

一种用于热重分析仪逸出气体收集及进样系统的开发

罗兰, 高德萌, 杨志群, 刘丽娟

(中国科学院重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400714)

摘要: 该设计针对热重分析仪样品在受热过程中逸出的挥发性组分, 开发了一套用于收集热重分析仪逸出气体的并实现气体进样的系统, 主要由进气管、取样阀、稳压阀、切换阀、定量管、进样阀、出气管及加热模块组成。能够实现热重分析升温过程中逸出气体的暂存和进样。可与目前气体分析设备质谱、红外、色谱、气质实现联用, 进而实现对热重逸出气体快速采样和导入其他联用仪器分析。

关键词: 热重分析; 逸出气体; 联用技术

Development of a Gas Collection and Injection System for Thermogravimetric Analyzer

Abstract: Focusing on the volatile components emitted during the sample heating in thermogravimetric analyzer, a system was developed to collect the emitted gases from the analyzer and perform these gases injection. This system mainly consists of eight modules, including the inlet pipe, sampling valve, stabilizing valve, switching valve, quantitative tube, injection valve, outlet pipe and heating module. It can temporarily store up escaping gases during the heating process and inject them when the thermogravimetric analyzer works. It also can be combined with gas analysis devices such as mass spectrometry, infrared spectroscopy, chromatography, and gas chromatography to rapidly sample escaping gases in the analyzer and import them into those instruments for further analysis.

Keywords: thermogravimetric analysis; escaping gas; hyphenated technique

1 引言

热重分析法 (TG) 是应用热天平在程序控制温度下, 测量物质质量与温度关系的一种热分析技术, 可表征样品的热性能、物理性能以及稳定性。可研究无机物、有机物及聚合物的热分解。具有仪器操作简便快捷、准确度和灵敏度高、试样微量等优点, 广泛应

用于陶瓷、玻璃、金属/合金、矿物、催化剂、含能材料、塑胶高分子、涂料、医药、食品等各种领域。^[1, 2]

