

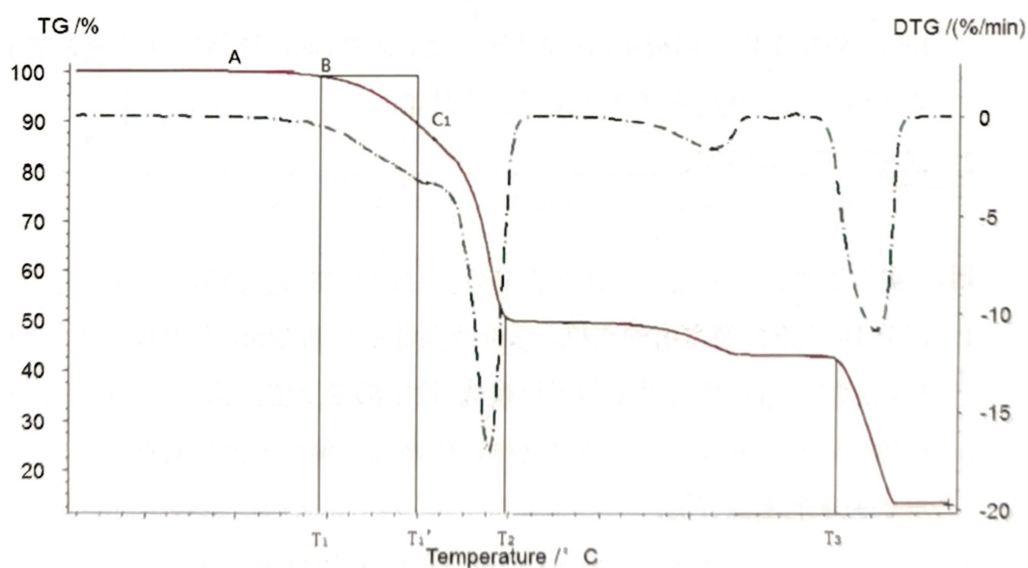
TGA 测定五水硫酸铜的失重曲线

一、实验目的：

1. 了解热重分析法在分子领域的应用；
2. 掌握热重分析仪的工作原理及操作方法，学会用热重分析法测定五水硫酸铜的分解温度 T_d 。

二、实验原理：

热重分析法(TGA)是在程序控温下，测量物质的质量与温度关系的一种技术。热重分析仪一般由 4 个部分组成，分别是电子天平、加热炉、程序控温系统和数据处理系统。通常，TGA 谱图是由试样的质量残余率 $Y(\%)$ 对温度 T 的曲线，称为热重曲线(TG)；或试样的质量残余率 $Y(\%)$ 对时间的变化率 $dY/dt(\%/min)$ 对温度 T 的曲线，称为微商热重分析法(DTG)组成。大致曲线如图所示：



开始时, 由于试样残余小分子物质的热解, 试样有少量的质量损失, 损失率为 $(100-Y)\%$; 经过一段时间的加热后, 温度升致 T_1 , 试样开始出现大量的质量损失, 直至 T_2 , 损失率达到 $(Y_1-Y_2)\%$; 在 T_2 到 T_3 阶段, 试样存在着其他的稳定相, 然后, 随着温度的继续升高, 试样再进一步分解, T_3 称为分解温度, 有时取 C_1 点的切线与 AB 延长线相交处的温度 T_1' 作为分解温度, 后者数值更高。

TGA 在分子科学中有着广泛的应用, 例如, 分子材料的稳定性的评定, 共聚物和共混物的分析, 材料中添加剂的挥发物的分析, 水分(含湿量)的测定, 材料中氧化诱导期的测定, 固化过程分析以及使用寿命的预测等。

热重分析法的实验结果受一些因素的影响, 加之温度的动态特性和天平的平衡特性, 使影响 TG 曲线的因素更加复杂, 但基本上可以分为两类:

- a) 仪器因素: 升温速率, 气氛, 支架、炉子的几何形状, 电子天平的灵敏度以及坩埚的材料;
- b) 样品因素: 样品量, 反应放出的气体在样品中的溶解性, 粘度, 反应热, 样品装填, 导热性等。

三、实验仪器和试剂:

