

TGA *Hi-ResTM* 选件

操作员指南

修订版 A
2004 年 2 月发布



©2001–2004 , TA Instruments—Waters LLC 版权所有
109 Lukens Drive
New Castle, DE 19720

声明

我们确信，本手册以及用于支持本仪器的软件的相关联机帮助中所包含的材料足以满足本仪器的使用要求。如果本仪器或这些过程用于此处所述之外的用途，则必须经 TA Instruments 确认它们的适用性。否则，TA Instruments 不对任何结果进行担保，并不承担任何责任或义务。TA Instruments 仍保留修订本文档且在不事先声明的情况下进行更改的权利。

TA Instruments 享有本文档所涉及的专利权、专利应用权、商标、版权或其它知识产权。除非 TA Instrument 的书面许可协议中明确规定，否则本文档不提供任何有关这些专利、商标、版权或其它知识产权的许可。

TA Instruments Operating Software 以及 Module、Data Analysis 和 Utility Software 及其相关的手册和联机帮助是 TA Instruments 的资产，其版权归 TA Instruments 所有。我们授予购买者在其购买的模块和控制器上使用这些软件程序的许可。未经 TA Instruments 事先书面同意，购买者不得复制这些程序。每套经过许可的程序仍为 TA Instruments 的独有资产，购买者不享有除上述权利和许可之外的任何权利和许可。

重要信息：TA Instruments 手册附录

请单击以下链接，访问有关本《入门指南》的重要补充信息：
入门指南：

- [TA Instruments 商标](#)
- [TA Instruments 专利](#)
- [其他商标](#)
- [TA Instruments 最终用户许可协议](#)
- [TA Instruments 办事处](#)

目录

声明	2
重要信息: TA Instruments 手册附录	3
目录	4
概述	6
选件安装	6
使用 Hi-Res™ TGA	7
背景	7
TA Instruments Hi-Res™ 技术	7
Hi-Res™ 斜坡分段	8
草酸钙实例扫描	10
高级 Hi-Res™ 技术	14
可分辨与不可分辨的转变	14
不能分辨的转变	14
选择 Hi-Res™ 技术	15
动态速率 Hi-Res™ 斜坡	15
恒定反应速率 Hi-Res™ 斜坡	15
重量增益实验	16
签名分析	17
样品定量和定向	17
暴露的表面积	17
气泡形成	18
热电偶放置	19
数据分析效果	19
导数图	20
调节加热速率	20
调节分辨率设置	21
有用的分辨率设置	22
温度校准	23
Hi-Res™ 转变温度	23
Hi-Res™ 灵敏度分段	24
了解灵敏度设置	24
在动态速率模式下调节灵敏度	25
在恒定反应速率模式下调节灵敏度	26
中止分段	28
台阶等温加热	29
Hi-Res™ TGA 示例	31
碳酸氢盐混合物	31
动态速率扫描	31
改变分辨率设置	32
改变灵敏度设置	33
恒定反应速率扫描	34

台阶等温扫描	35
谷氨酸钠	37
香蕉太妃糖	38
塑料实验室管道	39
参考文献	42
索引	43

概述

本文档描述了如何使用适用于 TGA 2950/Q500 仪器的高分辨率选件。

Hi-Res™ 选件的优点在于：

- 提高转变分辨率
- 加快扫描检查
- 增强签名分析功能
- 使转变温度更接近恒温值
- 增强方法编程灵活性

Hi-Res 选件提供了三种用于高分辨率 TGA 功能的方法编程步骤（分段）。这些新方法分段是：

- 高分辨率斜坡
- 高分辨率灵敏度
- 中止下一分段

由于这些分段，方法编程变得比以往用途更多且功能强大。Hi-Res 斜坡可单独用作简单的单分段方法，或是结合了多个常规分段的方法分段以达到最大程度的编程适用性，例如恒定加热速率斜坡和定时等温周期。

以下几节对这些分段以及如何使用其来控制 TGA 实验和提高转变分辨率进行了说明。有关创建方法的更进一步详细信息，请参考联机帮助和文档。

选件安装

Hi-Res™ TGA 选件须由合格的服务人员在现场进行安装（请参见 Hi-Res® 选件套件中单独的安装过程）。要求具备以下项目：

- 版本 2.0 或更高版的 TGA 2950/Q500 仪器软件（包括在套件内）
- 版本 8.2 或更高版的控制器操作系统
- 仪器“软件选件”电路板（包括在套件内）
- Hi-Res TGA 软件选件密钥（包括在套件内）

通过可靠性测试在仪器显示屏上显示“安装有 Hi-Res TGA”消息，以及在控制器配置屏幕上的仪器标识字符串中的字母“HR”（例如，“TGA 2950 HR V2.0A”）来辨别已正确安装带有 Hi-Res 功能的 TGA 仪器。

Hi-Res™ TGA 是 TA Instruments 公司的商标。

使用 Hi-Res™ TGA

背景

TGA 尤其适于观察化合物的热分解。在差距较大的不同温度处出现单个热分解时，可从每次转变的重量变化百分比中获得有关样品组成成分的定量信息。但是，由于所发生反应与时间有关的性质，所以许多 TGA 分解转变在温度上重叠或出现空缺。这种重叠极大地降低了获得重量变化和反应温度精确测量的能力。

长久以来大家都知道使用低加热速率会使一些重叠转变分离，因而可提高 TGA 扫描的分辨率。另一项提高分辨率的技术就是增加炉子温度直至分解开始，然后保持恒温直至分解完成。之后，再次升高温度直至下一个分解开始，以此类推，直到达到需要的最终温度。第三项提高分辨率的技术是通过控制炉子温度来保持预先选定的恒定反应速率（%/分钟）。这样做将导致在转变期间速度比较缓慢或出现负加热速率，在出现下一个转变之前使当前反应有充足的时间得以完成。

这些技术的主要缺点就是在相当程度上增加了测量所需时间，因此降低了实验效率。此外，增加测量时间常会降低分析的精确性和可靠性。这是因为将样品长期暴露于高温或暴露于变化着的室温环境（例如，湿气和压力）中，会导致出现跟时间相关的慢变化（例如，氧化和吸收）。

TA Instruments Hi-Res™ 技术

TA Instruments Hi-Res 的动态加热速率 TGA (DRTGA) 技术与之前的控制技术不同，该技术中样品材料加热速率保持动态并根据样品分解速率的变化持续改进，以使重量变化分辨率达到最大。该项技术允许在 Hi-Res 斜坡期间，使用非常高的最大加热速率同时避免转变温度过冲。与低加热速率下的恒定加热速率实验相比，典型的 Hi-Res 斜坡在提高了分辨率的同时，完成时间是一样或比其更少。

Hi-Res™ 斜坡分段

新的 Hi-Res 斜坡分段变化炉子的加热/冷却速率以响应样品的分解速率变化，以此提高重量变化分辨率。新分段具有以下格式：

Ramp <rate>°C/min res <res_setting> to <temp>°C

其中：

<rate> 为最大斜坡加热速率（0.01 至 200°C/分钟）

<res_setting> 为分辨率设置（-8.0 至 +8.0）

<temp> 为斜坡最终温度（-200 至 1000°C）

举例：

Ramp 50.00°C/min res 4.0 to 800.00°C

除了 Hi-Res 斜坡分段的加热速率在与重量变化导数（%/分钟）相对应的斜坡期间会进行动态变化外，其操作与常规恒定加热速率斜坡分段相似。随着百分比/分钟的增加，加热速率会有所降低。随着百分比/分钟的降低，加热速率会有所升高。加热速率限制在范围 0.001°C/分钟（最小）至斜坡分段指定的最大值内。分辨率设置是一个没有单位的数字，用于为成比例的加热速率控制选择最有用的百分比/分钟值范围。

较高的分辨率设置选择较低的百分比/分钟值，通常会导致分辨率增加和实验时间增长。较低的设置效果相反。

可在范围 -8.0 至 +8.0 内任意选择分辨率设置。设置为正表示将要在斜坡中运用动态速率模式。设置为负表示将要运用恒定反应速率模式。“高级 Hi-Res 技术”一节中提供有使用每种模式的详细信息。

正分辨率设置通常是最有用的设置，并很少产生不需要的负面影响。尽管没有有关给定的实验中该使用哪种分辨率的硬性规定，但是知道一些常规指南会很有帮助。

前面已经说明了较高的分辨率设置通常可以提供较好的分辨率结果，较低的设置，使得效果相反。设置越靠近零，用于降低加热速率时的重量变化导数（%/分钟）就越大。事实上，分辨率设置为零时会完全禁用 Hi-Res® 技术，导致以指定最大速率进行正常的恒定加热速率斜坡出现。

分辨率设置为 +1.0 时会产生 50°C/分钟的 TGA 扫描，粗略近似于 20°C/分钟的恒定加热速率扫描获得的分辨率。换句话说，仅为了在转变时减速以较高的加热速率快速通过扫描的基线部分，仍然可以获得较低加热速率扫描的分辨率。对于包含大量基线的扫描，这样做在极大程度上节省了总时间，同时又不会有损于分辨率。同样的速度/分辨率关系也适用于其他加热速率。