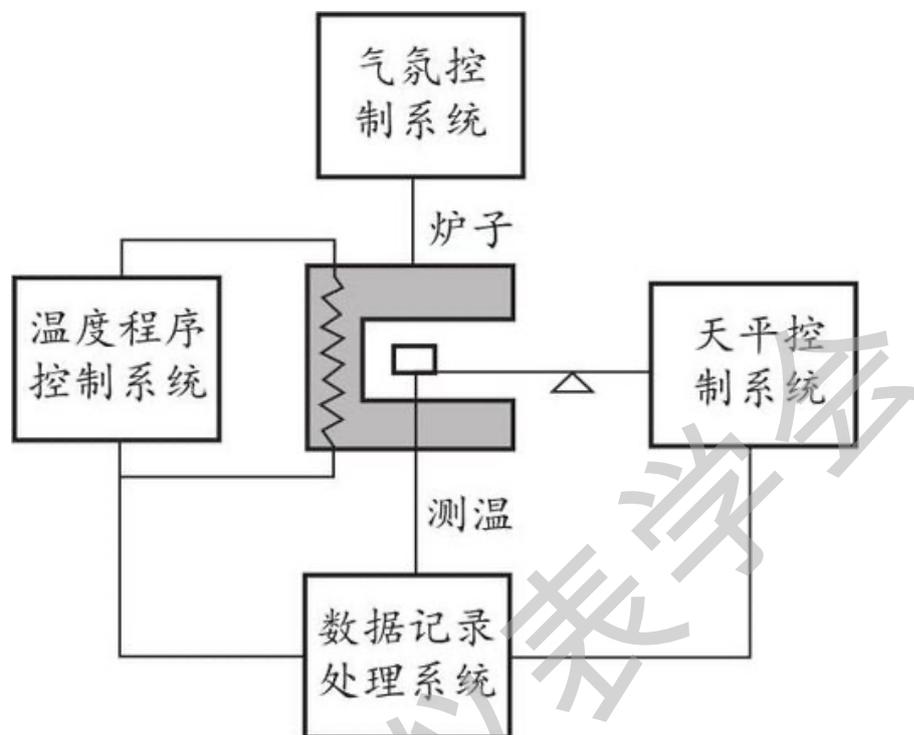


图1 热重分析仪原理

但在追究物质结构上的本质变化方面,热重分析仪观测的是物质受热过程的表现变化(现象),即质量、热学量等的变化,无法对体系在受热过程中逸出的挥发性组分加以检测^[3]。即通过热重、热流曲线,对不同的介质,可以判断材料的使用温度特性、反应性、氧化、分解、吸附、燃烧等情况,可推断材料的使用条件及状态,但对于热失重过程中产生的挥发或分解产物无法分析,不能准确判断逸出气组分结构。无法在研究样品热分解过程中质量、能量变化的同时,监测热分解过程中逸出气体产物,无法进一步推测样品的微观热反应过程,对深入剖析物质的组成、结构以及研究热分解机理存在不足之处。

将不同温度下所逸出气体导入其他仪器进一步分析,对于热分解的全面表征和探讨热分解的机理存在重大意义。目前逸出气体测量的手段包括质谱、红外、色谱、气质联用^[4]。这些联用技术不仅可以分析样品热解过程的质量变化特性,也能对热解过程中气体产物的形成和释放特性进行快速在线分析,并可与失重过程相互验证,推断反应机理,为低升温速率下样品的热解提供足够的动力学信息。

2 系统构建

鉴于以上所述现有技术的特点，本设计在于提供一种用于收集热重分析仪热分解气体的并实现气体进样的装置，能够选择性地对在热重分析程序升温过程中逸出气体的暂存和进样。可与目前气体分析设备质谱、红外、色谱、气质实现联用，进而实现对分解气体进行快速采样和导入其他联用仪器分析。

2.1 主要构成：

由进气管、取样阀、稳压阀、切换阀（六通阀）、定量管、进样阀、出气管及加热模块组成。（如图 2、3）

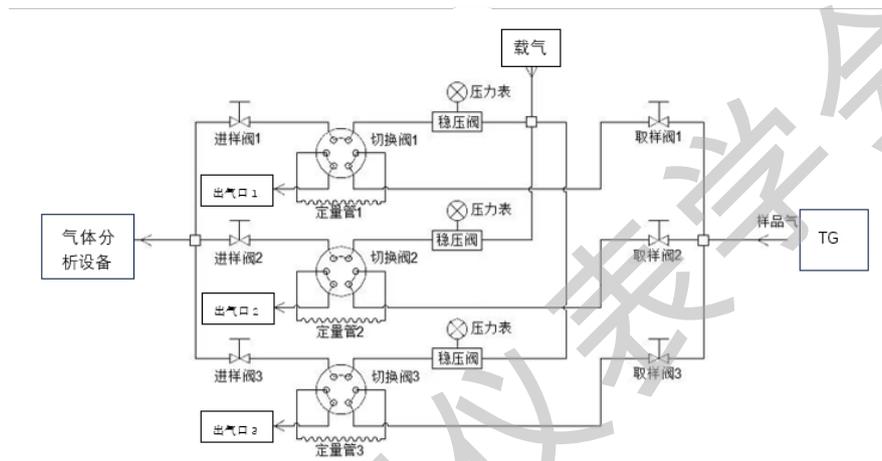


图 2 热解气体收集进样装置示意图



图 3 热解气体收集进样装置实物图

2.2 工作流程

1) 采样状态

总进气管连接同步热分析仪的气体出口端，通过取样阀的控制可选择性的进入 3 路传输管路中的一个。传输管路中均设置可储存气体的定量管，定量管的气体容量为 0.5~5ml，可根据目标气体的含量选择适合的定量管暂存。经过定量管路后，切换阀切换在取样状态下（如图 4），设置气体可直接流出出气口，出气口的气体也可直接接入实时在线分析设备，如红外光谱仪进行相应分析。（如图 5）采样状态下，不需要额外载气带动，可实现实时在线分析。

