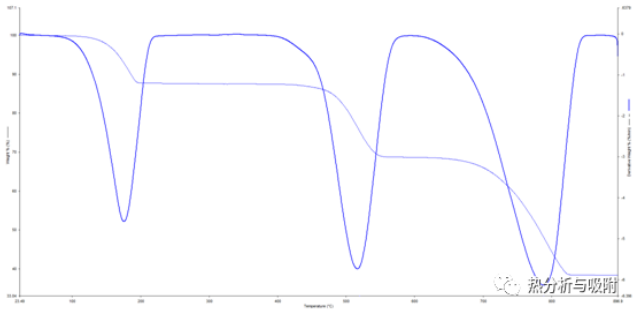


图 9

点击图 10 中的 Calc 菜单中的相关选项，分别计算每一失重台阶所对应的百分比及其特征温度，分析后的曲线如图 11 所示。需要指出，在分别对 TG 和 DTG 曲线进行分析时，应用鼠标首先选中需分析的曲线，选中后的曲线显示较粗（如图 7 和图 9）。

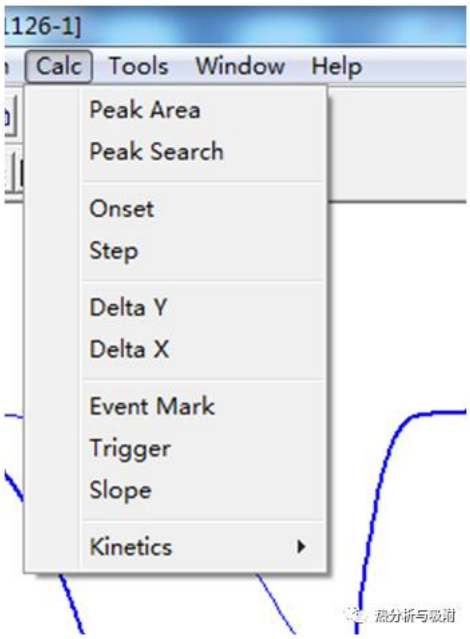


图 10

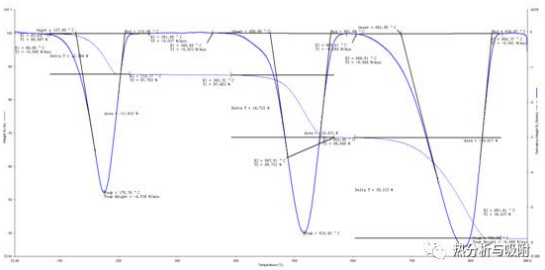


图 11

3. 热重曲线分析结果的导出

由于软件中经归一化、平滑、微分等处理后的分析结果不能一键导出，在数据导出时建议采用以下方法：

（1）原始数据的导出

点击 File 菜单下的 Export data 选项（图 12），选择导出的文件格式（.txt 或.csv），并保存为相应的文件，导出的数据如图 13 所示。需要注意，通过这种方式导出的文件为经平滑、微分等处理前的数据！

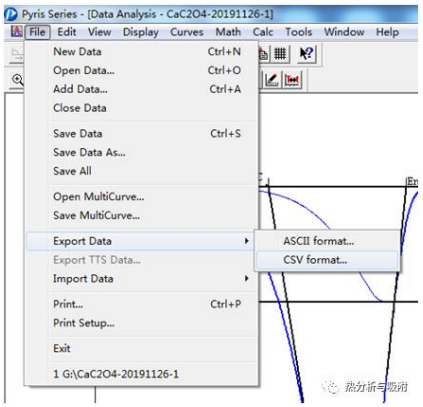
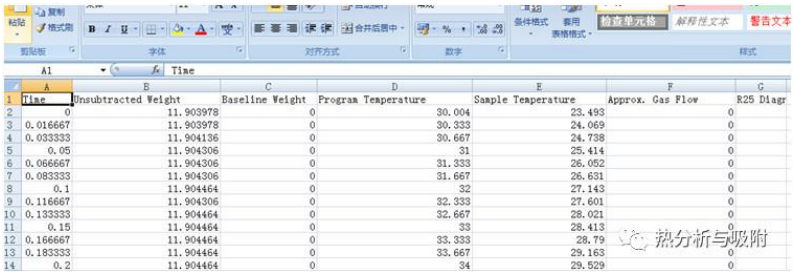


图 12



	A	B	C	D	E	F	G
1	Time	Unsubtracted Weight	Baseline Weight	Program Temperature	Sample Temperature	Approx. Gas Flow	R25 Diagr
2	0	11.903978	0	30.004	23.493	0	
3	0.016667	11.903978	0	30.333	24.069	0	
4	0.033333	11.904136	0	30.667	24.738	0	
5	0.05	11.904306	0	31	25.414	0	
6	0.066667	11.904306	0	31.333	26.052	0	
7	0.083333	11.904306	0	31.667	26.631	0	
8	0.1	11.904464	0	32	27.143	0	
9	0.116667	11.904306	0	32.333	27.601	0	
10	0.133333	11.904464	0	32.667	28.021	0	
11	0.15	11.904464	0	33	28.413	0	
12	0.166667	11.904464	0	33.333	28.79	0	
13	0.183333	11.904464	0	33.667	29.163	0	
14	0.2	11.904464	0	34	29.529	0	

图 13

图 13 中，第一列为实验时间（单位为分钟），第二列为样品质量（单位为 mg），第四列为程序温度（单位为℃），第五列为程序温度（单位为℃）。在其他作图软件中进行作图时通常用第五列中的样品温度作为横坐标，第二列中的质量作为纵坐标进行分析。当然，第二列中的质量需要进行归一化处理。在公众号文章《Origin 软件中热重曲线的作图方法》中以 Origin 软件为例介绍了相应的处理方法，此处不做赘述。

（2）数据处理后的数据导出方法

如需导出经归一化、平滑、微分等处理后的分析数据，可选中 Edit 菜单下的 Copy 或 CopyImage 选项复制数据或者图片到作图软件中进行进一步处理（图 14）。为了便于分析，也可以复制到空白的 Excel 表中再导入至其他软件中进行进一步处理。图 15 给出了将 TG 曲线和 DTG 曲线复制到一个 Excel 文件中的实例，供参考。也可将曲线分析后的图片直接复制到该表格中，如图 16。

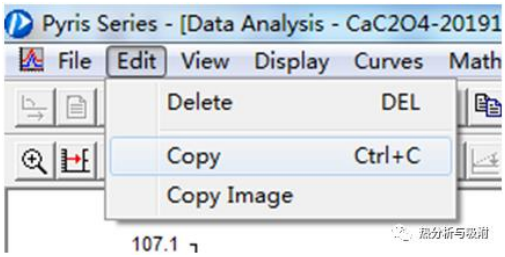


图 14

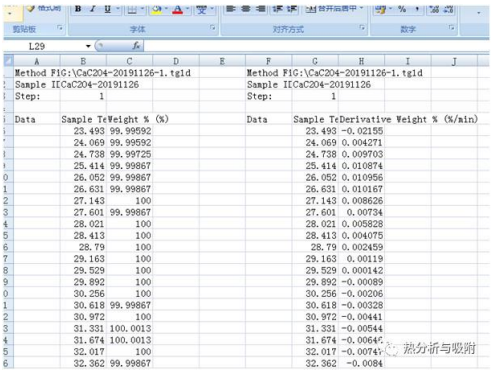


图 15

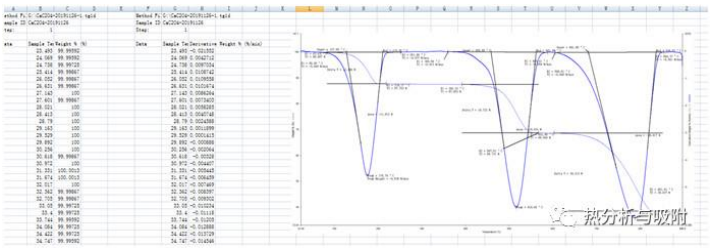


图 16

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 5 部分 仪器分析软件中红外光谱部分的数据处理与作图

在热分析/红外光谱联用的数据分析方法系列内容第 4 部分《热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图》中以实验室在用的美国 PerkinElmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱质谱联用仪为例简要介绍热分析/红外光谱联用中与热重部分的数据处理与作图相关的内容，在本部分内容中将介绍与红外光谱部分的数据处理与作图相关的内容。

1. 红外光谱数据的导入

点击红外光谱软件 Timebase 图标（图 1），软件打开后的界面如图 2 所示。点击 Flie 菜单下的 Open 选项，按照数据的保存路径找到需要分析的质谱原始数据文件（图 3）。点击图 3 中的 Viewtemplate 框中的不同选项（图 4），可以在窗口中同时显示三维图、GS 曲线以及不同时刻的红外光谱图等信息。例如，当选择 GS Profile，Spectrum，Stack plot 选项时，软件中的窗口变为图 5 所示。图 5 中，上半部分左侧窗口为不同时刻所对应的红外光谱图。右侧为实验范围内所得到的所有的红外光谱图的堆积图，该图的横坐标为波数，纵坐标为时间（可以换算为温度），Z 轴为吸光值。图 5 的下半部分为 GS 曲线，可以反映实验过程中气体的逸出情况。在每一个窗口中点击鼠标右键，可以改变曲线的形状和颜色，进行进一步的处理（图 6）。



图 1

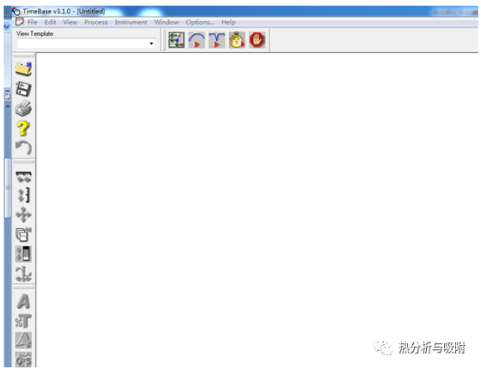


图 2

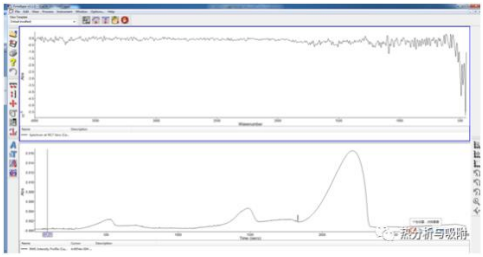


图 3

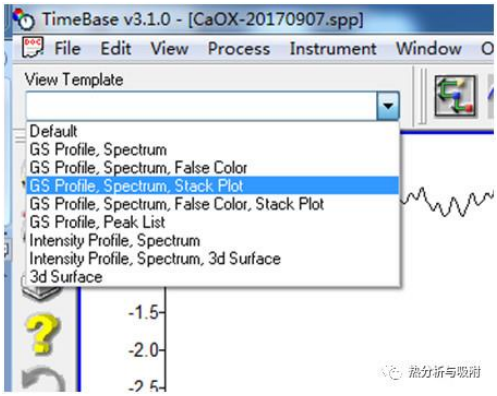


图 4

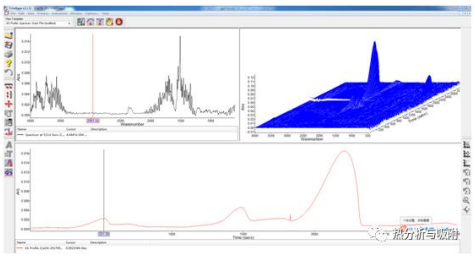


图 5

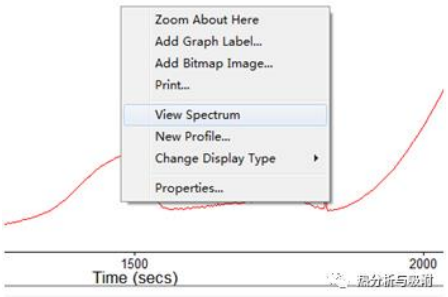


图 6

2. GS 曲线的数据分析与导出

GS 曲线的导出方法为：

（1）选中该文件（图 7）；

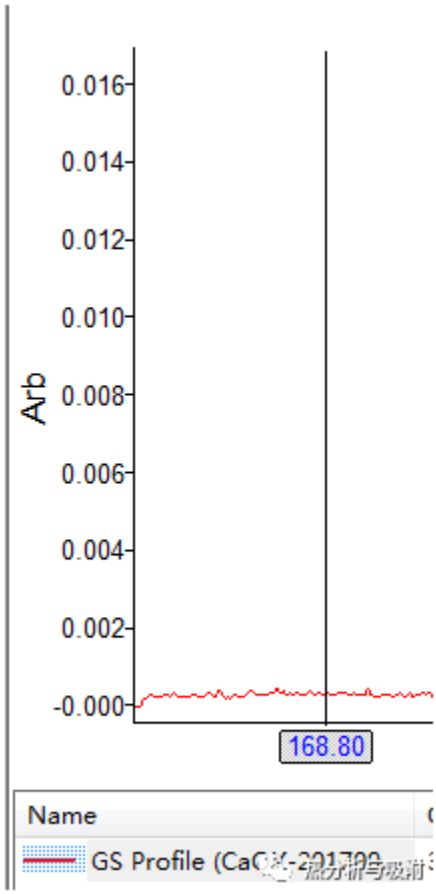


图 7 选中 GS 曲线

（2）选中 File 菜单下的 Save As 选项，会弹出图 9 所示的窗口，点击保存即得到 Excel 格式的 GS 曲线的数据文件（图 9）。导出的文件在 Origin、Excel 等文件中可以直接作图。

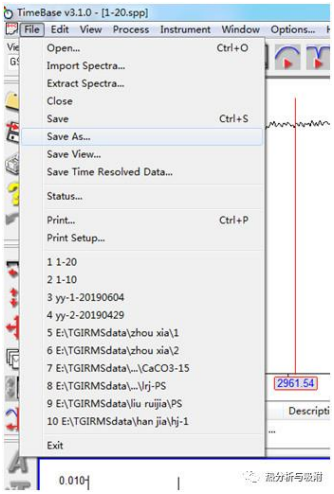


图 8

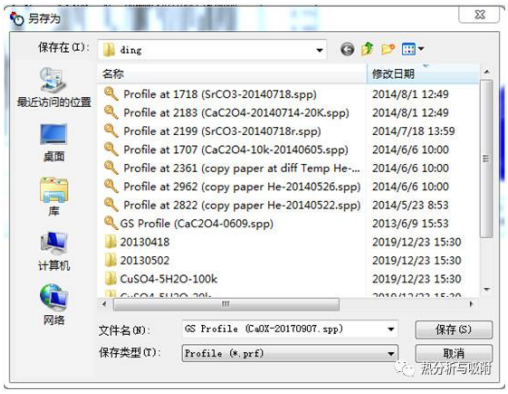


图 9

（3）如需直接复制软件中的曲线图，点击 Edit 菜单下的 Copy 选项即可（图 10）。

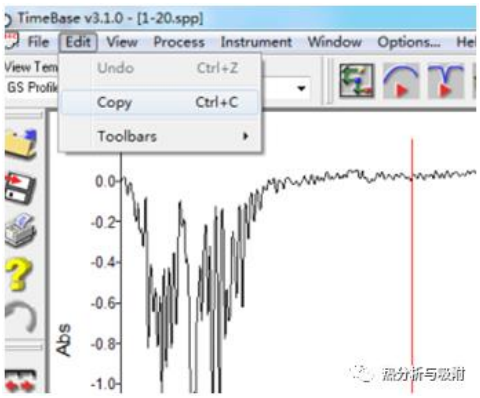


图 10

3.官能团剖面图曲线（FGP 曲线）的数据分析与导出

下面介绍 FGP 曲线的得到方法。

用鼠标拖动 GS 曲线中的黑色竖线即可用来查看在不同时刻或温度下的红外光谱曲线（图 11），此时可以看到图 11 中左上部分的红外光谱图在发生变化。在左上图中移动红色的竖线至感兴趣的官能团所对应的波数位置，例如 CO_2 的特征吸收位置 2357cm^{-1} 处，右击鼠标会弹出如图 12 所示的菜单，选中 View Profile 选项，即可得到该波数随时间或温度变化的 FGP 曲线，如图 13 中绿色曲线所示。该曲线在软件中的导出方法同 GS 曲线。

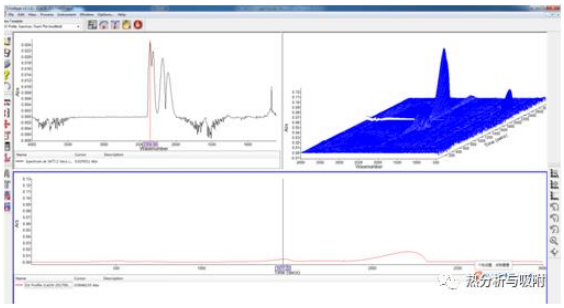


图 11

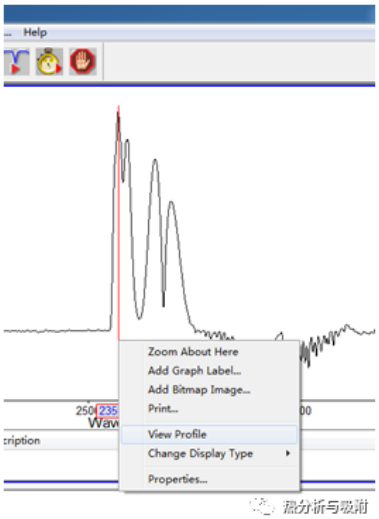


图 12

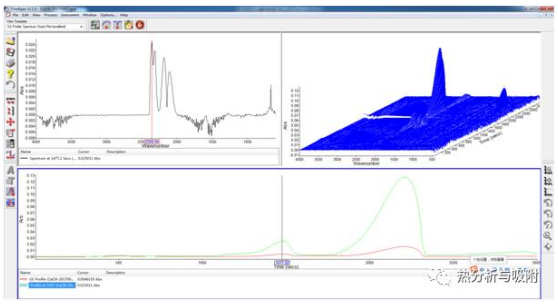


图 13

4. 特定时刻/温度下的实时红外光谱图的数据分析与导出

如需要导出特定时刻/温度下的实时红外光谱图，如图 14 中 2202.6s 处的红外光谱图，则需选中左上图下方的文件（图 14），然后按照 GS 曲线的导出方法即可得到该时刻的红外光谱图。

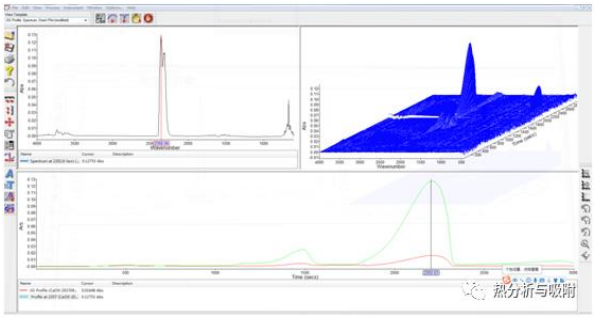


图 14

5. 实验范围内所有时刻/温度下的实时红外光谱图的数据分析与导出

数据分析时，需导出实验范围内所有时刻/温度下的实时红外光谱图时，点击 Flie 菜单下的 Save Time Resolved Data 选项（图 15），在弹出的窗口中将文件格式改为.csv 格式（图 16），即可得到所有的红外光谱图。图 17 为导出的所有红外光谱曲线的 Excel 文件，由图可见实验过程中总共 1079 张红外光谱图。图 17 中表格的第 5 行为实验中的不同时刻，A 列为波数，其他列为不同时刻得到的红外光谱图的吸光值。在本系列第 7 部分内容中，将详细介绍在 Origin 软件中如何利用这些数据得到三维图的方法。

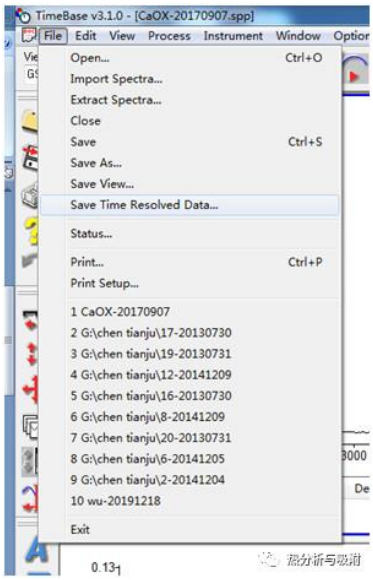


图 15

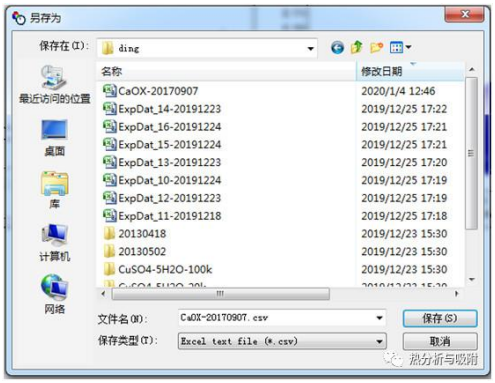


图 16

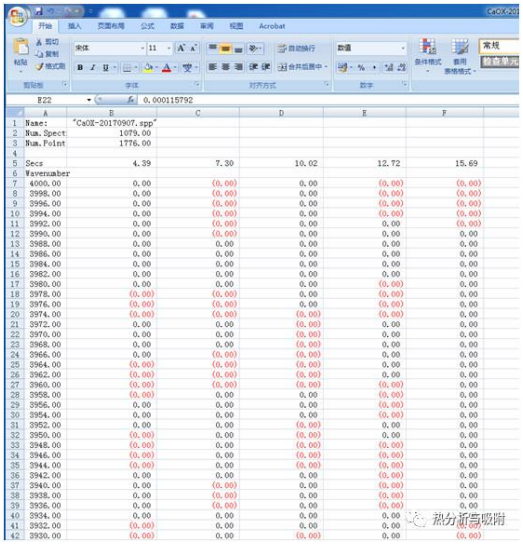


图 17

6. 横坐标由时间转化为温度的方法

如需在软件中将 EGP 和 FGP 曲线的横坐标由时间转化为温度，则可以选中 Process 菜单中的 Convert Time Axis 选项（图 18），弹出如图 19 所示的对话框。下方的选项为直接导入热重实验的文件的时间-温度曲线，上方的选项为定义两个指定的温度所对应的时间，由此会生成一个时间-温度的函数曲线，也可以在 Excel 文件中进行转换。

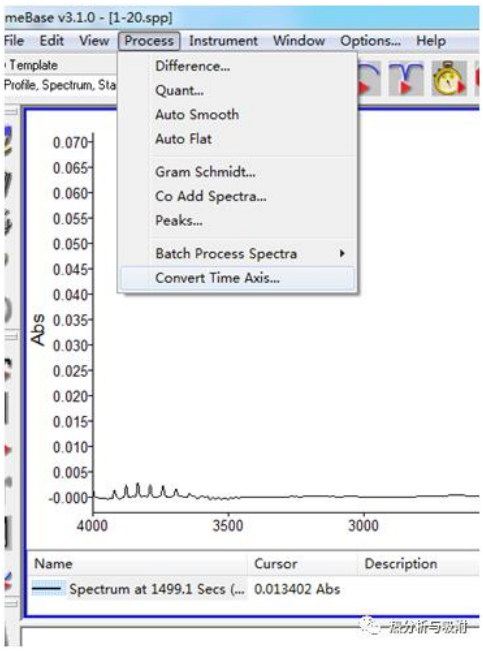

meBase v3.1.0 - [1-20.spp]
File Edit View Process Instrument Window Options... Help
Template
Profile, Spectrum, Sta
Difference...
Quant...
Auto Smooth
Auto Flat
Gram Schmidt...
Co Add Spectra...
Peaks...
Batch Process Spectra
Convert Time Axis...
Abs
0.070
0.065
0.060
0.055
0.050
0.045
0.040
0.035
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
-0.000
4000
3500
3000
Name
Cursor
Description
Spectrum at 1499.1 Secs (...
0.013402 Abs

图 18

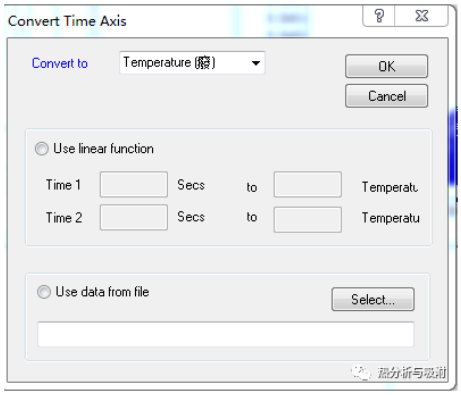

Convert Time Axis
Convert to
Temperature (K)
OK
Cancel
Use linear function
Time 1
Secs
to
Temperatu
Time 2
Secs
to
Temperatu
Use data from file
Select...

图 19

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 6 部分 在 Origin 软件中 GS 曲线、FGP 曲线以及实时红外光谱图（EGS 图）的作图法

在《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图》和《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 5 部分 仪器分析软件中红外光谱部分的数据处理与作图》中以实验室在用的美国 PerkinElmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱质谱联用仪为例简要介绍了在仪器的数据分析软件中与热重部分和红外光谱部分相关的数据处理与作图相关的内容，在本部分内容中将简要介绍在 Origin 软件中 GS 曲线、FGP 曲线以及实时红外光谱图的数据处理与作图相关的内容。由于在 Origin 软件中不同时刻/温度下的三维红外光谱作图十分繁琐，将在本系列内容第 7 部分中进行介绍。

为了保持本系列内容的完整性，以下介绍的大部分内容主要来自本公众号 2019 年 10 月 6 日发布的《在 Origin 软件中热分析/红外光谱联用的数据作图方法》一文，其中做了相应的修改并增加了实时红外光谱图（EGS 图）的内容。

1. GS 曲线的作图法

一般来说，在由红外光谱分析软件 Timebase 得到的 Excel 格式的文件中主要有 EGP 曲线(即通常所说的 GS 曲线)文件和不同时刻温度下的逸出气体红外光谱图(即 EGS)文件，一共两个文件。

GS 曲线可以直接由导出的 Excel 格式的 GS 曲线文件得到，通常说的官能团剖面图（即 FGP 曲线）可以由 EGS 文件中导出。

在 Origin 软件中对 GS 曲线的作图十分简单，在 Origin 软件中导入曲线所对应的

Excel 文件（图 1 至图 3）。

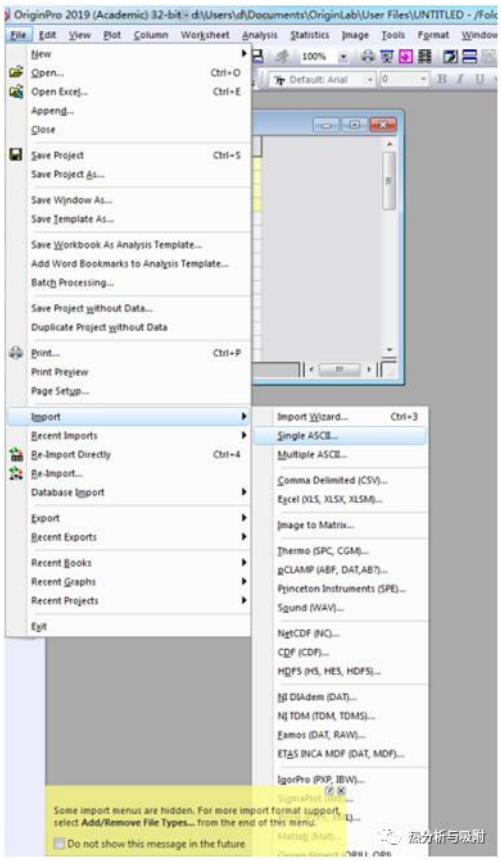


图 1

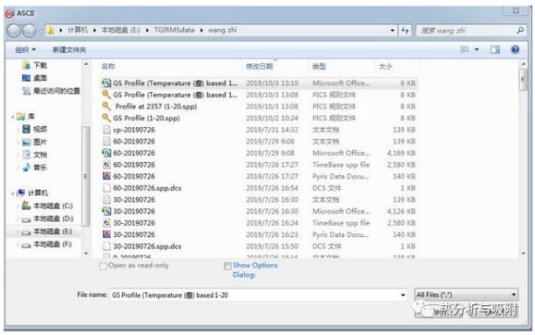


图 2

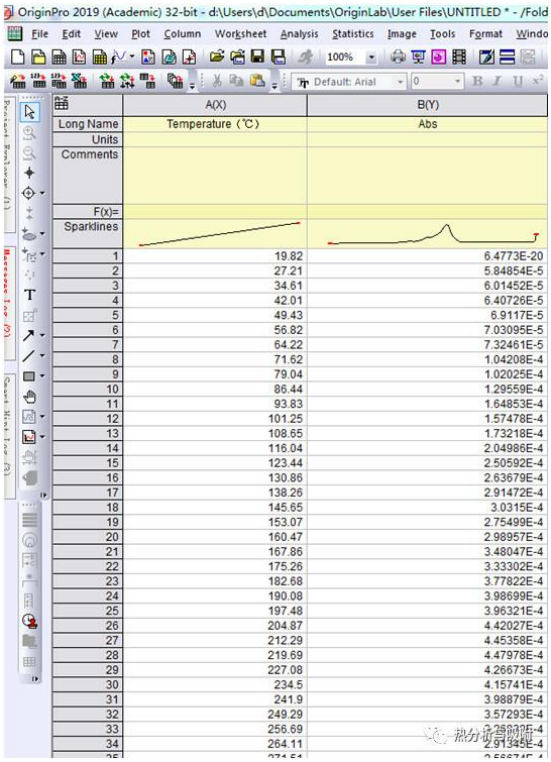


图 3

选中 A、B 列，点击图 4 中 plot 选项，即可得到图 5，即为 EGP 曲线。可以在图 5 中根据需要改变曲线的粗细、形状和颜色，在此不作详述。

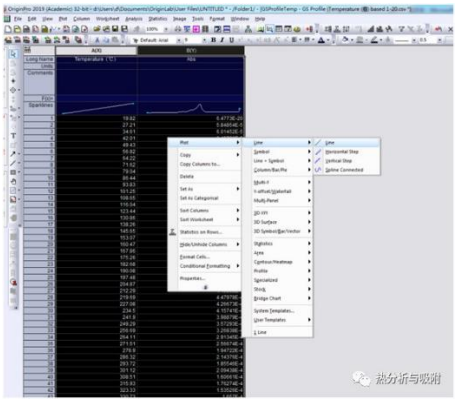


图 4

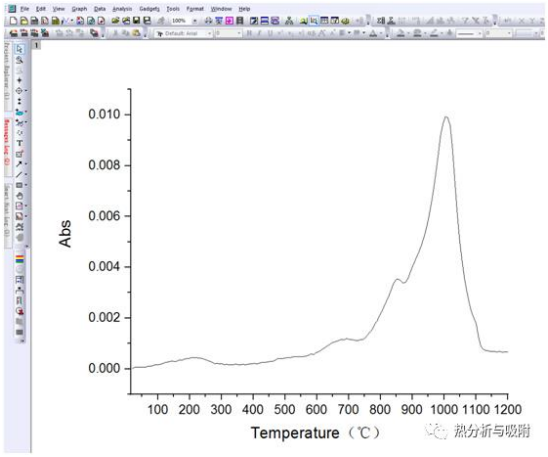


图 5

2. 官能团剖面图（即 FGP 曲线）的作图法

下面介绍由逸出气体红外光谱图（即 EGS）文件得到 FGP 曲线的方法。通常在 Timebase 软件中，可以按照图 6 的方法，选中 Save Time Resolved Data 选项导出在实验过程中得到实验范围内不同时刻/温度的 Excel 格式的所有的红外光谱图。按照图 1 至图 3 的方法打开文件，得到如图 7 所示的界面。图 7 中，第 1 行“Long Name”中所对应的数值为温度值（即该行为温度行），1.98e+001 即为 19.8℃，其他以此类推。A 列对应的为波数值（单位为 cm^{-1}），其他 B、C、D...列所对应的为不同温度下的吸光值。也就是说，在图 7 中，由除 A 列以外的其他列作为纵坐标轴对 A 列按照图 4 的方法作图，可以得到在不同温度下的红外光谱图。另外，在图 7 中，如果选中温度行和特定的官能团（即特定的波数值）所对应的行进行作图，则可以得到 FGP 曲线。下面介绍 FGP 曲线的作图方法。

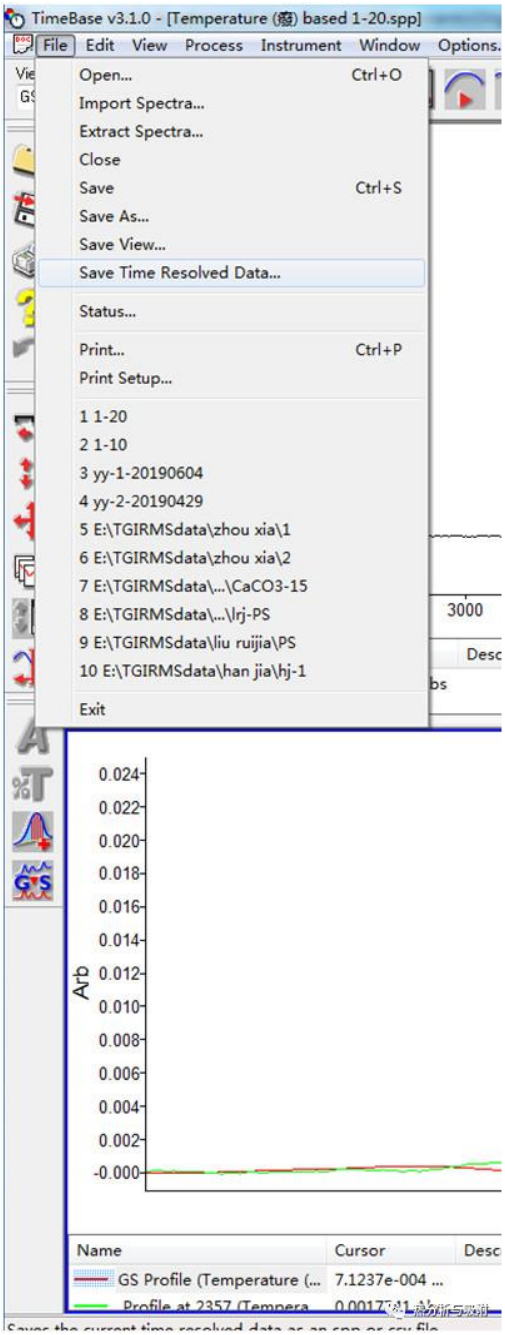

TimeBase v3.1.0 - [Temperature (癈) based 1-20.spp]
File Edit View Process Instrument Window Options
Open... Ctrl+O
Import Spectra...
Extract Spectra...
Close
Save Ctrl+S
Save As...
Save View...
Save Time Resolved Data...
Status...
Print... Ctrl+P
Print Setup...
1 1-20
2 1-10
3 yy-1-20190604
4 yy-2-20190429
5 E:\TGIRMSdata\zhou xia\1
6 E:\TGIRMSdata\zhou xia\2
7 E:\TGIRMSdata\...\CaCO3-15
8 E:\TGIRMSdata\...\lrj-PS
9 E:\TGIRMSdata\liu ruijia\PS
10 E:\TGIRMSdata\han jia\hj-1
Exit
3000
Desc
bs
Arb
0.024
0.022
0.020
0.018
0.016
0.014
0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
-0.000
Name
Cursor
Desc
GS Profile (Temperature (...
7.1237e-004 ...