通过对较小的百分比/分钟值做出反应，较高的分辨率设置对于应用 Hi-Res 技术更加具有优势。以下是一些用于选择分辨率设置的常规经验法则：

1. 如果不确定该用什么分辨率设置和加热速率，可采用 +3.0 和 50°C/分钟。（负分辨率设置在“高级 Hi-Res 技术”一节中有述。）
2. 为了获得更好的分辨率，可以逐步增大分辨率设置，每次增加 1.0，同时保持加热速率不变。
3. 最有用的分辨率设置为 3.0 至 5.0，因为这个范围覆盖了典型分解期间最常碰到的百分比/分钟范围。如果带有较大百分比/分钟峰值（大于 50 %/分钟）的分解性质上趋于易爆，或如果希望将实验时间缩至最短，则使用小于 3.0 的设置。如果分解完全是逐步渐进（小于 0.5 %/分钟峰值）的，或如果限制分解速率至关重要，则尝试使用大于 5.0 的设置。

对于正分辨率设置而言，最有用的加热速率是 10 到 50°C/分钟。但是，其他值也可在实验需要时完全适用。

当温度转变之间的间距非常小，或如果样品材料反应非常迅速时，请使用较低的加热速率。较高加热速率传统斜坡可用来跳过基线以缩短实验时间。一般而言，不再需要使用非常低的加热速率（低于 5°C/分钟），因为动态速率 Hi-Res™ 技术会自动降低加热速率并提高分辨率。

Hi-Res™ 斜坡分段上没有特殊的方法编程限制。它们可以出现在方法中正常斜坡可能出现的任何地方。执行 Hi-Res 斜坡的最大斜坡速率、分辨率设置和最终温度可通过控制器上的“修改分段”功能进行更改。

“高级 Hi-Res™ 技术”一节中对选择分辨率设置进行了详细说明。

草酸钙实例扫描

本例中，在氮气中运行五个一水草酸钙 ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) TGA 扫描以比较分别使用传统 TGA 和 Hi-Res™ TGA 得出的结果。所有情况中，均为方法使用了从室温到 800°C 中得出的单一斜坡或 Hi-Res 斜坡分段。

图 1 和 2 显示了 20°C/分钟和 1°C/分钟时的恒定加热速率的扫描结果。图 3、4 和 5 为 50°C/分钟时，在分辨率设置分别为 3.0、4.0 和 5.0 时的 Hi-Res 扫描结果。图 6 为五个扫描的各个重量损失导数的合成图。所有绘图的导数平滑窗口均设为 5°C。

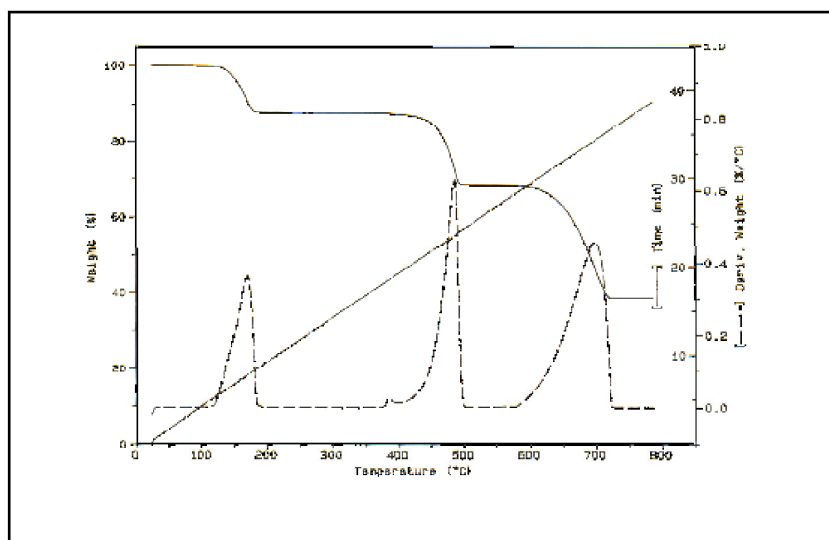


图 1

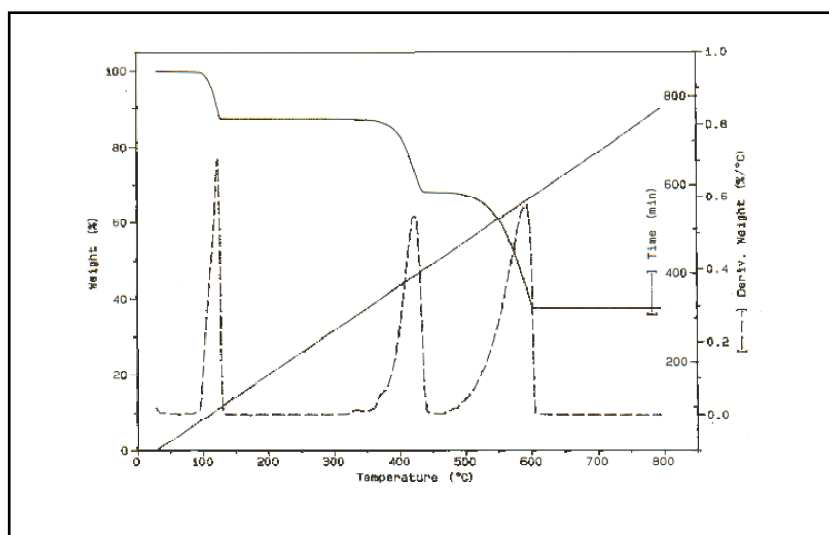


图 2

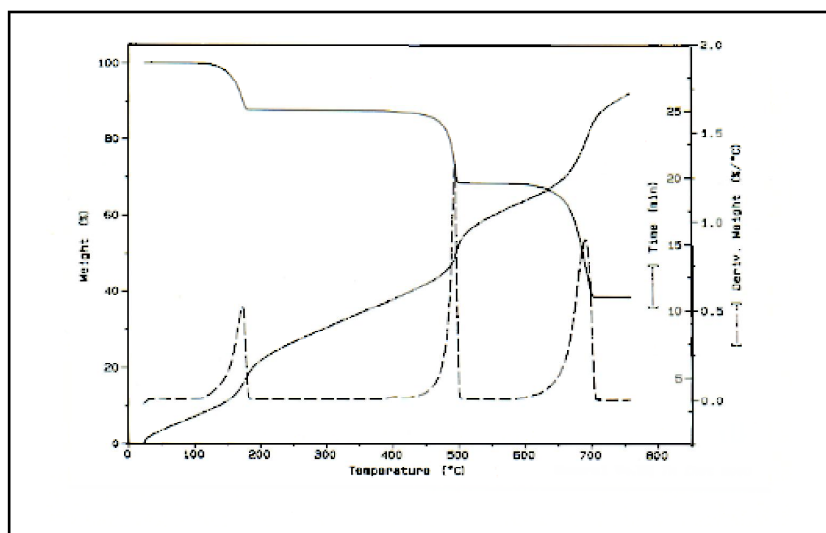


图 3

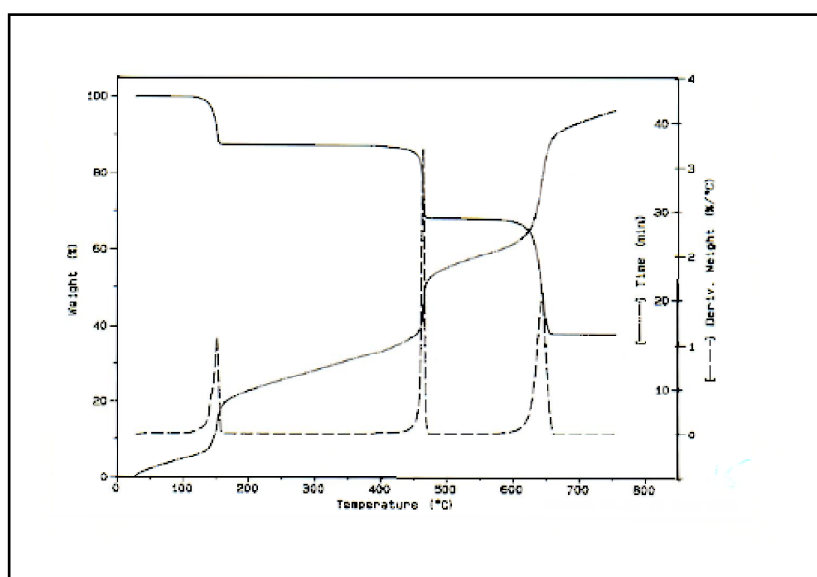


图 4

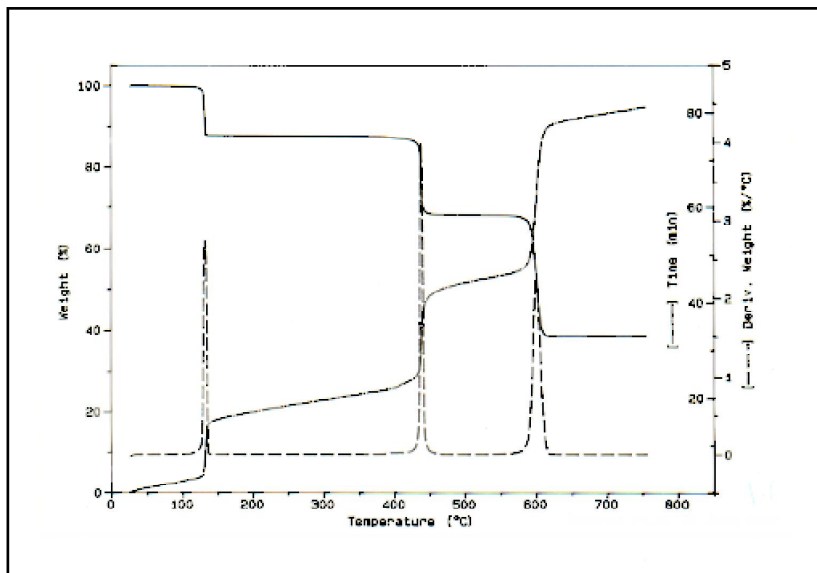


图 5

从例子中可以看出，草酸钙出现了三种彻底分解的转变，这些转变对应于水（第一次重量损失）、一氧化碳（第二次重量损失）以及二氧化碳（第三次重量损失）的损失。将 20°C/分钟和 1°C/分钟的扫描（图 1 和图 2）相比较，可以看出水损失（第一次转变）的分辨率有所提高，但其它两个转变的分辨率却提高不多。