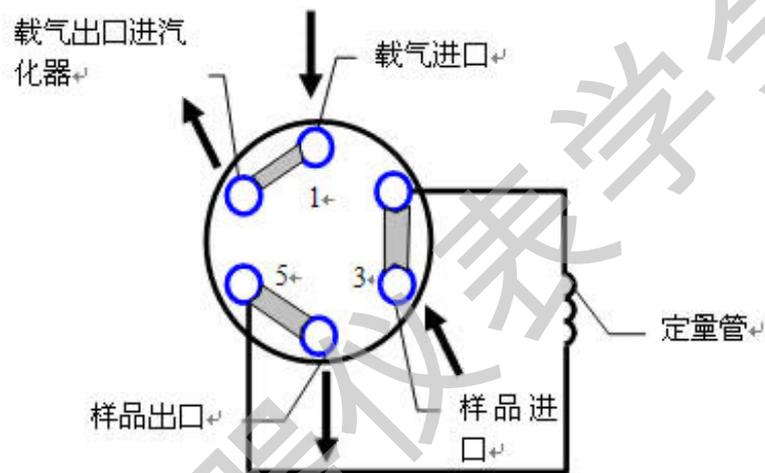


图 4 切换阀采样状态

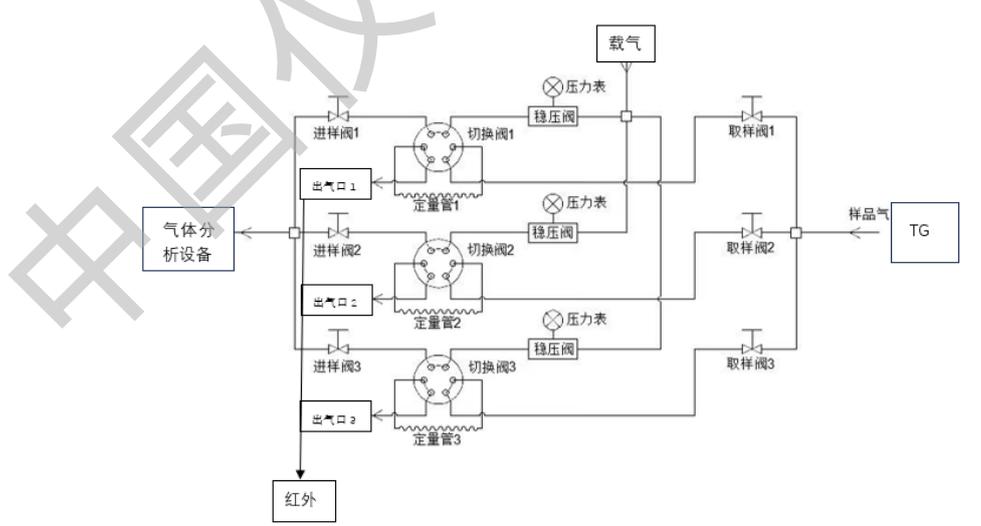


图 5 热解气体收集装置取样状态和红外实时分析示意图

2) 进样状态

经取样后，相应定量管中已储存目标气体，此时关闭取样阀，旋转切换阀（如图 6），打开进样阀，通过载气压力能将定量管中储存的热解气体导入气体分析设备（如气象色谱、气质联用仪、质谱仪等）进样口中进行分析（如图 7）。