图 6

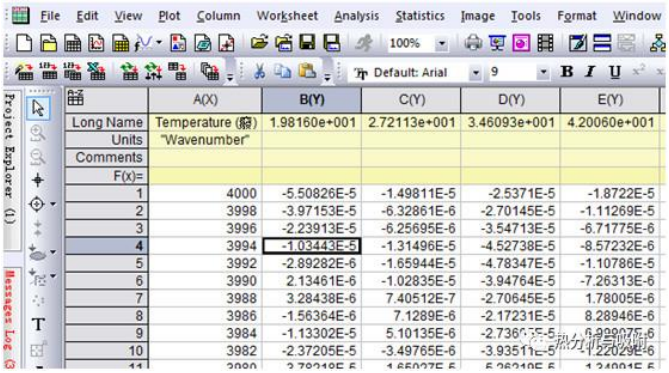

File Edit View Plot Column Worksheet Analysis Statistics Image Tools Format Window
Default: Arial
A(X) B(Y) C(Y) D(Y) E(Y)
Long Name Temperature (癈) 1.98160e+001 2.72113e+001 3.46093e+001 4.20060e+001
Units "Wavenumber"
Comments
F(x)=
1 4000 -5.50826E-5 -1.49811E-5 -2.5371E-5 -1.8722E-5
2 3998 -3.97153E-5 -6.32861E-6 -2.70145E-5 -1.11269E-5
3 3996 -2.23913E-5 -6.25695E-6 -3.54713E-5 -6.71775E-6
4 3994 -1.03443E-5 -1.31496E-5 -4.52738E-5 -8.57232E-6
5 3992 -2.89282E-6 -1.65944E-5 -4.78347E-5 -1.10786E-5
6 3990 2.13461E-6 -1.02835E-5 -3.94764E-5 -7.26313E-6
7 3988 3.28438E-6 7.40512E-7 -2.70645E-5 1.78005E-6
8 3986 -1.56364E-6 7.1289E-6 -2.17231E-5 8.28946E-6
9 3984 -1.13302E-5 5.10135E-6
10 3982 -2.37205E-5 -3.49765E-6 -3.93511E-5 1.22029E-6

图 7

按照图 8 的方法分别选中 2358cm^{-1} 所对应的行和温度行，复制整行。

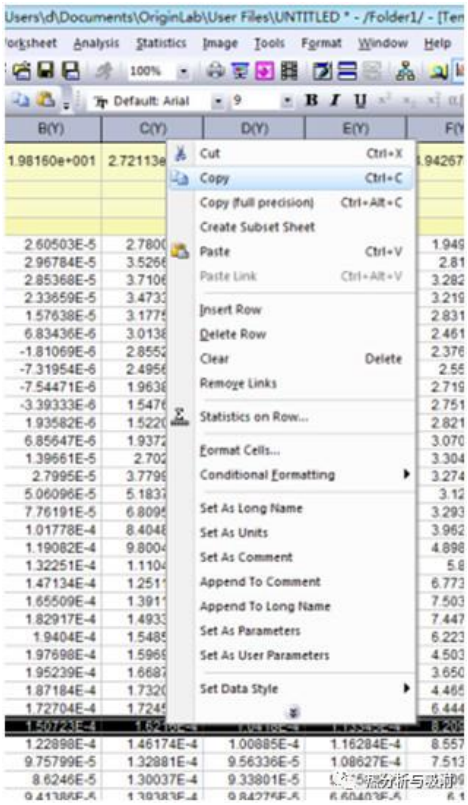


图 8

新建一个空白的 Book 文件，将温度行和对应波数（2358cm^{-1}）的数值粘贴这两行，选中，点击 Worksheet 菜单下的 Transpose 选项（图 9），将这两行转换为两列，转换后的表格如图 10 所示。删除图 10 中的第一行数据，按照图 4 的方法作图，即可得到 CO_2 分子的特征官能团在 2358cm^{-1} 处的 FGP 曲线（图 11）。可以根据需要改变图中曲线的粗细、形状和颜色，在此不作详述。

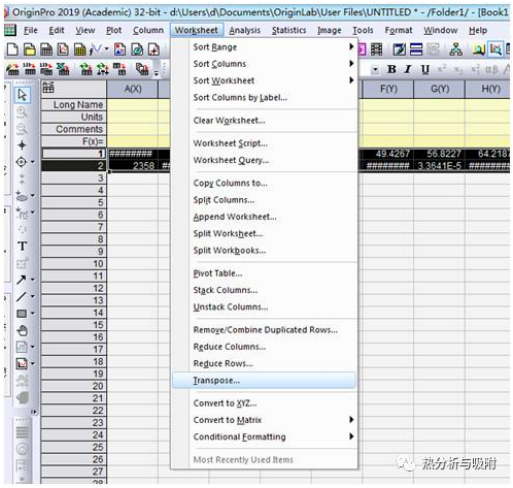

OriginPro 2019 (Academic) 32-bit - d:\Users\d\Documents\OriginLab\User Files\UNTITLED * - /Folder1/ - [Book1
File Edit View Plot Column Worksheet Analysis Statistics Image Tools Format Window Help
Sort Range
Sort Columns
Sort Worksheet
Sort Columns by Label...
Clear Worksheet...
Worksheet Script...
Worksheet Query...
Copy Columns to...
Split Columns...
Append Worksheet...
Split Worksheet...
Split Workbooks...
Pivot Table...
Stack Columns...
Unstack Columns...
Remove/Combine Duplicated Rows...
Reduce Columns...
Reduce Rows...
Transpose...
Convert to XYZ...
Convert to Matrix
Conditional Formatting
Most Recently Used Items
热分析与吸附

图 9

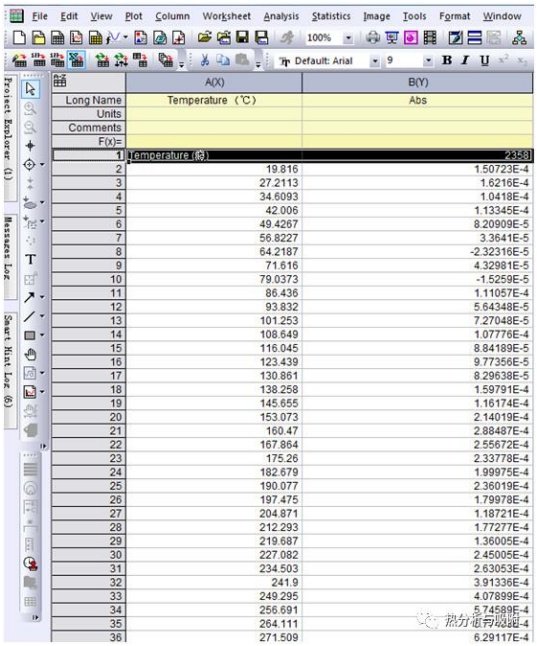

File Edit View Plot Column Worksheet Analysis Statistics Image Tools Format Window
Default: Arial
A(X) B(Y)
Long Name Temperature（℃） Abs
Units
Comments
F(x)=
Temperature (K) 2358
19.816 1.50723E-4
27.2113 1.6216E-4
34.6093 1.0418E-4
42.006 1.13345E-4
49.4267 8.20909E-5
56.8227 3.3641E-5
64.2187 -2.32316E-5
71.616 4.32981E-5
79.0373 -1.5259E-5
86.436 1.11057E-4
93.832 5.64348E-5
101.253 7.27048E-5
108.649 1.07776E-4
116.045 8.84189E-5
123.439 9.77356E-5
130.861 8.29638E-5
138.258 1.59791E-4
145.655 1.16174E-4
153.073 2.14019E-4
160.47 2.88487E-4
167.864 2.55672E-4
175.26 2.33778E-4
182.679 1.99975E-4
190.077 2.36019E-4
197.475 1.79978E-4
204.871 1.18721E-4
212.293 1.77277E-4
219.687 1.36005E-4
227.082 2.45005E-4
234.503 2.63053E-4
241.9 3.91336E-4
249.295 4.07899E-4
256.691 5.74589E-4
264.111 4.74E-4
271.509 6.29117E-4

图 10

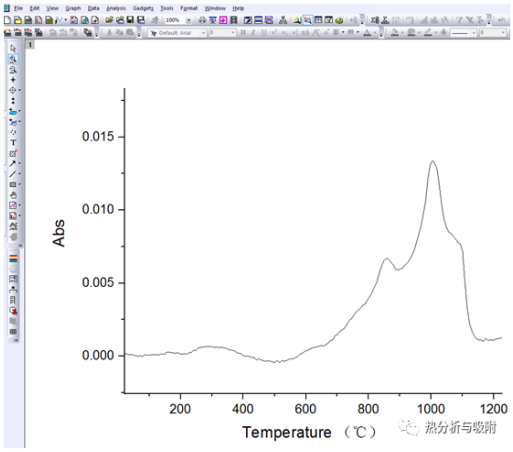


图 11

3. 实时红外光谱图（EGS 图）的作图法

在本部分第 2 节中提到“在图 7 中，由除 A 列以外的其他列作为纵坐标轴对 A 列按照图 4 的方法作图，可以得到在不同温度下的红外光谱图。”也就是说，在导出的 Excel 格式的在实验温度/时间范围内的所有红外光谱文件中，选中 A 列和所对应的一列和/或多列时间/温度列即可得到不同温度/时刻下的实时红外光谱图。

以下举例说明。图 12 是不同温度下的一水合草酸钙在加热过程中产生的气体产物的红外光谱图。图中第五行为不同的温度值，第 A 列为红外光谱的波数值。例如，需要比较第 100℃、200℃、500℃和 700℃下的红外光谱图的变化，则同时选中这些温度和波数（A 列）所对应的列，复制并粘贴到新建的表格文件中，并定义相应列的名称（图 13）。同时选中图 13 中 A-E 列，点击图 4 中 plot 选项，即可得到图 14，即为不同温度下的红外光谱图。可以在图 14 中根据需要改变曲线的粗细、形状和颜色，在此不作详述。由图 14 可以看出，（1）样品在 100℃时样品没有发生分解；（2）在 200℃时产生了水，对应于结晶水的失去过程；（3）在 400℃时产生了一氧化碳，少量一氧化碳被氧化为 CO2；（4）700℃时的气体产物以 CO2 为主。

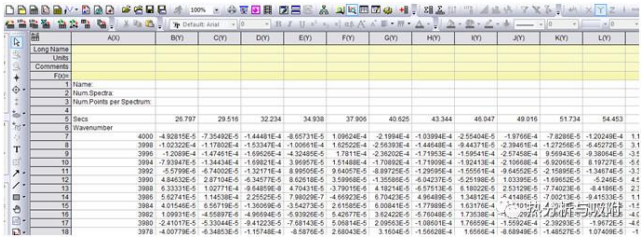
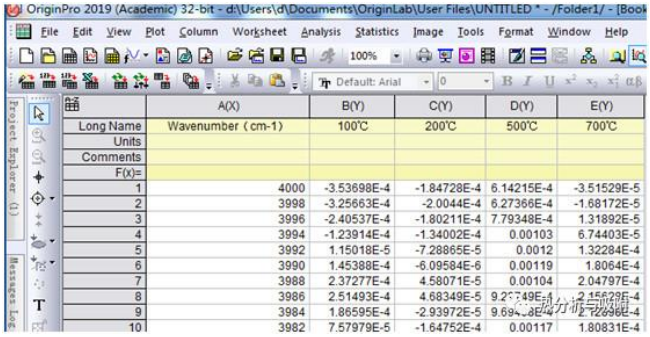


图 12



	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Long Name	Wavenumber（cm-1）	100℃	200℃	500℃	700℃
Units					
Comments					
F(x)=					
1	4000	-3.53698E-4	-1.84728E-4	6.14215E-4	-3.51529E-5
2	3998	-3.25663E-4	-2.0044E-4	6.27366E-4	-1.68172E-5
3	3996	-2.40537E-4	-1.80211E-4	7.79348E-4	1.31892E-5
4	3994	-1.23914E-4	-1.34002E-4	0.00103	6.74403E-5
5	3992	1.15018E-5	-7.28865E-5	0.0012	1.32284E-4
6	3990	1.45388E-4	-6.09584E-6	0.00119	1.8064E-4
7	3988	2.37277E-4	4.58071E-5	0.00104	2.04797E-4
8	3986	2.51493E-4	4.68349E-5	9.2[illegible]E-4	2.15629E-4
9	3984	1.86595E-4	-2.93972E-5	9.69[illegible]E-4	2.[illegible]E-4
10	3982	7.57979E-5	-1.64752E-4	0.00117	1.80831E-4

图 13

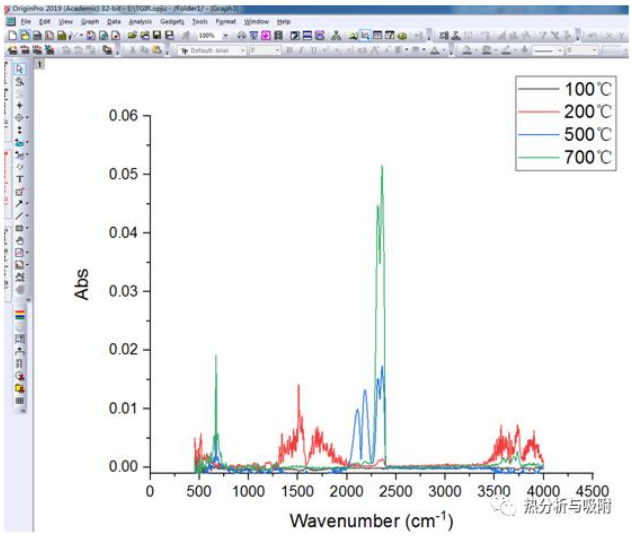


图 14

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 7 部分 在 Origin 软件中三维红外光谱图的作图方法

在《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 4 部分 仪器分析软件中热重部分的数据处理与作图》、《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 5 部分 仪器分析软件中红外光谱部分的数据处理与作图》和《热分析/红外光谱联用的数据分析方法第 6 部分 在 Origin 软件中 GS 曲线、FGP 曲线以及实时红外光谱图（EGS 图）的数据处理与作图》中分别以实验室在用的美国 Perkin Elmer 公司的热重/红外光谱/气相色谱质谱联用仪为例简要介绍了在仪器的数据分析软件中与热重部分和红外光谱部分相关的数据处理与作图相关的内容和在 Origin 软件中 GS 曲线、FGP 曲线以及实时红外光谱图的数据处理与作图相关的内容。本部分内容将详细介绍在 Origin 软件中不同时刻/温度下的三维红外光谱作图方法。

为了保持本系列内容的完整性，以下介绍的大部分内容主要来自本公众号 2018 年 3 月 1 日发布的《热分析/红外光谱联用数据分析时三维图的作图方法》一文，其中一些不清晰的图重新做了处理并做了相应的修改。

在本文中将介绍如何通过由热重/红外光谱联用仪导出的 ASCII 文件（通常为 txt 或者 excel 格式）在 Origin 软件中得到三维图（图 1）的方法

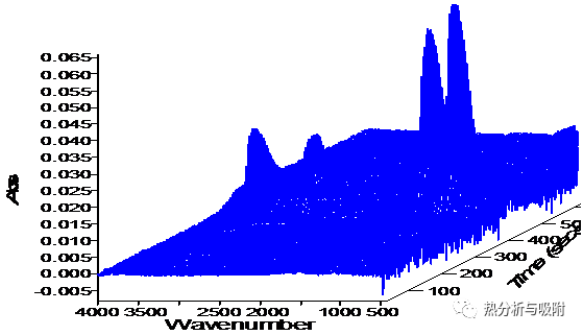


图 1 仪器分析软件得到的三维 FTIR 图

由于热分析实验时间通常较长，在使用红外光谱仪进行实时监测逸出气体时，通常采用较快

的分析时间（8 波数分辨率时，DTGS 检测器，平均 1s 得到一张谱图）。因此，对于一个普通的热分析实验来说（例如，20℃/min 加热速率，室温-800 摄氏度的试验温度范围），一次实验平均得到 2000 张以上的红外光谱图。由此得到的 excel 文件通常为 20M 左右，在 excel 软件中直接打开时往往无法显示所有的谱图数据。因此，通常在 Origin 软件中直接导入该文件，打开方式如图 2 所示。

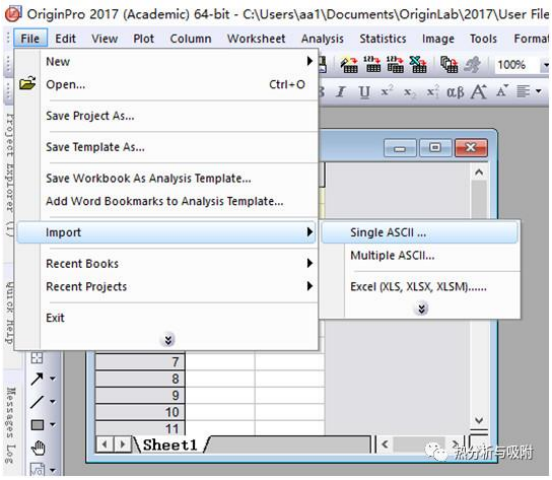


图 2　Origin 软件中导入 Excel 文件的方法示意图

点击图中选项后会弹出以下窗口（图 3）：

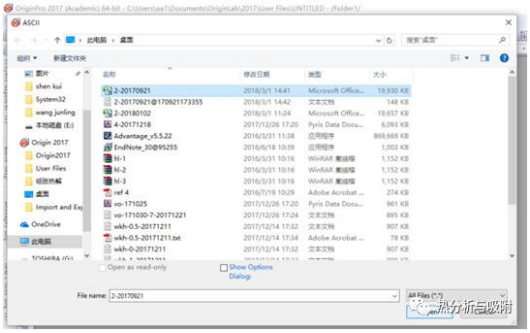


图 3

点击 open 即可将文件在 origin 软件中打开，如图 4 所示。

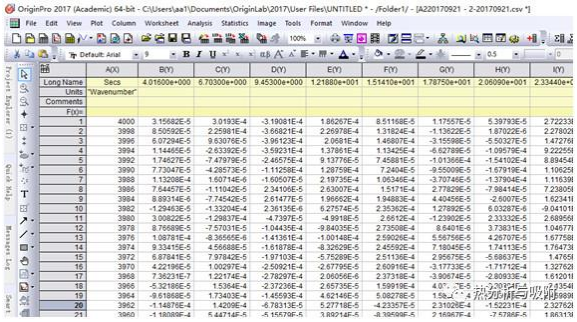


图 4

图 4 中，黄色区域为实验时的时间列，由于软件设置的问题显示在了标题栏，不过这不会影响后期的分析，第一列为波数。点击左上方空白栏全选图中所有数据（注意图中黑色箭头），如图 5 所示。

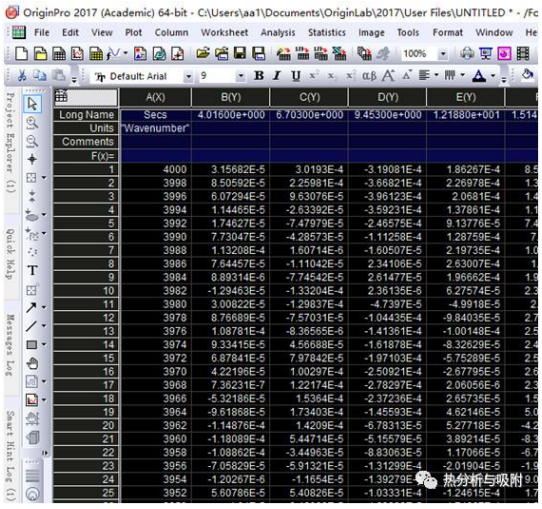


图 5

将选中的数据复制在新建的一个窗口中，并删除第一列波数数据，如图 6 所示。

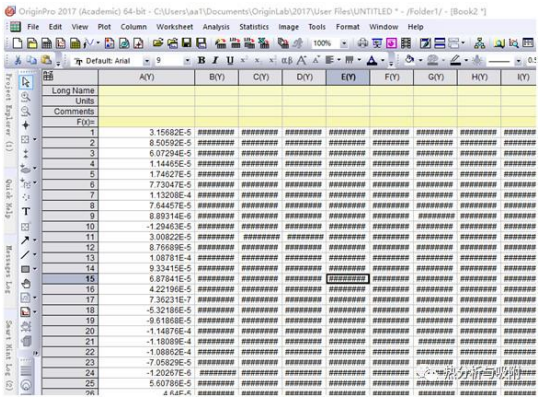


图 6

然后按照图 7 所示将表中所有格式转换为矩阵形式。

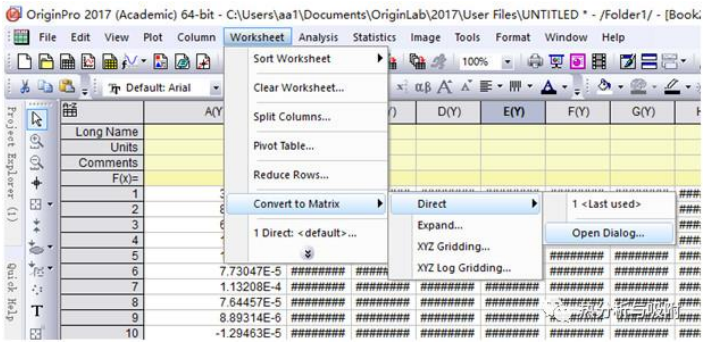


图 7

点击 opendialog 选项，弹出以下对话窗口（图 8）。

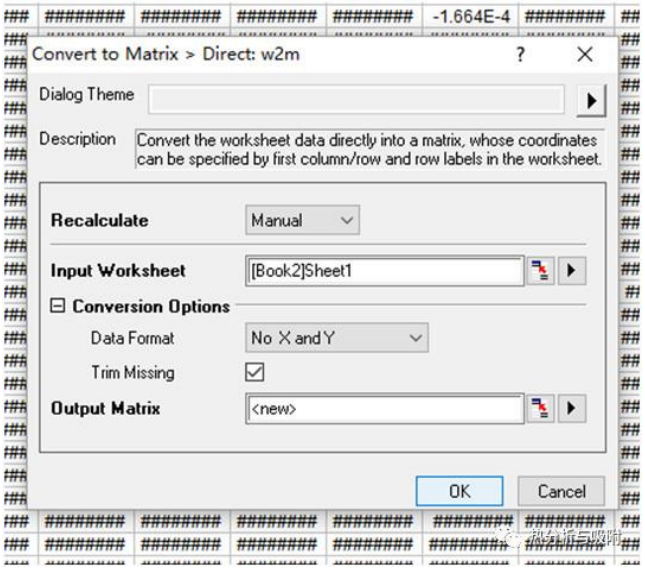


图 8

继续点击 ok 选项，在新的窗口中生成了矩阵形式的数据（图 9）。

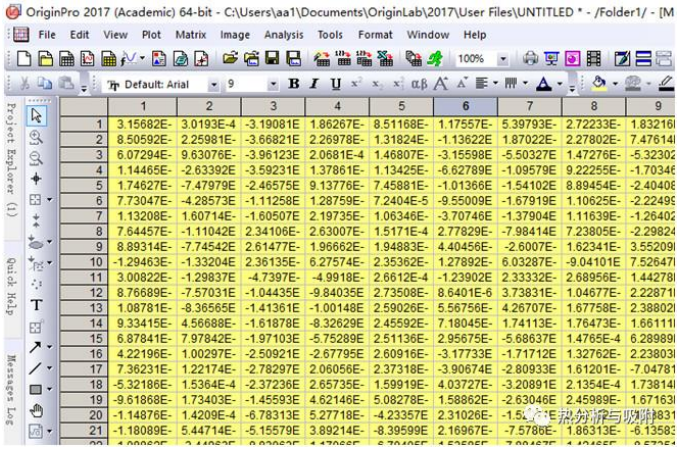


图 9

按照图 10 的方法设定 X 和 Y 坐标的信息，例如 X 轴为波数，Y 轴为温度。

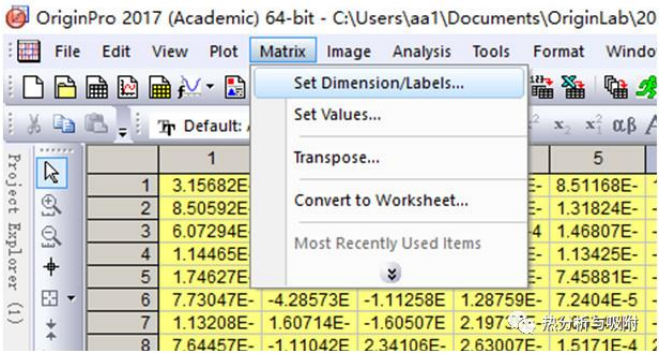


图 10

在弹出的窗口中输入 X 轴和 Y 轴的起止范围，如图 11 所示。

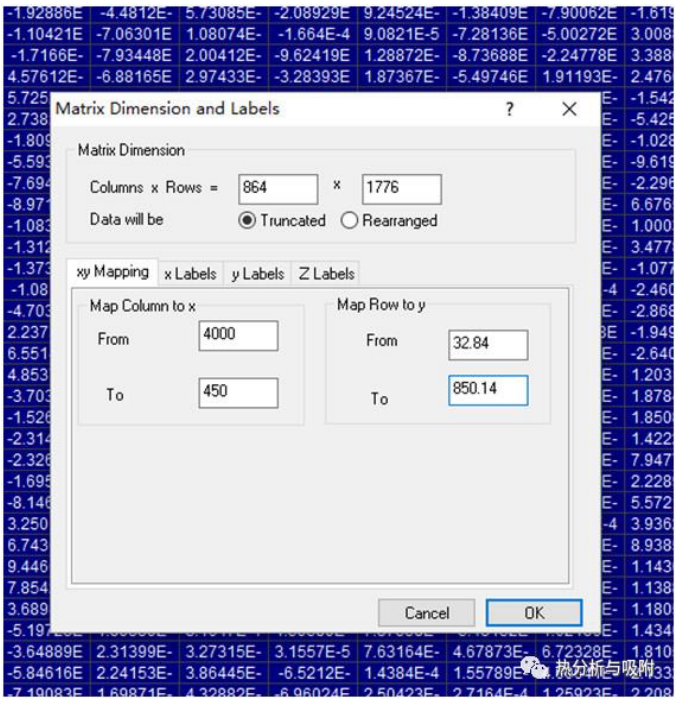


图 11

点击 ok，接下来就可以作图了。点击图下方的图标，例如以图 12 的方式生成三维图。

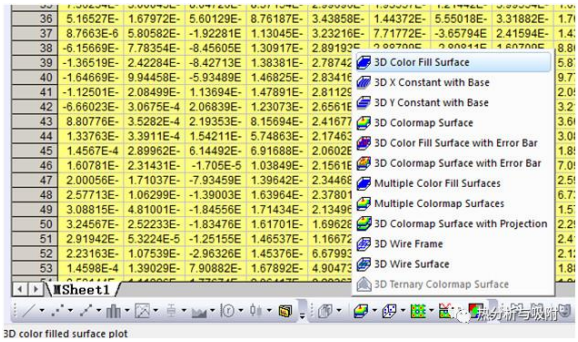


图 12

点击选项后，生成以下三维图（图 13）。

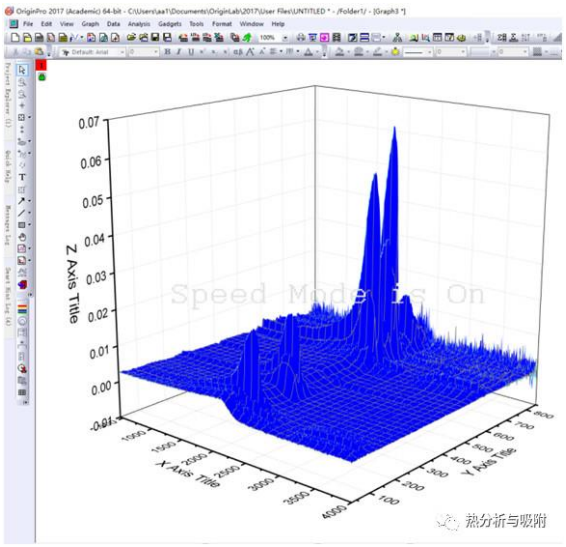


图 13

可以点击图中曲线改变曲线的颜色，点击 XYZ 轴的图注信息编辑不同坐标的信息，编辑后如图 14 所示。

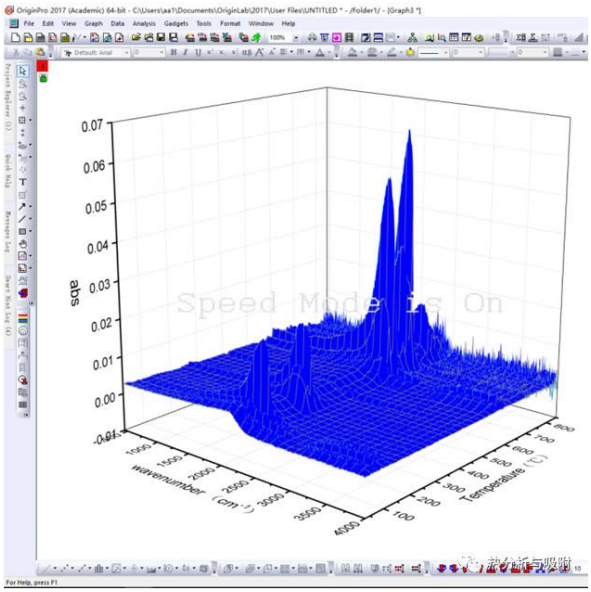


图 14

另外，也可以点击图中三维图的显示方式来达到更好的效果，如图 15 所示。

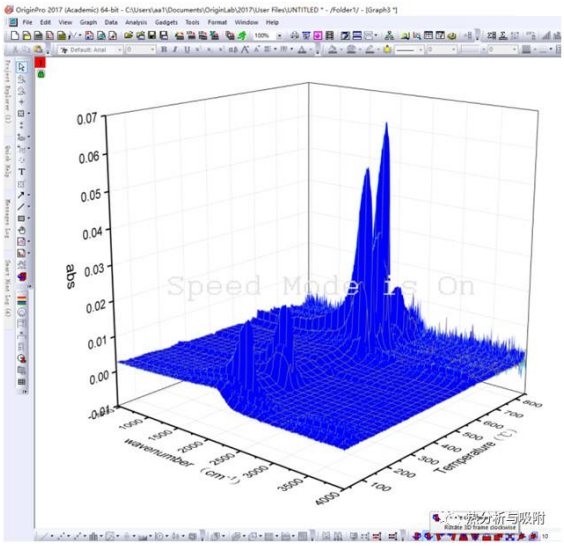


图 15

顺时针旋转后，变为图 16。

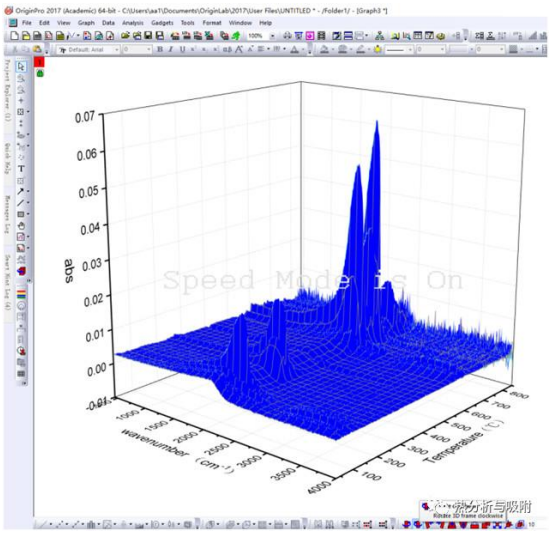


图 16

还有其他的图形显示形式，在实际应用时根据具体需要来进行调整，不再详述。

热分析/红外光谱联用的数据分析方法 第 8 部分 热分析/红外光谱联用曲线的综合分析与作图

在热分析/红外光谱联用的数据分析方法系列内容前几部分内容中分别介绍了相关的理论基础、实验条件设定、热分析部分和红外光谱部分的数据分析与作图等方面的内容，由于在实际的数据分析中通常要把热分析部分与红外光谱部分的数据放在一起综合对比和分析，因此在本部分内容中将介绍对热分析曲线与红外光谱曲线进行综合分析的方法。为了叙述方便，本文中涉及的热分析部分的内容仅为热重法。

以下以一水合草酸钙的热分解实验为例来介绍在 Origin 软件中 TG/IR 曲线的综合分析过程。

1. 实验条件信息

在本系列内容第 4 部分中列出了实验条件信息，为了便于阅读本文中重复列出。

1. 实验样品信息

样品：一水合草酸钙（白色粉末）；

实验气氛：高纯 He，流速 100mL/min；

坩埚：敞口氧化铝坩埚；

温度范围：室温-900℃；

加热速率：20℃/min

仪器：美国 PerkinElmer 热重（型号 Pyris 1）/红外光谱（型号 Frontier）/气相色谱（型号 Clarus680）/质谱（型号 Clarus SQ8T）联用仪；

传输管线温度：热重仪至红外光谱仪温度、红外光谱仪气体池温度均为 280℃，由 TL-9000 联用装置控制传输管线以及红外光谱仪气体池的温度（图 1）。



图 1

红外光谱仪工作条件：DTGS 检测器，波数分辨率 8cm^{-1}，光谱叠加次数为 4。

2. TG 实验数据的导入

按照在本系列内容第 4 部分中介绍的方法，将实验时得到的 TG 和 DTG 曲线的数据导入到 Origin 软件中，并将 TG 和 DTG 数据进行归一化处理（图 2）。

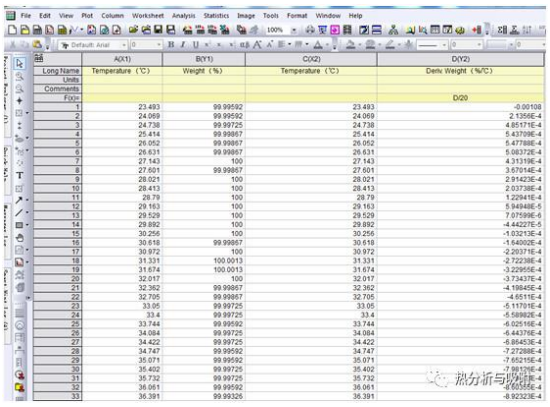


图 2

如需单独得到 TG-DTG 曲线图，则可按照之前《微商热重曲线的作图方法》一文中介绍的双 Y 轴作图法来进行作图，得到的 TG-DTG 曲线如图 3 所示。

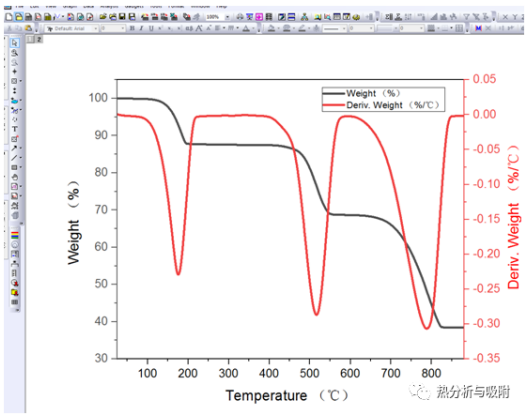


图 3

在图 3 的 TG 曲线中，随着温度的升高，先后在 150-200℃、400-520℃、620—850℃范围内出现了三个质量减少的台阶。在相应的失重台阶的范围内，DTG 曲线也相应地出现了三个向失重方向的峰，DTG 曲线的峰面积对应于失重台阶的高度。这三个质量减少过程分别对应于一水合草酸钙随温度升高先后出现了失去一分子结晶水、失去一分子 CO 和失去一分子 CO2 的三个结构变化过程。

3. 红外光谱实验数据的导入

由于一水合草酸钙在加热过程中分别出现了失去一分子结晶水、失去一分子 CO 和失去一分子 CO2 的三个结构变化过程，图 4-图 6 分别给出了在 150-200℃、400-520℃、620—850℃范围内的红外光谱图。

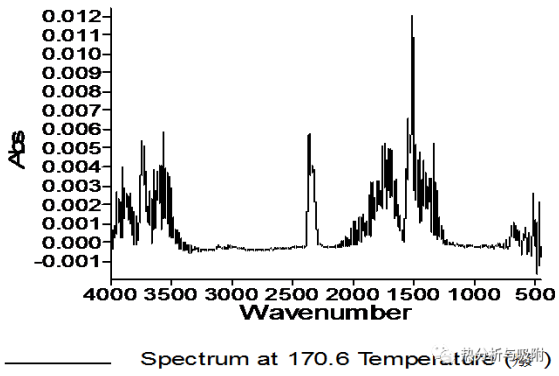


图 4 170.6℃时逸出气体的红外光谱图

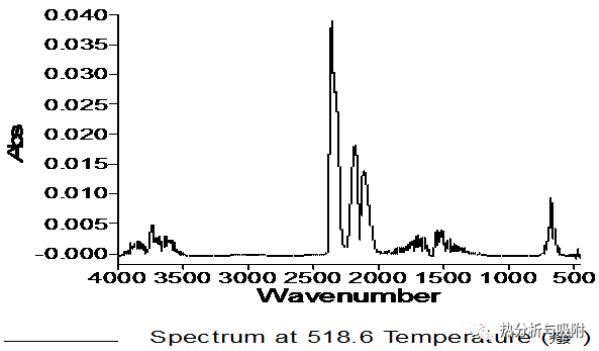


图 5 518.6 ℃时逸出气体的红外光谱图

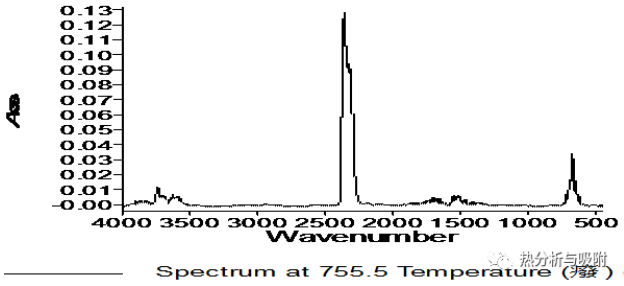


图 6 755.5℃时逸出气体的红外光谱图

为了便于分析，按照在本系列内容第 5 部分中介绍的方法，将实验时得到的红外光谱数据中的 H_2O (取 1649 cm^{-1})、CO（取 2182 cm^{-1}）、CO_2（取 2361 cm^{-1}）所对应的数据导入到 Origin 软件中。同样按照在本系列内容第 5 部分中介绍的方法将横坐标所对应的时间转化为温度。为了便于作图，在本例中将 GS 曲线以及 H_2O（取 1649 cm^{-1})、CO（取 2182 cm^{-1}）、CO_2（取 2361 cm^{-1}）的官能团剖面图数据与 TG-DTG 数据同时放在一个数据表格中（图 7）。