注意较慢扫描中的转变温度如所料向低温移动。20°C/分钟的扫描花费了 39 分钟，而 1°C/分钟的扫描花费了近 13 个小时。

将两个恒定加热速率扫描的结果与图 3、4 和 5 中的 Hi-Res™ 扫描结果相比较，可以看出分辨率为 3.0 的扫描（图 3）在得出可比结果的同时，用去的时间仅为 20°C/分钟扫描的三分之二。分辨率为 4.0 的扫描（图 4）将分辨率提高许多的同时，用去的时间与 20°C/分钟扫描大致相同，而分辨率为 5.0 的扫描在显著提高扫描结果的同时，用去的时间仅为用于比较的时间的两倍。

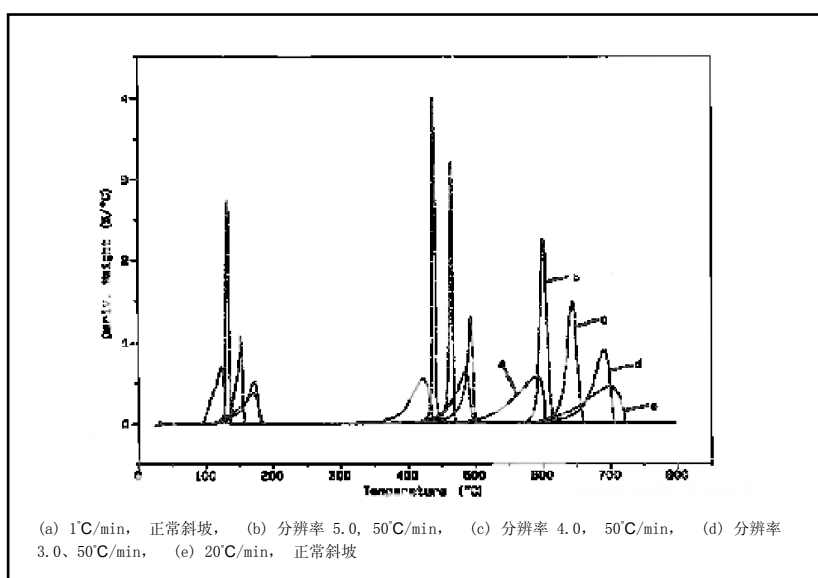


图 6

图 6 显示了从各次草酸钙扫描中得出的重量百分比导数叠加在相同比例下。将 Hi-Res 与传统扫描比较，注意其峰有多高多窄。也可清楚地看到转变温度通过增加分辨率设置而有所降低。这是正常现象，因为随着分辨率设置逐步增高，转变会受限于越低的分解速率，而低分解速率仅能维持在较低温度。

正如上述例子中看到的，Hi-Res 斜坡分段非常易于使用并可在与传统恒定加热速率 TGA 相同的时间标准内将分辨率显著提高。要获得该功能强大的分析工具的最佳性能，请阅读下一节“高级 Hi-Res™ 技术”，其中包含附加的 Hi-Res 方法和调节的有用信息。

高级 Hi-Res™ 技术

本节就如何使用Hi-Res 功能进行了详细论述，并给出了帮助您设置您自己的实验的明确建议。对于任何新分析工具，都要求有一段时间来学习，在此期间，用户可以逐步熟悉各个选项和调节，并获知分析中可以与不可做之事。

可分辨与不可分辨的转变

“Hi-Res TGA 会提高我的转变分辨率吗？”这是许多人在接触到 Hi-Res TGA 时的第一个问题。如果总是不负责任的回答“是的”，那当然是皆大欢喜。不幸的是，的确在某些方面的应用，分辨率的提高会极小。因此，需要一些标准来选择适于分辨率提高的合适材料。以下概要是一些指南，用于考虑使用新材料或试用样品时分辨率没有提高的情况。（注意即使转变分辨率没有提高，还是有可能明显增加效率。）

不可分辨的转变

Hi-Res 技术提供了有用的工具以提高许多样品材料的转变分辨率，但是对于某些材料则只能提高少许或没有改变。这是因为这些材料所具有的转变不能只通过时间和温度进行分离。这些转变通常重叠在一起，因此感兴趣的成分会在几乎是相同温度处和几乎是同样的反应速率下进行分解。对于这样的材料，有必要使用其他的技术或与 TGA 结合使用，例如真空、切换净化气体、半加压样品封闭或逸出气体分析。

一些有用的常规经验法则可用于确定正在使用的材料对于分辨率提高是否适用。首先，在完全不同的温度下进行样品材料的成分分解了吗？这可通过以 1°C/分钟运行材料慢速加热速率扫描检查并将结果与同样材料的 20°C/分钟扫描进行比较来确定。通常，转变温度在较慢的扫描中会降低，但是如果没有观察到成分分离有所改善，则很可能使用 Hi-Res™ TGA 也不会产生显著的成分分离。

运行扫描检查和加热速率尝试时，请始终将净化气体的因素考虑在内。通常，将氮气和空气用于净化。在某些情况中，出现较大重量损失的转变中，氮气会把与空气中的氧气的反应分离出来。从空气切换至氮气可能有助于消除趋于抵消同步重量损失的氧化。少数材料会与氮气起反应，最好在氩气中进行净化。也必须考虑到净化气体的洁净度和湿气含量。添加或去除湿气可能改变发生反应的速率或性质。相关样品的性质未知时，使用空气和氮气重复扫描来注意是否有转变出现或消失，或重量损失和温度出现变化，此为明智之举。

另一个试验用于确定样品材料的成分是否具有明显不同的分解速率。如果是，就有可能通过台阶等温加热或恒定反应速率 Hi-Res 模式（负分辨率设置）来改善分辨率。若要知道材料成分是否具有不同的分解速率，请运行传统恒定加热速率斜坡直至转变温度，然后保持恒温。分解完成后，绘制重量百分比导数随时间变化图，并观察曲线图形状。如果转变的成分几乎是以同一速率分解，那么曲线图会呈现连续的指数式衰减。可是，如果曲线图表现出相当迅速的指数式衰减，其后又出现渐进的稍显恒定的重量变化率，那么成分就具有不同的反应速率，或许可对分离进行改善。

第三种有助于提高分辨率的技术，即控制炉子中样品周围的大气压力。可将样品置于半密封的容器内（例如带有

极小针孔 [直径为 0.1 mm 或更小] 的密封 DSC 坩埚或带盖的样品测杯) 来使用该项技术。样品开始反应时, 逸出气体会在样品容器内形成轻微的气压。该气压会减少或停止一个或多个重叠的反应, 从而导致反应以较高温度结束。若要进行该试验, 只须使用 Hi-Res 斜坡来运行样品, 使样品封闭或不封闭, 来看是否可观察到不同的分离。通常, 即使在分离中没有出现改善, 反应温度也会变至更高的温度。压力封闭技术在使用恒定反应速率 Hi-Res 模式 (负分辨率设置) 时尤其有用。

选择 Hi-Res™ 技术

Hi-Res TGA 选件包含不止一项技术, 所有这些技术均具有控制基于样品重量变化的热实验的通用特性。绝对重量变化和重量变化率均可利用。这些功能为 TGA 实验添加了全新的尺度。

前面几节已对一些如何设置有关使用 Hi-Res TGA 时的参数的常规指南进行了叙述。在下一节中, 我们更着重于两种技术之间的比较以及提供选择技术和设置参数的附加指南。

动态速率 Hi-Res 斜坡

在动态速率 Hi-Res 模式中, 会用到一个或多个带有正分辨率设置的 Hi-Res 斜坡分段。在该模式中, 炉子加热速率会在斜坡分段指定的固定最小值和最大值之间变化, 而决不会降至零 (等温)。重量变化率 (%/分钟) 与样品加热速率之间的关系 (°C/分钟) 可用一个数学函数来表示。该函数的因变量为分辨率设置、灵敏度设置以及最大加热速率。自变量为重量变化 (%/分钟) 的短期和长期速率、时间和温度。该函数可直接计算出当前重量变化条件适合的加热速率。

因为动态速率 Hi-Res 模式平滑地降低了加热速率, 并且仅在必要时才降低速率, 所以它是各种技术中速度最快、最可靠的。该模式可给出最佳温度分离转变的良好结果。该模式是在较大温度范围内对未知材料进行快速扫描检查的首选模式。如果没有选择 Hi-Res 技术的其他标准存在, 那么可首选动态速率。

恒定反应速率 Hi-Res™ 斜坡

在恒定反应速率 Hi-Res 模式中, 会用到一个或多个带有负分辨率设置的 Hi-Res 斜坡分段。在该模式中, 加热器控制系统会根据要求改变炉子温度以保持预先选定的重量变化率 (%/分钟) 恒定不变。无论何时重量变化率超出百分比/分钟阈值, 炉子的加热速率都会降低, 如果需要, 甚至可降至冷却点。当百分比/分钟回落至阈值以下时, 加热速率会升高直至为斜坡分段指定的最大值。转变分辨率会有所提高, 因为在转变期间样品加热降低了或反向, 使转变以选定的反应速率完成后再移至下一个转变。图 10 显示了使用分辨率设置为 -4.0、以 10°C/分钟进行的恒定反应速率斜坡分析的材料 (碳酸氢钠) 良好实例。