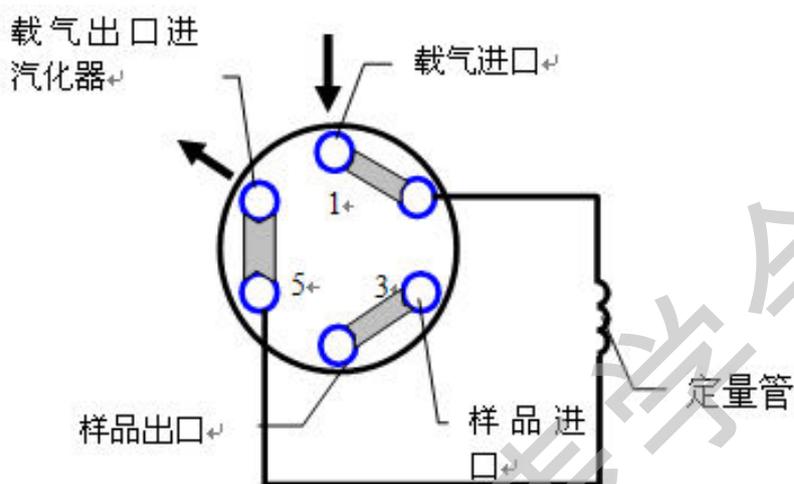


图 6 切换阀采样状态

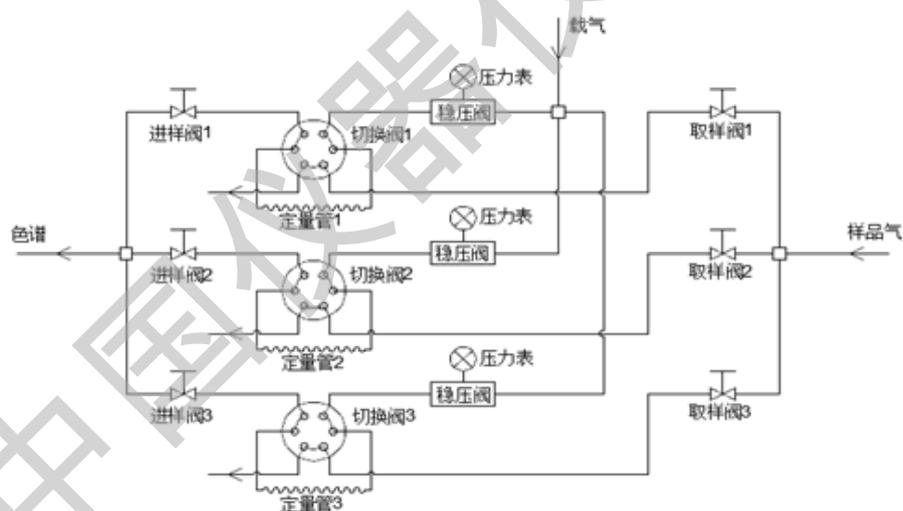


图 7 热解气体收集装置进样状态下示意图

2.3 系统应用

系统组装投入使用后，支撑了材料、环境和生物医药领域的研究。使得在以下领域:土壤,药物,有机化合物,生物质的添加剂、稳定剂、残余溶剂的高精度分析成为可能。成功申请实用新型专利 1 项（专利号：ZL202322564685.X）^[5]。

例如项目组分析了由溶剂中再结晶得到的药物。由于溶剂经常残留在药品中。以往通过热重分析，可以得到溶剂挥发出现的失重台阶。然而 TGA 本身并不是识别技术，它不能鉴别或表征热重测试过程中逸出气体产物的性质^[6]。

由于气相质谱可以量化原子和分子，提供化合物化学和结构的信息，同时分析用量少，检测速度快，可同时分析多种组分。通过该装置将热重分析仪和气质联用仪进行联用(图 8)，以实现失重台阶逸出产物的分析。使用梅特勒-托利多同步热分析仪 TGA/DSC1 得到该药物的热分解曲线(图 9)。通过搭建的装置，将逸出产物导入到 Agilent5977-7890B 气质联用仪中进行分析，得到分解产物的 GC/MS 图谱(图 10-12)。