	A(X1)	B(Y1)	C(X2)	D(Y2)	E(X3)	F(Y3)	G(X4)	H(Y4)	I(X5)	J(Y5)	K(X6)	L(Y6)
Long Name	Temperature (℃	Weight (%)	Temperature (℃)	Deriv. Weight (%/℃)	Temperature (℃)	GS Curve	Temperature (℃)	H2O(1511cm-1)	Temperature (℃)	CO(2182cm-1)	Temperature (℃)	CO2(2361cm-1)
Units												
Comments												
F(x)=				D/20								
1	23.493	99.99592	23.493	-0.00108	25.76	19.35582	25.76	0.40704			25.76	0.19461
2	24.069	99.99592	24.069	2.1356E-4	30	7.20892E-5	30	1.61346E-4	30	3.78895E-6	30	2.05038E-4
3	24.738	99.99725	24.738	4.85171E-4	33.7	8.80569E-5	33.7	2.26759E-4	33.7	-4.68916E-5	33.7	3.5573E-4
4	25.414	99.99867	25.414	5.43709E-4	37.4	1.21435E-4	37.4	3.7033E-4	37.4	-1.69259E-5	37.4	7.66999E-4
5	26.052	99.99867	26.052	5.47789E-4	41.09	1.63502E-4	41.09	5.47028E-4	41.09	-6.98114E-5	41.09	0.00101
6	26.631	99.99867	26.631	5.08372E-4	44.8	1.94725E-4	44.8	7.04487E-4	44.8	-3.31095E-6	44.8	0.00119
7	27.143	100	27.143	4.31319E-4	48.5	2.29983E-4	48.5	7.57189E-4	48.5	-2.89719E-5	48.5	0.00136
8	27.601	99.99867	27.601	3.67014E-4	52.2	2.36768E-4	52.2	9.18123E-4	52.2	-2.05175E-5	52.2	0.00148
9	28.021	100	28.021	2.91423E-4	55.91	2.55727E-4	55.91	9.98938E-4	55.91	-5.68735E-5	55.91	0.00153
10	28.413	100	28.413	2.03738E-4	59.61	2.86724E-4	59.61	0.00113	59	-5.06125E-5	59.61	0.00172
11	28.79	100	28.79	1.22941E-4	63.31	3.01832E-4	63.31	0.00125	63.31	-4.35221E-5	63.31	0.00186
12	29.163	100	29.163	5.94948E-5	67	3.58563E-4	67	0.00146	67	5.03316E-7	67	0.00209
13	29.529	100	29.529	7.07599E-6	70.71	3.42839E-4	70.71	0.00151	70.71	-9.89956E-5	70.71	0.00203

图 7

4. TG/IR 实验数据的作图与分析

由不同温度下得到的所有的红外光谱得到的 GS 曲线反映了在实验过程中由红外光谱仪检测得到的气体产物的整体信息，该曲线与 DTG 曲线对应。图 8 为 TG、DTG、GS 曲线的对比图。

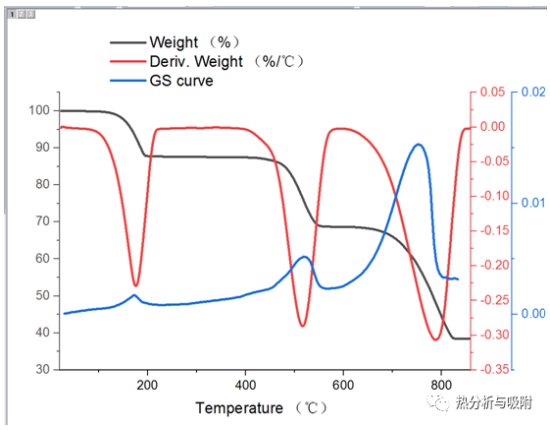


图 8

由图 8 可见，在 TG 曲线的每一个重量变化阶段，GS 曲线所对应的气体的含量均发生了相应的变化。

根据对样品结构信息的了解，在分析时对可能的特征产物 H_2O (取 1649 cm^{-1})、CO（取 2182 cm^{-1}）、CO_2（取 2361 cm^{-1}）的官能团在不同温度下的变化进行对比。图 9 为 TG、DTG、TIC 和以上三种可能的产物的官能团剖面图曲线的对比图。

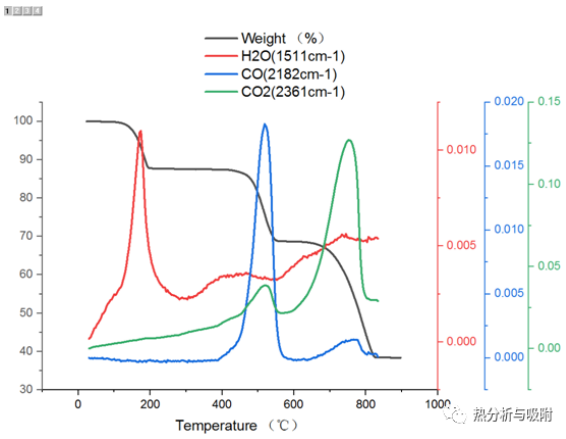


图 9

由图 5 可见，H_2O (取 1649 cm^{-1})、CO（取 2182 cm^{-1}）、CO_2（取 2361 cm^{-1}）的

官能团曲线在加热过程中分别出现了检测峰。其中，波数为 1649 cm^{-1} 的官能团曲线的峰对应于为 H_2O 的逸出过程，波数为 2182 cm^{-1} 的官能团曲线的峰对应于为 CO 的逸出过程，波数为 2361 cm^{-1} 的官能团曲线的峰对应于为 CO_2 的逸出过程。对于一水合草酸钙而言，150-200℃范围的峰对应于 CO 的产生，在实际的检测过程中，由于 O_2 的存在，少量的 CO 会被氧化为 CO_2。

热分析定义浅析

1. 定义的表述

国际热分析量热协会（ICTAC）在 1991 年给热分析的定义为“A group of techniques inwhich a property of the sample is monitored against time or temperature whilethe temperature of the sample, in a specified atmosphere, is programmed”，意为“热分析是在程序控制温度和一定气氛下，监测样品的性质随温度或时间的一类技术”。

在我国的一些标准中，对热分析的定义如下：

在程序控制温度和一定气氛下，测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术。

对比国际定义和我国的定义，可以发现：

（1）热分析是在程序控制温度和一定气氛下进行的实验；

（2）国际上热分析定义的研究的对象是样品的性质，国内对热分析的研究对象的定义是物理性质；

从这个角度来看，国际定义中还包括了除了样品的物理性质之外的化学性质，定义的范围似乎更广泛了。

（3）关于这些性质的测量方式，国际定义为 monitor（翻译为“监测”似乎更形象些），国内定义中的性质的测量方式为“测量”；

从字面上理解，监测与测量之间存在着一定的差别。监测重点突出的是连续测量，而测量的范围更加广泛，包括连续测量（不间断测量）和不连续测量（间断测量）。另外，从测量的次数看，监测显然是连续多次的测量，而广义上的测量可以指一次测量，也可以指多次测量。

在实际的实验中，有多种可以测量材料的热物性的技术手段，当然传统的热分析仪（如热重仪、差热分析仪、差示扫描量热仪等）为在一定的实验条件下（即程序控制温度和一定气氛

下) 测量材料的热性质的强有力的手段，使用其他的常规手段，通过在一定的实验条件下 (即程序控制温度和一定气氛下) 改变温度也可以得到物质的某些性质 (如光学性质、电学性质等) 随温度或时间变化的实验结果。例如，由变温 X 射线衍射 (XRD) 、变温红外光谱、变温拉曼光谱等变温技术 (图 1) 。

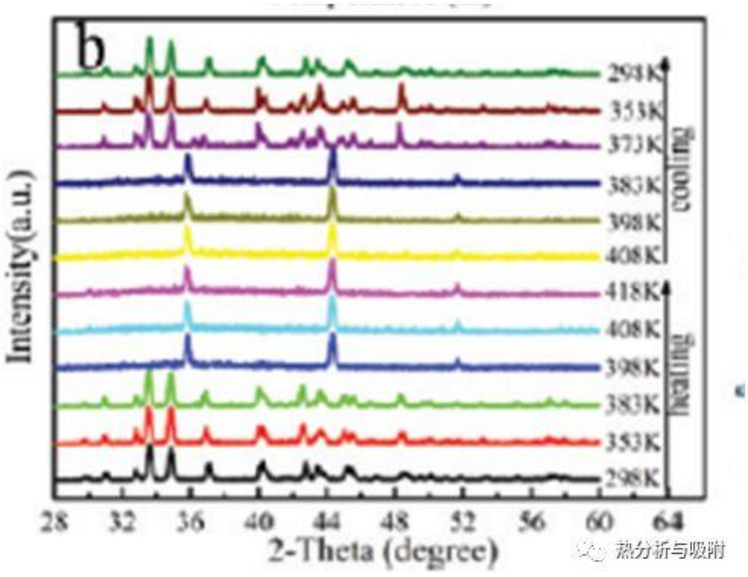


图 1 变温 XRD 数据

按照热分析的定义，如果将热分析定义为“在程序控制温度和一定气氛下，测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术”，显然以上提及的变温 XRD、变温红外光谱技术等变温技术也可以定义为热分析技术，但这显然是不合理的。

然而，按照国际定义，“热分析是在程序控制温度和一定气氛下，监测样品的性质随温度或时间的一类技术”，图 1 中的 XRD 图是在固定的温度下等温后测得的，这些数据不是在温度变化时连续测量的结果，因此这类技术不属于热分析技术的范畴。图 2 为 TG 和 DSC 曲线，由图可见看出在实验过程中连续记录了在变化的温度下的质量和热流的信息。

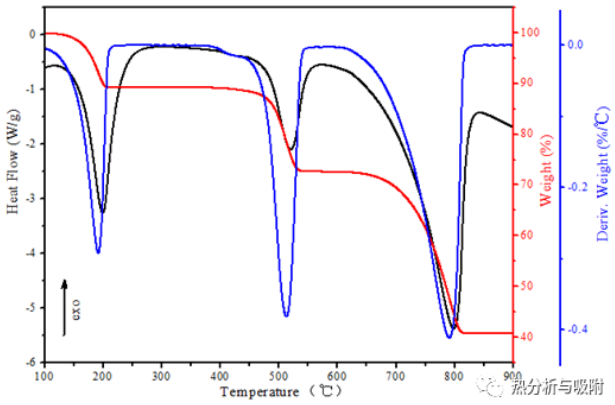


图 2　一水合草酸钙的 TG-DSC 曲线

由此看来，在定义中强调热分析技术测量性质的连续性十分重要，定义太广反而显得并不是十分准确。

2. 定义中“性质”的含义

在热分析技术的定义中的“性质”主要是指物质的质量、温度（即温度差）、能量（通常直接测量热流差或功率差）、尺寸（通常直接测量长度）、力学量、声学量、光学量、电学量、磁学量等性质，上述的每一种性质均对应于至少一种热分析技术（见表 1）。通过这些实验方法可以得到物质与温度有关的性质变化信息，主要包括：热导率、热扩散率、热膨胀系数、粘度、密度、比热容、熔点、沸点、凝固点等。

表 1　热分析方法的分类

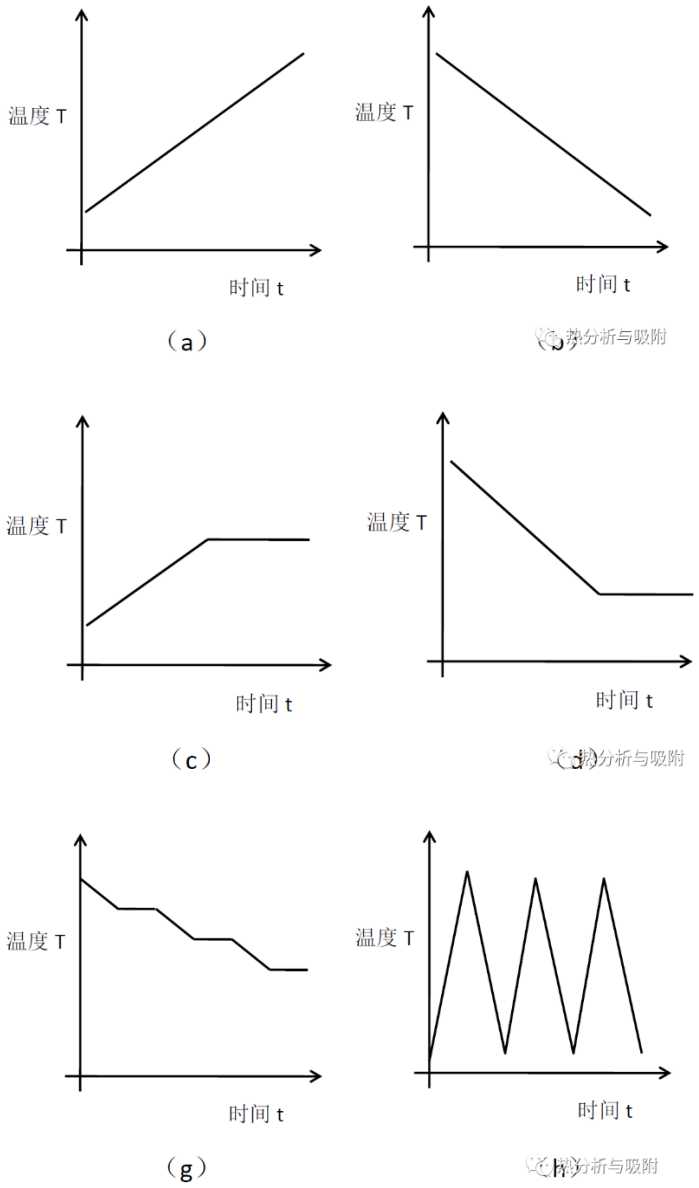
热分析方法	简称	测量的物理量
热重法	TG	质量变化 Δm
动态质量变化测量		
等温质量变化测量		
逸出气检测	EGD	
逸出气分析	EGA	
放射热分析		
差热分析	DTA	温度差 ΔT 或温度 T
升温曲线测量		
差示扫描量热法	DSC	热量 Q，热容 c_p
温度调制式差示扫描量热法	MTDSC	
热机械分析	TMA	力学量
热膨胀法		长度变化 ΔL 或体积变化 ΔV
针入度法		
动态热机械分析	DMA	模量 G，内耗 $\tan\delta$
热发声法	—	声学量
热传声法		
热光学法	—	光学量
热电学法	—	电学量
热磁学法	—	磁学量
		联用技术
热重法-差热分析	TG-DTA	同时联用技术
热重法-差示扫描量热法	TG-DSC	
热重法/质谱分析	TG/MS	串接联用技术
热重法/傅立叶变换红外光谱法	TG/FTIR	
热重法/气相色谱法	TG/GC	同歇联用技术
微区热分析	μTA	

热分析与吸附

*表 1 来自 GB/T6425-2008《热分析术语》

3. 定义中“程序控制温度”的含义

在热分析技术的定义中的“程序控制温度”通常指按照恒定的温度扫描速率进行线性升温或降温。在实际的实验工作中也可根据需要采用其他控温方法，主要有恒温、线性升/降温+恒温、升/降温循环、非线性升/降温，循环升/降温等方法（图 3）。



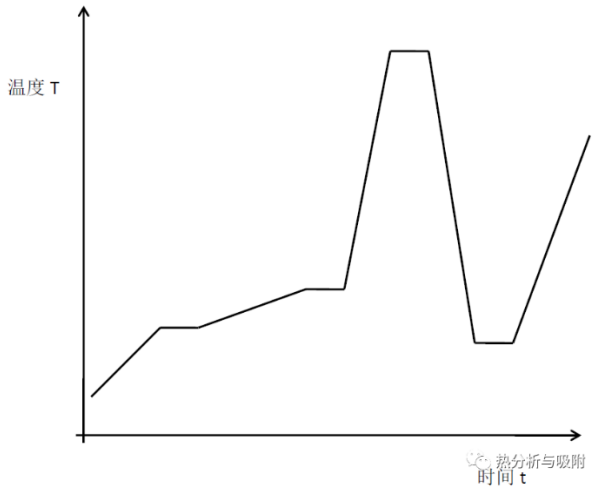


图 3 几种程序温度曲线示意图

（a）线性升温；（b）线性降温；（c）线性升温至某一温度然后等温；（d）线性降温至某一温度然后等温；（e）在某一温度下等温；（f）步阶式升温；（g）步阶式降温；（h）循环升降温；（i）线性升降温与等温组合的复杂的程序温度曲线。

4. 定义中“一定气氛”的含义

在热分析技术的定义中的“一定气氛”是指使用热分析技术可以研究物质在不同的气氛(包括氧化性气氛、还原性气氛、惰性气氛、真空或高压）下的物理性随温度或时间连续变化关系。此处所指的氧化性气氛、还原性气氛以及惰性气氛是相对的，实验时应根据实验目的和研究对象的性质来选择相应的气氛。对于大多数热分析仪器而言，除了气氛种类可以改变外，气氛的组成也可以进行变化，如可以在热分析仪器上比较方便的研究煤在不同氧含量的气氛下的热分解行为。另外，气氛的流量也是可以控制的。当前大多数的商品化热分析仪器可以在实验过程中通过仪器的控制软件十分方便地实现某些温度下的气体切换、流速改变甚至气体混合等操作。

5. 定义中“与温度或时间关系”的含义

温度变化（temperature alteration）意味着可以预先设定温度（程序温度）或样品控制温度的任何温度随时间的变化关系。其中，样品控制的温度变化是指利用来自样品的反馈信号

来控制样品所承受的温度的一种技术。

在实验过程中，如果发生了至少一个从特定的温度（甚至环境温度）到其他指定温度的变化，在指定温度下进行的等温实验属于热分析的范畴。如果实验仅在室温环境下进行，则这类实验不属于热分析。

Origin 软件中热重曲线的作图方法

热重法是热分析中最常用的一种技术，热重法是在程序控制温度和一定气氛的条件下，测量试样的质量与温度或时间连续变化关系的一种热分析方法。通过实验所得到的热重曲线可以得到所研究的对象在特定的气氛和温度程序下的质量随温度或时间相关的信息。在实际应用中，许多初接触热重法的人在得到热重数据时不清楚如何在作图软件中得到规范的曲线。在本文中，以 Origin 软件为例简要地阐述热重曲线的作图方法。

1. 在 Origin 软件中打开需要分析的热重曲线。

首先打开需要处理的热重实验所得到的文本文件（图 1），由图可见共有四列数据。图中上半部分为实验相关的仪器型号、气氛、温度程序、样品用量等相关信息，由这些内容还可以得到图中第一列数据为时间（单位为分钟）、第二列数据为温度（单位为℃）、第三列数据为试样的实时重量（单位为毫克），第四列数据为微商重量（单位为%/℃）。

全选并复制该文本文件中的所有信息，然后打开 Origin 软件，并将鼠标置于第一行第一列处（图 2），粘贴复制于文本文件中的数据（图 3）。

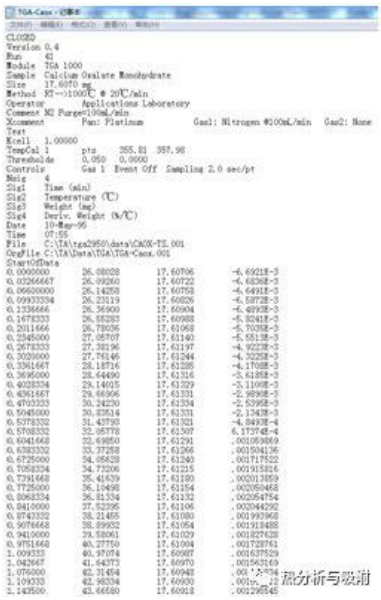


图 1

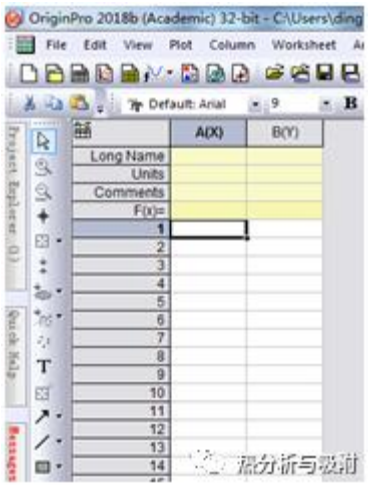


图 2

2.将温度列设为横坐标

在软件中默认第一列时间列为横坐标，其他列为纵坐标（图 3）。对于按照恒定的加热速率的实验而言，在作图之前需将温度列（第二列）设为横坐标。为了作图方便，通常将时间列直接删除。如果不删除时间列，可以双击选中的温度列，弹出如图 4 所示的窗口，将选项中的 Plot Designation 选项中的 Y 改为 X 即可，修改后的 Origin 界面如图 5 所示。

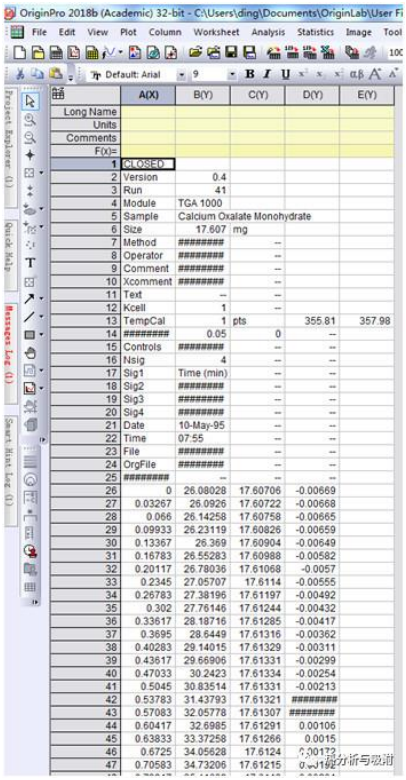

OriginPro 2018b (Academic) 32-bit - C:\Users\ding\Documents\OriginLab\User Fi
File Edit View Plot Column Worksheet Analysis Statistics Image Tool
Default: Arial 9
A(X) B(Y) C(Y) D(Y) E(Y)
Long Name
Units
Comments
F(x)=
1 CLOSED
2 Version 0.4
3 Run 41
4 Module TGA 1000
5 Sample Calcium Oxalate Monohydrate
6 Size 17.607 mg
7 Method ######## --
8 Operator ######## --
9 Comment ######## --
10 Xcomment ######## --
11 Text -- --
12 Kcell 1 --
13 TempCal 1 pts 355.81 357.98
14 ######## 0.05 0 -- --
15 Controls ######## -- --
16 Nsig 4 -- --
17 Sig1 Time (min) -- --
18 Sig2 ######## -- --
19 Sig3 ######## -- --
20 Sig4 ######## -- --
21 Date 10-May-95 -- --
22 Time 07:55 -- --
23 File ######## -- --
24 OrgFile ######## -- --
25 ######## -- -- --
26 0 26.08028 17.60706 -0.00669
27 0.03267 26.0926 17.60722 -0.00668
28 0.066 26.14258 17.60758 -0.00665
29 0.09933 26.23119 17.60826 -0.00659
30 0.13367 26.369 17.60904 -0.00649
31 0.16783 26.55283 17.60988 -0.00582
32 0.20117 26.78036 17.61068 -0.0057
33 0.2345 27.05707 17.6114 -0.00555
34 0.26783 27.38196 17.61197 -0.00492
35 0.302 27.76146 17.61244 -0.00432
36 0.33617 28.18716 17.61285 -0.00417
37 0.3695 28.6449 17.61316 -0.00362
38 0.40283 29.14015 17.61329 -0.00311
39 0.43617 29.66906 17.61331 -0.00299
40 0.47033 30.2423 17.61334 -0.00254
41 0.5045 30.83514 17.61331 -0.00213
42 0.53783 31.43793 17.61321 ########
43 0.57083 32.05778 17.61307 ########
44 0.60417 32.6985 17.61291 0.00106
45 0.63833 33.37258 17.61266 0.0015
46 0.6725 34.05628 17.6124 0.00172
47 0.70583 34.73206 17.61215 0.00184

图 3

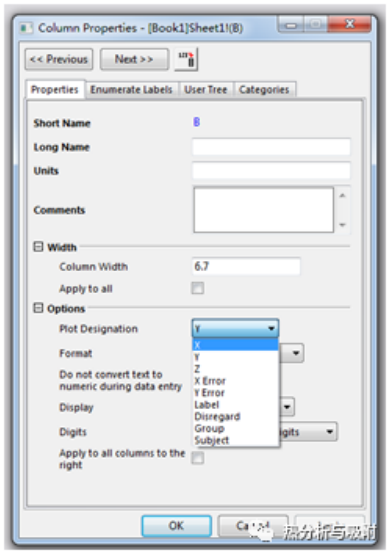
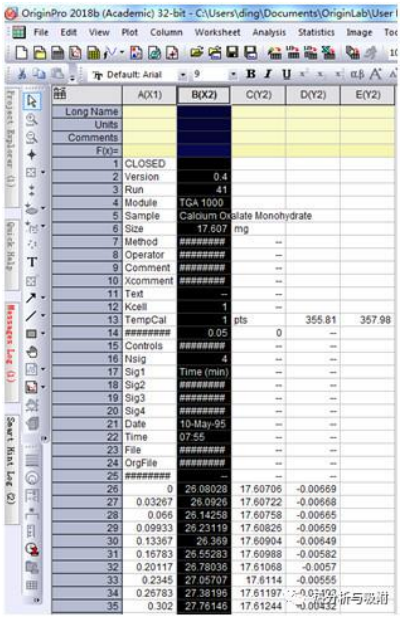

Column Properties - [Book1]Sheet1!(B)
<< Previous
Next >>
Properties
Enumerate Labels
User Tree
Categories
Short Name
B
Long Name
Units
Comments
Width
Column Width
6.7
Apply to all
Options
Plot Designation
Y
X
Y
Z
X Error
Y Error
Label
Disregard
Group
Subject
Format
Do not convert text to numeric during data entry
Display
Digits
Apply to all columns to the right
OK

图 4



	A(X1)	B(X2)	C(Y2)	D(Y2)	E(Y2)
Long Name					
Units					
Comments					
F(x)=					
1	CLOSED				
2	Version	0.4			
3	Run	41			
4	Module	TGA 1000			
5	Sample	Calcium Oxalate Monohydrate			
6	Size	17.607	mg		
7	Method	########	--		
8	Operator	########	--		
9	Comment	########	--		
10	Xcomment	########	--		
11	Text	--	--		
12	Kcell	1	--		
13	TempCal	1	pts	355.81	357.98
14	########	0.05	0	--	
15	Controls	########	--	--	
16	Nsig	4	--	--	
17	Sig1	Time (min)	--	--	
18	Sig2	########	--	--	
19	Sig3	########	--	--	
20	Sig4	########	--	--	
21	Date	10-May-95	--	--	
22	Time	07:55	--	--	
23	File	########	--	--	
24	OrgFile	########	--	--	
25	########	--	--	--	
26	0	26.08028	17.60706	-0.00569	
27	0.03267	26.0926	17.60722	-0.00568	
28	0.066	26.14258	17.60758	-0.00665	
29	0.09933	26.23119	17.60826	-0.00659	
30	0.13367	26.369	17.60904	-0.00649	
31	0.16783	26.55283	17.60988	-0.00582	
32	0.20117	26.78036	17.61068	-0.0057	
33	0.2345	27.05707	17.6114	-0.00555	
34	0.26783	27.38196	17.61197	-0.00492	
35	0.302	27.76146	17.61244	-0.00432	

图 5

3.将重量数据由绝对重量改为相对重量（百分比表示）

为了便于分析、对比样品在实验过程中的重量变化，通常在作图时需要将实验时的试样重量转换为百分比的形式。具体方法如下：

首先选中重量列数据，右击鼠标出现图 6 的窗口，选中 Set Colum Values 选项。弹出图 7 所示的窗口，在窗口中选中 Col 选项，选中重量列对应的列编号 Col（C），在窗口中继续输入运算式：C/17.607*100。其中红色的 C 代表 C 列数据，17.607 为试样的初始质量（图 8）。点 OK 按钮，整列重量数据由绝对重量即换算成了以百分比表示的相对重量（图 9）。



图 6



图 7

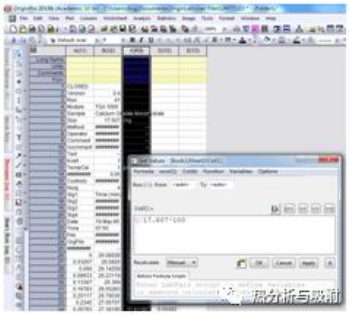


图 8

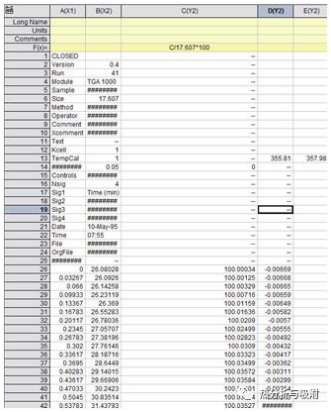


图 9

4. 作图

在正式作图之前，将图 8 中的第 1-25 行整体删除，并在黄色区域中第一行中分别标注每一列纵坐标所对应的物理量，完成后如图 10 所示。

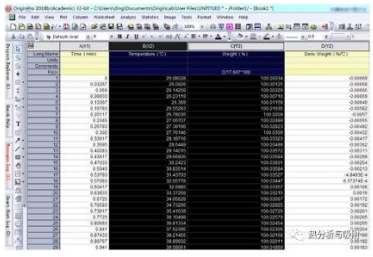


图 10

选中 B 列和 C 列（由于 B 列为 X 轴，对温度作图时也可只选中 C 列），并点击右键，从菜单中依次选中 Plot、Line、Line 选项，即可得到以 TG 曲线（如图 12）。双击图 12 中的曲线，在弹出的对话窗中可以改变曲线的颜色和粗细（图 13）。

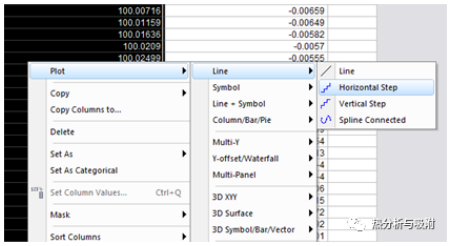


图 11

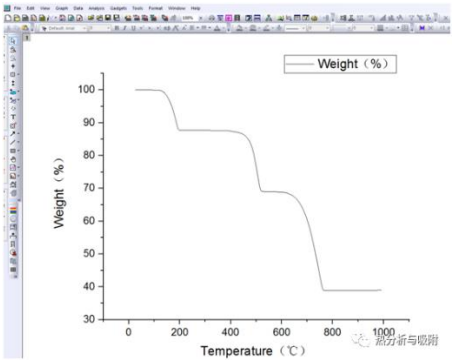


图 12

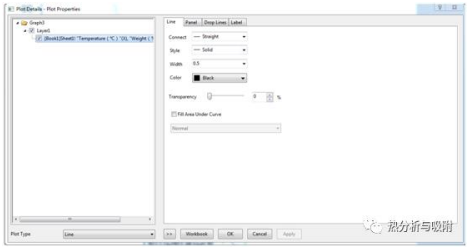


图 13

热重法实验条件设定与曲线解析 第 1 部分 热重法的定义及表达式

热重法的定义

热重法（Thermogravimetry 简称 TG）是指在程序控制温度和一定气氛下连续测量待测样品的质量与温度或时间变化关系的一种热分析技术，主要用于研究物质的分解、化合、脱水、吸附、脱析、升华、蒸发等伴有质量改变的热变化现象。由 TG 可以对物质进行定性分析、组分分析、热参数测定和动力学参数测定等，其在研发和质量控制方面都是比较常用的检测手段。在实际的材料分析中，TG 法经常与其他分析方法联用，进行综合热分析，全面、准确地分析材料的热性质，是应用最多、最广泛的一种热分析技术。在实际应用中，热重法也常被称为热重分析（Thermogarvimetric Analysis，简称 TGA）。从字面上看，Thermogravimetric 自身已包含了测量方法（-metric）的含义，分析（analysis）自身也有测量方法的含义，名称中同时含有 metric 和 analysis 显得有些重复表达。因此，一些学者建议用热重法（Thermogravimetry，简称 TG）而不用热重分析法（Thermogarvimetric Analysis，简称 TGA）表示这种热分析方法。实际上，在很多文献和技术报告中，对于由热重实验得到的数据，大多称为热重曲线或者 TG 曲线，很少直接称为热重分析曲线或者 TGA 曲线。另外，在一些文献和资料中习惯将热重法称为热失重法或者热失重分析法，这些都是不符合习惯的。

热重法的数学表达式

根据定义，TG 法是在在程序控制温度和一定气氛下连续测量待测样品的质量与温度或时间变化关系的一种热分析技术。可以用以下形式的关系式来表示：

m=f（t）　　（1）

或者

M=f（T）　　（2）

等式（1）对应于等温实验下得到的 TG 曲线，而等式（2）则对应于非等温实验下得到的 TG 曲线。在实际表示中，为了突出“测量”的作用，通常用重量（weight）来代替质量（mass）。由实验得到的热重曲线如图 1 所示。

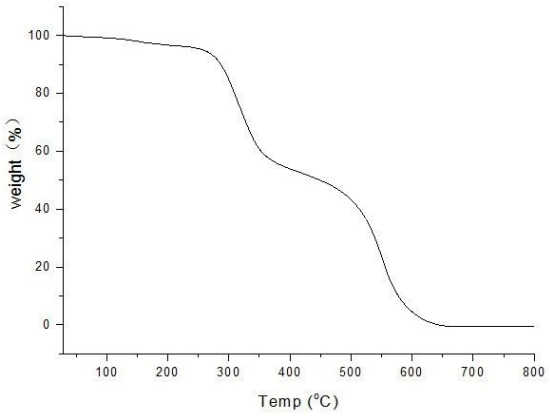


图 1　由 TG 实验得到的 TG 曲线

图 1 中，纵坐标为归一化后的重量 W (通常用重量百分数表示)，向上表示质量增加，向下表示质量减小；横坐标为温度 T，自左向右表示温度升高或时间增长。为了便于比较，曲线中的纵坐标通常用归一化后的质量百分比表示，由曲线可以方便地看出试样在实验中质量变化的程度。

微商热重法微商热重曲线（derivative thermogravimetric curve，简称 DTG curve)

是对由热重法得到的实验曲线进行微商处理得到的曲线，通常指一阶微商的 TG 曲线。

图 2 中的曲线为由图 1 中的 TG 曲线求导得到的 DTG 曲线，曲线上的每一点对应于

TG 曲线对横坐标（温度）的变化速率，峰值对应于质量减小的最大速率。对于线性加热所得到的 DTG 曲线而言，其单位一般是（%/℃），表示温度每变化 1 ℃时质量变化的百分比。对于等温实验而言，DTG 曲线的单位一般是%/s 或%/min。有些情况下，需要对一阶微商曲线（即 DTG 曲线）再次进行微商处理，所得到的曲线称为二阶微商热重曲线。

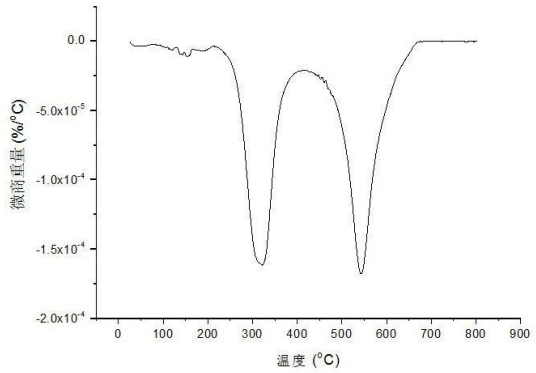


图 2 由图 1 中的 TG 曲线得到的 DTG 曲线

微商热重法的数学表达式为：　　dm/dt=f(t)　（3）线性程序控制温度时，也可用下式表式　　dm/dT=f(T)　（4）

微商热重法是通过热重曲线的一阶导数得到的。对于目前的大多数商品化仪器而言，热重曲线的微分曲线可以使用仪器附带的微分功能转换得到。与 TG 曲线相比，通过 DTG 曲线可以更加清晰地显示出试样的质量随温度的变化信息。图 3 是 CaC2O4·H2O 在 20 ℃/min 的加热速率下得到的热重曲线和微商热重曲线，由图可见，CaC2O4·H2O 随着温度的升高在 150-220℃、350~500℃和 620~780℃范围内依次失去一分子结晶水、一分子 CO 和一分子 CO2。在以上温度范围，DTG 曲线中出现了相应的峰，对应于 TG 曲线的失重台阶。DTG 曲线的峰面积对应于 TG 曲线的