恒定反应速率模式在使用半加压样品封闭时会更有效。在样品容器内形成的气压限制了样品的反应速率。这就允许反应以近乎恒定的速率以及温度来完成。贯穿样品的反应过程更加一致, 因为样品材料内和周围的气压不均匀得以充分降低。有效抑制了较高温度反应的开始, 直至较低温度反应结束为止。

对于任何限制或控制反应速率至关重要的样品而言，恒定反应速率模式应为首选模式。这可能包括烟火、自加热反应、自动催化反应以及气体扩散反应。在精确确定给定速率下的转变温度至关重要时，恒定反应速率模式也是一个不错的选择。

当样品材料呈现出相对较大和稍微恒定的背景重量变化并且其上添加有相对较小转变时，使用恒定反应速率加热也会有用。如果选择的分解速率阈值在最大加热速率处接近于背景百分比/分钟，那么加热速率将仅在较小的转变出现时会显著变化。

绘制的随温度而变化的重量变化导数曲线图可能会出现循环，并出现与正峰以及负峰。这是由于无论何时重量变化率（%/分钟）超出指定设置点时均自动应用制冷所造成的。多数情况下，可通过在数据分析程序中增加导数平滑窗口来改善导数曲线的结果。

恒定反应速率模式在可避免反应速率和转变温度显著过冲的较低加热速率（1 至 10°C/分钟）时工作最佳。同样的材料通常要求进行几种扫描以确定使用的最佳反应速率阈值。如果样品材料活性很强或不能超过选定的反应速率至关重要，则可能甚至要求使用较低的最大加热速率。

对于非常小的反应速率（小于 0.1 %/分钟），这是实实在在的情况。

因为加热器控制系统集中在非常窄的反应速率范围内，所以同一扫描中的具有稍微不同变化速率的转变常常会得到非常不同的处理。例如，某个下降到达不到 %/分钟阈值的转变可能会以相当高加热速率通过，得出的结果与传统恒定加热速率 TGA 相似。

而某个刚刚超过 %/分钟阈值的转变就有可能导致加热速率的显著降低乃至使加热过程反转。尽管两个转变性质相似，却有可能出现在随样品温度而变化的重量变化图中完全不同的位置上。可在图 10 重量损失曲线图中观察到这个效果。注意其中对 85°C 时的表面水损失与 100°C 时的碳酸氢盐转变的处理完全不同。在低灵敏度设置时，这个效果十分显而易见。可通过在方法中使用针对指定转变需要的多个斜坡分段来降低或消除该效果。增加灵敏度设置可能也会有帮助。（请参见题为“在恒定反应速率模式中调节灵敏度设置”一节。）

重量增益实验

重要的是，需要注意虽然多数 TGA 操作包含分解分析，但一些应用也包含重量增益（例如在氧化研究中）。Hi-Res™ 加热控制技术在重量增益与重量损失方面同等适用。在该情况中，重量变化信号的绝对值用于控制。可调节多达 200% 的重量增益。重量增益率（%/分钟）及其与加热速率、分辨率设置和灵敏度设置的关系与重量损失的完全一样。对于 Hi-Res 重量增益分析而言，无需特殊参数或控制。同一 TGA 扫描中，重量增益和重量损失的结合是自动进行处理的。不过，重要的是应知道重量增益和重量损失转变重叠时，所产生的重量变化是加和的而或许不可分离。

签名分析

对于许多材料而言，完全分离重叠的转变以进行重量变化的定量分析是不可能的。可是，这并不意味着从材料的 TGA 扫描中无法获得有用的信息。往往，尤其是在质量控制操作中，并不需要准确的样品成分确定。而仅需要识别未知样品最类似于一组已知标准中的哪种材料。另一种用法是从可接受的标准中识别批与批间的变化。在两种方法中，均使用 TGA 扫描的重量变化导数峰的位置、尺寸和外形、或重量曲线图本身来创建样品材料的独一无二的图案或“签名”。然后将标准的签名扫描和未知的材料进行比较进行识别或决定“接受/不接受”。

样品的不同成分，在个别运行时，通常在唯一并可重复的速率和温度下分解或逸出，因此常认为只要与单个成分的已知 TGA 扫描库进行比较，就可准确确定未知混合物中有什么。不幸的是，这种方法通常并不凑效，因为混合物的不同成分一般会与另一种成分相互作用，使得扫描结果与个别运行的材料相异。这种相互作用可能是化学或物理反应。某些例子就是从一种分解中逸出气体导致分解减速或加速，或析出另一种成分（例如，从氧化碳中析出 CO_2 ）。分子引力阻止了从逸出物中析出预期的更易挥发的成分，同时加快了另外相对不易挥发的成分的析出（例如，聚合物共混物中的链条联结）。混合物的连续相会延迟更易挥发的成分的逸出，该成分会在较高温度和较低速率时（与正常情况相比）逸出（例如，从橡胶中蒸发出油）。或者成分在提高的温度下可能发生化学反应，并产生与单个成分相比较会在不同温度下分解的新化合物。

样品定量和定向

Hi-Res® 实验期间，使用传统恒定加热速率 TGA 时，在样品容器中进行样品的定量和定向至关重要。尤其是在样品不均匀时更为重要（例如，薄片或涂层表面）。对于这些类型的样品，扫描不同的暴露表面为明智之举。注意碾磨和切碎材料可能改变物理或化学性质，从而得出完全不同的结果。

暴露的表面面积

暴露表面面积经常是很重要的。样品融化时，通常会在样品容器的底部表面上展开。这将暴露或多或少的表面面积，取决于初始的外形是单一块状（面积一般增加）还是粉末（面积一般减少）。通常使用打开的样品坩埚时，最好在任何时候都使暴露的表面面积最大化，这样逸出气体可迅速挥发掉，使反应均匀进行。建议使用均匀分布在样品容器内的粉末状或薄的样品。使用半加压样品容器时，暴露表面面积就没有那么重要了。

通常，建议样品大小在 5 到 15 毫克之间。如果材料是自加热或自动催化的，那么较少的样品量有助于加热控制。（这对于恒定反应速率 Hi-Res 模式尤其重要。）另一方面，建议将较多的样品量（50 至 100 mg）用于测得的重量变化（小于 1 个百分点）非常小的反应。为了获得最大重量分辨率，保持样品重量低于 TGA 重量范围变化 100 mg 为明智之举。

迅速且几乎完全分解的大样品的问题是炉子净化可能不能带走所有逸出成分，导致炉壁和冷却护套被污染。这会影
响实验的剩余部分或将来的扫描。

气泡形成

无论何时运行中、大量样品时，请注意热电偶放置中的告诫信息。某些材料，尤其是聚合物，会在加热样品时在
其外表面形成“外皮”，这抑制了易挥发成分的质量运输。

这些样品形成的气泡会膨胀升高并触碰到热电偶的端部，这会破坏实验并可能污染热电偶。就好像一个通过持续
不断吹气涨大的口香糖泡泡，在逐步加热的样品中形成了超大的气泡。由于这个原因，Hi-Res™ 比传统 TGA 更
加关注气泡的形成。

气泡形成的另一个结果就是气泡突然爆裂，造成重量突然出现小的未预料到的变化，并在百分比/分钟曲线图中气
泡爆裂处出现尖峰点。可在图 7 和 8 的乙烯醋酸乙烯酯扫描中看到气泡干扰的良好实例。在图 7 气泡形成和爆
裂的效果中，可看到第二次重量损失期间在大约 400°C 时，在重量中突然出现降落。出现在导数曲线图中的降落
看起来象峰肩。我们可从图 8 中清楚地看到，在百分比/分钟曲线图上运行至 65 和 85 分钟之间有数个大气泡
的形成和爆裂。再次说明，在 Hi-Res TGA 中更易看到这些效果，因为慢加热过程导致更大的气泡形成。气泡干
扰最好的解决方法是降低分辨率设置和/或升高最大加热速率。缩小样品大小也有帮助。