通过 GC/MS 确认了 m/z 43 碎片离子曲线的峰。结果显示 200°C 的重量损失台阶几乎完全是由于丙酮的挥发所致。准确获知热重分解产物的种类、结构等信息，利于科研人员判断效能，对后续处理工艺的研发和研究具有重要意义。



图 8 热解气体收集气质分析进样装置实物图

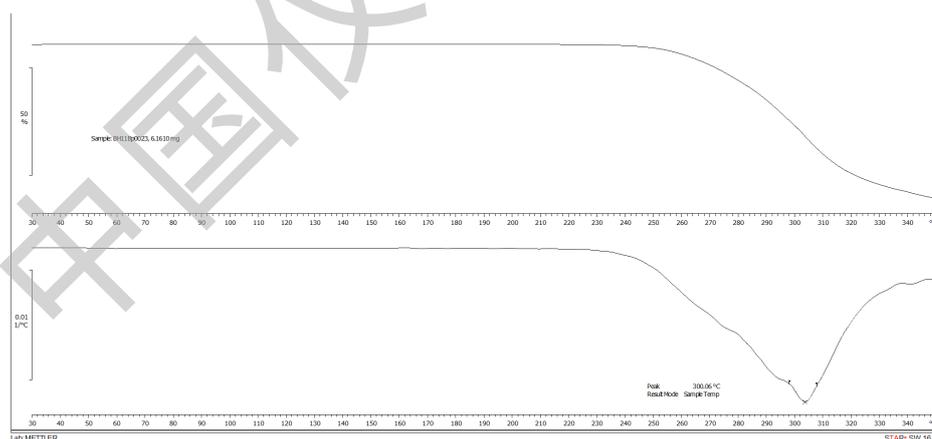


图 9 药物的热重分解图

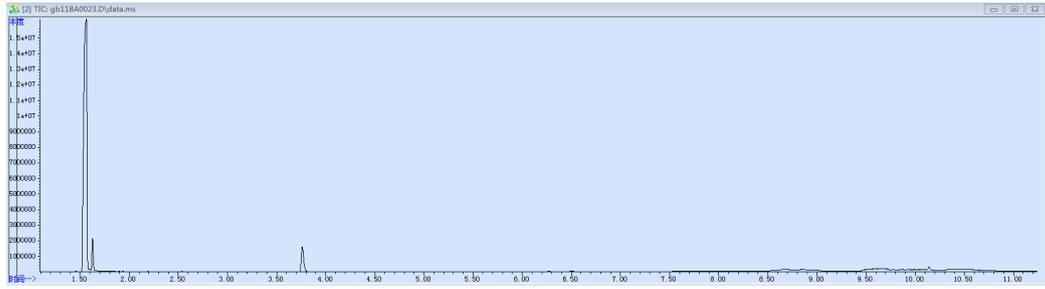


图 10 失重台阶处分解气体 GC/MS TIC 图

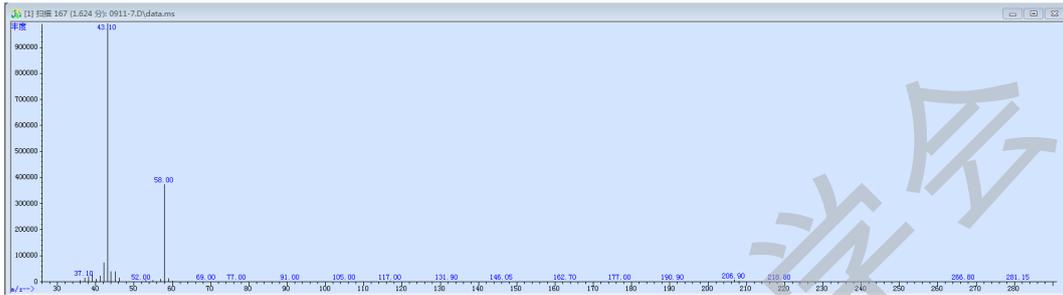


图 11 质谱检索图

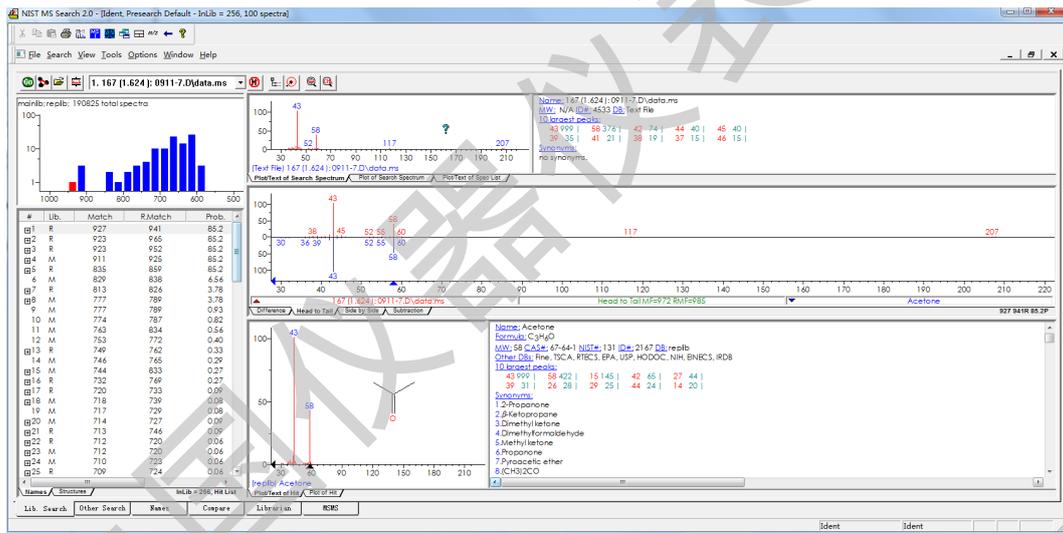


图 12 质谱库检索结果

3 结语

该设计建立了热重逸出气体的收集与进样系统，实现了热重逸出气体的进一步分析。与现有技术相比，本设计的主要创新点在于：

3.1 可实现多段目标气体储存。采用 3 组储存方式，通过对切换阀和取样阀的合理调整，可同时收集 3 种目标气体。并且每个定量管的逸出气体被单独分析，解决前后注入气体混合问题。

3.2 定量管容量大小可调节。设计有 3 个不同大小的定量管，最小体积 0.5ml，最大体积提升至 5ml，可以根据逸出气体目标成分含量多少进行选择。