台阶高度。例如，在图 3 中，DTG 曲线的峰面积为 0.602%·min/℃，该数值乘以加热速率（即 20 ℃/min），其值为 0.602×20=12.04%，与由 TG 曲线计算得到的台阶的失重百分比（12.27%）接近。一般来说，由 DTG 曲线得到的数值略低于 TG 曲线，这与在对峰进行积分时所选取的虚拟基线有关。

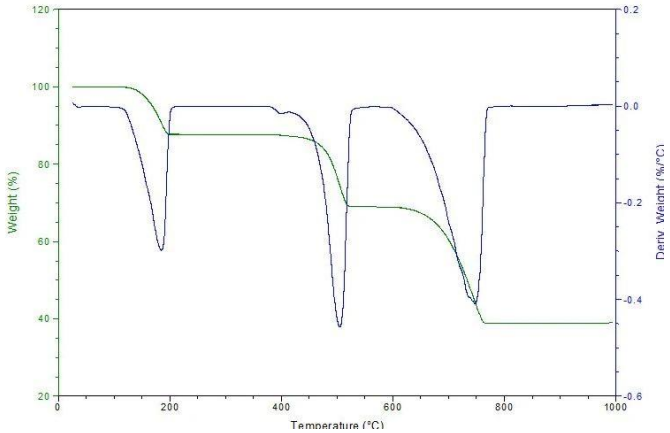


图 3　CaC2O4·H2O 的 TG 曲线

热重法实验条件设定与曲线解析 第 2 部分 等温测量模式

概括来说，按照实验时采用的温度程序的不同，热重实验模式主要可以分为等温测量模式和非等温测量模式，其中非等温模式又分为线性非等温和非线性变温两种。实验时，应结合实验目的和样品实际来选择合适的实验模式。本部分主要介绍等温热重测量模式。

1．等温测量模式的定义

热重法的等温测量模式又称为等温热重法，是指在某一个恒定的温度下和一定的气氛下连续测量待测样品的质量与时间关系的一种热重分析技术。等温热重法主要用于研究物质在某一温度下发生的质量随时间的变化关系，可用于研究物质的分解、反应、脱水、吸附、脱附、升华、蒸发等伴随着质量变化的现象。由于等温热重法在实际应用中对仪器的要求较高，且比较耗时，因此其不如非等温热重法应用广泛。与非等温测量模式相比，等温热重法在实验过程中不受温度变化的影响，可以认为在等温过程中发生的质量变化为动力学控制过程，当质量达到不变时，可以认为该过程已经结束或者达到了平衡。在等温下得到的 TG 曲线如图 1 所示。

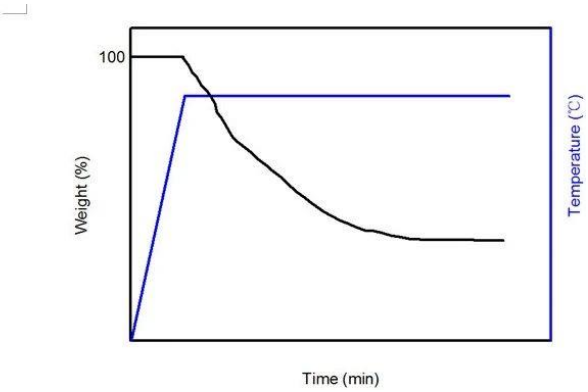


图 1 等温下得到的 TG 曲线示意图

2. 等温热重曲线的数学表达式

在进行等温热重实验时，实验过程中得到的曲线的数学表达式可以用下式表示：W = f (t) (1)对于微商热重曲线，其数学表达式则为：

dW / dt = f' (t) (2)

3. 等温实验的温度范围

从定义上，等温热重实验研究的是试样的质量随时间的关系。实验时所等温的温度主要为室温以上的某个温度。由于热重仪器设计的限制，大多数热重仪可以测量的温度下限为室温或者略低于室温（由带有机械制冷的循环水浴实现），温度上限为加热炉可以实现的最高温度，例如 1200℃、1600℃甚至 2400℃。不同的仪器可以实现的最高温度取决于所用的仪器的加热炉类型。从加热炉的使用寿命考虑，等温时间越长、等温温度越高对加热炉的寿命影响越大。在进行等温实验时，所设置的最高温度不应接近仪器的加热炉的最高温度。尤其是当需要进行较长时间（例如一小时以上）的等温实验时，应所设置的最高温度一般应至少低于仪器所允许的最高温度 200~300℃。

4. 等温实验的温度控制

一般来说，在进行等温实验时，应尽可能快速地达到设定的等温温度，并且在加热过程中不应出现温度过冲现象。图 2 和图 3 中给出了两种理想的温度~时间曲线，其中图 2 为由低于设定的等温温度开始所得到的理想等温 T~t 关系曲线，而图 3 则为由高于设定的等温温度开始所得到的理想等温 T~t 关系曲线。由图可见，在由开始温度达到设定的等温温度过程中的加热速率（图 2）和降温速率（图 3）应尽可能高。

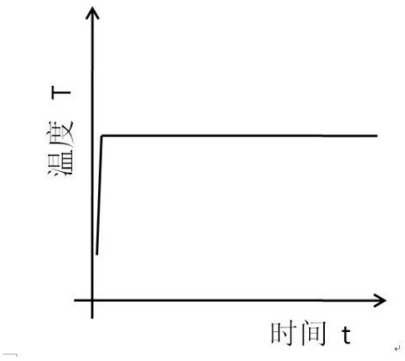


图 2 低于设定温度的理想等温 T~t 关系曲线

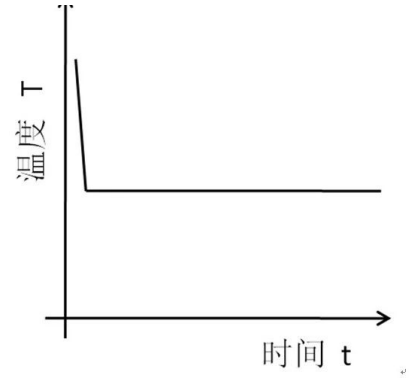


图 3 高于设定温度的理想等温 T~t 关系曲线

在实际应用中，当采用尽可能高的加热和降温速率进行等温实验时，经常会出现过冲现象，通常称这种过冲现象为热惯性。与其他惯性（如力学中的惯性）现象一致，在较高的温度变化速率下，由温度变化引起的热惯性也就越明显。在图 4 和图 5 中给出了在实验中存在热惯性的两种温度~时间曲线，其中图 4 为由低于设定的等温温度开始所得到的热惯性存在时的等温 T~t 关系曲线，而图 5 则为由高于设定的等温温度开始所得到的热惯性存在时等温 T~t 关系曲线。由图可见，在热惯性的影响下，在通过加热达到设定温度时，在加热过程中出现了实际温度高于设定的等温温度的异常现象（图 4）。同样地，在热惯性的影响下，在通过降温达到设定温度时，在降温过程中也出现了实际温度低于设定的等温温度的异常现象（图 5）。

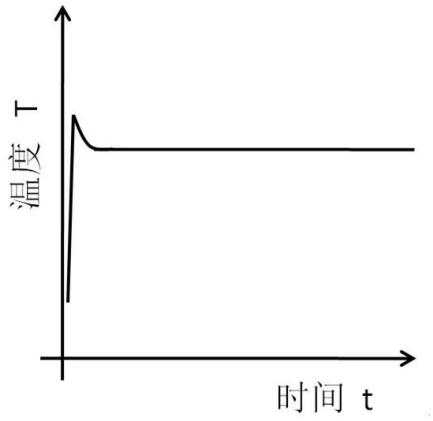


图 4 低于设定温度的存在热惯性的等温 T~t 关系曲线

图 5 高于设定温度的存在热惯性的等温 T~t 关系曲线

根据以下的 Arrhenius 方程：k = A•exp（-Ea / R•T）　　（3）等式（3）中，k 为速率常数，R 为理想气体常数，T 为热力学温度，Ea 为表观活化能，A 为指前因子(也称频率因子)。由图可见，在反应过程中，在加热时，反应速率常数 k 随温度的升高呈现指数增加的关系。在实际实验时，温度高于设定温度时，所研究的质量变化过程已经快速进行，在达到设定的等温温度时，所记录的质量曲线是该质量变化过程的一部分，已经不能反映完整的质量变化过程了（如图 6 所示）。

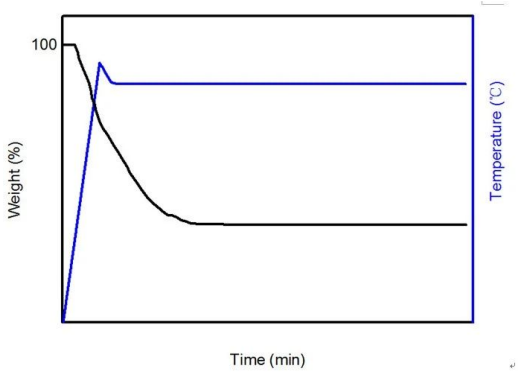


图 6 加热时热惯性对 TG 曲线的影响

通常通过降低加热速率来消除这种热惯性对于实验曲线的影响，但较慢的加热速率也会引起在加热过程中质量变化，由此得到的质量曲线也仅反映了该质量变化过程的一部分，不能反映完整的质量变化过程（如图 7 所示）。

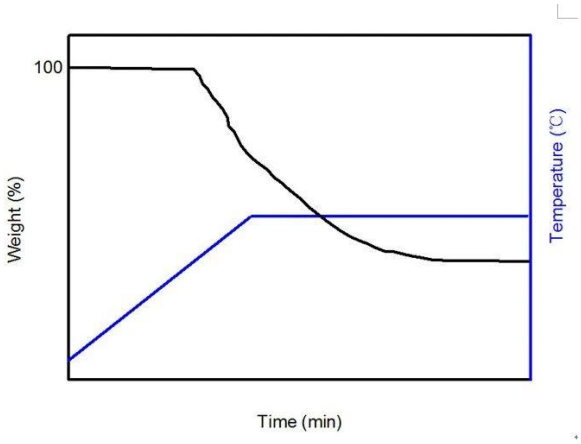


图 7　较慢的加热速率下得到的等温 TG 曲线

因此，应选择合适的加热速率，既要避免在加热过程中的明显的热惯性现象，又要避免在加热过程中出现在等温时研究的质量变化过程。通常在仪器设计上采用较小的加热炉体来避免这种热惯性现象。另外，如果试样在等温时与某种反应性气氛发生反应出现质量变化过程，则可通过在惰性气氛下达到设定的等温温度，平衡一段时间后再切换为设定流速的反应气氛，研究在该气氛下的质量变化过程（如图 8 所示）。在这种条件下，可以采用较慢的加热速率来避免在实验过程中出现的热惯性现象。

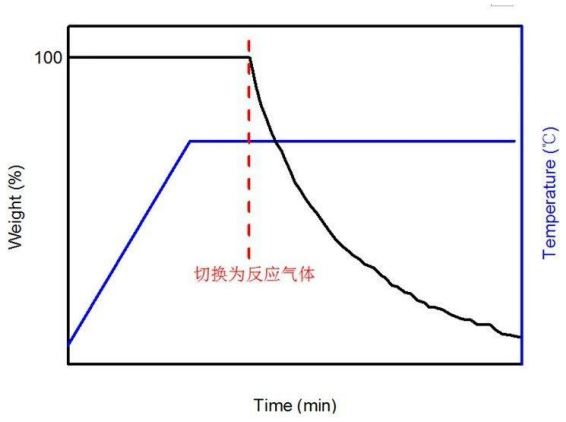


图 8　在实验过程中等温下切换反应气体得到的等温 TG 曲线

在实际应用中，可以采用多步等温的方法，使样品中的每一种组分在等温下得到充分的分解。图 9 给出了在不同温度下等温研究一种橡胶材料的不同组分的含量的等

温 TG 曲线。

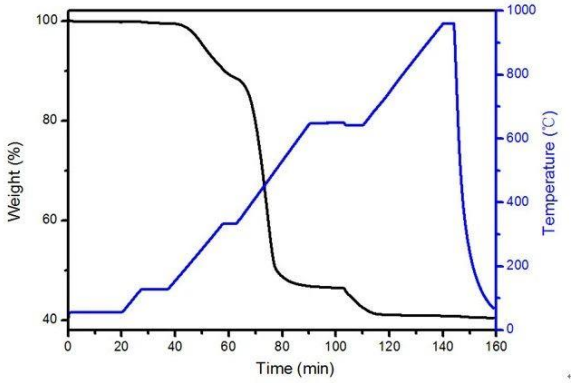


图 9 在不同温度下等温确定一种橡胶材料的不同组分的含量的 TG 曲线

对于类似图 9 的含有等温段的 TG 曲线，如果采用温度做为横坐标，则在等温时得到的 TG 曲线在图中表现为一个点，图中的曲线会出现较为剧烈的波动现象（如图 10 所示）。因此，在作图时通常用时间作为横坐标，在图中列出时间列（图 9）。

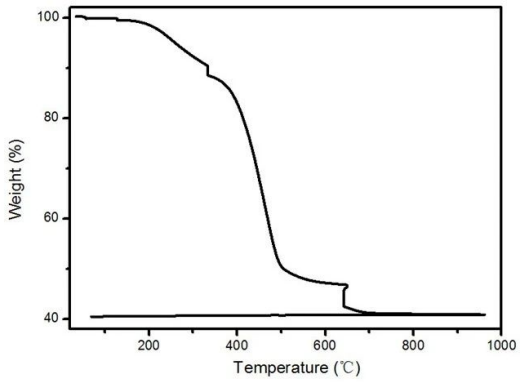


图 10 以温度作为横坐标得到的含有多个等温段的 TG 曲线（图 9 中的 TG 曲线）

热重法实验条件设定与曲线解析 第 3 部分

线性非等温测量模式

在本系列内容中第二部分介绍了在热重实验中的等温测量模式，在实际应用中以非等温测量模式最为常用。概括来说，非等温模式又分为线性非等温和非线性变温两种。实验时，应结合实验目的和样品实际来选择合适的实验模式。概括来说，线性非等温测量模式主要包括恒定速率非等温测量模式和多速率非等温测量模式，本部分内容中主要介绍热重实验中的线性非等温测量模式。

1．恒定速率非等温测量模式的定义

恒定速率非等温测量模式是热重实验中通常采用的温度程序，是在实验过程中（通常在一定的实验气氛下），以恒定的温度变化速率由一定的温度变化至指定的目标温度，通过实验可以得到不同的温度下试样的质量曲线。这种恒定速率主要包括加热过程和降温过程的恒定速率非等温测量模式，其中以恒定加热速率模式最为常用。

这种实验方法可用于研究物质在连续的温度变化下发生的的分解、反应、脱水、吸附、脱附、升华、蒸发等过程中的质量变化信息。与等温测量模式相比，恒定速率下的非等温热重法具有快速、试样用量少，在一个温度范围内只需一次制样过程、重复性好等优点。然而，由于这种实验模式在实验过程中不考虑试样在某一温度下的质量变化是否达到平衡的问题，因此通常认为在这种条件下得到的数据为非平衡状态下的质量变化信息。在恒定速率非等温测量模式下得到的 TG 曲线如图 1 所示。

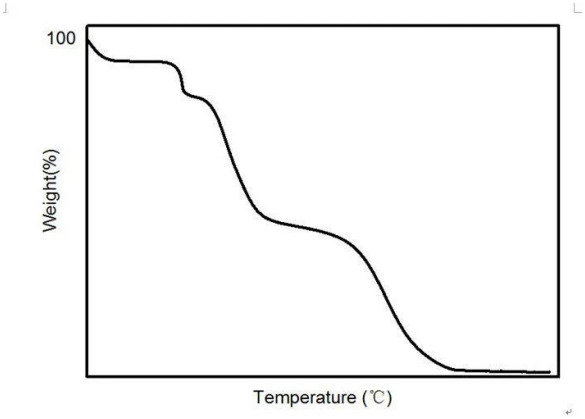


图 1 以恒定的加热速率得到的 TG 曲线示意图

2. 恒速率非等温热重曲线的数学表达式

在进行恒速率非等温热重实验时，实验过程中得到的曲线的数学表达式可以用下式表示：

$W = f(T, \beta)$　　(1)

式（1）中，β为加热速率。

对于微商热重曲线，其数学表达式则为：

$dW / dT = f'(t, \beta)$　　(2)

3. 恒速率非等温实验的温度~时间之间的数学关系

从定义上看，恒速率非等温热重实验研究的是试样的质量随温度的关系。从数学关系上，温度变化速率β可用下式表示：

$$\beta = dT/dt \qquad (3)$$

等式（3）为加热速率的微分表达式，意为当时间发生微小的变化 dt 时，温度相应地发生微小的变化 dT，二者的比值为温度变化速率。由等式（3）可见，在加热过程中，当时间发生微小的变化 dt 时，后一时刻 t2 的温度 T2 大于前一时刻 t1 的温度 T1，因此β的数值为正值形式；反之，在降温过程中，后一时刻 t2 的温度 T2 大于前一时刻 t1 的温度 T1，因此β的数值为负值形式。在如果温度变化 dT 随时间的变化 dt 关

系保持线性，则β为恒定的数值，此时等式（3）可以变形为：

$$dT = \beta \cdot dt \qquad (4)$$

以一定范围内的温度对时间作图，可以得到如图 2 所示的温度~时间曲线，图中黑色曲线为加热曲线，蓝色曲线为降温曲线。由图可见，在实验所用的时间范围内，加热曲线和降温曲线均保持线性关系。相应的曲线的斜率为温度变化速率β，加热过程中β值为正值，降温过程中的β值为负值。

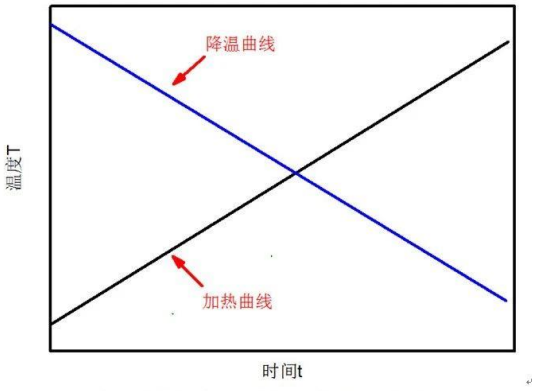


图 2 恒定的加热速率下的温度~时间曲线示意图

在一定时间范围内，恒定的温度变化速率下，当时间 t 发生Δt 变化由 t1 变为 t2 时，那么相对应的温度 T 也将随之发生ΔT 的变化由 T1 变为 T2，可用下式表示：

$$t2 = t1 + \Delta t \qquad (5)$$

$$T2 = T1 + \Delta T \qquad (6)$$

$$\Delta T = \beta \cdot \Delta t \qquad (7)$$

假设初始温度为 T0，对应的时刻为 t0（通常 t0=0），则实验过程中的任一时刻 t（当初始时刻 t0=0 时，时刻 t = t0 + Δt = Δt）与所对应的温度 T 之间存在着如下的关系式：

$$T = T0 + \beta \cdot \Delta t = T0 + \beta \cdot t \qquad (8)$$

在实际实验过程中，不同时刻 t 所对应的温度 T 可以按照以上等式（8）进行换算，

将时间转换为相应的温度。

4. 恒速率非等温实验中的温度控制

一般来说，在进行恒速率下的非等温实验时，所采用的加热/降温速率应在仪器的温度控制装置的工作范围内。即温度变化与时间变化之间的关系在实验温度范围内一个保持线性，这种线性关系与仪器加热炉的尺寸有着密切的关系。加热炉尺寸越大，恒温区所占的比例越小，线性关系也就越难控制。因此，通常选用尽可能小体积的加热炉来保持在实验温度范围内的良好的线性关系。

在加热过程中，偏离线性关系的的范围通常集中在开始加热阶段，如图 3 所示。

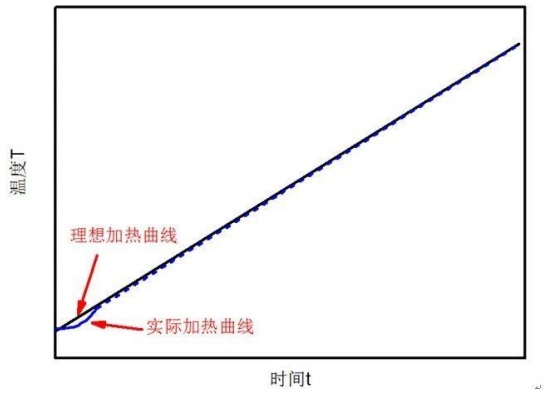


图 3 在加热阶段初期偏离线性关系的温度~时间曲线

在降温过程中，应考虑仪器的降温能力。仪器的降温是通过控制加热功率来实现的，在较高的温度范围的降温速率通常较大，当在实验过程中希望仪器的降温速率较慢时，通常通过对加热炉施加一定的加热功率来减小温度的下降速率。当不对加热炉施加一定的加热功率时，温度的下降速率低于设定的降温速率时，将会出现降温速率非线性变化的现象（即通常所说的自然降温现象），如图 4 所示。由图可见，在降温后期，当温度~时间曲线偏离线性关系时，降温速率随温度的进一步下降时刻在发生变化。斜率下降表明，降温速率越来越低。在实际的实验过程中，由于热重实验通常在室温以上的温度范围进行实验，通常通过循环水制冷、用较大的空气流或者用风扇吹炉体

加速空气流动等方式来提高仪器的自然降温能力。当仪器的自然降温能力提升后，可以通过在降温过程中对加热炉施加一定的加热功率来提高仪器在降温过程中降温速率的线性范围。

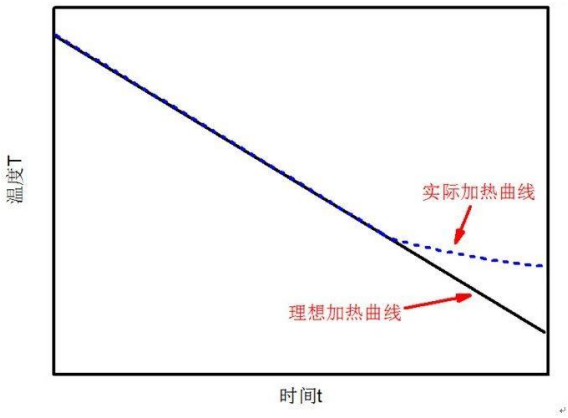


图 4　在降温过程中偏离线性关系的温度~时间曲线

5. 恒速率非等温 TG 曲线的作图方法

对于恒速率下的 TG 实验而言，通常以温度为横坐标进行作图（图 1）。根据 TG 曲线可以确定物质在不同温度下的质量变化阶段所对应的特征温度和所对应的质量变化信息。为了便于说明每一个质量变化阶段的一些特征变化，通常将 TG 曲线与 DTG 曲线放在一起进行对比分析（图 5）。

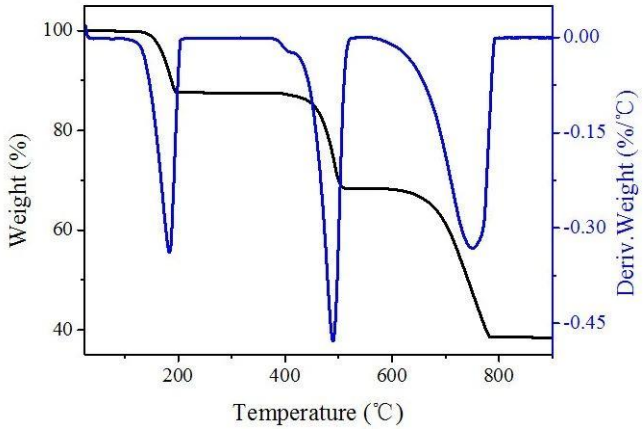


图 5　一水合草酸钙的 TG-DTG 曲线

在图 5 中，对于恒定的线性加热速率实验得到的 TG 曲线，由图可以清晰地判断出发

生明显的质量变化所对应的温度范围和质量变化的程度等信息。但在实际上，由于在实验时采集的为不同的时间下的数据，在进行作图时得到的数据文件中通常第一列为时间，第二列为温度、第三列为质量（图 6）。


TGA-Caox - 记事本

文件(F) 编辑(E) 格式(O) 查看(V) 帮助(H)

```
Nsig    4
Sig1    Time (min)
Sig2    Temperature (℃)
Sig3    Weight (mg)
Sig4    Deriv. Weight (%/℃)
StartOfData
0.0000000       26.08028        17.60706        -6.6921E-3
0.03266667      26.09260        17.60722        -6.6836E-3
0.06600000      26.14258        17.60758        -6.6491E-3
0.09933334      26.23119        17.60826        -6.5872E-3
0.1336666       26.36900        17.60904        -6.4893E-3
0.1678333       26.55283        17.60988        -5.8241E-3
0.2011666       26.78036        17.61068        -5.7035E-3
```

图 6　由仪器分析软件导出的文本格式的文件

在根据图 6 的文件进行作图时习惯上会以时间为横坐标轴进行作图，得到的 TG 曲线如图 7 所示。图 7 中，横坐标对应的数据为时间，一共有两个纵坐标轴，各分别对应于温度（黑色曲线）和重量（蓝色曲线）。在确定 TG 曲线的每一个质量变化阶段时，需要先由重量~时间曲线（蓝色曲线）找出发生质量变化时所对应的时间，然后再由温度~时间曲线（图中黑色曲线）确定相应的时间所对应的温度。与图 1 和图 5 形式的 TG 曲线相比，由这种作图方式得到所关注的信息比较繁琐。对于恒定温度扫描速率的 TG 曲线，通常不建议采用类似图 7 的作图方法。

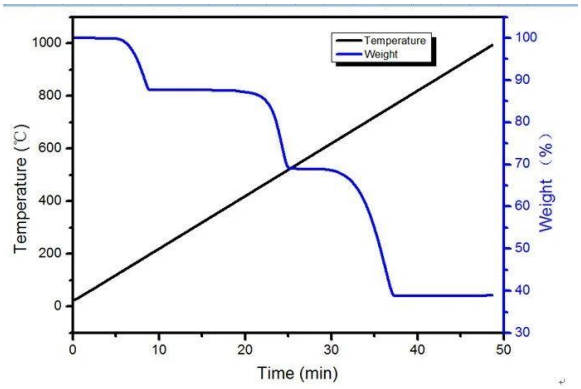


图 7　以时间为横坐标得到的一水合草酸钙的 TG 曲线

6. 多速率非等温 TG 曲线法

有时为了满足模拟物质在特定的温度变化速率下的质量变化信息或者为了节省实验时间等特殊需要，在进行温度变化时需要采用多个不同的温度变化速率。图 8 中给出了在实验过程中采用了多个加热和降温速率的温度时间曲线，有时会在不同的速率之间插入一个等温阶段。对于这类实验，通常需要采用时间作为横坐标轴进行作图，在图中给出相应的温度坐标轴。对于较为复杂的温度程序，还需单独作图或者列表详细说明所采用的温度程序。

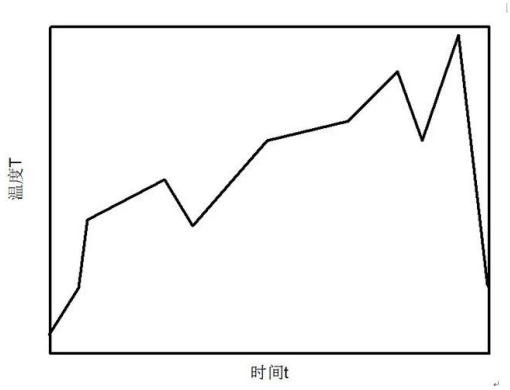


图 8　采用多个恒定温度扫描速率的温度~时间曲线

热重法实验条件设定与曲线解析 第 4 部分 步阶变温测量模式和质量变化速率控制测量模式

在本系列内容第 3 部分中介绍了在热重实验中最常用的线性非等温测量模式，在实际应用中，根据特殊的实验需要有时还需要用到有其他的非等温测量模式。概括来说，其他的非等温模式主要分为步阶变温测量模式、质量变化速率控制测量模式、温度调制测量模式和复杂非等温测量模式四种。实验时，应结合实验目的和样品实际来选择合适的实验模式。限于篇幅，在本部分内容中简要介绍在热重实验中的步阶变温测量模式和质量变化速率控制模式。

1．步阶变温测量模式

步阶温度扫描（Stepwise temperature Scan）也是在热重实验技术中较为常用的一种温度控制程序，是在升温过程中以升温-等（降)温-升温或者在降温过程中以降温-等（升)温-降温的步进方式进行的一种程序控制温度方式。在这种条件下进行的实验称为准等温热重法（Quasi iso thermogravimetry），是指在接近等温的条件下研究试样的质量与温度关系的一种热重方法，也叫步阶扫描热重法（step-scan thermogravimetry）。在图 1 和图 2 中分别给出了在升温和降温过程中的采用步阶式变温程序得到的温度~时间曲线 。

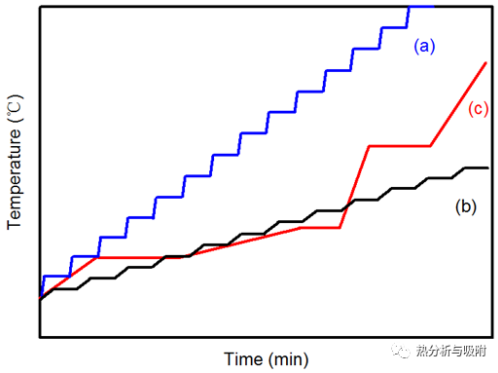


图 1 在升温过程中采用步阶式升温程序的温度~时间曲线（a）-在较快的加热速率下；（b）-在较慢的加热速率下；（c）-实验中采用不同的加热速率和等温时间的加热-等温实验。

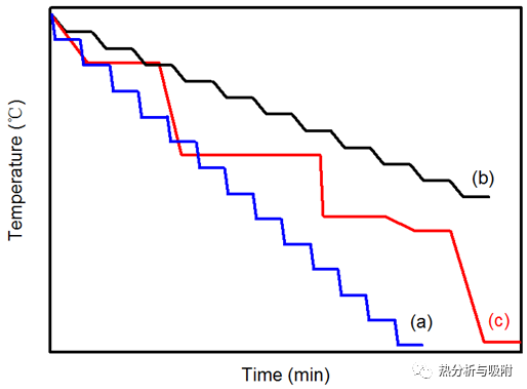


图 2 在降温过程中采用步阶式降温程序的温度~时间曲线（a）-在较快的降温速率下；（b）-在较慢的降温速率下；（c）-实验中采用不同的降温速率和等温时间的降温-等温实验。

由图 1 和图 2 可见，在该类实验中，在从一个温度到另一个温度时，可以采用较快的温度变化速率（如图 1（a）和图 2（a）中的曲线）和较慢的温度变化速率（如图 1（b）和图 2（b）中的曲线）。在本系列内容《热重法实验条件设定与曲线解析 第 2 部分 等温测量模式》中介绍了在变温实验中实现等温实验时需要注意的两个原则：（1）应尽可能快达到指定的等温温度；（2）应避免热惯性现象。因此，在这类步阶式变温实验中，应充分考虑这两个原则，在实际实验中选择合适的加热/降

温速率。与常用的在非等温实验过程中插入等温段的实验（如图 1（c）和图 2（c）中的曲线）不同，在步阶式等温实验过程中，采用的加热/降温速率和等温时间是相同的。例如，在加热过程中，采用的步阶式加热程序为：在室温至 600℃范围内，每隔 5℃等温 10min，每个等温温度之间的加热速率为 5℃/min；在降温过程中，采用的步阶式降温程序为：在 600℃至 100℃范围内，每隔 10℃等温 5min，每个等温温度之间的降温速率为 5℃/min。由这种步阶变温的热重实验模式可以在接近等温的条件下得到的质量随温度的变化信息，使样品中的每一个过程的质量变化尽可能充分地完成，可以使在实验过程中发生的相邻的多个质量变化步骤得到有效分离。例如，图 3 是一种多组分混合物在恒速率加热实验过程中得到的 TG 曲线。由图可见，在实验过程中，试样出现了至少三个相邻的失重过程。由于采用的加热速率为 5℃/min，已经明显低于常用的 10~20℃/min 的加热速率。因此，可以通过步阶式热重法来使这些相邻的失重过程实现尽可能有效地分离，以便准确确定其中每一种组分的含量。

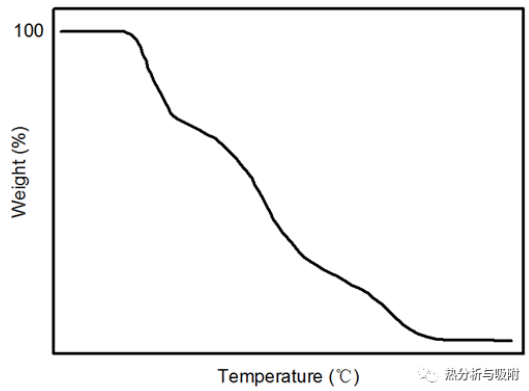


图 3　一种多组分混合物在恒速率加热实验过程中得到的 TG 曲线（实

验条件：50 mL/min 氮气气氛，加热速率为 5℃/min，敞口氧化铝坩埚）

图 4 为在步阶式等温条件下得到的 TG 曲线。由图可见，在得到的 TG 曲线中一共出现了 4 个失重过程，其中图 3 中的第二个失重过程其实对应于两步失重过程。在图 4 中的 TG 曲线中，每一个失重台阶之间相对独立，可以方便地确定每一个质量变化过程所对应的重量百分比。

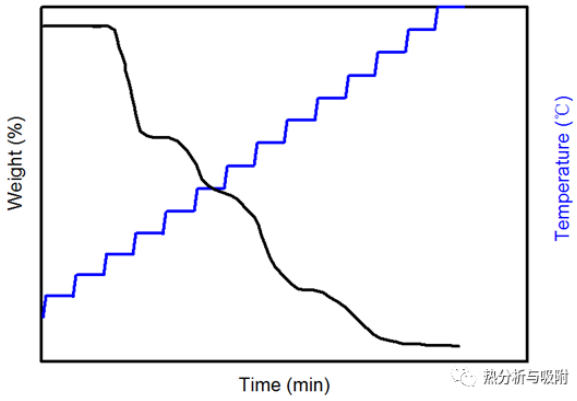


图 4　一种多组分混合物在步阶式加热实验过程中得到的 TG 曲线（实验条件：50 mL/min 氮气气氛，在实验温度的范围内，每隔 5℃等温 10min，每个等温温度之间的加热速率为 10℃/min，敞口氧化铝坩埚）

虽然这种步阶变温的热重实验模式可以在接近等温的条件下得到的质量随温度的变化信息，但这种模式通常比较费时。在实际应用中，通常采用如图 5 所示的在发生质量变化时所对应的特定的温度范围内采用步阶式变温的方法，通过这种方法可以避免在不发生质量变化的温度范围浪费不必要的时间。

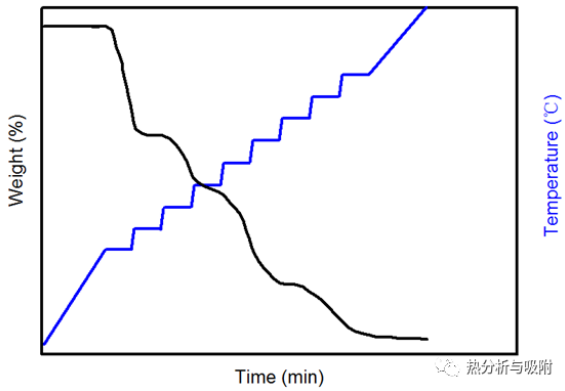


图 5 一种多组分混合物在步阶式加热实验过程中得到的 TG 曲线(实验条件：50 mL/min 氮气气氛，在质量变化的温度范围内，每隔 5℃等温 10min，每个等温温度之间的加热速率为 10℃/min，在质量不变的温度范围内的线性加热速率为 5℃/min。敞口氧化铝坩埚)

在以上的步阶式热重实验中，温度和时间之间存在着一定的周期性的变化，这种实验模式为温度调制实验的一种方式。在本系列内容第 5 部分中，将介绍温度调制技术在热重实验中的应用。

2．质量变化速率控制测量模式

质量变化速率控制测量模式又称自动分步热重法（auto step TGA）或控制速率热重法（controlled rate thermogravimetry，简称 CRTG），也称样品控制速率热重法（sample controlled thermogravimetry，简称 SCTG）或高分辨热重法（High resolution thermogravimetry，简称 HRTG），这种方法的原理是：在加热过程中，当温度达到或者高于设定的质量变化速率时，仪器自动降低升温速率或者等温。而当失重速率低于设定的速率时，试样则继续按照升温程序升温，从而达到失重台阶自动分步的解析效果。热重法的这种测量模式通过试样的质量变化速率来自动调整温度变化速率，有利于分离相邻的质量变化过程。通过这