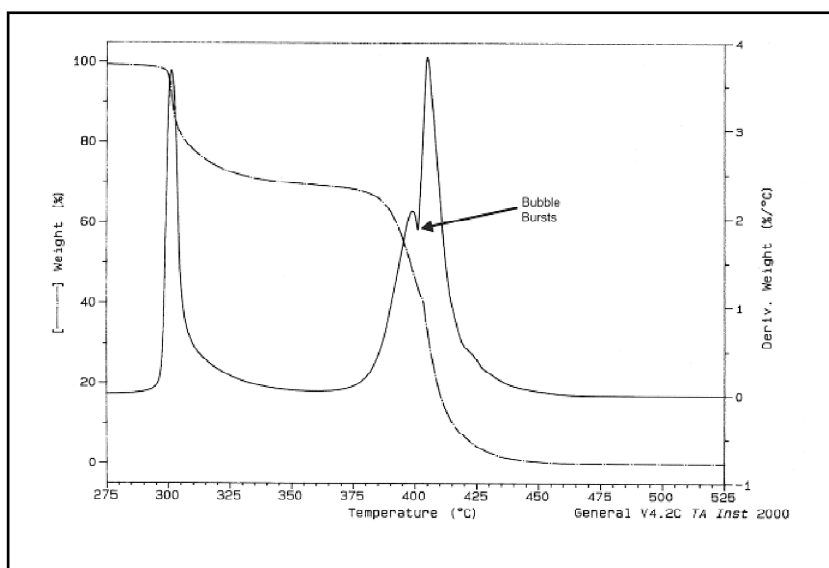


图 7

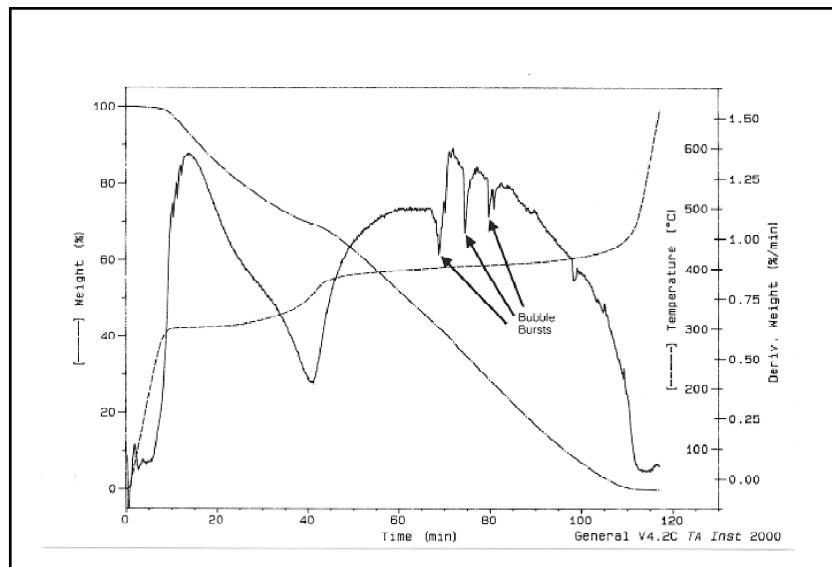


图 8

热电偶放置

通常，热电偶应放置在样品容器底部上方（边缘上方 1 到 4 mm）2 到 5 mm 处。多数应用情况下，建议放置在边缘上方 1 mm 处。较长的距离不会降低加热器控制，有时还有助于缩小样品自加热或气泡形成的不良效果。

数据分析效果

Hi-Res™ TGA，由于其动态改变加热速率的技术，导致绘制随温度而变化的图形时，有非常明显的非线性数据点穿过转变区。绘制图形时，这不是问题，但在数据分析报表生成期间使用自动限制选择时，分析程序可能有时会对在哪里设置限制出现混乱。可通过并未精确地落在重量曲线图上或画在了曲线图之外的曲线图刻度标记和切线来识别这种情况。

固定大小的转变初始和结束窗口（分析区域开始和最后的 12.5%）也会导致问题出现。数据分析程序假设数据点是均匀分布在这个区域中。如果一个窗口的基线部分的数据点数量与该窗口倾斜部分的点数量相比非常少（Hi-Res 扫描中经常出现），那么切线将过分倾向于这一群点并可能接近垂直乃至完全脱离曲线图。

可通过移动转变开始和停止限制以远离转变，这样初始和结束窗口将完全保持在曲线图的基线部分，结果得到改善。如果这也无助于事，可将转变刻度标记手动置于曲线图上。

导数图

由不平衡间距的温度数据点导致的另一个数据分析问题是经常突起或拉平随温度而变化的导数图。这是由于假设数据点是平均分布在计算导数的移动窗口（平滑窗口）中引起的。如果导数平滑窗口太宽，导数峰点会被拉平并且可见分辨率会降低。如果窗口太窄，导数峰点又会太尖锐并且杂乱。

默认的导数平滑窗口，针对时间（%/分钟和%/分钟/分钟）而言为 0.2 分钟，针对温度（°C/分钟和°C/分钟/分钟）而言为 10°C。对于一般的 Hi-Res™ TGA 扫描，针对温度的导数图，降低温度窗口至 5°C 对其质量有所改善。如果需要非常尖锐的结果，可以试用更小的窗口。不建议用小于 1°C 的窗口。时间的平滑窗口通常不需要调节。如果时间导数看起来有点杂乱，可以试着增加窗口至 1 分钟。

在传统恒定加热速率 TGA 中，百分比/分钟图和百分比/°C 图本质上是一样的，因为在时间和温度之间具有直接的线性关系。照惯例，应选百分比/分钟用于转变峰点分析和绘图。对于 Hi-Res TGA，时间和温度之间没有线性关系存在，因为加热速率经常变化。当绘制 Hi-Res TGA 扫描的随温度而变化的重量变化导数时，应当使用百分比/°C。随温度而变化的百分比/分钟图对于定位较小的转变并确定反应速率仍然有用。

调节加热速率

加热速率长期以来一直用于控制转变分辨率。典型热分析多以 20°C/分钟运行，并降至 5 或 1°C/分钟用于难于分辨的转变，或只是看看是否还有在快速扫描中错过的其他需要进行的事项。由于 1°C/分钟扫描的运行时间很长，所以一般日常并不需要它。

Hi-Res™ TGA 技术的加热速率可自动变化，以得益于转变期间的慢加热速率和基线期间的快加热速率。可是，指定最大加热速率仍然必要。这是因为，在 Hi-Res TGA 中与在恒定加热速率 TGA 中一样，最大加热速率会影响实验结果，因此应同样地将其作为一项重要调节进行考虑。

如果一组叠加的转变在温度上间距非常接近，那么加热速率调节尤其重要。在 50°C/分钟时，TGA 炉子中的正常温度滞后会足以过冲可能缩减从该组中其他转变中分离出第一次转变。百分比/分钟基线相对恒定和转变峰点速率之下几个数量级相关的快速转变中这一点尤其明显。对于使用正分辨率设置的大多数日常操作（特别是如果仅用一个扫描来了解每种未知材料），建议以 20°C/分钟运行以代替 50°C/分钟。通常无须小于 10°C/分钟。

因为必须将反应速率过冲降至最低，所以对于负分辨率设置而言，加热速率的选择往往大不相同。通常，负分辨率设置的最有用的速率为 1、2、5 和 10°C/分钟。请试以 5°C/分钟开始。

动态速率（正分辨率设置）和恒定反应速率（负分辨率设置）Hi-Res 模式之间主要不同点在于最大加热速率的选择，在负模式中其仅为上限，而在正模式中它却是一个增益因子。即，负模式中的最大加热速率与加热控制毫无关系（在反应速率降至某一水平时，要求加热速率高于该最大限制以保持选定的百分比/分钟情况除外）。

在负模式中，只要最大加热速率足够高（但又不会太高而导致百分比/分钟过冲）以允许转变在选定的百分比/分钟设置点处完成，转变就将在从某个加热速率至下一个加热速率过程中呈现最大相同性。不过需要注意几点：切记在较高的最大加热速率下，重量变化的背景（基线）速率会加快。这将使背景速率百分比/分钟靠近使用分辨率设置选定的控制点。如果背景百分比/分钟中有噪声出现，可能会误导控制算法以为转变开始，并导致过早地降低加热速率以避免出现预测的设置点过冲。在极端情况下，加热速率循环会出现，尤其是在高灵敏度设置中。（参见图 13）若要避免该问题，请降低最大加热速率和/或灵敏度设置。

调节分辨率设置

分辨率参数的用途为在加热器控制系统改变与重量变化速率的改变相对应的加热速率之上选择百分比/分钟值的范围。在动态速率模式中（正分辨率设置），由每个分辨率设置来选定的百分比/分钟值的范围非常广泛（大约两个数量级）。使用灵敏度参数可调节该范围宽度。

在恒定反应速率模式中（负分辨率设置）中，分辨率设置指定了百分比/分钟值，该值将用于炉子加热的控制设置点。在这种情况下，系统将按保持重量变化恒定的要求调节加热速率。表 1（下一页）显示了负分辨率设置及其相关的百分比/分钟值。

表 1
负分辨率设置和相关值

分辨率 %/min	分辨率 %/min	分辨率 %/min	分辨率 %/min
-0.1 28.2	-2.1 2.82	-4.1 0.282	-6.1 0.0282
-0.2 25.1	-2.2 2.51	-4.2 0.251	-6.2 0.0251
-0.3 22.4	-2.3 2.24	-4.3 0.224	-6.3 0.0224
-0.4 20.0	-2.4 2.00	-4.4 0.200	-6.4 0.0200
-0.5 17.8	-2.5 1.78	-4.5 0.178	-6.5 0.0178
-0.6 15.8	-2.6 1.58	-4.6 0.158	-6.6 0.0158
-0.7 14.1	-2.7 1.41	-4.7 0.141	-6.7 0.0141
-0.8 12.6	-2.8 1.26	-4.8 0.126	-6.8 0.0126
-0.9 11.2	-2.9 1.12	-4.9 0.112	-6.9 0.0112
-1.0 10.0	-3.0 1.00	-5.0 0.100	-7.0 0.0100
-1.1 8.91	-3.1 0.891	-5.1 0.089	-7.1 0.0089
-1.2 7.94	-3.2 0.794	-5.2 0.079	-7.2 0.0079
-1.3 7.08	-3.3 0.708	-5.3 0.071	-7.3 0.0071
-1.4 6.31	-3.4 0.631	-5.4 0.063	-7.4 0.0063
-1.5 5.62	-3.5 0.562	-5.5 0.056	-7.5 0.0056
-1.6 5.01	-3.6 0.501	-5.6 0.050	-7.6 0.0050
-1.7 4.47	-3.7 0.447	-5.7 0.045	-7.7 0.0045
-1.8 3.98	-3.8 0.398	-5.8 0.040	-7.8 0.0040
-1.9 3.55	-3.9 0.355	-5.9 0.036	-7.9 0.0036
-2.0 3.16	-4.0 0.316	-6.0 0.032	-8.0 0.0032