3.3 可进行离线和在线分析等多种表征手段。目标气体可以通过对六通阀和进样阀的合理调整，可通入到气体分析设备如红外光谱仪、气相色谱仪、质谱仪等多种分析设备中进行以获取到目标气体的成分解析图谱。

利用本装置可以选择性地对在热重分析程序升温过程中逸出气体的暂存和进样，在结合逸出气体的信息和热分析数据对样品的热分解途径能够给出相当全面的表征，利于热分解的机理的探讨。

参考文献：

- [1] Guo WJ,Wen TL, Sheng H, Sheng G.Polym Degrad Stab, 2006, 91: 6 (30) : 364-378.
- [2] Ahmad B,Behzad P. Eur Polym J, 2000, 36: 2031-2038.
- [3] 达利贝里，逸出气体分析，唐远旺译.东华大学出版社，2010.
- [4] K.G.H. Raemaekers, J.C.J. Bart, Thermchimica Acta , 1997, 295, 1-58.
- [5] 一种用于收集同步热分析仪热分解气体的气体进样装置。实用新型专利，专利号：ZL202322564685.X，授权日期：2024.4.17.
- [6] 杨锐，陈蕾，唐国平，等.热分析联用技术在高分子材料热性能研究中的应用 [J] . 高分子通报, 2012, 12: 16-21