种方法可以提高热分析仪器分辨能力，有时会节省时间。在设定实验程序时，可以通过调整软件中的敏感度因子和分辨率因子来设定何时开始调整温度扫描速率。这种方法通常设定一个较低的质量损失率的限制，通常为正常的线性加热速率下最大质量损失率的 0.08%。当低于该临界值时，通常施加一个较快的线性加热速率直到质量损失速率超过预先设定的质量损失速率的上限，该上限的阈值通常是下限阈值的 100 倍。当达到这种质量损失速率时，温度将保持不变，直到质量损失速率降至下限阈值，之后继续重复该循环。图 6 中给出了文献中利用这种实验模式得到的五水合硫酸铜失去结晶水的 TG 曲线（P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn and B. S. Crowe High Resolution Thermogravimetry, Journal of ThermalAnalys, 1992, 38: 255-266.），为了便于对比，在图 7 中列出了采用线性加热速率（20℃/min）得到的 TG 曲线。由图可见，在五水合硫酸铜的失水过程中，含有 5 个结晶水的五水合硫酸铜中的 4 个结晶水的失去过程为一个连续过程，通过线性加热无法使其得到有效的分离（图 7）。采用质量变化速率控制的方法，通过质量变化速率来自动调整温度变化速率，可以使这四个结晶水的失去过程得到有效的分离（图 6）。

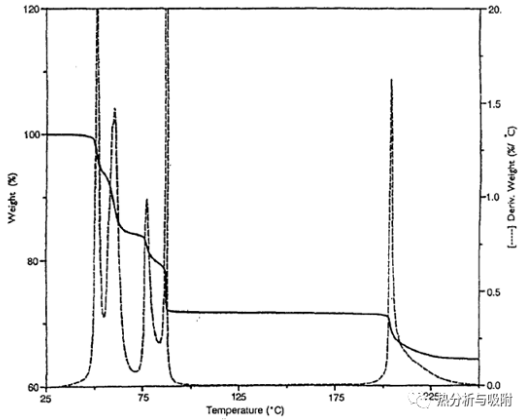


图 6　高分辨模式下得到的五水合硫酸铜的 TG 曲线

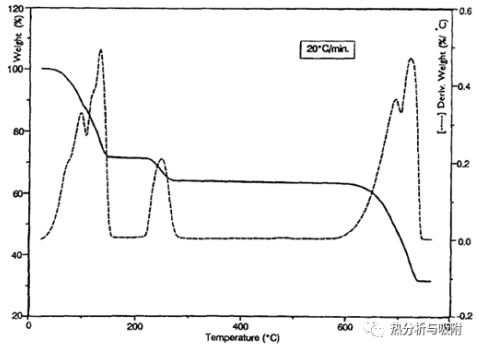


图 7　线性加热速率下得到的五水合硫酸铜的 TG 曲线

这种质量变化速率控制方法的主要优点是：a）可以用来准确判断反应温度；b）可以将温度或时间相近的反应分离开来；c）在一次扫描过程中可以测出每个中间反应的动力学参数。这种方法的缺点是实验易受到设定的升温速率和等温时间的影响。

热重法实验条件设定与曲线解析 第 5 部分 温度调制测量模式

在本系列内容第 1~4 部分中分别介绍了在热重实验中常用的等温测量模式、线性非等温测量模式、步阶变温测量模式和质量变化速率控制测量模式。在本部分内容中简要介绍在热重实验中的温度调制测量模式。

温度调制测量模式

温度调制（ModulatedTemperature）是在线性的升降温速率的温度程序的基础上叠加一个正弦或其他形式的温度程序。图 1 中分别出了在升温过程中的正弦温度调制条件下的温度-时间曲线。

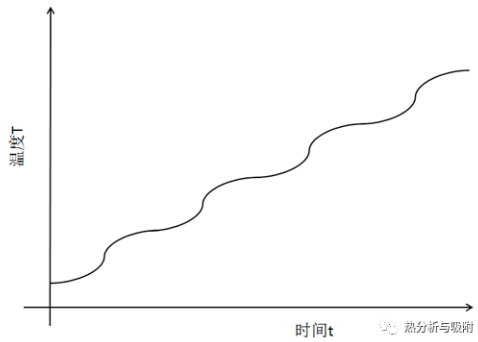


图 1 在升温过程中的正弦温度调制条件下的温度-时间曲线

这种形式的温度调制过程可以用以下形式的数学表达式表示：

$$T = T_0 + \beta \cdot t + A \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1)$$

热分析与吸附

等式（1）中，

T 为实验中的温度，通常为℃或者 K；T_0 为实验开始温度，通常为℃或者 K；β 为线性加热速率，通常为℃/s 或者 K/s；t 为实验时间，单位通常为 s；A 为温度调制的振幅，单位为温度的单位，通常为℃或者 K；ω 为调制的频率，即温度调制周期的倒数，单位为 s^{-1}。由于等式(1)可以看作在线性升温($T= T_0 + \beta \cdot t$)的基础上叠加了一个温度调制项($A \cdot \sin(\omega \cdot t)$)，因此可以通过数学处理将该过程看作在线性升温的基础上叠加了一个温度随周期性变化的过程，如图 2 所示。

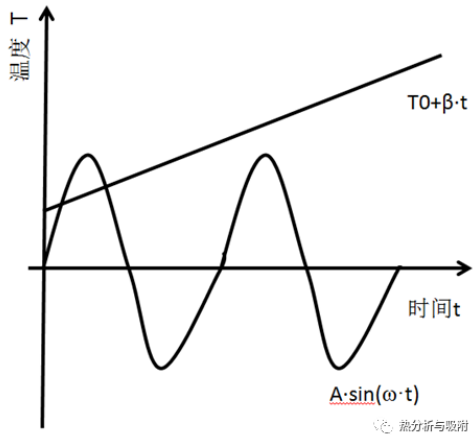


图 2　数学处理后的正弦温度调制条件下的温度-时间曲线

根据温度调制形式的不同，调制项可以为正弦调制也可以为其他形式的调制形式，如图 3 给出了步阶温度调制和锯齿温度调制下的温度时间曲线。

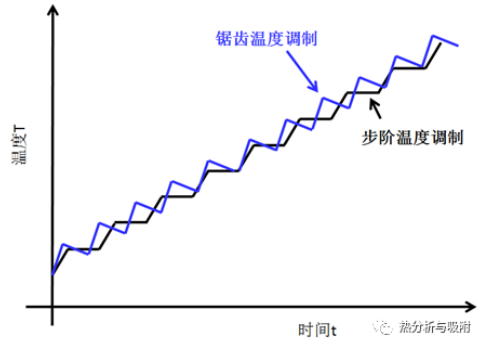


图 3 在升温过程中的步阶温度调制（黑色曲线）和锯齿温度调制（蓝色曲线）下的温度时间

曲线

在实际应用中，温度调制振幅和调制频率通常保持不变，近年来也有一些新的技术出现，可以在调制过程中实现多个振幅的调制。目前，温度调制技术已成功应用于热分析技术中的热重法、差示扫描量热法和静态热机械分析法中。在热重法中，通常采用正弦温度调制方式。

2. 温度调制热重法

温度调制热重法是在一定气氛和温度调制程序下，连续测量物质的质量随温度或时间关系的一种热重法。温度调制通常作为热重仪的一种附件，通过在实验过程中测量试样在温度调制条件（通常为正弦温度调制）下的质量随温度或时间变化的 TG 曲线。由于在一个温度调制周期中，温度随时间的变化速率时刻在发生变化（即加热速率在时刻变化），通过 MT-TG 实验可以得到在质量变化过程中动力学参数（活化能 Ea 和指前因子 A）的信息。与常规的多速率非等温或者多个等温温度的实验条件下得到的动力学分析结果相比，MT-TG 法具有以下优点：（1）只需一次实验即可得到活化能 Ea 和指前因子 A 的信息，节省时间；（2）可以避免不同的实验次数中制样差别对实验结果的影响；（3）可以避免所选用的动力学模型对所得到的动力学参数的影响。但 MT-TG 法也存在着试样代表性差、实验时选用的温度调制参数不合适等不足之处。以下介绍在 MT-TG 实验过程。

温度调制热重法的实验过程

进行 MT-TG 实验时的制样、实验气氛选择等方面与常规的热重法相同，主要差别在于温度调制程序的设定。设定温度程序时主要包括实验温度范围、加热速率、温度调制周期和调制振幅等选项。对于较快的转变，应选择较慢的加热速率、较小的振幅和温度调制周期。另外，与常规的线性加热实验相比，MT-TG 实验的加热速率通常要低得多，一般为 1~5℃/min。例如，对于一种聚合物乙烯-乙烯基乙酸酯共聚物，可以通过以下条件进行 MT-TG 实验：仪器型号：美国 TA 公司 Q5000IR 热重仪试样用量：17.863mg；温度程序：加热速率为

1°C/min，从室温加热至 500°C，温度调制振幅 A 为 5°C，调制周期为 P=200s。实验气氛：100mL 氮气气氛坩埚：敞口氧化铝坩埚。按照以上实验程序进行实验得到 MT-TG 曲线。

温度调制热重曲线的数据分析

以下以美国 TA 公司的 TAUniversal Thermal Analysis V4.5 版本的软件为例，介绍 MT-TG 曲线的分析过程。在软件中打开实验数据的原始文件，打开后的窗口如图 4 所示。

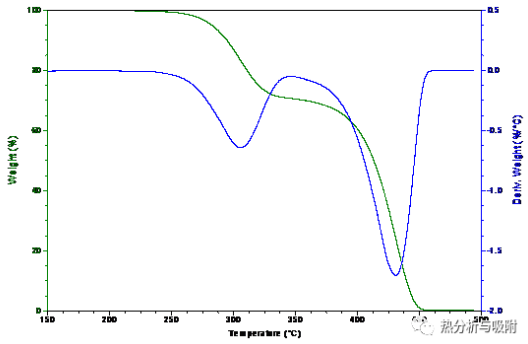


图 4 在美国 TA 公司的 TAUniversal Thermal Analysis 数据分析软件中打开实验数据

右击鼠标弹出如图 5 所示的菜单，选中 Signals 选项，弹出如图 6 所示的窗口。

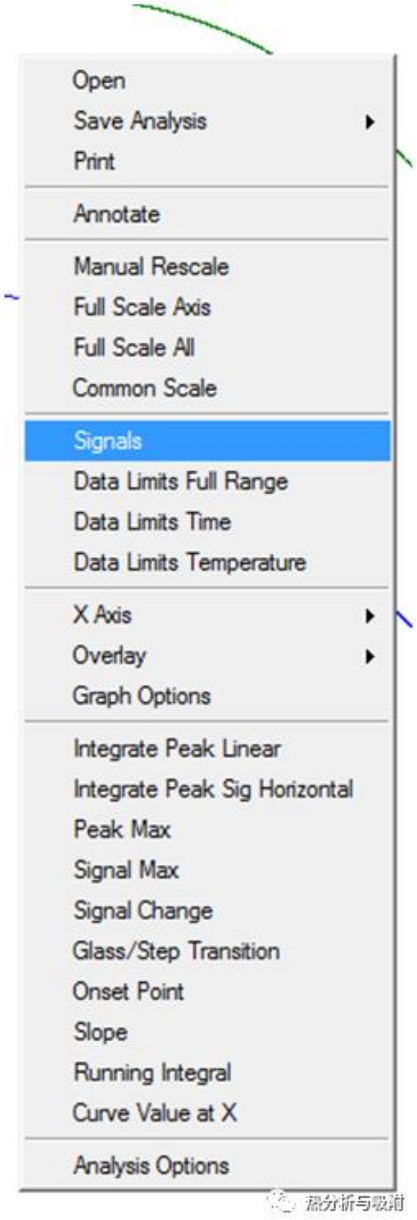


图 5

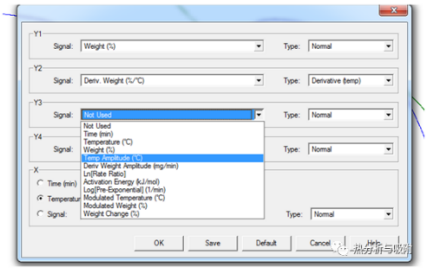


图 6

在图 6 中选中 Y3 窗口中的下拉菜单，即可看到与实验相关的温度振幅、微商重量振幅、活化能、指前因子的对数、调制温度、调制重量等选项，可以根据需要在图中显示需要得到的

信息。图 7 中给出了实验过程中的温度调制程序及不同时刻的 TG 曲线和 DTG 曲线。

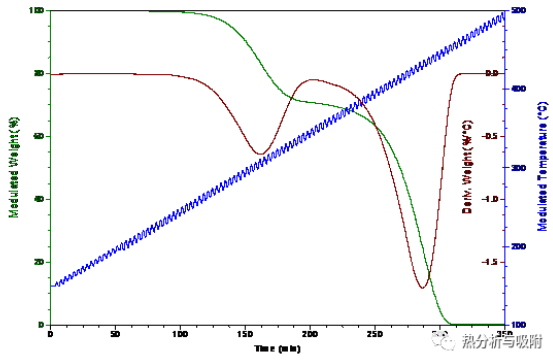


图 7　温度调制程序、TG 曲线和 DTG 曲线

图 8 中给出了由软件计算得到的在反应过程中的活化能 Ea 和指前因子 A。由图可见，两步质量变化过程中活化能和指前因子之间存在着一定的差别，在每一个质量变化阶段的活化能和指前因子基本保持不变。

图 8 计算得到的在反应过程中的活化能 Ea 和指前因子 A

热重法实验条件设定与曲线解析 第 6 部分 热重仪的组成

在本系列内容第 2~5 部分中分别介绍了在热重实验中常用的不同的测量模式。从本部分开始介绍与热重仪相关的内容，在本部分内容中将简要介绍热重仪的组成部分。

热重仪的工作原理

顾名思义，热重分析仪（Thermogravimetric Analyzer），简称热重仪，是在程序控制温度和一定气氛下，测量试样的质量随温度或时间连续变化关系的仪器，它把加热炉与天平结合起来进行质量与温度测量。在一些较早的技术文献和一些领域中，通常

将这种能够在程序控制温度和一定气氛下测量试样的质量随温度变化关系曲线的仪器称为热天平，现在普遍称这类仪器为热重仪或者热重分析仪。在一些教材和文献中，通常将热重仪的天平部分称为热天平，即可用于测量不同温度下质量的天平。实验时，将装有试样的坩埚置于与 TG 仪的质量测量装置相连的试样支持器中，在预先设定的程序控制温度和一定气氛下对试样进行测试，通过质量测量系统实时测定试样的质量随温度或时间的变化情况。

热重仪的基本组成

热重仪主要由仪器主机（主要包括程序温度控制系统、炉体、支持器组件、气氛控制系统、样品温度测量系统、质量测量系统等部分）、仪器辅助设备（主要包括自动进样器、压力控制装置、光照、冷却装置等）、仪器控制和数据采集及处理各部分组成。图 1 中给出了以上所列的组成部分的示意图。

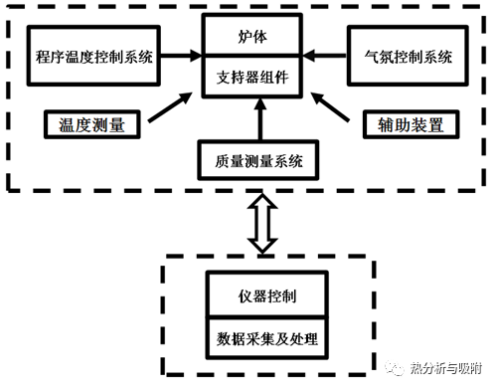


图 1 热重仪的结构组成

按试样与天平横梁的相对位置不同，常用的 TG 仪的结构形式主要包括下皿式、上皿式和水平式三种类型，在之后的部分中将分别介绍每种结构形式的仪器。当仪器工作时，将装有试样的容器放置在仪器的支持器组件上，支持器组件通过一定的方式与天平的横梁连接起来。做为仪器的核心组成部分之一，用于质量测量的天平的横梁的一端或两端通过耐高温的连接组件置于气氛控制的加热炉中，可以记录下在实验过程中

试样的质量随温度或时间的连续变化过程。温度变化通过可程序控制温度的加热炉实现，试样周围的温度变化通常用热电偶实时测量，以减少试样与加热炉的温度的差异。由天平和热电偶测量到的质量信号经过变换、放大、模数变换后实时采集下来，由仪器附带的专业软件进行数据记录、处理、最终得到实验曲线。

质量测量系统（天平部分）

质量测量系统是热重仪的核心部分，该系统可以实时记录下试样的质量随温度和时间的连续变化关系，用于热重仪的天平与普通的分析天平之间的差别主要表现在：（1）天平的灵敏度足够高，一般用于热重仪的天平的灵敏度在 0.1 微克至 1.0 微克范围。根据实际应用领域，用于热重仪的天平主要包括半微量天平(10 微克)、微量天平(1 微克)和超微量天平(0.1 微克)等几种。一般来说，天平的灵敏度取决于天平的量程。一般来说，天平的灵敏度越高，其称重范围（即量程）也就越小。对于灵敏度为 0.1 微克的热天平而言，其量程通常不超过 200mg。一些特殊的测试要求需要称量较多的试样，此时需要通过扩大其量程和降低灵敏度来实现。

（2）天平可以在一定的气氛下工作，在实验时应尽可能减少气流、浮力、热辐射、加热时电流产生的磁场作用、气体腐蚀等作用的影响。对于高灵敏度的天平而言，气流的波动对于其正常工作有很大的影响。天平在结构设计上做了相应的改进，以减少气流的波动影响和由于温度变化引起的浮力、对流等作用的影响。

另外，为了减少在实验过程中温度变化对质量检测引起的漂移，在天平中配置了温度补偿器。天平横梁的材料采用热膨胀系数较小的石英、氧化铝或铝合金材料，也可以减少横梁本身的热胀冷缩。用于热重实验的天平的测量原理与普通的分析天平相似，大多利用了杠杆原理。对于一些量程较大的热重仪，采用了类似弹簧秤的结构形式，其质量的测量原理利用了形变量与质量变化成正比的原理（即胡克定量）。

图 2 中给出了利用杠杆原理进行质量测量的示意图。由图 2 可见，当质量不变时，天平的横梁处于水平状态。当质量发生变化时，杠杆的水平位置会发生变化。当质量减少时，试样端的天平会发生顺时针向上倾斜（图 2）。此时，与横梁相连的光挡板也会随之发生偏移。由光档板一侧的光电位移检测器可以灵敏地记录下这种漂移过程，并将漂移量转换为电压号（通常为直流的电压信号）。这种电压号正比于质量信号，可以通过质量校准转换为试样的质量。

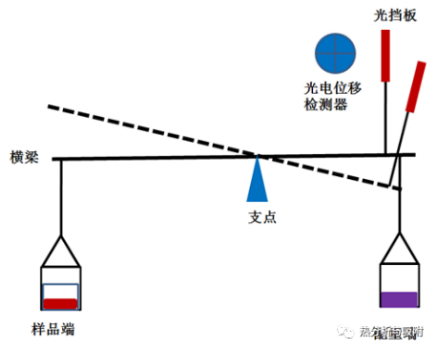


图 2 天平工作原理示意图

温度控制系统

热重实验时的温度变化主要通过控温系统来实现的。控温系统主要由加热炉，程序温度控制器（程序控制温度系统）和温度测量系统几部分组成。程序控制温度系统可以对加热炉发生指令实现各种温度变化程序，加热炉的功能是按照程序控制温度系统中设定的温度程序来实现各种形式的温度变化，试样周围的温度测量系统（通常为热电偶）则记录下这种温度变化信号。在仪器工作时，加热炉的体积对控温有较大的影响。一般来说，较小体积的加热炉升/降温速率快，但控温效果差，恒温实验时温度的波动较大（即热惯性较大）。而体积较大的加热恒温时温度起伏小，但加热速率较慢。对于非室温温度下的恒温实验来说，除了要求恒温阶段温度的波动小之外，为了防止试样在加热阶段发生反应，还要求从实验开始的温度到指定温度的时间越短越好，即加热速率应尽可能快。另外，加热炉与天平的相对位置对于最终实验结果也有较大的影

响。对于吊篮式热重仪而言，为了使试样保持自由的悬挂状态，加热炉一般位于天平的下方对于有梁支架式热天平来说，炉子可以位于天平的上部，也可以下方，还可以位于天平的一侧。通常为了减少加热炉在高温工作时辐射产生的热量影响天平的工作状态，一般情况下应将炉子放置于天平上方。

温度测量系统

与控温系统中的炉温测量不同，这里所指的温度测量是使用温度传感器（通常为热电偶）来测量试样周围实际的温度变化。对于可以程序控制温度的加热炉而言，由于加热炉的热电偶一般位于炉胆外层的加热丝附近，和试样之间存在着一定的距离，因此试样周围的温度变化一般与加热炉的温度有差异。另外，试样在反应时自身一般会有相应的热量吸热或放热的热量变化，这种热量变化也会引起试样周围的温度变化。为了如实地反映试样在实验过程中的温度变化，通常使用试样周围热电偶的温度变化来表示试样的温度。当工作温度低于 1100℃时，一般用镍铬—镍铝热电偶；对于最高工作温度 1500℃~1600℃的热重仪通常使用铂—铂铑热电偶。当温度超出此温度时，通常用钨—铼热电偶来测量温度变化。由于测量实验温度的热电偶与试样距离很近或直接接触，在选用热电偶时应考虑以下几个主要原则：（1）热电偶所用的材料必须是惰性的，不能与试样或试样的分解产物发生任何反应，以免污染热电偶、降低其测温精度；（2）在工作的温度范围内，热电偶的热电势与温度的关系应保持线性关系。热电偶与样品的相对位置如果发生变化，将会对温度的测量结果带来较大的影响。一般来说，热电偶与样品的相对位置应保持恒定。在实验中如果使热电偶的位置发生了变化，应对仪器及时进行温度校正。

气氛控制系统

除了早期的商品化热重仪没有气氛控制器外，现在几乎所有的热重仪器都配有气氛控

制系统。热重实验时的气氛主要有以下的作用：（1）气氛可以将试样发生质量变化时的气体产物及时带离反应体系，有利于反应了进一步进行；对于一些有毒或腐蚀性的气体产物，气氛及时将这些产物带离仪器的检测系统，有利于保护仪器样品的支架和天平系统。（2）对于一些易发生氧化的试样，使用惰性的气氛可以对试样起到保护的作用。（3）可以通过实验气氛的变化来研究试样的一些反应特性，如可以通过改变气氛的组成来研究物质的氧化、还原、加成等反应过程中的质量的变化，有利于实现更加真实的反应过程。（4）对于与热重仪联用的一些逸出气体分析技术，气氛可以及时将分解产物带到气体分析仪中，以实现反应时生成的气体产物的实时分析。（5）可以改变气氛的压力实现一些特殊实验条件下的热重实验，这些特殊条件主要包括真空和高压等类型的实验。气氛的流量一般由流量控制器来控制，流量计主要有转子流量计、质量流量计（数字流量计）等类型，其中数字流量计可以记录下实验过程中流量的实时变化，并可以用软件保存下来。气氛在不同结构的热重仪内部的流动方式不同，共同之处在于气氛在仪器内部流向动方向一般是先经过气氛控制器天平室，然后到加热炉，最后将气态分解产物经炉子出口带离炉体。现在的商品化仪器一般可以实现同时使两路以上的气体进入加热炉，大多数仪器的天平室还设计独立的气路系统，以有效避免分解产物进入天平室，而引起污染。当使用两种组分以上的混合物气体作为气氛时，应在仪器外部或前端先将气体经稳压后充分混合。然后，保持流量稳定地输出，经截止阀输入到测量室。一般不应简单地将两种不同流速的气体通过各自独立气路在加热炉内进行混合，这样混合的效果通常比较差，也无法有效保证实验结果的重复性。当使用一些危险气体时，局部浓度过高容易引起爆炸事故。热重仪的真空条件下的实验主要通过将加热炉出时机械泵或扩散泵相连接来实现。一般来说，单独使用机械泵可以获得较低的真空，而如果将机械泵与扩散泵配合使用到可以实现高

真空。为了防止在抽真空的过程中粉末状试样发生飞溅现象，一般在机械泵、扩散泵和测量室（即原样品室）之间（通常在炉子出口附近配置一个直径较大的管道，这两个管道上分别安装蝶阀和真空微调阀。在抽真空时，使支管道与机械泵相通。由于抽气速率较低，可以有效地避免试样发生飞溅。当达到机械泵极限值时再打开主管道使真空继续下降，从而可以实现在真空下的热重实验。

仪器控制和数据采集及处理

在实验过程中测量的物理量的原始信号首先经过传感器或相应的电路单元转换为模拟电压信号，然后再通过模数转换器将这些模拟信号通常为电信号转换成数字信号。较早的商品化仪器的模/数转换是通过安装在计算机上的数据采集卡或专用的数据采集装置来实现的，现在通用的商品化热重仪大多采用 RS232 通信口、USB 接口或网线接口来实现与仪器的通信。具体方式是首先将热重仪工作时的温度、质量、流速等实时信息通过单片机（即微处理机）与计算机相应的接口进行通信，把数据传送到计算机的存储系统。同时，也可以将试样信息、实验程序等信息由计算机的控制软件发送至仪器的程序温度控制系统、气氛控制系统等单元。实验过程中可以通过仪器的分析软件实时显示实验时的数据，并可在实验结束后对数据进行分析，计算机和导出等操作。

辅助装置

在商品化的仪器中，根据一些特殊的需要，通常会包括自动进样器、压力控制装置、光照、冷却装置等辅助装置。

热重法实验条件设定与曲线解析 第 7 部分 热重仪的结构形式

在本系列内容第 6 部分中分别介绍了在热重仪的组成，在本部分内容中将介绍常见的热重仪的结构形式。

1．热重仪的分类方法

根据不同的分类原则，热重仪主要包括以下几种不同的分类方法：

（1）按照温度范围划分

现有的大多数热重仪的工作温度范围为室温以上至某一设定温度。按照仪器的工作温度范围不同，可以将热重仪分为中温型、高温型和超高温型几种。一般称最高工作温度为 1000℃（有时为 1200℃)的热重仪为中温型，最高工作温度为 1500℃(有时为 1600℃或者 1650℃)

的热重仪为高温型，高于此温度的热重仪为超高温型。

（2）按照天平的量程划分

按照实验时天平所称重量的温度范围，分为大样品量热重仪和常规样品量热重仪。一般以 1g 为界，称量范围低于 1g 的仪器为常规样品量热重仪，高于 1g 的为大样品量热重仪。如前所述，称重灵敏度一般与天平的量程成反比关系。量程越低，其称重灵敏度一般越高。

（3）按照试样所处的压力范围划分

按照试样所处的压力范围，可以将热重仪分为真空型、常压型和高压型。真空型热重仪需在加热炉出口附近连接一个与真空泵相连的管路，常压型是在大气压力向试样周围通入一定流速的实验气氛，高压型热重仪是在实验时向样品室通入一定压力的气体或者使用高压坩埚（利用高温下气体产物的压力来改变实验过程的压力，这种类型的高压实验的压力比较难控制，通常指的高压实验不包括这种类型）来实现。其中，真空型和高压型热重仪的结构比常压型的要复杂，对仪器的密封性要求更高。目前大多数商品化的热重仪属于常压型，对于这类仪器加以改造可以实现真空型的实验。高压实验则对仪器的加热炉和天平系统有更高的要求，一般根据实验的压力范围，采用不同结构形式的加热炉和天平系统。

（4）按照天平横梁的支撑形式划分

按照热重仪天平横梁的支撑形式不同，可以分为刀口式、吊带式和张丝式三种结构类型。其中：

（a）刀口式热重仪的天平部分的结构简单、成本低，缺点为刀口和刀承之间的摩擦力大、刀刃容易磨损、抗震性差，不适于高精度热天平；

（b）吊带式热重仪的天平部分的优点为结构简单、性能稳定，适用于大量程的天平，其缺点主要表现在弹性后效大，预平衡时间长等方面；

（c）张丝式热重仪的天平部分的优点为灵敏度高、稳定性好、弹性后效小、抗震能力强，

缺点缺点为称重量程较小。

（5）按天平的工作方式（测定质量方式）划分

按天平的工作方式（即测定质量方式）的不同，可以将热重仪分为偏移式(或称开环式)和回零式(或称闭环式)两种类型。其中：

（a）偏移式热重仪的称重方式利用了试样质量的大小直接与天平的偏移量成正比的工作原理。实验过程中由于试样的质量变化引起的偏移量通常由位移传感器转变成电压信号，信号经放大后通过计算机采集进行数据分析。早期的热重仪的天平大多采用偏移式天平结构；

（b）自动回零式热重仪的质量测量精度和稳定性等指标比偏移式的高，现在的商品化的高灵敏度的热重仪的天平大多采用回零式的工作原理。

其工作原理为：当试样质量变化而发生偏移时，用自动补偿的方式在天平的横梁上施加一个与试样质量变化相等并且方向相反的回复力(或力矩)，使天平的横梁在质量变化阶段始终维持在初始的平衡位置。在补偿过程中，通过施加的电磁作用力使因质量变化而倾斜的天平梁恢复到原来的平衡位置（即零位），施加的这种电磁作用力与质量变化成正比。通过自动调节转换机构中电磁线圈中的电流的大小和方向，可以实现需要施加的电磁力的大小与方向的变化。因此，在测量时通过精确检测该线圈中电流的变化值即得到质量的实时变化过程。

（6）按试样与天平刀线之间的相对位置划分

在机械式天平中，在天平横梁的左、中、右位置分别装有一个玛瑙刀口和玛瑙平板。装在梁中央的玛瑙刀刀口（称为中刀刀口）向下，支承于玛瑙平板上，用于支撑天平梁，又称支点刀。安装在横梁两边的玛瑙刀的刀口向上，与吊耳上的玛瑙平板相接触，用来悬挂天平的样品托盘和配重托盘。玛瑙刀口是天平很重要的部件，刀口的好坏直接影响到称量的精确程度。天平刀线是指玛瑙中刀刀口线的延长线（如图 1 所示）。

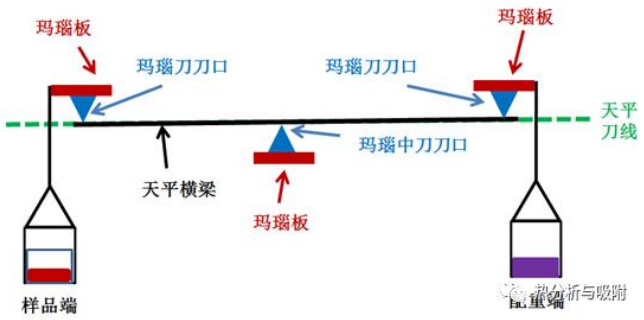


图 1 天平结构示意图

可以根据试样与天平刀线的相对位置对热重仪进行分类，这是当前普遍采用的分类方法。按照这种分类方法，可以将热重仪分为下皿式（也称吊篮式）、上皿式和水平式三种。图 1 中，试样位于天平刀线的下方，这种类型的热重仪为下皿式热重仪。

这三种结构形式的仪器各有优缺点，以下分别重点介绍这三种类型的热重仪。

2．下皿式热重仪

这种结构形式的热重仪的试样端位于天平刀线的下方，将装有试样的坩埚放在吊篮中，通常通过一根重量很轻的悬丝（通常为热稳定性较好的性质惰性的石英或者铂材质）将吊篮与天平横梁连接起来。因此，这种形式的热重仪又称吊篮式或者挂丝式热重仪，其结构示意图如图 2 所示。

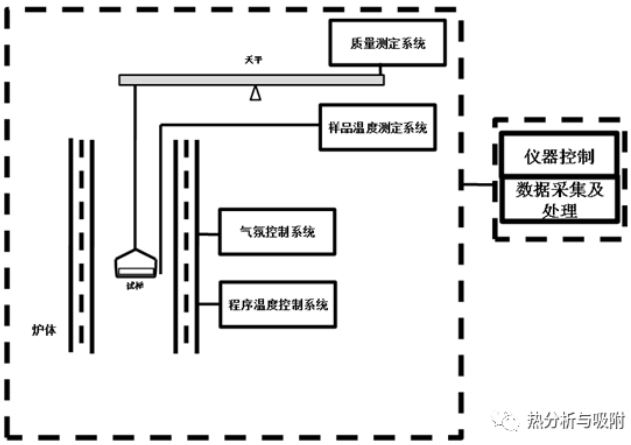


图 2 下皿式 TG 仪的结构框图

这种结构形式的热重仪的优点为：天平的悬挂系统结构简单、自身的质量较小，因此可用于较小称重的天平。这种形式的 TG 仪一般具有较高的灵敏度。但这种结构形式的 TG 仪又存

在以下的缺点：

（1）天平在测量过程中易受到来自下方加热炉内上升的热气流、热分解产物和热效应等的干扰，在试样坩埚附近产生较大的对流；

（2）在实验时由于横梁的一端受热，容易引起热重基线的漂移；

（3）实验时产生的热分解产物容易粘附在试样坩埚和吊丝上，从而对实验结果产生影响；

（4）由于悬挂系统不易固定，操作不太方便，放置样品困难；

（5）当实验时吊篮的重心位置发生变化时，容易造成基线的波动；

（6）温度传感器（通常为热电偶）位于吊篮一侧或者吊篮的下方，在实验过程中其位置容易发生变化。当其位置发生变化时，测得的温度也会随之发生变化，应及时对温度进行校准；

（7）更换传感器困难；

（8）实验时产生的有害气体冲进天平室，造成对天平室部件的污染。

（9）吊丝容易发生变形。当吊丝发生弯曲时，容易造成仪器基线的漂移和变形。

对于以上第（1）和第（2）的不足，可以通过基线校正或者基线扣除来消除。

3．上皿式热重仪

这种结构形式的热重仪的试样端位于天平刀线的上方，将装有试样的坩埚放置在支架上，支架通过连接装置与天平横梁连接起来，其结构示意图如图 3 所示。

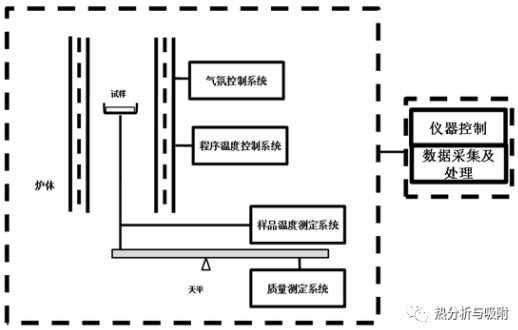


图 3 上皿式 TG 仪的结构框图

这种结构形式的热重仪可以有效地避免下皿式天平的缺点，其优点主要表现在：

（1）更换样品容易；

（2）实验时样品放置稳固，位置不易发生变化。

但这种结构形式仍存在着一定的不足，主要表现在：

（1）结构设计复杂；

（2）需用较大质量的配重端来使支架保持垂直状态；

（3）由于天平总负荷的增大，导致天平测量灵敏度和精度下降；

（4）由于实验时采用的气氛气体由下部的天平室向上流动，将会产生浮力效应，引起基线的漂移；

（5）在实验时由于横梁的一端受热，容易引起热重基线的漂移；

对于以上第（4）和第（5）的不足，可以通过基线校正或者基线扣除来消除。一些商品化的热重仪通过将样品端和参比端分别连接天平的横梁两端的方法(如图 4)，来消除以上第(5)方面的不足。