首先选择、然后调节分辨率设置的过程是不合适或计算的。这大部分基于经验和一些常规指南。这是因为没有一个单一的分辨率设置会给出与其他设置显著不同的结果。从一个数变为另外一个数是渐进的。您也许希望使用多个设置来进行试验的另一个原因是，一些材料反应与其他材料不同，这会降低或升高分辨率设置。这是由于时间（与温度一样取决于转变的性质），以及重量变化速率（%/分钟）和加热速率（°C/分钟）之间的相互作用。百分比/分钟升高时，加热速率会通过控制算法降低，但是加热速率的降低通常又会附带着使百分比/分钟降低，反之亦然。因此，试图直接从以往运行收集到的百分比/分钟信息中计算出最佳分辨率设置非常不可靠，并且变成挫折的经验。

那么想想有哪些可以使用的指南和经验法则有助于使选择过程更便捷。如果不知道该以何种分辨率设置开始实验，那么就按照“Hi-Res® 斜坡”一节开始处所述试试分辨率 +3.0 和 50°C/分钟加热速率。这将以 Hi-Res™ 加热技术的中等应用进行一次快速扫描。结果至少相当于同一材料的 20°C/分钟传统扫描，通常应当更好。如果时间允许，可进行可用材料的恒定加热速率 20°C/分钟扫描以进行比较。

有用的分辨率设置

使用 Hi-Res TGA 进行一些实验后，您会发现最有用的分辨率设置，对正数而言介于范围 +3.0 至 +5.0 之间，对负数而言介于范围 -3.0 至 -5.0 之间，通常以 +/-0.5 逐步进行调节。这与加热速率的情况相似。可以用 0.01°C 将加热速率调节至从 0.01 至 200.0°C/分钟之间的任一值，但是多数人只使用 1、5、10、20 和 50°C/分钟，因为更细的调节并不能产生显著不同的结果。仅使用该指南，可减少每种 Hi-Res 模式的从 80 至 5 的（包括了所需材料的大多数）分辨率设置的数目。

下一步为如何在第一次 Hi-Res 运行完成之后继续进行。如果第一次运行是以分辨率设置 3.0 进行的，那么请在第二次试用 4.0。通常，将分辨率设置增加一个整数，会将 TGA 扫描完成的时间增加至原先的 2-5 倍。因此，必须考虑到是否可以承受延长的运行时间和附加的设置时间。增加的运行时间和适当的分辨率之间的折中通常为使用何种分辨率设置的决定因素。

具有更大范围和“分辨率”的分辨率设置似乎没有必要，因为要求非常精细调节或处理的材料非常少见。不要忘记最大加热速率和分辨率设置一样也是确定分辨率的因素。

较低的分辨率设置允许在超高的加热速率（例如 200°C/分钟）下，以要求的 20°C/分钟恒定速率运行小段时间，对已经完全分离转变的材料以极佳的分辨率进行分析。需要准确的分解温度、或分解本性易爆炸或叠加的转变及其靠近但是选择了非常高的温度时，高于 5.0 的分辨率设置会很有用。

图 13 显示了在动态速率模式中调节分辨率，同时保持其他实验因素不变时的效果。

温度校准

如果要求精确的转变温度，TGA 温度校准会很有用。TGA 中的温度不精确的主要原因是样品热电偶和研究的样品之间的热梯度。梯度大小与加热速率成正比。通过减慢转变期间的加热速率，Hi-Res® TGA 技术可缩减热梯度。

另一种缩减热梯度效果的方式是温度校准 TGA。温度校准的常规过程可在联机帮助和文档中找到。温度校准包括分析磁通量标准以确定其居里温度。居里温度与“S”形热曲线图上的外推端点相对应。

可是，当校准为 Hi-Res™ TGA 实验（例如，动态速率、恒定反应或布级等温）所用，那么应在校准中使用 5°C/分钟或更小的慢加热速率传统斜坡。较快的斜坡速率仅在恒定加热速率实验中使用。因为 Hi-Res 加热控制系统在转变期间会降低加热速率。

Hi-Res™ 转变温度

TGA 提供了精确的重量测量，外加相对温度信息。Hi-Res® 斜坡的分辨率设置控制着样品转变的反应速率。反应速率可确定分解反应的表观转变温度。

由改变分辨率设置引起的测得的转变温度的移位，很容易就比试图通过校准来校正的热梯度大一个数量级。在碳酸氢盐混合物例子中可以清楚观察到该效果（图 13）。依据这个事实，可在多数情况中予以应用以在使用 Hi-Res TGA 技术进行分解分析时不使用温度校准。

Hi-Res™ 灵敏度分段

Hi-Res 灵敏度分段设置了与 Hi-Res 斜坡分段相关的另一个参数，而此参数可用来调整 Hi-Res 温度控制运算法则的响应。有时必须这样，因为典型样品材料的分解机制变化范围很广。本分段具有以下格式：

Hi-Res sensitivity <sens_setting>

其中：

<sens_setting> 是 Hi-Res 灵敏度设置（1.0 到 8.0）

举例：

Hi-Res sensitivity 2.0

Hi-Res 灵敏度分段在某种方法中出现后会立即执行，并且会简单地将灵敏度设置值设为所提供的新值。在设置新值之前，上一个设置值可用于后面所有的 Hi-Res 斜坡。如果在 Hi-Res 斜坡分段执行之前，该方法中没有出现 Hi-Res 灵敏度分段，则会使用默认的灵敏度（1.0）。

灵敏度设置无单位，从 1.0（最低灵敏度）到 8.0（最高灵敏度）。该设置由 Hi-Res 斜坡分段的动态加热速率（正分辨率设置）和恒定反应速率（负分辨率设置）模式使用。不限制在方法期间的设置更改次数。增大灵敏度设置值往往会延长实验时间。

了解灵敏度设置

TGA Hi-Res™ 控制运算法则经过预调，在默认灵敏度设置为 1.0 时，可以对大多数转变做出正确的响应。也就是说，在大多数情况下，根本不需要调节灵敏度设置。关键在于了解调节的时间和方式。

由于分辨率设置和灵敏度设置都可以影响 TGA 扫描的分辨率，因此，很容易混淆。可是，有一种简单的方法，可以区分两种参数的不同之处。

通过选择使加热速率下降的反应速率（%/分钟），分辨率设置可以控制转变发生时的温度（例如，与恒温分解温度理论值的差距）。反应与恒温分解温度理论值越接近，采用的反应速率将越低，反应时间会越长。此时，您将发现，可以使用分辨率设置在温度轴上精确地移动转变的测量。（参见图 13。）

灵敏度设置可以控制 Hi-Res 系统对反应速率（%/分钟）变化的响应。灵敏度设置越大，系统就会做出更多的反应，或者说对小的反应速率改变的越“灵敏”。灵敏度设置越低，对这种响应就越弱。一般情况下，最好先在以低灵敏度设置值调节分辨率设置，在获取好的结果之后，再试着增大灵敏度设置，看分辨率是否有所提高。

调节灵敏度时要注意，过度调节会导致随温度而变化的重量曲线图振动或不规则。

在动态速率模式下调节灵敏度

在动态速率 Hi-Res™ 模式（正分辨率设置）下，一旦确定适当的分辨率设置，灵敏度设置可用来进一步增大某些转变的分辨率。缩小 %/分钟值的范围（此时加热速率也会相应地成正比变化）即可达到此目的。灵敏度设置越高，会导致 %/分钟值的范围不断缩小，通常，分辨率都会增大。

在这种模式下，分辨率设置一般选择能够驱动炉子加热速率更改的 %/分钟的常规邻域。例如，对于加热速率的大部分变化，分辨率设置 3.0 会选择大约 1.0 到 20.0%/分钟的邻域。反之，设置 4.5 会选择 0.1 到 2.0%/分钟的邻域。灵敏度设置可以控制此范围的相对宽度。设置 1.0 允许使用整个范围内的值。设置 2.0 允许使用的范围减小了大约一半。设置 3.0 则大约减小到三分之一，以此类推，最高到设置 8.0 为止。通常，灵敏度越高，炉子将更快到达转变温度，但往往也会在该温度上保持更长的时间。也就是说，灵敏度设置越高，将使控制更接近台阶等温加热。（更多信息，请参见有关使用“中止分段”的一节中的“台阶等温加热”部分。）

运用动态速率模式调节灵敏度设置时，建议使用的步骤是：以灵敏度设置 1.0 开始，并调节分辨率设置以便在需要的时间范围内尽可能获取最好的分离。然后，将灵敏度设置逐步增大到 2.0、4.0 和 8.0，查看分辨率结果是否有一些有用的改进。

分辨率也有可能没有任何改进。这通常是由重叠的转变所引起的，这些重叠的转变强烈地依赖于时间，而与温度没有多大的关系。在这种情况下，不管我们在某个特定的温度控制得多么精确，样品材料的各个成分在我们通过分辨率设置选择的分解温度邻域内，都将或多或少一起分解。此时，我们唯一能做的就是，通过选择更大或更小的分辨率设置，延长或缩短总的分解时间。

在动态速率模式下更改灵敏度设置的效果可在图 14 中看到。

在恒定反应速率模式下调节灵敏度

在恒定反应速率 Hi-Res™ 模式（负分辨率设置）下，灵敏度设置可用来调节加热器控制系统，从而最大程度地避免转变温度过冲情况的出现并减小加热控制的波动。灵敏度设置越高，越能够避免 %/分钟值过冲情况的出现，并且对转变开始阶段的控制更加严密。如果设置较低，效果将相反。