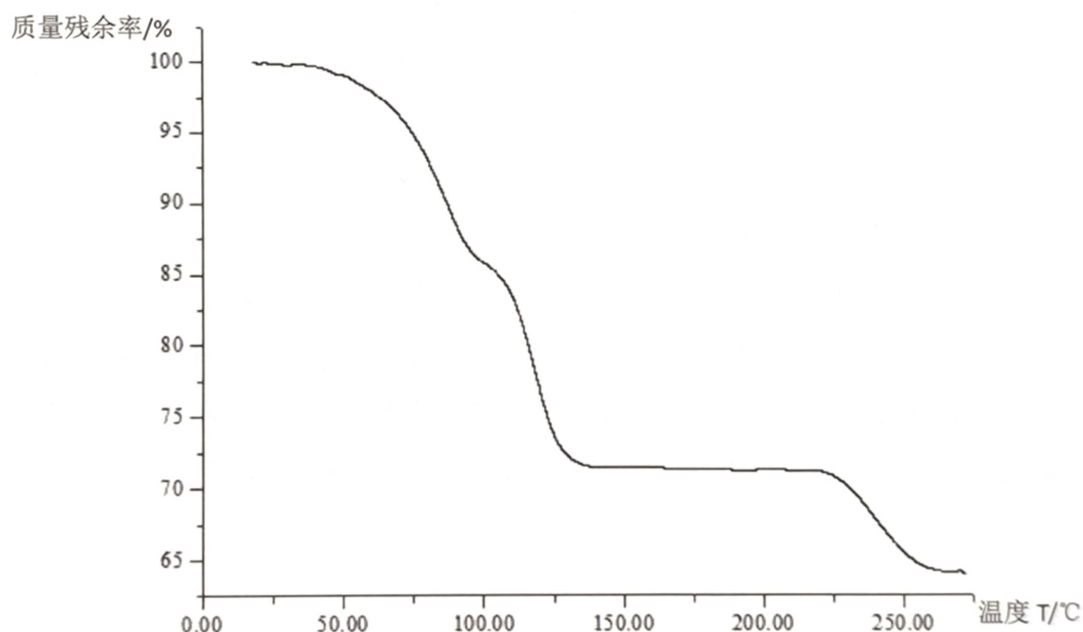
1. 仪器: 德国 NET25CH、STA-449 型热重分析仪, 仪器称重范围 500mg, 精度 1mg, 温度范围 20-1650℃, 加热速率 0.1-80℃/min, 样品气氛可为真空 10Pa 或者惰性气体及反应气体(无毒、非易燃)。
2. 试剂: 五水硫酸铜。

四、实验步骤:

1. 提前 1h 检查恒温水浴的水位, 保持液面低于顶面 2cm, 打开面板上的两个电源, 启动运行, 并检查设定的工作模式, 设定的温度值应比环境温度高越 3℃;
2. 按顺序依次打开显示器, 电脑开机, 仪器测量单元, 控制器以及测量单元上电子天平的电源开关;
3. 确定实验用的气体(一般为 N_2), 调节输出压力(0.05-0.1MPa), 在测量单元上手动测试气路的通畅, 并调节好相应的流量。
4. 打开测试软件, 打开炉盖, 确认炉体中央的支架不会碰壁, 按面板上的“up”

- 键，将其升起，放入选好的空坩埚，确认空坩埚在炉体中央支架上的中心位置后，按面板上的“down”键，将其降下，并盖好炉盖；
5. 新建基线文件，编程运行；
 6. TG 曲线的测量，冷却后放入样品，打开基线文件，选择基线加样品的测量模式，编程运行；
 7. 打开分析软件对结果进行数据处理；
 8. 待温度降到 80℃ 以下时，打开炉盖，拿出坩埚；
 9. 按顺序依次关闭软件和退出操作系统，关闭电脑主机和测试单元电源；
 10. 关闭恒温水浴箱，及时清理坩埚和实验台面。

五、数据处理：



由上图可知，五水硫酸铜在 78℃ 左右开始脱水，即分解温度 $T_d=78^{\circ}\text{C}$ ；

由图中三个阶梯可知，五水硫酸铜的失水分三步：

- 1) 大约 100℃ 左右开始脱去了 2 分子水：仅以配位键与铜离子结合的水分子；
- 2) 大约 110-130℃ 时脱去了 2 分子水：与铜离子以配位键结合，并且与外部的一个水分子以氢键结合的水分子；
- 3) 大约 240-280℃ 时再脱去 1 分子水：最外层的水分子，分子间氢键作用强。

六、思考与讨论：

1. TGA 实验结果的影响因素有那些？

一是仪器因素：包括升温速率，气氛，支架、炉子的几何形状，电子天平的灵敏度以及坩埚的材料等；

二是样品因素：包括样品量，反应放出的气体在样品中的溶解性，粘度，反应热，样品装填，导热性等。

2. TGA 在高分子学科的主要应用有那些？

高分子材料热稳定的评定，共聚物和共混物的分析，材料中添加剂的挥发物的分析，水分（含湿量）的测定，材料中氧化诱导期的测定，固化过程分析以及使用寿命的预测等。

3. 热重法（TG）的基本原理是什么？

样品重量变化所引起的天平位移量转化为电磁量，这个微小的电量经放大器放大后，送入记录仪记录，电量大小正比于样品的重量变化量；当样品在加热过程中失去结晶水时，样品质量发生变化，这时热重曲线就不是直线而是有所下降。通过分析曲线可知被测物质在多少度发生变化，再根据是重量，可以计算失去了多少物质。

七、误差分析：

实际失水和理论失水有差异，原因包括：

(1) 试样不纯，含有杂质；

(2) 影响热重曲线的因素有试样量和试样粒度，试样量多少会影响水蒸气的扩散和通过试样的热传导带来的曲线形状和失重速度的影响；粒度越小，热分解温度越低。