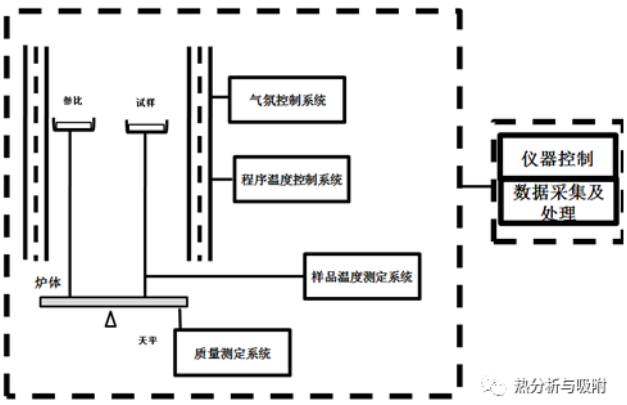


图 4 分别与天平横梁两端相连样品端和参比端同时置于加热炉中的上皿式 TG 仪的结构框图

4. 水平式热重仪

这种结构形式的热重仪的试样端与天平刀线同时处于水平位置将装有试样的坩埚放置在支架上，支架通过连接装置与天平横梁连接起来，水平伸入炉膛内，其结构示意图如图 5 所

示。

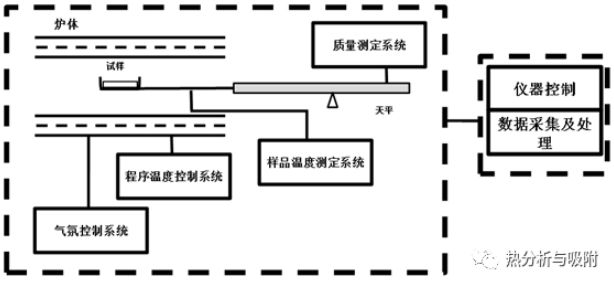


图 5 水平式 TG 仪的结构框图

这种结构形式的优点主要表现在

（1）结构比上皿式更为简单；

（2）通入气流量的波动对热重测量结果影响很小；

（3）浮力效应较小；

（4）无需悬挂，试样支架直接连接在天平横梁的一端。

这种结构形式也存在一定的缺点，主要表现在：

（1）实验时需要较大流量气体来带走分解产物；

（2）样品放置不方便；

（3）在加热过程中支架的热膨胀会产生增重现象。

对于以上第（3）的不足，可以通过基线校正或者基线扣除来消除。一些商品化的热重仪通过类似图 4 的方法，将样品端和参比端分别连接天平的横梁两端的方法，来消除这种不足。

热重法实验条件设定与曲线解析 第 8 部分 基于热重仪的常见联用技术

在本系列内容第 5 部分和第 6 部分中分别介绍了在热重仪的组成和结构形式，由于热重仪本身的局限性。在实际应用中通常将热重技术与其他分析技术进行联用，以对所研究的物质的性质进行更加全面和深入的了解，在本部分内容中将介绍常见的基于热重技术的联用方法。

热重技术的特点

（1）热重法的优点热重法(Thermogravimetry，简称 TG)是在程序控制温度和一定气氛下，实时测量物质的质量随温度（动态）或时间（等

温）变化的定量技术，其具有操作简便、准确度高、灵敏、快速以及试样微量化。有 TG 法可以准确地测量在实验过程中物质的质量变化及变化的速率，理论上只要物质受热时发生质量的变化，都可以用 TG 法来研究。例如，对于存在着质量变化的物理过程和化学过程，如升华、汽化、吸附、解吸、吸收和气固反应等都可以方便地使用 TG 法来进行检测。对于在实验过程中样品不发生明显的质量变化的过程，如熔融、结晶和玻璃化转变之类的热行为，虽然通过热重法得不到变化信息，但可以作为间接的数据来证明在实验过程中没有发生质量变化。由热重实验得到的曲线称为热重曲线（TG 曲线）。通过对 TG 曲线进行分析，可以获得样品及其可能产生的中间产物的组成、热稳定性、热分解情况及生成的产物等与质量相联系的信息。通常在对热重曲线进行分析时，通过对 TG 曲线进行微分，得到微商热重曲线（DTG 曲线），通常称这种方法为微商热重法，也称导数热重法。由 DTG 曲线可以精确反映出每个质量变化阶段的起始反应温度、最大反应速率温度和反应终止温度，另外当 TG 曲线对某些受热过程出现的台阶不明显时，利用 DTG 曲线能明显的区分开来。但在实际应用中，TG 法也存在着一定的局限性。

（2）热重法的局限性

如上所述，由单一的 TG 技术可以得到在实验过程中所研究的对象在一定的气氛和程序控制温度下由于其结构、成分变化而引起的质量变化信息。由于热重曲线是试样在实验条件下多种因素的综合作用下质量变化的综合反映，对于一些在实验过程中不发生质量变化的过程如熔融、结晶、固相相转变等由 TG 实验无法得到特征变化信息。另外，对于一些

组成和分解过程比较复杂的样品而言，仅通过 TG 曲线无法进行相对准确的解析。此时通常通过将 TG 技术与其他分析技术联用的方法来达到实验目的。通过将热重技术与常规的分析技术如红外光谱技术、质谱、色谱、拉曼光谱、X 射线衍射等联用，可以同时得到在物质的性质发生发生变化的过程中产物的结构、成分、物相等的变化信息。通过这些信息，可以得到物质在一定的气氛和程序控制温度下所发生的各种变化的更深层次的一些信息，对于过程中的反应机理、动力学信息有更深刻的认识。

2. 热分析联用技术简介

概括来说，常见的热分析联用技术主要包括以下几种：

（1）同时联用技术

同时联用技术是在程序控温和一定气氛下，对一个试样同时采用两种或多种热分析技术。常见的与热重技术相关的联用技术主要包括热重-差示扫描量热联用（TG-DSC）和热重-差热分析技术（TG-DTA）两种，这两类联用技术通常统称为同步热分析技术，简称 STA。由于同时联用的两种或多种技术可以同时由每种测量技术得到的物理量的变化信息，因此习惯上在这些技术之间用符号“-”来连接。

（2）串接联用技术

串接联用技术是在程序控温和一定气氛下，对一个试样采用两种或多种热分析技术，后一种分析仪器通过接口与前一种分析仪器相串接的技术。常用的基于热重技术的串接式联用技术主要包括与红外光谱技术（IR）、质谱技术（MS）、气相色谱技术（GC）以及气相色谱/质谱联用技术

（GC/MS）中的一种或者几种的联用形式。由于串接联用的两种或多种技术由每种测量技术所得到的物理量的变化信息存在时间上的先后关系，因此习惯上在这些技术之间用符号“/”来连接。例如，热重与质谱联用技术用热重/质谱联用表示，简称 TG/MS。热重与红外光谱联用技术用热重/红外光谱联用表示，简称 TG/IR 或者 TG/FTIR（与热重仪联用的红外光谱仪多为傅里叶变换红外光谱仪）。

（3）间歇式联用技术

间歇式联用技术是在程序控温和一定气氛下，对一个试样同时采用两种或多种热分析技术，仪器的联接形式同串接联用技术，即后一种分析仪器通过接口与前一种分析仪器相串接，但第二种分析技术的采样是不连续的。常用的基于热重技术的间歇式联用技术主要包括与气相色谱技术（GC）或气相色谱/质谱联用技术（GC/MS）的联用形式。由于这类技术中的后一种分析技术所检测的是由与此联用的热分析技术产生的气体或其他形式的产物的信息，二者之间存在着时间先后的关系，因此，这类联用技术也可以视为串接式联用的一种特定的结构形式。以下分别对这几种联用技术进行介绍。

3. 同步热分析技术简介

同步热分析技术（通常简称为 STA）是一种同时联用的热分析技术，通常所指的同步热分析技术是指热重法与差热分析和差示扫描量热法联用的热分析联用技术，分别简称为 TG-DTA 和 TG-DSC。其中，TG-DTA 是在程序控制温度和一定气氛下，对同一个试样同时采用 TG 和 DTA 两种分析技术，同时测量试样的质量和试样与参比物之间的温度差随温度

或时间变化关系，由 TG-DTA 曲线可以同时得到物质的质量与热效应两方面的变化情况。TG-DSC 是在程序控制温度和一定气氛下，对同一个试样同时采用 TG 和 DSC 两种分析技术，同时测量试样的质量和试样与参比物之间的热流或功率差随温度或时间变化关系，由 TG-DSC 曲线可以同时得到物质的质量与热效应两方面的变化情况。由于在技术上不可能满足 TG 和 DTA 所要求的最佳实验条件，因此这种同时联用分析技术一般不如单一的热分析技术灵敏，并且其重复性也差一些。由 TG-DTA 和 TG-DSC 联用技术对同一个试样、在同一次实验同时得到 TG 和 DTA 曲线，可以方便地区分物质在实验过程中发生的物理过程和化学过程，便于比较、对照、相互补充，节省时间。TG-DSC 联用在仪器构造和原理上和 TG-DTA 类似，但是其中的 DSC 的灵敏度要降低一些，这两种同时联用技术都广泛应用于热分解机理研究。

热重-差热分析技术

TG- DTA 技术将 TG 与 DTA 结合为一体，在同一次测量中利用同一样品可同步得到试样的质量变化及试样与参比物的温度差的信息。常用的 TG-DTA 仪主要有水平式和上皿式两种结构形式。测试时将装有试样和参比物的坩埚置于与称量装置相连的支持器组件中，在预先设定的程序控制温度和一定气氛下对试样进行测试，在测试过程中通过天平实时测定试样的质量，同时通过支持器组件的温差热电偶测量试样与参比物的温度差随温度或时间的变化信息，获得 TG-DTA 曲线。由 TG-DTA 曲线可以得到样品在一定气氛和程序控温下，物质在质量与热效应两方面的变化信息。TG-DTA 仪主要由仪器主机（主要包括程序温度控制系统、

炉体、支持器组件、气氛控制系统、温度及温度差测定系统、质量测量系统等部分）、仪器控制和数据采集及处理各部分组成，支持器组件平衡地置于加热炉中间，以保持热传递条件一致。图 1 为上皿式 TG-DTA 仪的结构框图。

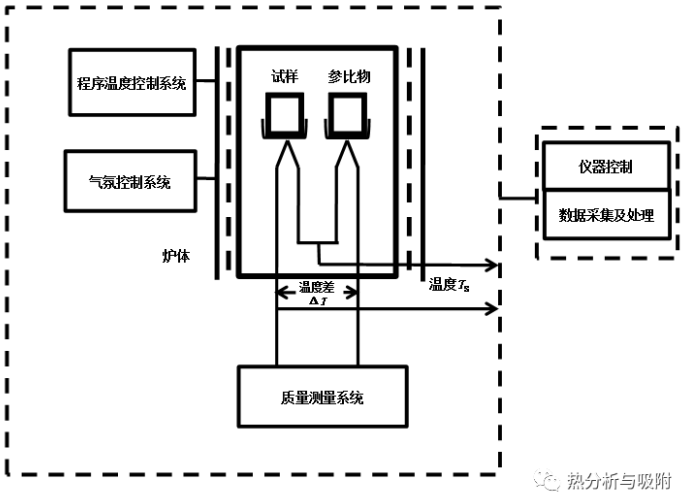


图 1　上皿式 TG-DTA 仪结构框图

（2）热重-差示扫描量热技术（简称 TG- DSC）

与 TG-DTA 联用技术相似，TG- DSC 技术是将 TG 与 DSC 技术结合起来的同时联用技术，可以同时得到样品在相同条件下的质量和热效应的信息。TG- DSC 联用技术在仪器构造和原理上与 TG-DTA 联用相类似。将 TG 与 DSC 结合为一体，在同一次测量中利用同一试样可同步得到试样的质量变化及试样与参比物的热流差的信息。常用的 TG-DSC 仪主要有水平式和上皿式两种结构形式。试样坩埚与参比坩埚（一般为空坩埚）置于同一导热良好的传感器盘上，两者之间的热交换满足傅立叶热传导方程。通过程序温度控制系统使加热炉按照一定的温度程序进行加热，通过定量标定，将温度变化过程中两侧热电偶实时量到的温度差信号转

换为热流差信号，对温度或时间连续作图后即得到 DSC 曲线。同时整个传感器（样品支架）插在高精度的天平上，参比端不发生质量变化，试样本身在升温过程中的质量由热天平进行实时测量，对温度或时间作图后即得到 TG 曲线。与 TG 联用的 DSC 的原理为热流式。TG-DSC 仪与 TG-DTA 仪相似，主要由仪器主机（主要包括程序温度控制系统、炉体、支持器组件、气氛控制系统、温度及温度差测定系统、质量测量系统等部分）、仪器控制和数据采集及处理各部分组成，支持器组件平衡地置于加热炉中间，以保持热传递条件一致。仪器输出的温度差信号通过定量标定，将测量过程中两侧热电偶实时量到的温度信号差转换为热流信号差，得到 DSC 曲线。

4. 热重/质谱联用技术（简称 TG/MS）简介

热重/质谱联用（TG/MS）技术是在程序控制温度和一定气氛下，通过质谱仪在线监测由热分析（主要为热重仪、热重-差热分析仪以及热重-差示扫描量热仪）中由试样逸出的气体的信息的一种热分析联用技术，基于热重技术的常见的联用形式有 TG/MS、TG-DTA/MS 以及 TG-DSC/MS 等技术。质谱法（Mass Spectrometry，简称 MS）是一种检测和鉴别微量气体物质的非常灵敏的方法，通过这种技术可以得到化合物的化学和结构的信息（官能团和侧链）。质谱法即用电场和磁场将运动的离子（带电荷的原子、分子或分子碎片，有分子离子、同位素离子、碎片离子、重排离子、多电荷离子、亚稳离子、负离子和离子 - 分子相互作用产生的离子）按它们的质荷比分离后进行检测的方法。测出离子准确质量即可确定离子的化合物组成。这是由于核素的准确质量是一多

位小数，决不会有两个核素的质量是一样的，而且决不会有一种核素的质量恰好是另一核素质量的整数倍。分析这些离子可获得化合物的分子量、化学结构、裂解规律和由单分子分解形成的某些离子间存在的某种相互关系等信息。由于对 MS 的详细描述内容已经超出了本文的范围，因此在本部分内容中仅讨论在应用时所必需的一些与 MS 相关的背景知识。在联用的质谱中，样品分子通过一个离子源进入质谱，在离子源中样品分子被高能电子束（通常为~70eV）轰击。这个能量比有机物的离子化势能和键强度大，该能量实际上足够从分子上移动一个或更多的电子，形成正电荷分子离子。另外，电子束的能量还能够引起分子发生大量的碎裂，通过复杂的裂解途径形成许多不同的正电荷碎片离子，形成的这种碎片离子与所研究的分子结构密切相关。TG-MS 仪主要包括一台热重仪或者同步热分析仪、一台质谱仪以及将两者联合的接口。为了获得释放气体分析的最佳结果，热分析仪和接口一定要设计成保证释放气体有足够量转移到质谱仪，同时质谱仪要设计成能快速扫描和长周期稳定操作。由于质谱在高真空条件下工作，从热分析仪逸出的气体只有约 1%通过质谱仪(否则会失去真空条件)。如此低的逸出气体对于高灵敏度的质谱来说足够了。热分析仪和 MS 之间的联用需要通过特殊设计的接口来进行，这是因为热分析仪在 1 个大气压下正常工作，而 MS 则需要在大约 10-6mbar 的真空条件下进行工作。通过可以加热的陶瓷（惰性）毛细管或内衬涂层的金属管将由热分析仪逸出的一小部分气体带入至 MS 仪中实现联用。实验时，主要使用 He 作为载气，但也可以使用诸如空气或 O2 等之类的气体。热分析和/或质谱设备的制造商提

供了用于联用的接口和软件，使得 MS 可以在线监测由热分析仪逸出的气体（如图 2 所示）。一些 MS 设备的制造商已经扩展了它们的应用范围，现在已经有专门的 MS 设备可以通过更加方便的方式与热分析设备进行联用。

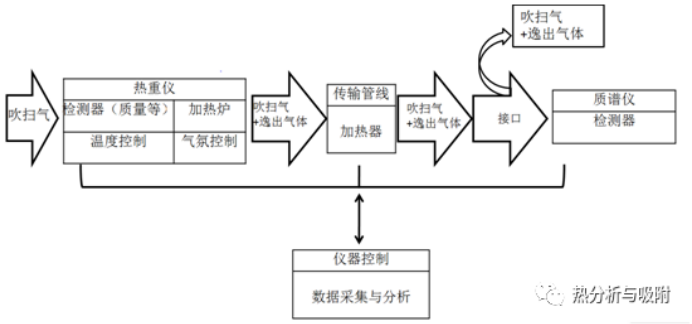


图 2　热重/质谱联用仪工作原理示意图

质谱仪提供的定性信息是靠气体分子和原子的离子比，再将所得到的离子比按它们的质量电荷比分开，每种气体物质在离子化过程中分裂产生一个特征离子模型，可与已知物质的模型辨别比较。进入 MS 的气体在电离室中被电子轰击，气体分子被分解成阳离子，根据这些阳离子的质量/电荷将其分离。通过测量离子的电流，可以获得如图 3 所示的强度为质荷比函数的谱图。

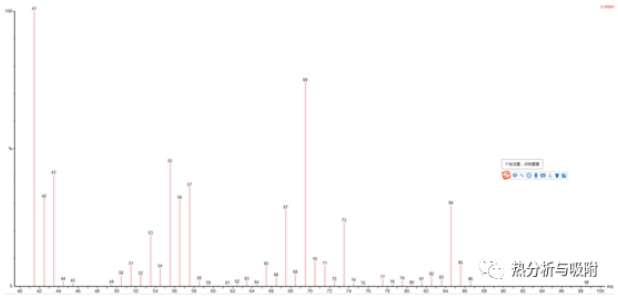


图 3. 强度作为质量/电荷比的函数的 MS 谱图

在图 3 中给出了一个瞬时扫描的 MS 谱图。由于在整个 TG 实验期间连续扫描，因此可以（用适当的软件）合并得到的每张所有瞬时扫描谱图中相同质量/电荷比的数据，还可以针对每个质量/电荷比获得强度随时间或温度的曲线。在图 4 中所列举的例子中，给出了在空气气氛中加热 Nd2(SO4)3·5H2O 过程中的质量/电荷比为 18（H2O+）、32（O2+）和 64（SO2+）的强度随温度和时间变化的曲线。

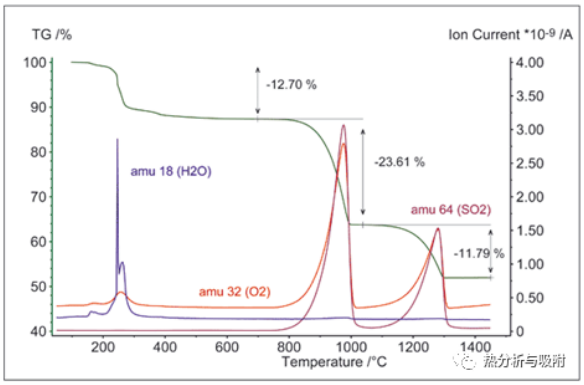


图 4.　MS 信号强度作为温度的函数

借助相应的谱图库，可以将获得的碎片的实验结果与谱图库进行比较，以便识别出在离子化之前的原始气体分子的信息。

5. 热重/红外光谱联用技术（简称 TG/IR 或者 TG/FTIR）简介

由于对红外光谱技术的详细描述内容已经超出了本文的范围，因此在本部分内容中我们仅讨论在应用时所必需的一些与 IR 相关的背景知识。傅里叶变换红外光谱法（FTIR）是基于分子与近红外(12500~4000cm-1)、中红外(4000-200cm-1)和远红外(200~12.5cm-1)光谱区电磁辐射相互作用的原理。当红外辐射通过一个样品，根据不同分子的结构特性样品会吸收一定频率的能量，引起分子或分子的不同部分(官能团)在这

些频率下振动。通过红外光谱法可以得到分子的官能团相关的结构信息。与质谱法相比，由于红外线的能量比较低，没有离子化、裂解或者破碎发生，因此 FTIR 可以用于分子官能团的鉴别。但是 FTIR 比 MS 的灵敏度低很多，可用来分析含量较高的物质的结构信息。热重/傅里叶变换红外光谱联用法（TG/FTIR），简称热重/红外光谱联用法（TG/IR），是一种常见的热分析联用技术。该类方法通过可以加热的传输管线将热重仪与红外光谱仪串接起来的一种技术，属于串接式联用技术。该方法是一种利用吹扫气（通常为氮气或空气）将热重仪在加热过程中产生的逸出产物通过设定温度下（通常为 200-350℃的金属管道或石英管）的传输管线进入到红外光谱仪的光路中的气体池中，并通过红外光谱仪的检测器（通常为 DTGS 检测器和 MCT 检测器）分析判断逸出气体组分结构的一种技术。实验时，随着热重仪的温度变化，在由热重仪测量待测样品的质量随温度的变化的同时，由红外光谱仪测量在不同的温度下由于质量的减少引起的气体产物的官能团随温度的变化信息。实验数据以热重曲线和红外光谱图的形式表示，通过实验可以得到不同温度下的样品的质量以及所产生气体的红外光谱图。常用的 TG/IR 仪的结构框图如图 5 所示。

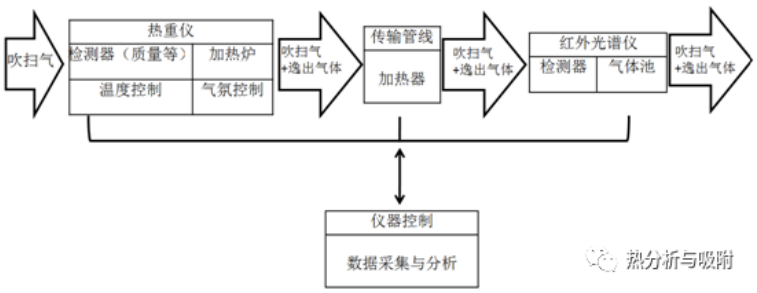


图 5　TG/IR 仪的结构框图

TG/IR 仪主要由热重仪主机（主要包括程序温度控制系统、炉体、支持器组件、气氛控制系统、温度测量系统、称量系统等部分）、红外光谱仪主机（包括检测器、气体池等部分）、联用接口组件（包括加热器、隔热层等部分）、仪器辅助设备（主要包括自动进样器、冷却装置、机械泵等部分）、仪器控制和数据采集及处理各部分组成。所有从 TG 仪器中流出的气体都会流入红外光谱仪中的一个加热的气体池，红外光谱仪的检测器以非常快的速度(如每秒 1 次)记录下不同时刻或温度下产生的气体的红外光谱图，可将获得的光谱(吸光度对波数)与气相红外光谱库中的光谱进行比对和分析。通过 TG/IR 实验除了可以得到热分析部分的数据外，还可以得到以下信息：

Gram-Schmidt 曲线

通过软件还可以在整个光谱范围内将每一个单独的 FTIR 光谱的光谱吸收积分，结果被显示成强度对时间的在线曲线，这就是通常所说的 Gram-Schmidt 曲线（简称 GS 曲线），GS 曲线是总红外吸收的定量度量，显示逸出气体浓度随时间的变化（如图 6）。

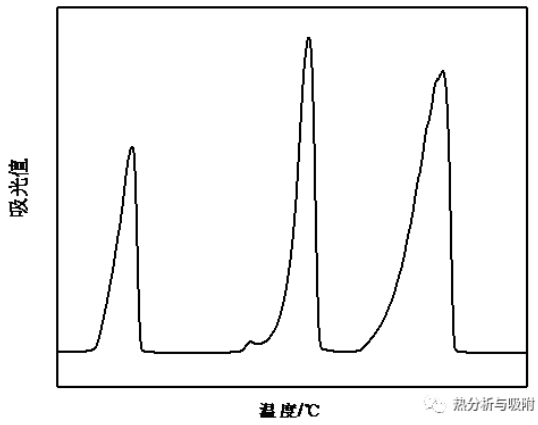


图 6 不同温度下由红外光谱法得到的逸出气体的 GS 曲线

不同温度或时间下的三维红外光谱图

在程序控制温度下，由试样逸出的气体通过红外光谱仪实时检测到的三维红外光谱图如图 7 所示。图 7 是由实验时所得到的所有的红外光谱图组成的，由图可以得到不同结构的气体分子所对应的官能团的总体变化过程。

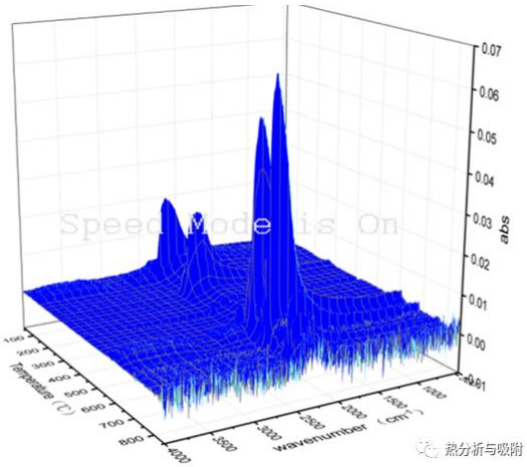


图 7　不同温度或时间下的三维红外光谱图

官能团剖面图 functional group profile(FGP)

FGP 常用来表示在实验过程中逸出的气体中特定的波数随测量时间或温度的变化关系，通常通过对实验过程中所选光谱区域上的红外光谱数据的吸光值积分来得到该剖面图。在软件中，一些这样的剖面图是可以实时计算得到的。通过官能团剖面图可以用来描述在具有某一官能团的物质在不同温度或时间下产生的气体量的变化，如图 8 所示。图 8 中为产生的气体产物中在 1507 cm-1、1650cm-1 和 2380 cm-1 处有特征

吸收的官能团随温度的变化曲线，由此可以得到该类物质在不同温度下的浓度变化信息。

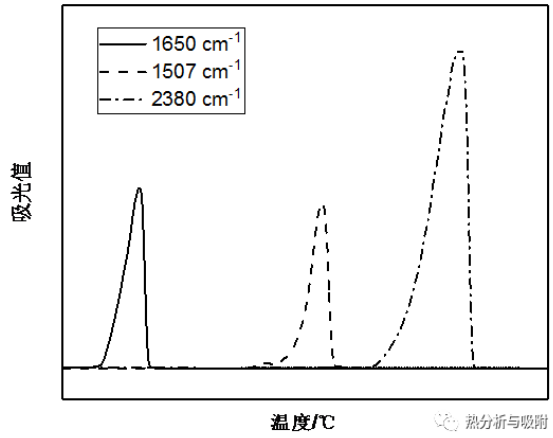


图 8　具有不同的能团的物质的浓度随温度的变化曲线

图 9 为 TG、DTG、GS 和以上三种可能的产物的官能团剖面图曲线的对比图。由图 9 可见，在 TG 曲线的每一个重量变化阶段，GS 曲线所对应的气体的含量均发生了相应的变化。

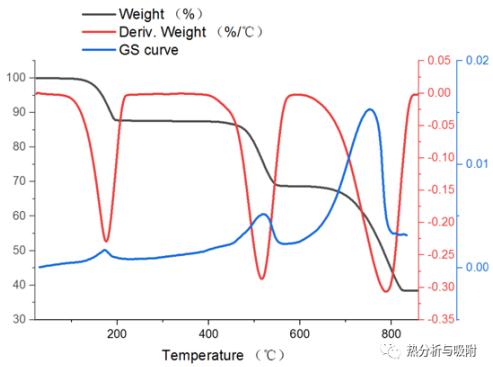


图 9 一水合草酸钙的 TG-DTG-GS 曲线

图 10 为 TG、DTG、GS 和以上三种可能的产物的官能团剖面图曲线的

对比图。由图 10 可见，H2O(取 1649 cm-1)、CO（取 2182cm-1）、CO2（取 2361cm-1）的官能团曲线在加热过程中分别出现了检测峰。其中，波数为 1649 cm-1 的官能团曲线的峰对应于为 H2O 的逸出过程，波数为 2182cm-1 的官能团曲线的峰对应于为 CO 的逸出过程，波数为 2361cm-1 的官能团曲线的峰对应于为 CO2 的逸出过程。对于一水合草酸钙而言，150-200℃范围的峰对应于 CO 的产生，在实际的检测过程中，由于 O2 的存在，少量的 CO 会被氧化为 CO2。

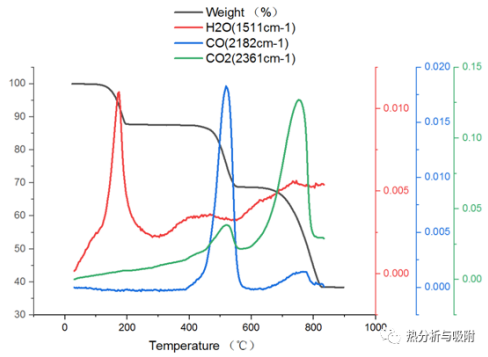


图 10　TG 曲线、GS 曲线和特征官能团曲线的对比分析

5. 热重/气相色谱联用技术（简称 TG/GC）简介

将热重分析仪（TGA）和质谱（MS）联用，进行逸出气体分析，已成为热重分析中非常熟知的科研手段。对于复杂样品来说，TG-MS 几乎无法得到同时逸出的混合气体的数据。而将热重和气相色谱联用（通常为气相色谱质谱联用），可以得到材料完整的特性，精确表征热重分析过程中产生的气体具体成份。表 1 中列出了热分析/质谱联用技术与热分析/气相色谱联用的主要区别。

表 1 热分析/质谱联用技术与热分析/气相色谱联用的主要区别

	热分析/质谱联用	热分析/气相色谱
分析类型	在线	离线分析
分辨力	无分辨力	可通过合适的色谱条件对混合物实现有效地分离
便捷性	方便、快捷	较复杂
分析程度	定性分析或半定量分析	定量分析

气相色谱（GC）是一种具有高解析能力的分析技术，用于分离挥发态与半挥发态的产物。气体混合物基于在静态相（例如毛细管的内部涂层）与流动相（吹扫气，例如 He）中组分分布的差异，得到有效分离。由于在色谱柱中的这一气体分离需要一定的时间（该持续时间依赖于样品特性，色谱柱流动速度，色谱柱长度，以及静态与流动相），因此不可能将连续的在线样品气体流直接连接到 GC。对于热分析与 GC(或 GC/MS)联用技术而言，通常通过一根可以加热的气体传输管将热分析仪与 GC 的六通阀与进样口连接起来，如图 11 所示。

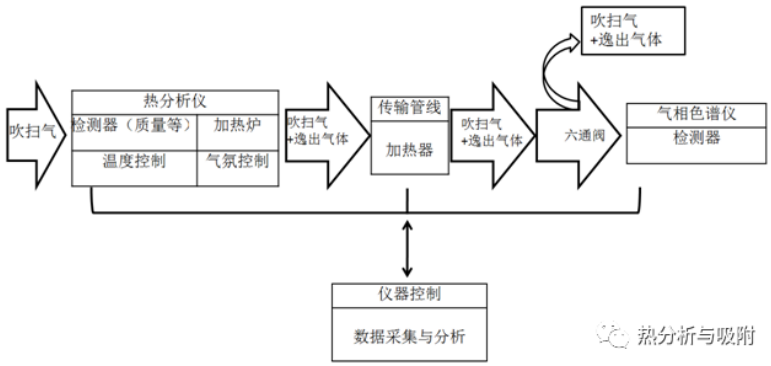


图 11 热分析/气相色谱联用仪的结构框图

6. 多级联用技术（简称 TG/GC）简介

由于通过红外光谱技术可以得到有热分析仪逸出的气体中官能团的信息，对于含有相同官能团的不同大小的分析而言，只通过红外光谱技术无法得到逸出气体的准确的分子结构信息。另外，通过热分析技术与质谱联用可以得到逸出气体的分子大小的信息，而对于分子的官能团信息又无法准确获得。通过热分析技术与气相色谱技术联用可以得到某一温度或某一时刻的气体组分信息，如果需要得到实验温度范围内的逸出气体组分变化的信息，则需要进行多次实验。针对这些问题，不同厂商对其商品化的联用仪器进行了改进。例如，德国耐驰公司的多级热分析联用仪可以实现热分析仪与红外光谱仪、质谱、气质联用仪的联用仪，可以实现红外光谱仪与质谱、气质联用仪串接式联用和并联式联用的连接形式，瑞士梅特勒公司的热分析/红外光谱/气质联用仪可以实现多段气体的采集与分析功能。美国珀金埃尔默公司的热分析/红外光谱/气质联用仪可以通过八通阀的切换灵活地实现在线分析（即热分析/红外光谱/气质联用模式）和分离模式分析（即热分析/红外光谱/气质联用），对于实验室经费有限且实验室空间有限的用户而言，这种配置可以实现更

广泛的应用。

热重法实验条件设定与曲线解析 第 9 部分 独立式热重仪的温度校正

为了确保仪器的正常工作状态，在热重仪正式投入使用之前、使用中需要分别对仪器的温度和质量进行校正。由于不同仪器结构类型的差异，不同的热重仪的校正方法存在着较大的差别。在本部分内容中将介绍独

立式热重仪的温度校正方法。

1. 与校正相关的概念

对于热重仪而言，对仪器进行的校正主要包括温度校正和质量校正两部分。

校准的依据是校准规范或校准方法，可作统一规定也可以自行制定，校准的结果记录在校准证书或校准报告中，也可用校准周数或校准曲线等形式表示标准结果。

校准主要包括内部校准和外部校准等形式，其中内部校准是利用追溯的标准物质对实验室内仪器的自行进行校正。在仪器工作状态正常时，可以按照规定的日程表实施校准，这种校准为定期校准。对于热重仪而言，通常采用的校准形式为内部校准的形式，校准周期通常为 2 年，校准时需依据相应标准或者规范进行。

在两个校准周期内需进行一次期间核查，期间核查时可以使用已知数值的标准物质对仪器经常使用的测试部件或条件进行确认，以确保仪器状态正常，期间检查应有相应的记录。

当仪器设备发生长期闲置、搬运或更换关键部件后，对实验数据产生怀疑等情况时，应及时按照相应规程进行校准并记录，这种校准为不定期校准。

2. 热重仪的温度校正原理

温度校正（temperature correction）是用已知转变温度的标准物质确定仪器的测量值 Tm 和真实温度 Ttr 之间的关系的一种操作过程。通过温度校正可以得到以下关系式：

$$Ttr = Tm + \Delta Tcorr \quad (1)$$

在等式（1）中，ΔTcorr 为温度校正值。

通过温度校正，可以消除仪器的测量温度值与真实温度值之间的差别。例如，当使用熔融温度为 156.6℃的金属 In 标准物质对热重仪进行温度校正时，得到的测量值为 154.1℃，此时

$$\Delta Tcorr = 156.6 - 154.1 = +2.5℃ \quad (2)$$

在温度校正时，应对测量值加上 2.5℃，使其与标准值相等。

通常在对温度校正后，还应在相同的实验条件下使用标准物质进行重复实验来验证测量值与真实值之间的偏离程度。

在实际应用中，当温度范围较宽时，通常需要使用不同温度范围的一组标准物质进行温度校正。图 1 中给出了由一组不同的温度范围的标准物质得到的测量温度与真实温度之间的关系。由图可见，在实验温度范围内不同的测量值 Tm 与理论值 Ttr 之间呈现较好的线性关系，即：

$$Ttr = K \cdot Tm + b \quad (3)$$

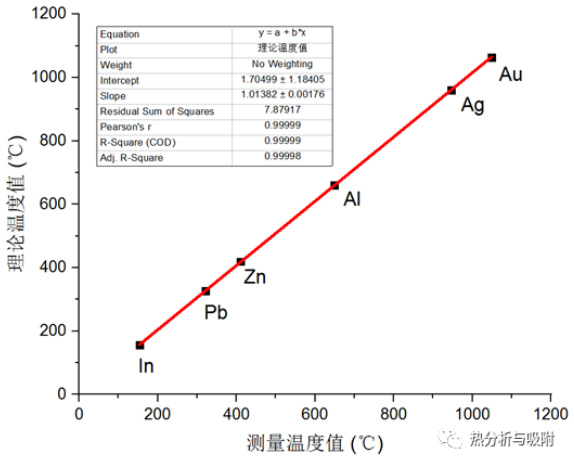
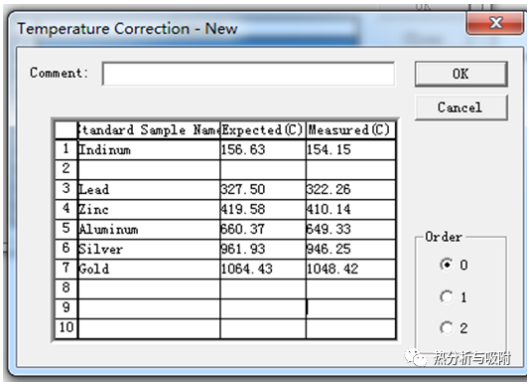


图 1 由一组不同的温度范围的标准物质得到的测量温度值与理论温度

值之间的关系曲线

在实际校正时，可以在仪器的校正软件中分别输入测量值（如图 2），选用不同的拟合方程由软件自动生成相应的校正曲线，在实验过程中根据校正曲线对不同温度范围的温度进行校正。



	tandard Sample Nam	Expected(C)	Measured(C)
1	Indinum	156.63	154.15
2			
3	Lead	327.50	322.26
4	Zinc	419.58	410.14
5	Aluminum	660.37	649.33
6	Silver	961.93	946.25
7	Gold	1064.43	1048.42
8			
9			
10			