在这种模式下，灵敏度设置可用来调节加热器控制系统对重量变化率（%/分钟）的变化的响应。对于逐渐起反应的材料，通常要选择较低的灵敏度设置，因为较低的灵敏度设置有助于减小噪音，并大大降低控制循环的可能性。可是，当避免重量变化速率过冲非常重要时，或者样品非常活泼、易于反应，将需要更高的设置。如果选择的灵敏度设置过高，带来的问题是可能发生控制循环或加热速率“环”（参见图 11）。

运用恒定反应速率模式调节灵敏度设置时，建议使用的步骤是：一开始使用灵敏度设置1.0，并观察百分比/分钟过冲的转变和控制循环情况的发生。如果速率的过冲程度还可以接受，则不需要进一步调节。如果过冲太多，则要以 1.0 逐步增大灵敏度设置，并再次检查重量变化速率过冲和控制循环的情况。继续增大灵敏度设置，直到结果可以接受或者控制循环过多为止。

如果无法找到满意的灵敏度设置，问题可能在于，分辨率设置太低，或加热速率太高。尝试使用一个更高的分辨率设置（较大的负数）以减小百分比/分钟设置点，并返回实验。通常，设置点位于 0.1 到 1.0%/分钟（分辨率设置为 -5.0 到 -3.0）范围内，则可获得最佳结果。

如果百分比/分钟过冲主要与某组重叠转变的第一次转变相关，问题可能在于最大加热速率太高。尝试将 Hi-Res 斜坡分段的加热速率减小一半，并返回实验。通常，如果加热速率介于 1.0 到 5.0°C/分钟范围内，则可以获得最佳结果。

当使用的加热速率高于 5.0°C/分钟时，适当调节灵敏度设置变得至关重要，以便保持加热控制的稳定。针对这些较高的加热速率，默认的灵敏度设置 1.0 通常太低，并且通常会导致明显的转变温度过冲和加热控制“环”情况的发生（如图 9 所示）。加热速率较高时，对于大多数材料来讲，选择 3.0 或 4.0 的灵敏度设置将能够获得更好的结果。结果的改进可以在图 10 中看到。如果将灵敏度设置调得太高，则可能出现持续的控制循环（如图 11 所示）。在某些实验中，通常都能够找到一个最佳设置。如果使用的加热速率非常高（超过了 10°C/分钟），要完全消除控制循环也许是不可能的。可是，这应该不会影响转变重量损失的定量测量。

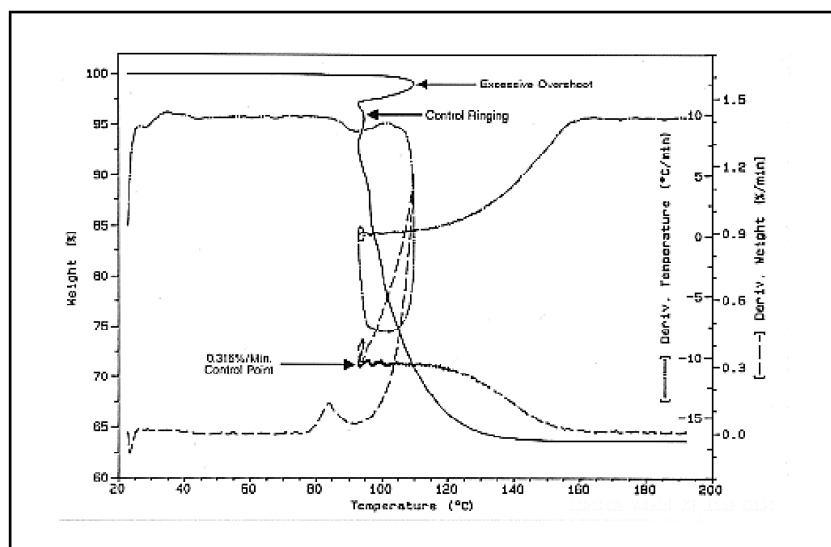


图 9
灵敏度设置太低

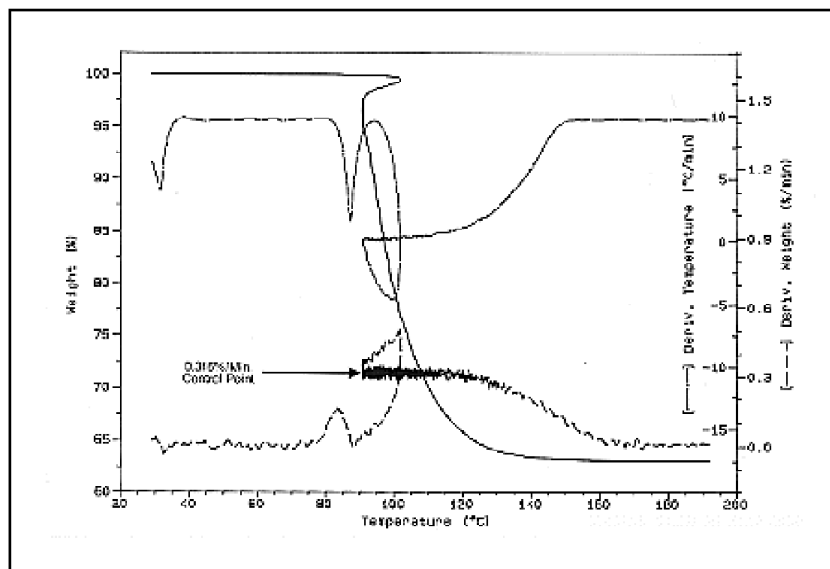


图 10
正确的灵敏度调节

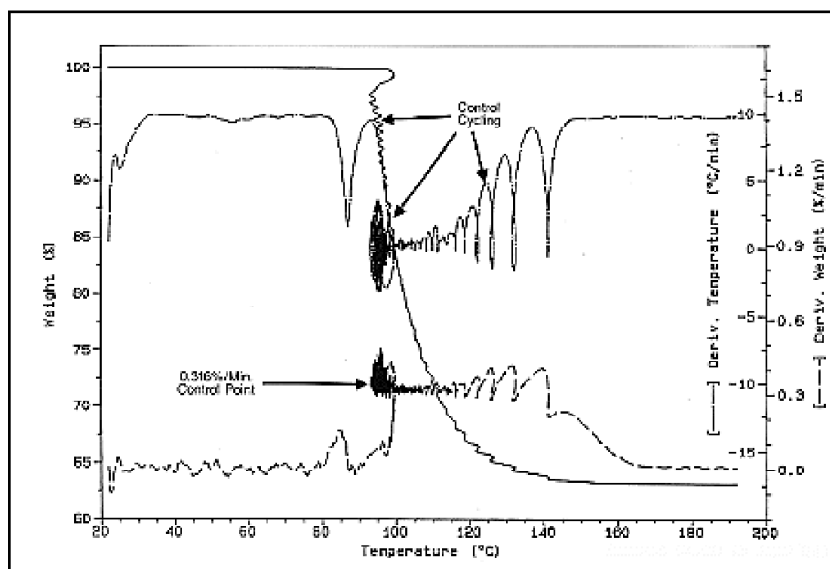


图 11
灵敏度设置太高

中止分段

中止分段提供了一个机制，以便在满足了指定的重量变化条件时跳过或终止其他方法分段。此分段具有以下格式：

`Abort next seg if <signal> <condition> <value>`

其中：

<signal> 是实时测量，可用来确定是否中止（重量 % 或重量 %/分钟）

<condition> 是中止的限制性条件（“<”或“>”）

<value> 是中止限制，可与实时信号相比较

举例：

`Abort next seg if % < 20.0`

中止分段一旦在某种方法中出现就会立即执行，并且会简单地建立用于测试下一分段的条件。特定的限制由 **<signal>**、**<condition>** 和 **<value>** 参数指定，可在下一方法分段执行之前和执行期间进行测试。如果某个分段一开始就达到了此限制，将跳过该分段，并且方法执行会继续执行下一分段。如果中止分段后面的分段是平衡、初始温度、斜坡、Hi-Res 斜坡、等温或台阶，并且还没有达到限制，则会每秒钟测试该限制两次，直到该分段正常终止或达到该限制为止。如果在某个分段执行期间达到了该限制，将跳过该分段的剩余部分。随后，方法执行将继续执行该方法中的下一分段。

用于确定每种限制是否已达到的条件如下：

% - 如果条件运算符是“<”并且样品重量百分比小于或等于百分比限制，或者条件运算符是“>”并且重量百分比大于或等于百分比限制，则达到了该限制。大于 100% 的值适用于重量增益。

%/min - 如果条件运算符是“<”并且样品重量百分比导数小于或等于 %/分钟限制，或者条件运算符是“>”并且重量百分比导数大于或等于 %/分钟限制，则达到了该限制。负值表示重量增益，而正值表示重量损失。

中止分段的用途非常广泛，因为它们能够用来在任何方法分段（包括其他中止分段）之前动态更改某种方法的执行。例如，可以根据反应速率或重量损失量，使用某个中止分段来控制净化气体的切换或事件继电器的启动。在重复分段之前的中止分段提供了一个提前终止某个循环的机制。不管特定的温度限制怎样，通过使能够用于每个转变区域的不同斜坡和/或等温分段，中止分段可以用来自定义特定材料的方法。此外，中止分段还可以用来控制数据存储，从而通过在扫描的基线部分期间关闭存储或延长采样间隔时间，使文件最小。

中止分段提供了一种便于使用的机制，可以在收集了需要数据之后缩短实验时间。例如，如果使用加热斜坡分析发生了两次重量损失的材料，并且唯一需要的数据是第一次转变期间的重量损失百分比，则可通过指定一个“%”限制性条件，从而在第二次重量损失开始之后使用某个中止分段来终止斜坡。对于 Hi-Res 斜坡，这是特别有用的，因为如果加热速率在重量损失期间降低，将导致转变的主要部分都在非常小的温度范围内发生，使得最终温度的终止难以预测。