图 2 仪器的温度校正数据输入窗口

也可以在仪器的软件窗口中输入等式（3）中的校正系数 K，在实验过程中由软件对不同的温度范围的温度进行自动校正。

3. 独立式热重仪的温度校正方法

独立式热重仪多采用图 3 所示的下皿式结构形式，由于其在实验过程中只能得到质量信息，通常采用以下的校正方法：

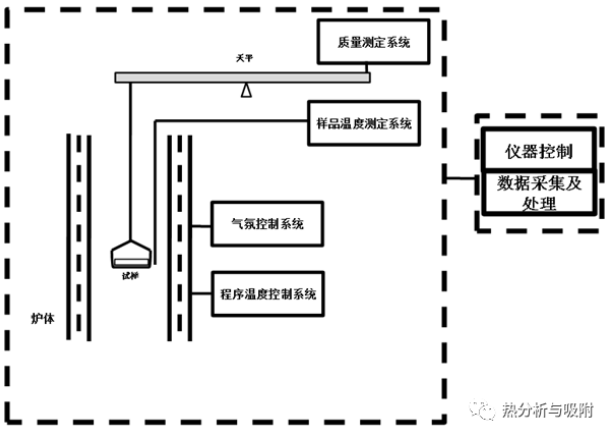


图 3　下皿式 TG 仪的结构框图

(1) 居里点法

居里点法是在磁场的作用下，将铁磁性标准物质加热到某一温度时，其磁性很快完全消失而引起质量变化的原理来对温度进行校正的方法。磁性消失时所对应的温度通常称之为铁磁性材料的居里温度。居里温度只与材料的组分有关，当材料的组分保持不变时，居里点温度也不会发生改变。

通常是使用具有确定的居里温度值 Tc 的纯金属或合金作为标准物质。该温度校正过程实质上为磁性温度的测量，其中磁效应的外推终止点即为 Tc 的数值。图 4 为使用几种磁性标准物质进行校准得到的 TG 曲线，由图可见 TG 曲线和 DTG 曲线都可以使用该方法进行温度校准。通过这种方法可以方便地在单次实验中测量多个磁性样品的转变过程。

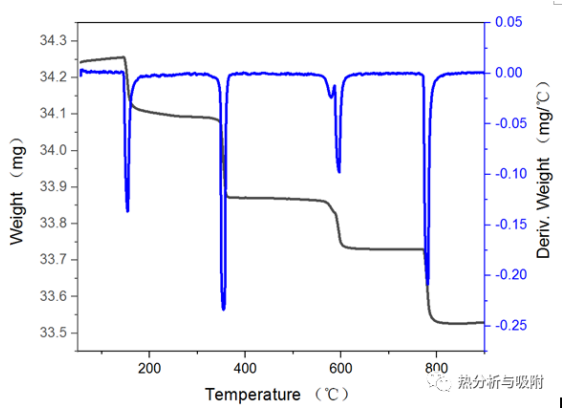


图 4. 几种磁性材料的 TG 和 DTG 曲线

校正时，将铁磁性材料放在天平试样的坩埚内，并在炉体外侧的试样位置处放置一块永久磁铁。由于磁场的作用，此铁磁性材料产生一个向下的力，天平发生增重。当炉子升温到该铁磁性材料的居里点温度时，铁磁性材料快速失去永久磁铁对它的向下拉力，表现为失重过程。实验结束后，在分析软件中根据曲线的拐点来确定居里点温度（如图 5 所示）。

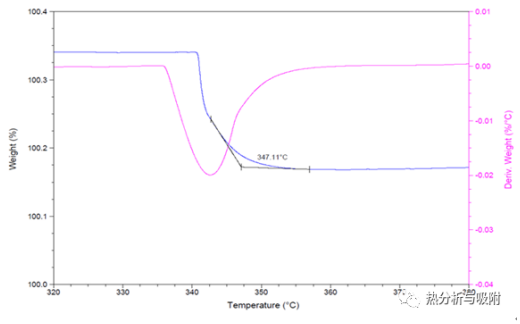


图 5　用 Ni 标准物质校准热重仪得到的 TG 曲线

需要注意，当仪器的结构形式为如图 6 所示的上皿式结构形式时，由于试样位于天平上方，在磁场作用下，仪器测得的低于居里点温度时的试样的表观质量比高于居里点温度时的试样的表观质量要低。当发生居里转变时，会出现质量增加的现象。因此，由这种结构形式的仪器测得的 TG 曲线的形状与图 4 中曲线的变化方向相反。如图 7 所示。

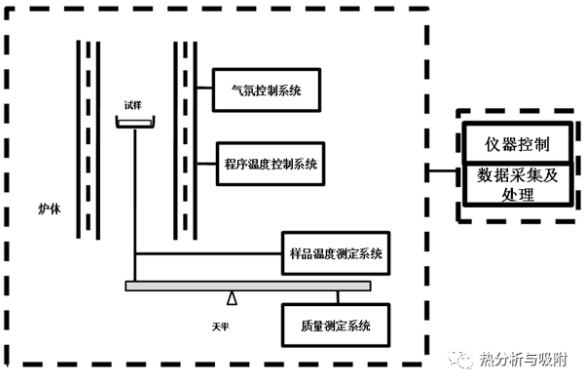


图 6　上皿式 TG 仪的结构框图

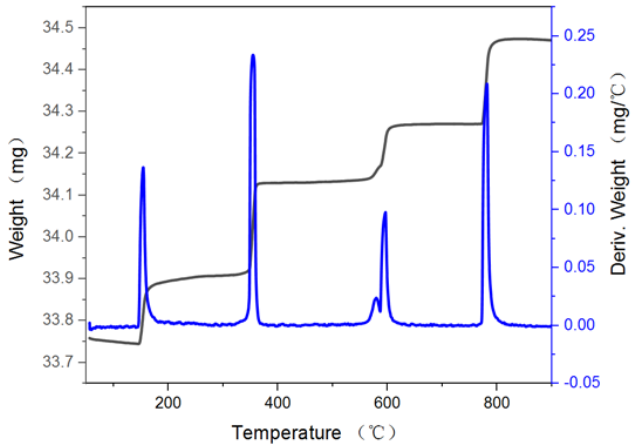


图 7. 几种磁性材料的 TG 和 DTG 曲线

当使用已知居里点温度铁磁性材料所得到的测试结果与标准值不一致时，应在仪器的控制软件或者控制面板中进行校正。

在校正热重仪的温度时，应注意：

（a）应选择接近试样测试温度的居里点材料；

（b）升温速率应与测试条件保持一致，一般为 10~40℃/min；

（c）实验时的试样量应适中，不宜太小，否则曲线不明显；

（d）温度读数为 TG 曲线的台阶的最大斜率与台阶结束后基线外延线的交点所对应的温度（如图 5 所示）。

在表 1 中列出了可用于热重仪的温度校正的磁性材料。

表 1　可用于热重仪的温度校准的磁性材料

居里点材料名称	转变温度/℃	居里点材料名称	转变温度/℃
1.蒙乃尔合金	65	5.深拉镍铬合金	438
2.阿卢梅尔镍铝锰电阻合金	163	6.磁渗透合金	596
3.镍	354	7.铁	780
4.穆镍铁坡莫合金	393	8.海沙特 50	1000

热分析与吸附

（2）吊丝熔断法

吊丝熔断法通过将熔点准确已知的纯金属细丝固定悬挂在样品支撑系统附近非常接近样品的位置上，当温度升高至纯金属细线的熔点时，连接的金属丝发生熔化并从其支撑件滴落。对这种方法而言，样品具体放置的位置很重要，跌落时的重量可能会减小并造成突然的重量损失。金属丝也可能会跌落在样品盘上，导致检测到的质量信号产生瞬间的波动。通过确定这两种由于在已知的温度下熔融而引起的表观质量变化对应的温度，可以很容易地校准仪器的温度。

也可以采用以下的方法得到更加明显的质量变化信息：

实验时，用温度标定熔点的金属丝制成直径小于 0.25mm 的细丝，把一个质量约 10mg 的热稳定性很高的铂砝码吊挂在热天平放试样上方的金属丝上，如图 8 所示。

对于这种方法而言，为了节省熔点准确已知的纯金属细丝的用量，减少由于金属挥发对仪器造成的污染，图 8 中的 3 可以用高熔点的铂丝，其与热稳定性很好的铂砝码之间用熔点准确已知的纯金属细丝来连接。当炉子升温到温度超过可熔断金属丝的熔点时，铂砝码跌落到铂秤盘内，TG 曲线上产生一个冲击波动，这个冲击波动所对立的温度就应该是该

金属丝的熔点。

表 2 中列出了可以用于熔丝跌落法的金属丝的温度值。

表 2　可用于熔丝跌落法的金属丝的温度值

材料	观测温度/℃	校正温度/℃	文献值 θ/℃	与文献值的偏差 θ/℃	材料	观测温度/℃	校正温度/℃	文献值 θ/℃	与文献值的偏差 θ/℃
铟	15[illegible] 90±0.97	154.2	156.63	-2.43	铝	652.23±1.32	659.09	660.37	-1.28
铅	33[illegible] 02±0.91	331.05	327.50	3.55	银	945.90±0.52	960.25	961.93	-1.68
锌	41[illegible] 78±1.08	419.68	419.58	0.10	金	1048.70±0.87	1065.67	[illegible]	[illegible]

在用熔断铁落法校正热重仪的温度时，也应注意以下两点：

（a）标定金属丝的熔点选择接近试样温度的材料；

（b）升温速率一般选 10~40℃/min。最好是被测试样的升温速率与校正时所用的升温速率相同。

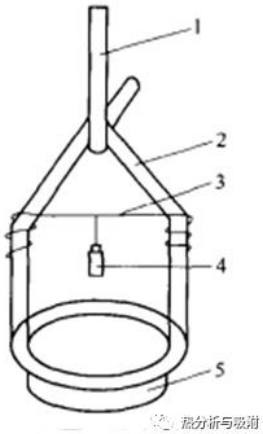


图 8　吊丝熔断法示意图

1．天平横梁与吊篮的连接吊丝；2．吊篮；3-熔点准确已知的金属丝；4．砝码；5．坩埚

（3）特征分解温度法

特征分解温度法是通过结构已知的物质的初始分解温度来对热重仪进行温度校正的一种方法。此处所指的初始分解温度为失重速率达到某一

预先规定值之前某一时刻试样的温度。一般来说，所选用的标准物质应满足以下条件：

（a）在分解温度前的温度区域里应有足够的稳定性；

（b）初始分解温度应具有较好的重现性；

（c）不同来源得到的同种标准物质，其初始分解温度应具有较小的差异。

在表 3 中列出了可用于热重仪温度校正的物质。

表 3 可用于 TG 仪温度校正的标准物质的特征分解温度

标准物质	特征分解温度 t/℃	化合物	特征分解温度 t/℃
$K_2C_2O_4·2H_2O$	80	$KHC_6H_4(COO)_2$	245
$K_2C_2O_4·H_2O$	90	$Cd(CH_3COO)_2·H_2O$	250
H_3BO_3	100	$Mg(CH_3COO)_2·4H_2O$	320
$H_2C_2O_4$	118	$KHC_6H_4(COO)_2$	370
$Cu(CH_3COO)_2·H_2O$	120	$Ba(CH_3COO)_2$	445
$Ca(C_2O_4)·H_2O$	154	$Ca(C_2O_4)·H_2O$	476
$NH_4H_2PO_4$	185	$NaHC_4H_4O_4·H_2O$	545
$(CHOHCOOH)_2$	180	$KHC_6H_4(COO)_2$	565
蔗糖	205	$Ca(C_2O_4)·H_2O$	688
$KHC_4H_4O_6$	260	$CuSO_4·5H_2O$	1093

热分析与吸附

然而，对于相同的化合物样品而言，由于所用的样品之间的成分或存在形态的微小差异的存在，通过实验所得到的结果往往是不一样的。即使对于完全可逆的反应而言，在实验中采用的样品量的差异也会引起温度的漂移。同样地，由于样品分解引起的吸热或放热变化也会引起测量得到的样品的表观温度发生变化。

因此，这种方法受到试样用量、升温速率、填装情况以及炉内气氛性质和种类等因素的影响，得到的结果经常出现重复性较差的现象，不同的仪器和不同实验室得到的结果的差异较大。现在经常用这种方法来验证经校正后的仪器的工作状态

热重法实验条件设定与曲线解析 第 10 部分 同步热分析仪的温度校正

在本系列内容第 9 部分中介绍了独立式热重仪的温度校正方法，独立式热重仪的结构形式主要为下皿式（或者吊篮式）结构。在商品化的热重仪中，除了独立式热重仪之外，还有可以与 DTA 或者 DSC 技术联用的上皿式或者水平式结构的仪器，分别称为 TG-DTA 或者 TG-DSC。在实验过程中，由这类仪器除了可以得到试样的质量信息外，还可以得到热效应的信息，通常称这类仪器为同步热分析仪。与独立式热重仪的温度校正方法不同，这类仪器利用试样的热效应来校正温度。

1. 温度校正方法的原理

对于与差热分析或差示扫描量热法联用的热重仪而言，通常利用试样在实验过程中随温度变化而引起的熔融、晶型转变等过程中产生的热效应的变化来对仪器的温度进行校正。通常通过一些具有可逆的固↔固转变或固↔液转变的物质来进行温度校正。表 1 中列出了常用的标准物质，这种方法的特点是同一试样在炉内可以升温—降温—升温返复测定。另外，表 4 中所列的熔融温度的数值随样品的不同来源的而略有差异。

表 1 可用于温度校准的标准物质的熔融温度

标准物质	熔融温度/℃
$C_7H_6O_2$（苯甲酸）	122.4
In	156.6
Bi	271.4
Pb	327.5
Zn	419.6
Sb	630.7
Al	660.4
Ag	961.9
Au	1064.4
Cu	1084.5
Ni	1456
Co	1494
Pd	1554
Pt	1772
Rh	1963
Ir	2447

热分析与吸附

在校正时，可以用已知特征转变（通常为熔融转变）温度的标准物质通过初始熔融温度来标定仪器的温度。图 1 中给出了通过已知熔融温度金属 In 标准物质得到的 TG-DSC 曲线确定其外推初始熔融温度(Tonset)的方法。由图可见，In 的 Tonset 为 155.2℃。由实验时所用的 In 的证书可以查得标准值为 156.6℃，在进行校正时需要将这两者之间的差值（156.6-155.2）℃=1.4℃输入至仪器的校准窗口或者直接输入测量值来进行温度校正。

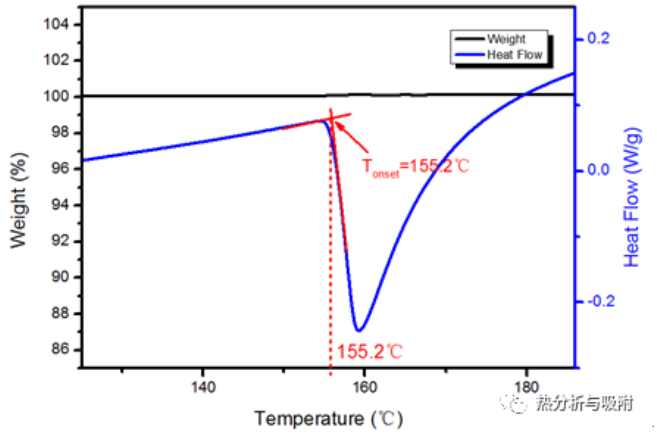


图 1 由金属 In 的 TG-DSC 曲线确定其外推初始熔融温度的方法

在实际应用中，由于高温下热辐射的影响，不同温度下测得的温度与实际的温度并非一直呈现线性关系。一般对于温度范围较宽的实验，选用几个标准物质来校准。如对于相变实验温度范围在室温~1500℃的条件，一般要选用两种或两种以上的物质来分别校正不同的温度范围的特征温度。

2. 不同的温度校正方法所得到的结果的对比

以上介绍的特征转变温度校正方法与独立式热重仪的温度校正中所采用的熔丝跌落法相似。熔丝跌落法主要依据已知熔融温度的金属丝在熔融时发生跌落引起的 TG 曲线中质量波动来校正仪器所处的温度，而通

过已知转变温度（通常为熔融温度）的热效应引起的 DTA 或者 DSC 曲线的波动来校正仪器的所处的温度。理论上，这两种方法分别从质量波动和热效应两个不同的角度来分别对温度进行校正，得到的结果差别一般不大，具有可比性。但在实际上，由于独立式热重仪通常采用吊篮式结构，装有试样的坩埚放置于吊篮中，测温的热电偶放置在试样一侧或者试样下方一段距离（图 2），不与坩埚或支持器直接接触。而在同步热分析仪实验过程中，装有试样的坩埚放置支架中的支持器上，测温的热电偶与支持器直接接触（图 3）。因此，即使使用同一种标准物质对这两种不同形式的热重仪分别进行了温度校正，在得到的结果之间仍会存在一定的差别。

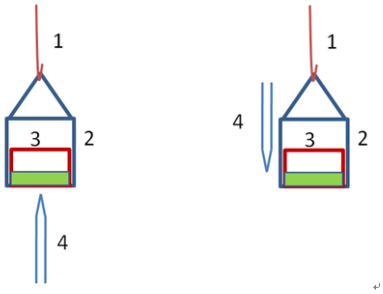


图 2 独立式热重仪的温度测量方式

1-与天平横梁相连的悬丝；2-吊篮；3-装有试样的坩埚；4-热电偶

图 2　独立式热重仪的温度测量方式

1-与天平横梁相连的悬丝；2-吊篮；3-装有试样的坩埚；4-热电偶

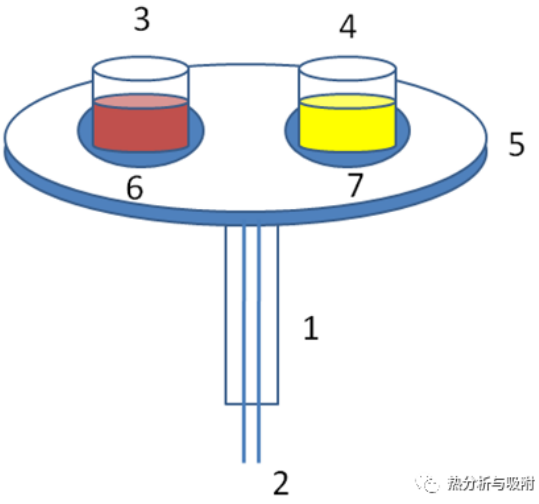


图 3 同步热分析仪的温度测量方式

1-陶瓷套管；2-热电偶；3-装有试样的坩埚；4-装有参比物的坩埚或者空白坩埚；5-支架平台；6-试样支持器（底部有热电偶）；7-参比支持器（底部有热电偶）

另外，在实际应用中，独立式热重仪通常采用居里温度校正法来对温度进行校正，而同步热分析仪则采用特征转变温度校正方法对仪器进行温度校正。

图 4 为由分别进行温度校正后的独立式热重仪（经居里温度法校正）和同步热分析仪（经特征转变温度校正法校正）按照相同的实验条件对碳酸钙进行热重实验得到的热重曲线。由图可见，当失重量为 5%时（对应于图中 95%的重量），同步热分析仪的温度为 706℃，而独立式热重仪的温度则为 857℃，二者之间的差值为 151℃。因此，即使仪器已经按照要求进行了温度校正，在对同一来源的样品按照相同的条件在不同的结构类型的仪器上进行 TG 实验得到的结果之间仍然存在着较为显著的差别。

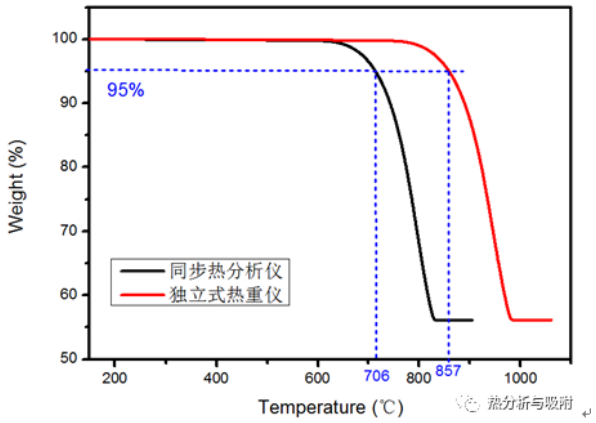


图 4 为由分别进行温度校正后的独立式热重仪（经居里温度法校正）和同步热分析仪（经特征转变温度校正法校正）按照相同的实验条件对碳酸钙进行热重实验得到的热重曲线。

热重法实验条件设定与曲线解析 第 11 部分 与热重法串接式联用仪器的的温度校正

在对热分析联用技术得到的数据进行分析时，经常出现热分析数据与由其联用的分析技术得到的数据的温度不一致的现象，本文中对于这种现象提出了解决的方法。

在本系列内容第 9 部分和第 10 部分中分别介绍了独立式热重仪和同步热分析仪的温度校正方法，在实际应用中，热重仪还与红外光谱仪、质谱仪以及气相色谱/质谱联用技术进行联用，在对由与热重仪联用的这些分析技术得到的实验数据进行分析时，也应对这些分析技术进行相应的温度校正。

1．与热重仪的串接式联用的技术简介

串接联用技术是在程序控温和一定气氛下，对一个试样采用两种或多种热分析技术，后一种分析仪器通过接口与前一种分析仪器相串接的技术。常用的基于热重技术的串接式联用技术主要包括与红外光谱技术（IR）、质谱技术（MS）、气相色谱技术（GC）以及气相色谱/质谱联用技术（GC/MS）中的一种或者几种的联用形式。

（1）热重/质谱联用技术简介

热重/质谱联用（TG/MS）技术是在程序控制温度和一定气氛下，通过质谱仪在线监测由热分析（主要为热重仪、热重-差热分析仪以及热重-差示扫描量热仪）中由试样逸出的气体的信息的一种热分析联用技术，基于热重技术的常见的联用形式有 TG/MS、TG-DTA/MS 以及 TG-DSC/MS 等技术。

TG-MS 仪主要包括一台热重仪或者同步热分析仪、一台质谱仪以及将两者联合的接口。为了获得释放气体分析的最佳结果，热分析仪和接口一定要设计成保证释放气体有足够量转移到质谱仪，同时质谱仪要设计成能快速扫描和长周期稳定操作。由于质谱在高真空条件下工作，从热分析仪逸出的气体只有约 1%通过质谱仪(否则会失去真空条件)。如此低的逸出气体对于高灵敏度的质谱来说足够了。热分析仪和 MS 之间的联用需要通过特殊设计的接口来进行，这是因为热分析仪在 1 个大气压下正常工作，而 MS 则需要在大约 10-6mbar 的真空条件下进行工作。通过可以加热的陶瓷（惰性）毛细管或内衬涂层的金属管将由热分析仪逸出的一小部分气体带入至 MS 仪中实现联用。实验时，主要使用 He 作为载气，但也可以使用诸如空气或 O2 等之类的气体。热分析和/或质谱设备的制造商提供了用于联用的接口和软件，使得 MS 可以在线监测由热分析仪逸出的气体（如图 1 所示）。一些 MS 设备的制造商已经扩展了它们的应用范围，现在已经有专门的 MS 设备可以通过更加方便的方式与热分析设备进行联用。

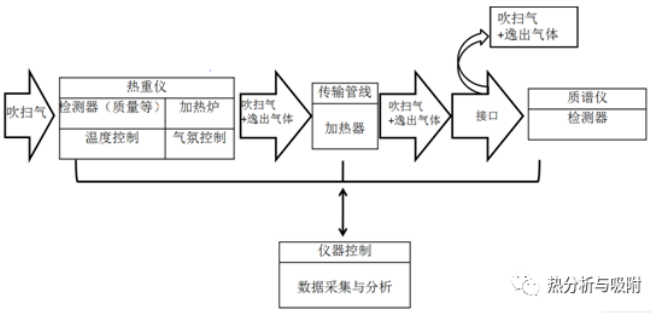


图 1　热重/质谱联用仪工作原理示意图

（2）热重/红外光谱联用技术（简称 TG/IR 或者 TG/FTIR）简介

热重/傅里叶变换红外光谱联用法（TG/FTIR），简称热重/红外光谱联

用法（TG/IR），是一种常见的热分析联用技术。该类方法通过可以加热的传输管线将热重仪与红外光谱仪串接起来的一种技术，属于串接式联用技术。

该方法是一种利用吹扫气（通常为氮气或空气）将热重仪在加热过程中产生的逸出产物通过设定温度下（通常为 200-350℃的金属管道或石英管）的传输管线进入到红外光谱仪的光路中的气体池中，并通过红外光谱仪的检测器（通常为 DTGS 检测器和 MCT 检测器）分析判断逸出气体组分结构的一种技术。实验时，随着热重仪的温度变化，在由热重仪测量待测样品的质量随温度的变化的同时，由红外光谱仪测量在不同的温度下由于质量的减少引起的气体产物的官能团随温度的变化信息。实验数据以热重曲线和红外光谱图的形式表示，通过实验可以得到不同温度下的样品的质量以及所产生气体的红外光谱图。

常用的 TG/IR 仪的结构框图如图 2 所示。

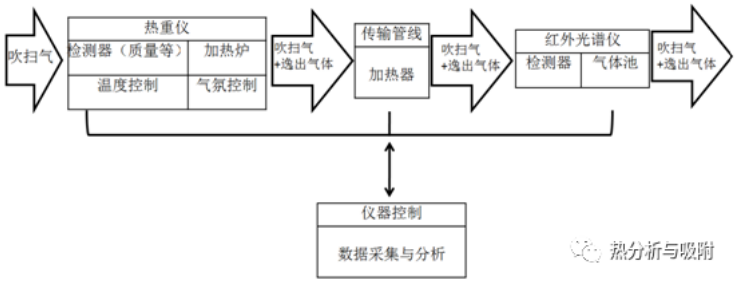


图 2　TG/IR 仪的结构框图

TG/IR 仪主要由热重仪主机（主要包括程序温度控制系统、炉体、支持器组件、气氛控制系统、温度测量系统、称量系统等部分）、红外光谱

仪主机（包括检测器、气体池等部分）、联用接口组件（包括加热器、隔热层等部分）、仪器辅助设备（主要包括自动进样器、冷却装置、机械泵等部分）、仪器控制和数据采集及处理各部分组成。

所有从 TG 仪器中流出的气体都会流入红外光谱仪中的一个加热的气体池，红外光谱仪的检测器以非常快的速度(如每秒 1 次)记录下不同时刻或温度下产生的气体的红外光谱图，可将获得的光谱(吸光度对波数)与气相红外光谱库中的光谱进行比对和分析。

（3）热重/气相色谱联用技术（简称 TG/GC）简介

对于热重仪与 GC（或 GC/MS）联用技术而言，通常通过一根可以加热的气体传输管将热重仪与 GC 的六通阀与进样口连接起来，如图 3 所示。在实际应用中，通常还会在气相色谱后面再串联一台质谱。

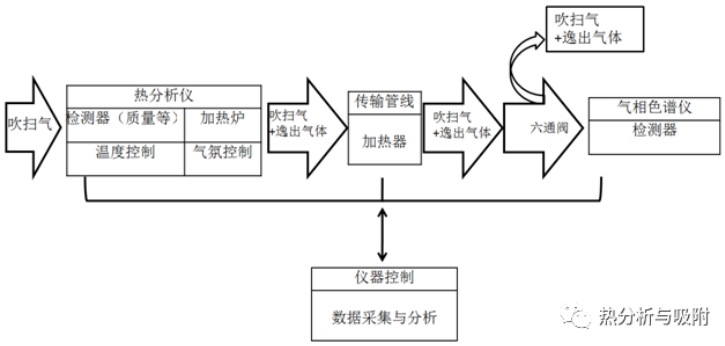


图 3　热重/气相色谱联用仪的结构框图

（4）多级联用技术简介

由于通过红外光谱技术可以得到由热重仪逸出的气体中官能团的信息，对于含有相同官能团的不同大小的分析而言，只通过红外光谱技术无法得到逸出气体的准确的分子结构信息。另外，通过热分析技术与质谱联用可以得到逸出气体的分子大小的信息，而对于分子的官能团信息又无法准确获得。通过热分析技术与气相色谱技术联用可以得到某一温度或

某一时刻的气体组分信息，如果需要得到实验温度范围内的逸出气体组分变化的信息，则需要进行多次实验。针对这些问题，不同厂商对其商品化的联用仪器进行了改进。

2．与热重仪的串接式联用的技术中热重仪部分的温度校正

在实际的串接式联用的仪器中，与红外光谱技术（IR）、质谱技术（MS）、气相色谱技术（GC）以及气相色谱/质谱联用技术（GC/MS）中的一种或者几种的联用的热分析仪器主要为独立式热重仪或者同步热分析仪的结构形式，可以参照本系列内容中第 9 部分和第 10 部分中分别介绍的独立式热重仪和同步热分析仪的温度校正方法来对该部分进行温度校正。限于篇幅，在此不再进行重复性介绍。

3．与热重仪的串接式联用的技术中其他分析仪器部分的温度校正

在对与热重仪相连的其他分析技术如红外光谱技术（IR）、质谱技术（MS）、气相色谱技术（GC）以及气相色谱/质谱联用技术（GC/MS）中的一种或者几种得到的实验数据进行分析时，由于这些分析技术所检测的气体产物是由热重仪中对试样进行加热而产生的，气体产物在到达这些检测技术的检测器时有一个时间差，在进行数据分析时应对这个时间差进行校正。另外，与热重仪相连的这些分析技术在记录检测数据时是以从实验开始的时刻从 0 开始计时的（如图 4 所示）。在与热重部分的数据进行对比分析时，应将这些分析技术得到的曲线的横坐标由时间换算为相应的温度（图 5）。

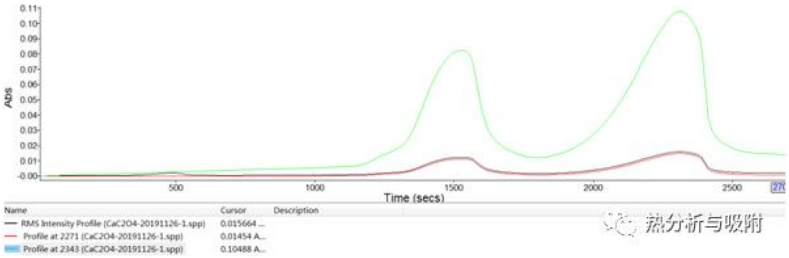


图 4 由 TG/IR 联用实验得到的在分析软件中显示的红外光谱部分的 GS 曲线和官能团剖面图曲线

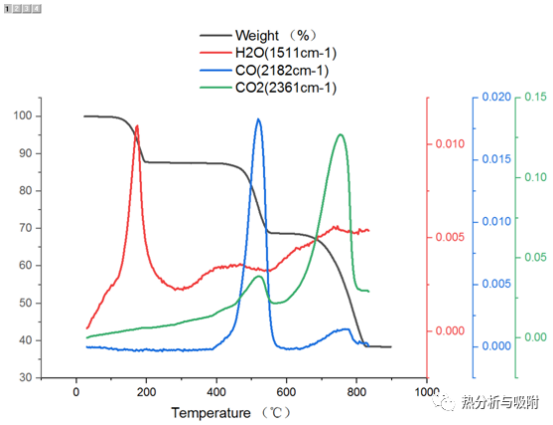


图 5　由 TG/IR 联用实验得到的 TG 曲线与官能团剖面图曲线的对比分析

在将时间换算为温度时，应考虑这个时间差Δt。

以下以热重仪与红外光谱仪联用技术为例，介绍确定这种时间差的方法。对于通过实验得到的实验数据，在热重实验中的每一个温度均对应于一个时间（即从开始的 0 时刻至某一温度所对应的时刻之间的差值），假设这个时间为 t_{TG}。假设在热重实验开始之后，同时开始红外光谱检测，由红外光谱仪记录下的每一个时间 t_{IR} 均对应于热重仪中的温度。t_{IR} 与 t_{TG} 之间存在着如下关系：

$$\Delta t = t_{IR} - t_{TG} \quad (1)$$

由于在实验过程中，气体由热重仪经实验气氛携带至红外光谱仪，在从 t_{TG} 热重仪逸出至到达红外光谱的检测器 t_{IR} 期间，由于热重仪在前，红外光谱仪在后，因此 t_{IR} 一直大于 t_{TG}，Δt 恒为正值。

理论上，可以通过以下的方法来估算Δt。

假设实验时采用的气氛气体的流速为 r_g，气体在仪器内部以线性路径按照图中所示的方向流动，假设：（1）气体在流动过程中与管壁的阻力可以忽略；（2）气体流经的管径的尺寸相同（为简便计算作此假设，实际上不同部分的尺寸差别很大）且为圆管形状，用 d 表示；（3）假设气氛气体（图中红色箭头）携带逸出气体（图中蓝色箭头）从坩埚 5 上方至红外光谱仪的气体池 8 的距离为 L，则时间Δt 可以用下式表示：

$$\Delta t = \frac{\pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot L}{r_g} \qquad (2)$$

热分析与吸附

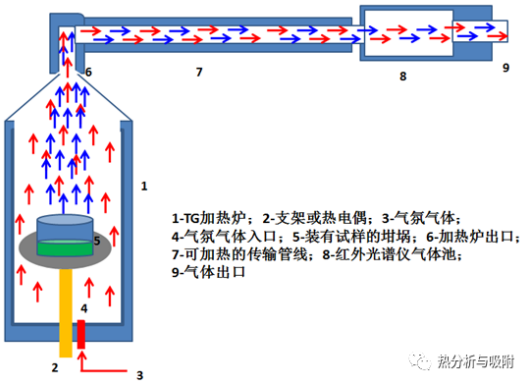


图 6 气体流经 TG/IR 仪的路径示意图

根据等式（2）即可估算出红外光谱仪所记录的时间与热重仪所记录的时间差Δt。如果在图 6 中的红外光谱仪的气体出口 9 处通过红外光谱

仪连接了 MS 仪或者 GC/MS 仪，则气体由热重仪至 MS 仪或者 GC/MS 仪检测器的时间Δt'还要 y 延长，可以按照等式 2 的方法来进行计算该时间。一些商品化的联用仪在设计时为了使逸出气体在传输管线中保持稳定流动而不发生涡流或湍流现象，通常将传输管线设计成管径尽可能细的毛细管或者通过在终端加载一个可控抽速的机械泵，保证气体在传输过程中保持平稳的流动。

在实际确定以上的Δt 时，通常采用在实验过程中向气氛气体中注入一定量的已知气体的方法来准确确定这一时间。从热重仪处注入已知的气体（如 CO_2）并开始计时，同时红外光谱仪开始检测，至红外光谱仪检测到气体的光谱时停止计时，这一时间差即为Δt。但在实验过程中，由于逸出的气体分子的密度存在着差异，这个时间仍然不是十分准确。

在实际的数据分析中，通常用由 DTG 曲线的峰值与红外光谱仪的 GS 曲线的相应的峰值之间进行对比，用时间作为横坐标，用 GS 曲线的峰值对应的时间减去相应的 DTG 曲线对应的峰值来确定Δt，如图 7 所示。由图可见，图中 GS 曲线的三个峰值和 DTG 曲线的三个峰值所对应的时间一致（Δt 为 0.94min），在进行分析时将红外光谱得到的数据减去该Δt 值，即可使二者对应的时间保持一致。然后，按照 T=T0+β·t 的关系，即可将相应的时间转换为温度，最终的 GS 曲线和 DTG 曲线如图 7 所示。

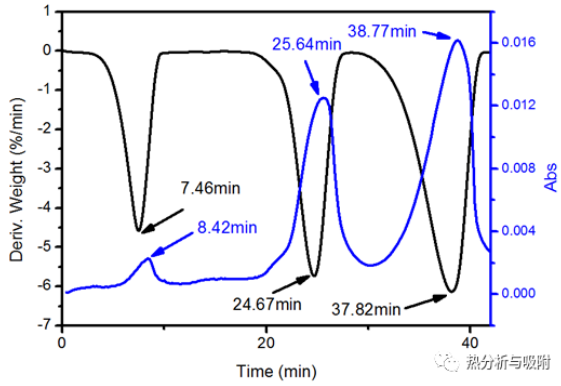


图 7 温度校正前一水合草酸钙的 DTG 曲线和 GS 曲线(时间为横坐标)

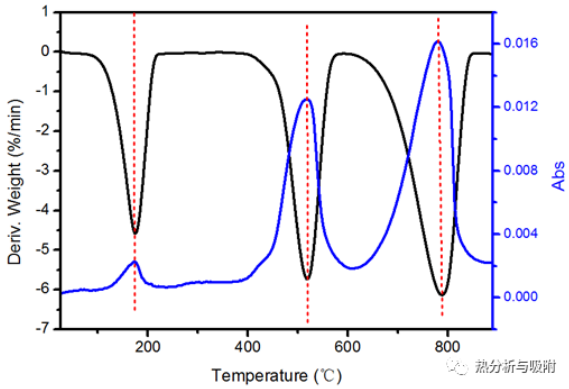


图 8 温度校正后的一水合草酸钙的 DTG 曲线和 GS 曲线（温度为横坐标）

对于热重仪与 MS 联用得到的曲线，也可采用类似的方法对 MS 中的温度进行校正。

热重法实验条件设定与曲线解析 第 12 部分 热重仪的质量校正

在本系列内容第 9 部分和第 11 部分中分别介绍了不同形式的热重仪的温度校正方法，在实际应用中，除了需要对热重仪的温度进行校正之外，还应对热重仪的质量进行校正。

1. 热重仪校正方法原理

如前所述，热重仪测量质量是通过天平的横梁的偏移来检测的。横梁的偏移量由电学的方式进行测量，通常为电压（对于偏移式天平）或者电流信号（对于自动回零式天平）。这种反映由质量变化引起的偏移量的电学信号（为表示方便用 E 表示）与质量的变化Δm 成正比例的关系，可用下式表示：

$$\Delta m = \mathrm{K} \cdot \mathrm{E} \qquad (1)$$

热分析与吸附

等式（1）中，K 为系数。

在实际的热重实验中，在实验前通常将用于装载试样的坩埚置于相应的支架或者吊篮中（如图 1 所示），在确定试样的准确质量之前，需准确称量这部分的质量。由于在称取这部分质量时，天平的横梁也会发生偏移，根据等式（1）可以确定这部分的质量 m_1。由于得到的这部分质量与所称量的试样无关，通常在实验时直接扣除这部分的质量，这种处理方法通常称为去皮或者清零。

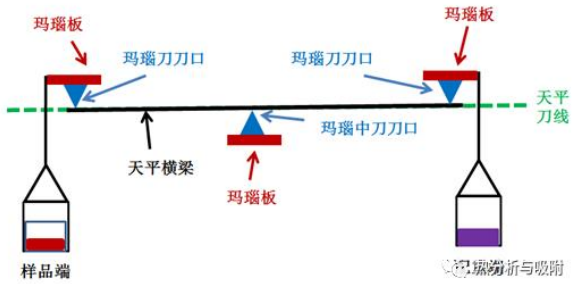


图 1 热重仪天平的称重示意图

经过清零处理后，在正式装入试样前，天平所显示的质量为 0 mg，此时可以认为天平横梁处于水平状态。当向仪器中加入质量为 m_s 的试样后，天平横梁的位置再次发生偏离，此时的质量变化 $\Delta m = m_s$。于是，等式（1）变形为：　　等式（2）中的比例系数 K 可以通过已知质量的砝码（或其他重物）确定。

$$m_s = K \cdot E \qquad (2)$$

热分析与吸附

对于商品化的热重仪而言，由仪器的输出的信号 E 通常不是原始的电压或者电流信号（有些仪器可以在软件中调出这种信号），为用质量表示的信号 m_i。当用已知质量 m_0 的砝码对仪器进行质量校正时，其示值 m_i 与 m_0 之间存在着一定的差别。常用的质量校正方法主要包括静态质量校正和动态质量校正两种。

2. 静态质量校正方法

静态质量校正通常在某一个设定的温度和实验气氛下已知质量的砝码对仪器进行的质量校正，确定其示值 m_i 与 m_0 之间的质量差 Δm_c。这些质量之间存在如下的关系：

$$\Delta m_c = m_i - m_0 \qquad (3)$$

热分析与吸附

在仪器的软件中分别输入仪器的显示值 m_i 和所用的已知质量的砝码的质量 m_0 的值，在之后的测量中，软件将自动扣除这个质量差 Δm_c，使仪器显示的质量值与真实质量接近。在校正时，需要在与实验条件一致的条件下进行。这些实验条件包括：

（1）实验气氛实验气氛主要包括气氛气体的种类和气氛气体的流速。当气氛气体的密度和气氛气体的流速接近时，可以不做重复校正。当气氛气体的密度和流速差别较大时，在实验前应重新进行质量校正。

（2）坩埚由于不同材质的坩埚的质量差别较大，导致天平的灵敏度范围会发生变化，因此在实验时采用了质量差别较大的坩埚时应重新进行质量校正。

（3）样品量与坩埚实验条件相似，实验时当采用较多的样品量和较少的样品量时，也应重新进行质量校正。

（4）样品支持器当实验时根据实验需要采用了不同形式的样品支持器时，也应重新进行质量校正。对于独立式热重仪，样品支持器主要包括与天平横梁相连接的悬丝和吊篮。对于同步热分析仪，样品支持器主要指与天平横梁相连接的支架。不同用途的样品支持器的重量和形状差别较大，导致天平的灵敏度范围也随之发生变化，在重新使用前也应重新进行质量校正。在实际应用中，为了方便，通常在某一个高于室温的温度（例如 50℃或者其他的温度）下进行质量校正。在进行质量校正时应在与实际的样品实验条件下的坩埚、实验气氛下进行，校正时将已知质

量的砝码放入坩埚中，关闭炉体，平衡一段时间（通常为 5~15 分钟不等），记录下质量几乎不变的质量示数（图 2）。

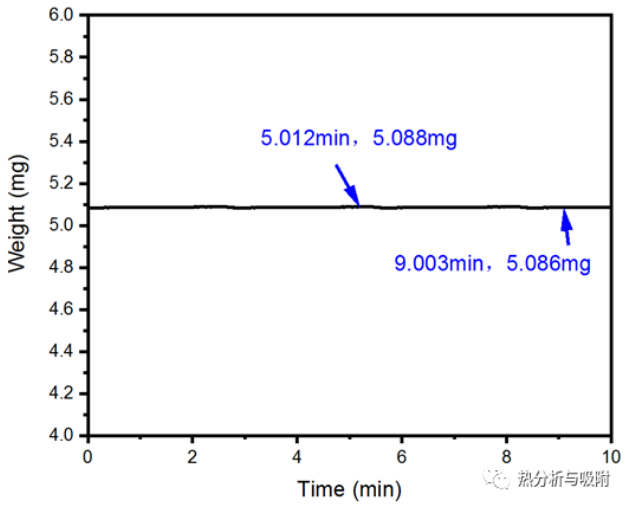


图 2　用 5.000mg 的砝码在 50℃下得到的 TG 曲线

（实验条件：50℃等温 10min，氧化铝坩埚，氮气气氛、流速为 50 mL/min）显然，仪器的质量示数与温度密切相关。因此，在静态质量校正的基础上，通常还采用动态质量校正的方法对不同温度下的质量进行校正。

3．动态质量校正方法

在实验过程中，质量基线随温度发生一定程度的漂移现象，如图 3 所示。图中的质量基线是在不加任何样品的条件下得到的，理论上该质量在不同的温度下应始终保持为 0。但在图 3 中的质量出现了一定范围的波动，为了使得到的质量更接近理论值，通常采用以下两种方法对不同温度下的质量进行校正。

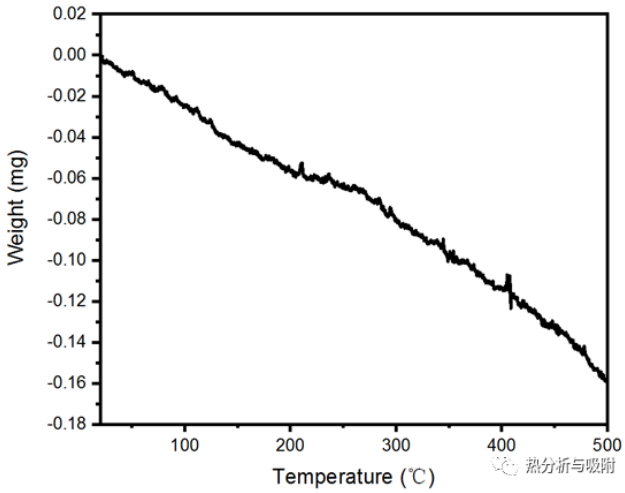


图 3 在不同的温度下得到的空白 TG 曲线

（实验条件：由室温以 10℃/min 的加热速率升温至 500℃，氧化铝坩埚，氮气气氛、流速为 50 mL/min。坩埚中不添加样品。）

扣除空白基线法

在与实验条件一致的前提下，向仪器中放入不加任何样品的洁净的空白坩埚。进行实验得到一条基线，如图 3 所示。图 3 中，所得到的 TG 曲线为在不添加任何样品的条件下得到的，理论上曲线中不同温度下的质量为 0.000mg。在实际的样品实验中，需要扣除该空白曲线，消除在不同温度下的基线漂移引起的质量变化。通常可以通过在实验前在分析软件中扣除这种漂移现象（将漂移参数输入至软件中的质量校正窗口，在实验过程中实时扣除这种质量漂移），也可以在实验结束后在软件中扣除相应的基线。图 4 为扣除这种漂移后的重复进行空白实验得到的 TG 曲线。图中，图中蓝色曲线为扣除相同条件下的空白基线（图中黑色曲线）后的 TG 曲线，绿色曲线为扣除之前的 TG 曲线。由图可见，在扣除空白曲线后，基线的漂移量大幅度降低。

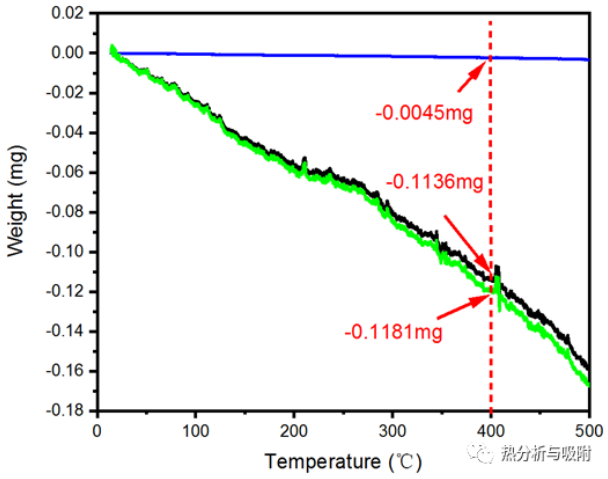


图 4 扣除空白基线后在不同的温度下得到的空白 TG 曲线（图中蓝色曲线为扣除相同条件下的空白基线（图中黑色曲线）后的 TG 曲线，绿色曲线为扣除之前的 TG 曲线）（实验条件：由室温以 10℃/min 的加热速率升温至 500℃，氧化铝坩埚，氮气气氛、流速为 50 mL/min。坩埚中不添加样品。）

用已知质量的砝码进行动态质量校正

在实际应用中，也可以用已知质量的耐高温的砝码进行实验，得到一条 TG 曲线，如图 5 所示。图中的黑色曲线为仪器输出的电压信号，通过所用的已知的质量的砝码将其转化为质量信号并扣除基线的线性飘移得到校正后的不同温度下的质量曲线（图中红色曲线）。

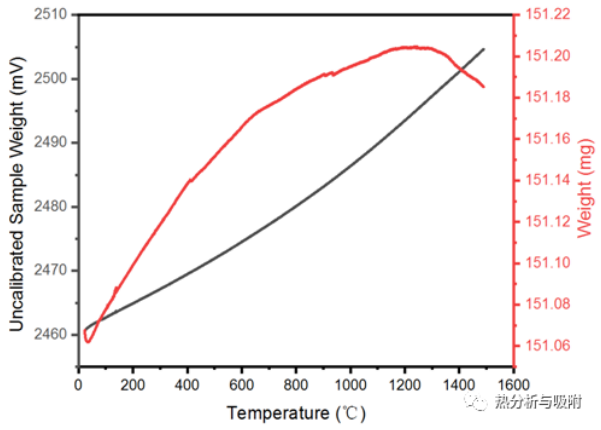


图 5 由已知质量的耐高温陶瓷砝码进行质量校正后得到的 TG 曲线（实验条件：由室温以 10℃/min 的加热速率升温至 1600℃，氧化铝坩埚，氮气气氛、流速为 50 mL/min。坩埚中加入已知质量的耐高温的陶瓷砝码。）

通常在完成以上的质量校正后，用已知分解过程的标准物质（通常为高纯碳酸钙或者一水合草酸钙样品）对校正结果进行验证，评价校正结果是否合理。图 6 为由高纯度的碳酸钙标准物质得到的 TG 曲线，在分解过程中失重量为 44.02%，与理论值一致。　　图 6 由高纯度的碳酸钙标准物质得到的 TG 曲线（实验条件：由室温以 10℃/min 的加热速率升温至 900℃，氧化铝坩埚，氮气气氛、流速为 50 mL/min。坩埚中加入高纯碳酸钙样品。）

热重-差热分析（TG-DTA）数据分析及作图法

在《Origin 软件中热重曲线的作图方法》和《微商热重曲线的作图方法》中分别介绍了热重曲线和微商热重曲线的作图方法，一些读者留言希望了解热重-差热分析 (TG-DTA) 的数据分析及作图相关的内容。因此，在本文中将介绍常用的 TG-DTA 法的数据分析及作图相关的内容。

1. TG-DTA 方法简介

热重-差热分析 （thermogravimetric-differential thermal analysis，简称 TG-DTA）是在程序控温和一定气氛下，同时测量试样的质量和输入到试样与参比物的温度差随温度或时间关系的技术。TG-DTA 是一种常用的同时联用的热分析联用技术，通常笼统地称为同步热分析法（同步热分析有时也用来指 TG-DSC）。

TG-DTA 技术将 TG 与 DTA 结合为一体，在同一次测量中利用同一样品可同步得到试样的质量变化及试样与参比物的温度差的信息。常用的 TG-DTA 仪主要有水平式和上皿式两种结构形式。测试时将装有试样和参比物的坩埚置于与称量装置相连的支持器组件中，在预先设定的程序控制温度和一定气氛下对试样进行测试，在测试过程中通过天平实时测定试样的质量，同时通过支持器组件的温差热电偶测量试样与参比物的温度差随温度或时间的变化信息，获得 TG-DTA 曲线。

2. TG-DTA 曲线分析

由 TG-DTA 曲线可以得到样品的质量和热效应的变化信息，在实际的数据分析和作图中通常将 TG 曲线和 DTA 曲线放在一起进行综合分析（图 1）。图 1 中的绿色曲线为 TG 曲线，蓝色曲线为 DTA 曲线，图中当 TG 曲线的质量发生变化时（第一个台阶对应于失去一分子结晶水的过程，第二个质量变化台阶对应于失去一分子 CO 的过程，第三个质量变化台

阶对应于失去一分子 CO2 的过程）。DTA 曲线中对于这个质量变化过程分别表现出了不同的热效应，分别对应于每一个质量变化过程。

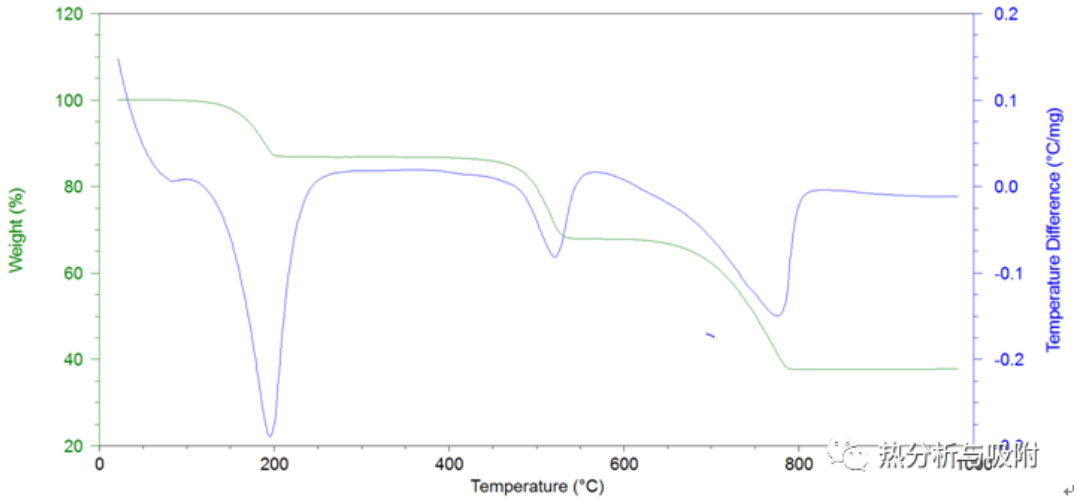


图 1　一水草酸钙的 TG-DTA 曲线

在《Origin 软件中热重曲线的作图方法》和《微商热重曲线的作图方法》中均已指出，为了便于比较样品在实验过程中的质量变化程度，通常需要对初始质量进行归一化处理。同样地，在对 DTA 曲线进行数据分析时也应对初始质量进行归一化处理。图 1 中，由于 DTA 曲线测量的是样品相对参比的温度差，因此在 DTA 曲线中纵坐标所对应的测量的物理量为温度差（单位为℃/mg 或者 K/mg）。需要特别指出，有些仪器得到的软件中所导出的 DTA 曲线的纵坐标所对应的测量的温度差的单位为 μV/mg，这是由于软件中没有将热电偶测量的电势差的信号转换为温度单位引起的（图 2）。

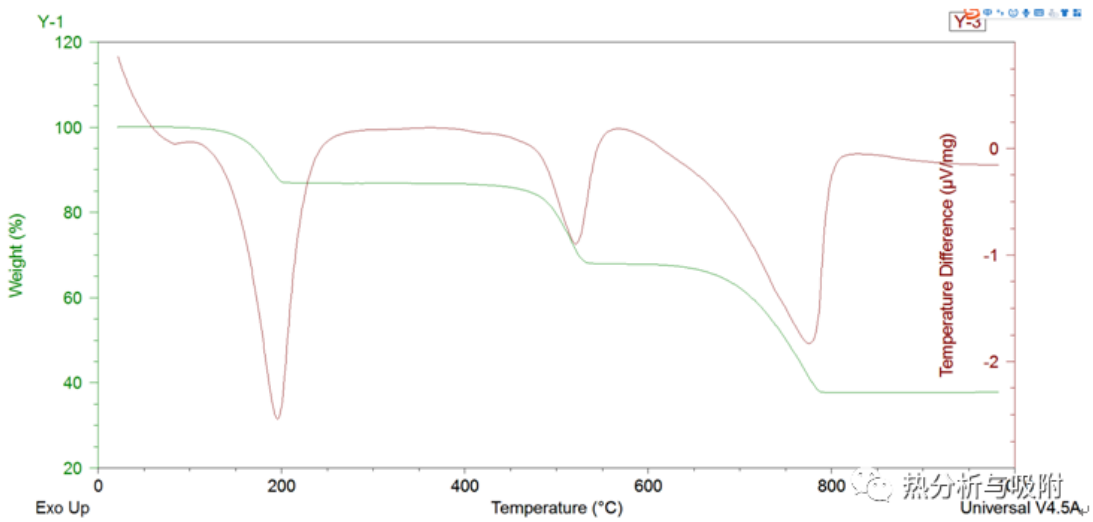


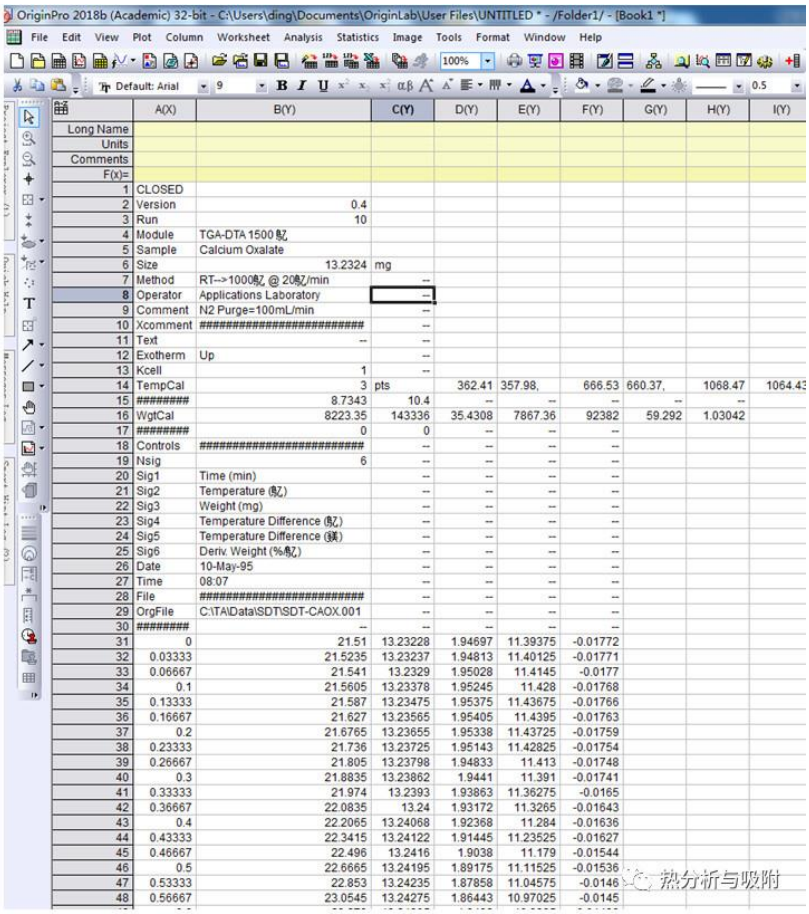
图 2 DTA 曲线的纵坐标所对应的测量的温度差的单位为 μV/mg

由于 DTA 测量的为试样相对于参比物的温度差，该值为相对值，在进行数据分析时通常并不影响对一个过程的热效应的分析结果。

3. 在作图软件中 TG-DTA 曲线的作图方法

下面以 Origin 软件为例来介绍 TG-DTA 曲线的作图方法。

首先将由仪器所附带的分析软件导出的 ASCII 格式的.txt 文件或者.csv 导入到 Origin 软件中，导入后的界面如图 3 所示。

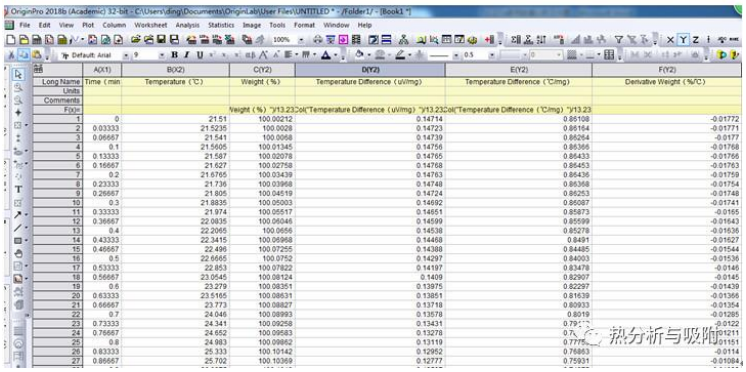


	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)	H(Y)	I(Y)
Long Name									
Units									
Comments									
F(x)=									
1	CLOSED								
2	Version	0.4							
3	Run	10							
4	Module	TGA-DTA 1500							
5	Sample	Calcium Oxalate							
6	Size	13.2324	mg						
7	Method	RT-->1000 @ 20/min	--						
8	Operator	Applications Laboratory	--						
9	Comment	N2 Purge=100mL/min	--						
10	Xcomment	##########	--						
11	Text	--	--						
12	Exotherm	Up	--						
13	Kcell	1	--						
14	TempCal	3	pts	362.41	357.98,	666.53	660.37,	1068.47	1064.43
15	########	8.7343	10.4	--	--	--	--	--	
16	WgtCal	8223.35	143336	35.4308	7867.36	92382	59.292	1.03042	
17	########	0	0	--	--	--			
18	Controls	##########	--	--	--	--			
19	Nsig	6	--	--	--	--			
20	Sig1	Time (min)	--	--	--	--			
21	Sig2	Temperature ()	--	--	--	--			
22	Sig3	Weight (mg)	--	--	--	--			
23	Sig4	Temperature Difference ()	--	--	--	--			
24	Sig5	Temperature Difference ()	--	--	--	--			
25	Sig6	Deriv. Weight (%/)	--	--	--	--			
26	Date	10-May-95	--	--	--	--			
27	Time	08:07	--	--	--	--			
28	File	##########	--	--	--	--			
29	OrgFile	C:\TA\Data\SDT\SDT-CAOX.001	--	--	--	--			
30	########		--	--	--	--			
31	0	21.51	13.23228	1.94697	11.39375	-0.01772			
32	0.03333	21.5235	13.23237	1.94813	11.40125	-0.01771			
33	0.06667	21.541	13.2329	1.95028	11.4145	-0.0177			
34	0.1	21.5605	13.23378	1.95245	11.428	-0.01768			
35	0.13333	21.587	13.23475	1.95375	11.43675	-0.01766			
36	0.16667	21.627	13.23565	1.95405	11.4395	-0.01763			
37	0.2	21.6765	13.23655	1.95338	11.43725	-0.01759			
38	0.23333	21.736	13.23725	1.95143	11.42825	-0.01754			
39	0.26667	21.805	13.23798	1.94833	11.413	-0.01748			
40	0.3	21.8835	13.23862	1.9441	11.391	-0.01741			
41	0.33333	21.974	13.2393	1.93863	11.36275	-0.0165			
42	0.36667	22.0835	13.24	1.93172	11.3265	-0.01643			
43	0.4	22.2065	13.24068	1.92368	11.284	-0.01636			
44	0.43333	22.3415	13.24122	1.91445	11.23525	-0.01627			
45	0.46667	22.496	13.2416	1.9038	11.179	-0.01544			
46	0.5	22.6665	13.24195	1.89175	11.11525	-0.01536			
47	0.53333	22.853	13.24235	1.87858	11.04575	-0.0146			
48	0.56667	23.0545	13.24275	1.86443	10.97025	-0.0145			

热分析与吸附

图 3

然后，将温度列设定为 X 轴、将质量（第 3 列）和温度差（第 4 列为 uV，第 5 列为℃，本例中以℃为例，故使用第 5 列的数据）数据进行归一化处理，并删去前三十行与实验相关的一些参数信息、命名每一栏所代表的的物理量，界面如图 4 所示。



热分析与吸附

图 4

选中表格中的 B、C、E 列（图 5）并点击图 Double-Y 图标（图 6），即可以得到 TG-DTA 曲线，如图 7 所示。

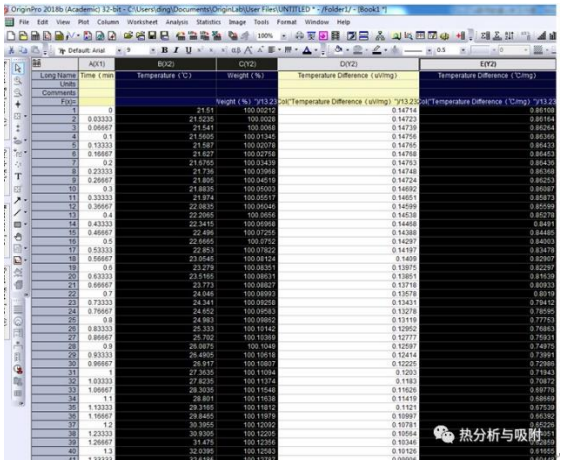


图 5

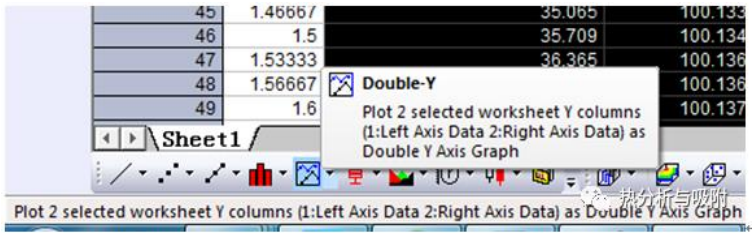


图 6

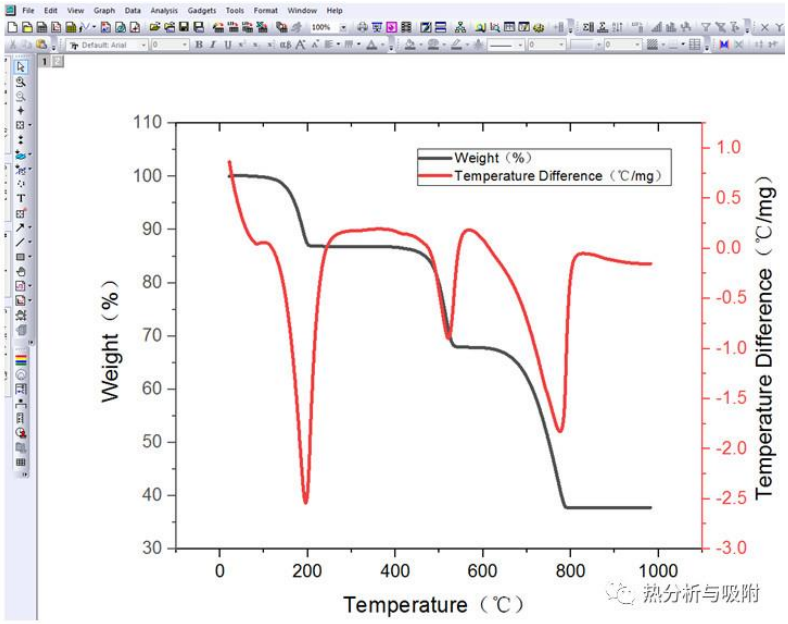


图 7

点击图中的曲线可以改变曲线的大小和颜色，点击图中的数字和图题也可以进行相

应的编辑工作。

有时需要将 DTG 曲线加入到 TG-DTA 曲线中进行综合分析，此时在图中分别出现了 TG 曲线、DTA 曲线和 DTG 曲线。图 4 中的 F 列为微商重量数据，作图时同时选中 B、C、E、F 列（图 8）。然后，点击 Double-Y 图标中的 3Ys-Y-YY 选项（图 9），即可以得到 TG-DTA-DTG 曲线，如图 10 所示。图 10 中，黑色曲线对应于 TG 曲线、红色曲线对应于 DTA 曲线、蓝色曲线对应于 DTG 曲线。点击图中的曲线可以改变曲线的大小和颜色，点击图中的数字和图题也可以进行相应的编辑工作。

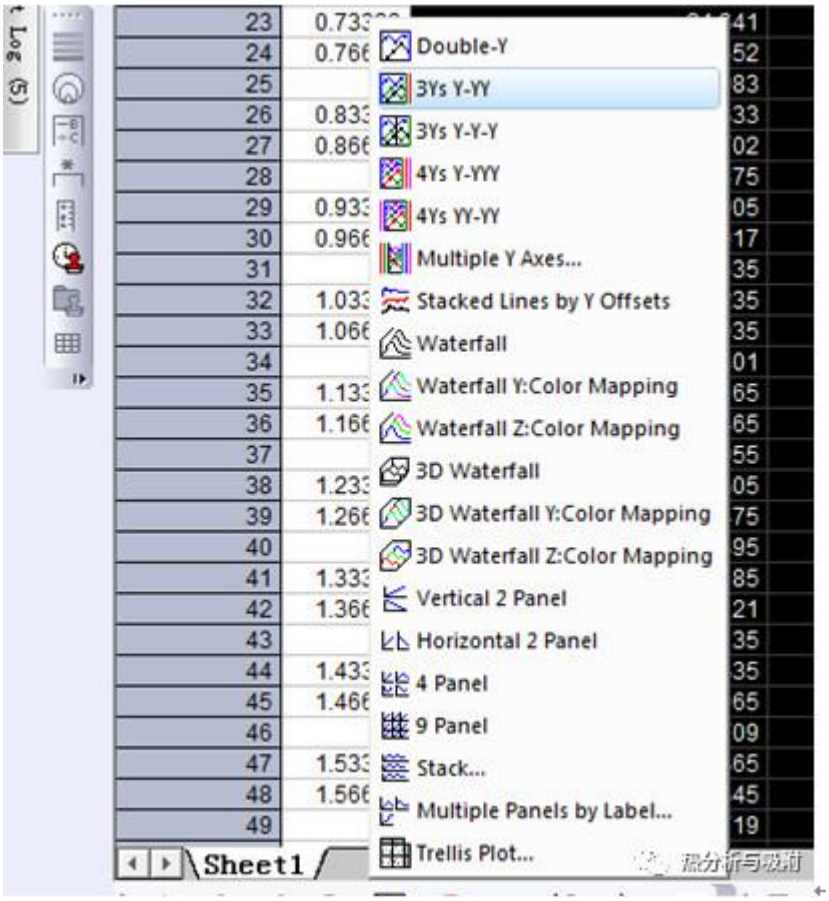


图 8

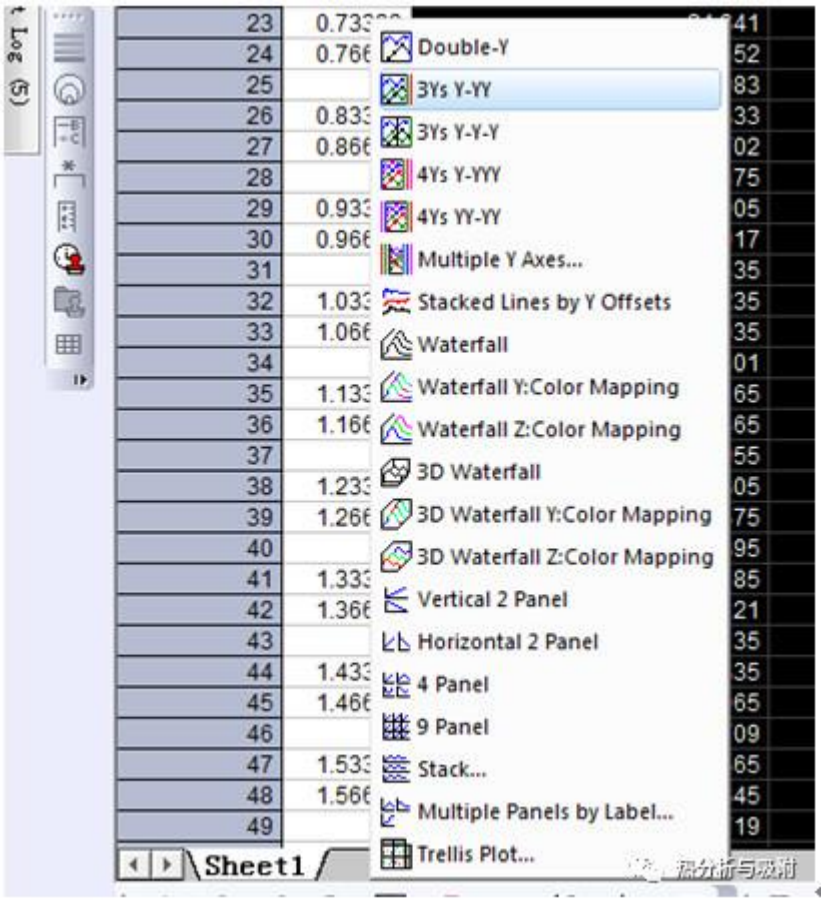

Log (5)
Double-Y
3Ys Y-YY
3Ys Y-Y-Y
4Ys Y-YYY
4Ys YY-YY
Multiple Y Axes...
Stacked Lines by Y Offsets
Waterfall
Waterfall Y:Color Mapping
Waterfall Z:Color Mapping
3D Waterfall
3D Waterfall Y:Color Mapping
3D Waterfall Z:Color Mapping
Vertical 2 Panel
Horizontal 2 Panel
4 Panel
9 Panel
Stack...
Multiple Panels by Label...
Trellis Plot...
Sheet1
热分析与吸附

图 9

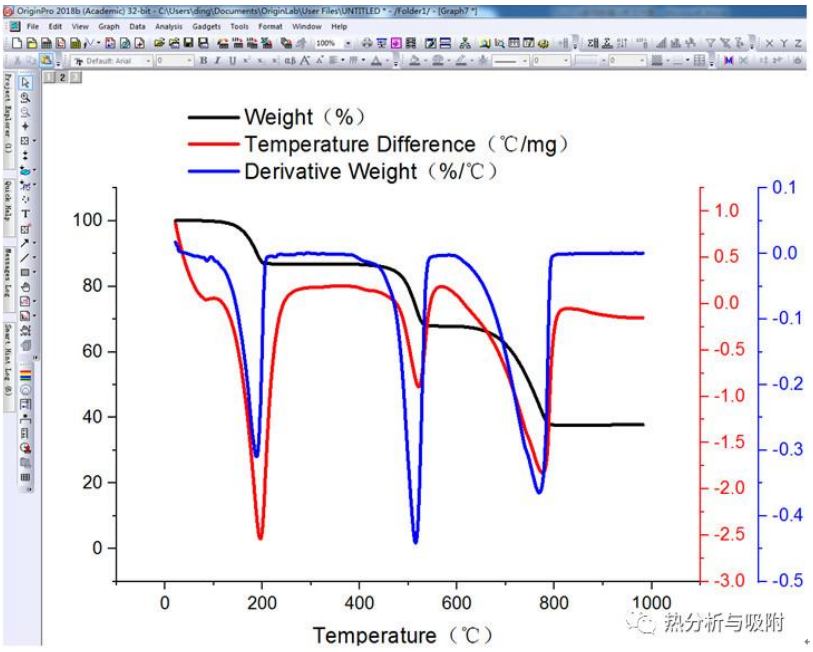

Weight（%）
Temperature Difference（℃/mg）
Derivative Weight（%/℃）
Temperature（℃）
热分析与吸附

图 10