台阶等温加热

可以与中止分段一起执行的另一种有用的 TGA 技术是转变控制的台阶等温加热。这个过程包括，通过斜坡分段加热样品，直到检测到某个重量变化率为止，再切换到等温分段保持恒温，直到转变完成。然后继续加热样品，直到检测到下一次转变，于是，再次启动等温分段，以此类推，直到达到最终温度为止。

台阶加热技术很容易实施，将等温分段后的某个斜坡分段放进“重复到最终温度”循环中，并在斜坡和等温分段之前执行中止分段即可。在斜坡之前的中止分段设置为，在“%/分钟”大于指定的限制时终止斜坡。在等温分段之前的中止分段会在“%/分钟”小于第二限制时终止等温期间。这种方法举例如下。

- 1: 如果 %/分钟 > 0.5，则中止下一分段
- 2: 以 10°C/分钟的斜坡速率加热到 700°C
- 3: 如果 %/分钟 < 0.05，中止下一分段
- 4: 保持等温 500 分钟
- 5: 重复分段 1，直到达到 700°C 为止

通过对本材料的正常恒定加热速率扫描，可以将等温分段的“%/min”限制选为等于需要转变开始期间发生的重量变化的基线速率。（对于台阶加热，必须使用与所选相同的斜坡速率。）对于等温分段，可以将斜坡分段的“%/min”限制选为大于所选的一个数量级（但是不超过需要转变期间发生的重量变化的速率最大值）。斜坡最终温度和重复最终温度被设置为最终的实验温度。而等温时间设置为任意时间，该时间足够大，使得该分段在“%/分钟”限制达到之前不会终止。

台阶加热通常会提高转变分辨率，因为转变除了与温度相关之外，还与时间相关。台阶加热为转变的完成提供了更多的时间，从而也减少了与邻近转变的叠加。

要获得台阶加热最大的优势，必须运行几次 TGA 扫描，以便适当“调节”用来开始加热和停止加热的反应速率阈值。通常，需要相对较慢的加热速率，以防止转变过冲。在粗略的经验法则下，使用的加热速率大约相当于将要分辨的转变之间的转变温度差值的十分之一。例如，如果转变在 10°C 处分离，则在转变前后以及转变期间使用 1°C/min 作为加热速率。如果精确的反应温度非常重要，则在发生需要的转变之前，通常应该使用较慢的加热速率，即使它们按温度可能很好分离也是如此，并且应该将斜坡分段的“%/min”限制设置为更接近等温分段的限制。要避免实验时间过长，可以使用更高的加热速率斜坡或平衡分段以跳过扫描的基线部分。

台阶加热的一个劣势在于，与传统的恒定加热速率扫描相比，大多数实验都要花更长的时间（总时间）才能完成。另一个劣势是，保留等温模式并继续加热的决定有些武断，并且可能会导致对转变数字和大小的假设错误。

对于即使在非常低的加热速率下也会出现叠加转变的材料（如“示例”部分中的碳酸氢钾/碳酸氢钠混合物），尤其如此。作为常规规则，使用台阶等温加热不能可靠地分离传统 TGA 在非常低的加热速率下都无法分离的转变。使用台阶加热时要注意的另一个问题是，导致随温度变化的重量损失曲线异常。表现为一个大的转变后跟着一个小的未预料的次级重量损失。这些异常是由以下两个因素引起的。

第一个原因是，在转变后的斜坡中使用的加热速率太高。由于炉子温度的快速上升，转变期间没有完成分解的任何小量样品材料现在将快速分解。这将导致分解速率（%/分钟）大量上升。如果升高的分解速率超过了斜坡分段的中止阈值，将产生第二个等温期间，此等温期间在随温度变化的重量损失图中表现为较小的无法解释的转变。通常，最好在某个转变前后都使用相同的加热速率。在炉子温度与转变有一些差距时，如果需要的话，可以提高此速率。

异常的第二个原因是，转变时保持等温期间的时间有些过早，因为用于中止等温分段的 %/分钟阈值设置太高。在这种情况下，有大量的样品材料没有分解，而现在会加速分解。在斜坡速率太高的情况下，升高温度将导致剩余的样品快速分解，从而使重量损失的速率（%/分钟）上升到较高的级别，并且会触发另一个等温期间或者在重量损失曲线中显示为一个后肩。

使用台阶等温加热的示例如下面的“Hi-Res™ TGA 示例”部分所示。

Hi-Res™ TGA 示例

本手册的本部分列出了普通材料 TGA 扫描的示例。通过这些示例，可以将使用 Hi-Res TGA 加热控制获得的结果与使用传统恒定加热速率 TGA 获得的结果进行比较。此处，还可能显示了使用不同 Hi-Res 模式和参数的效果。

碳酸氢盐混合物

选择碳酸氢钾和碳酸氢钠的混合物可以证明不同 Hi-Res 技术和参数设置的效果。单个碳酸氢盐在 100°C 到 200°C 之间分解为碳酸盐时，会同时释放 CO_2 和 H_2O 。碳酸氢钾大约比碳酸氢钠的分解温度高 50°C。当混合在一起时，这两种碳酸氢盐的分解在温度上会叠加，并且非常难以分辨。通过将等量（在重量上）的精细粉末状的碳酸氢钾 (KHCO_3) 和碳酸氢钠 (NaHCO_3) 完全混合，您自己就可以很轻松的制出这种样品。如果混合不完全，或者颗粒太大，将降低重量损失的再现性。注意：碳酸氢钾的吸湿性非常强。混合物绝对不能长时间地暴露在环境湿度下，否则在 70°C 到 100°C 之间将发生非常明显的重大的表面水转变，这将影响全部重量损失百分比。在混合并使用本样品时，必须确保将供应样品的容器紧密地盖好。快速装入 TGA，并使用干燥的净化气体（空气、氮气或氩气）。100 mL/min 的干燥净化气体用于所示的所有示例扫描。样品大小为 20 到 40 mg。在示例扫描的重量损失再现性中可以观察到较小的变化，这主要是由于各次实验运行之间样品混合物的非同质性和环境湿度的变化所造成的。

动态速率扫描

图 12（如下所示）叠加显示了单个碳酸氢盐的分解（曲线 b 和 d）以及使用传统 TGA 进行的混合物分解（曲线 a 和 e）和使用动态速率 Hi-Res® TGA 进行的混合物分解（曲线 c）。如果将混合物的加热速率从 20°C/分钟（曲线 e）降低到 1°C/分钟（曲线 a），分辨率将有非常微小的提高。将这些结果与 50°C/分钟 Hi-Res 扫描相比，我们可以观察到，使用 Hi-Res TGA 分辨率显著提高，大约是使用 20°C/分钟扫描时间的两倍，是使用 1°C/分钟扫描时间的十分之一。所有的扫描是单一的斜坡分段。

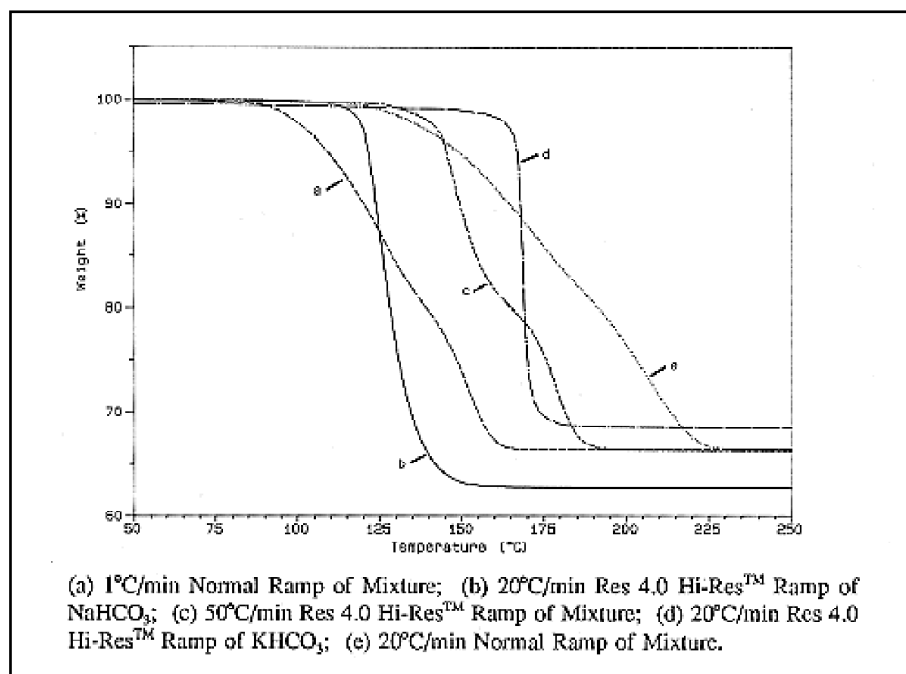


图 12

改变分辨率设置

图 13 叠加显示了碳酸氢盐混合物的传统恒定加热速率分解（曲线 a 和 b）以及八个不同分辨率设置下的动态速率 Hi-Res 扫描（曲线 1 到 8）。所有 Hi-Res 扫描都以 50°C/分钟的速率运行，默认的灵敏度设置为 1.0。注意：分辨率设置增大，会提高每个转变的分辨率，同时会降低转变温度。每条曲线的初始重量损失大约为 1%，这是由于混合物所吸收的表面水蒸发的缘故。

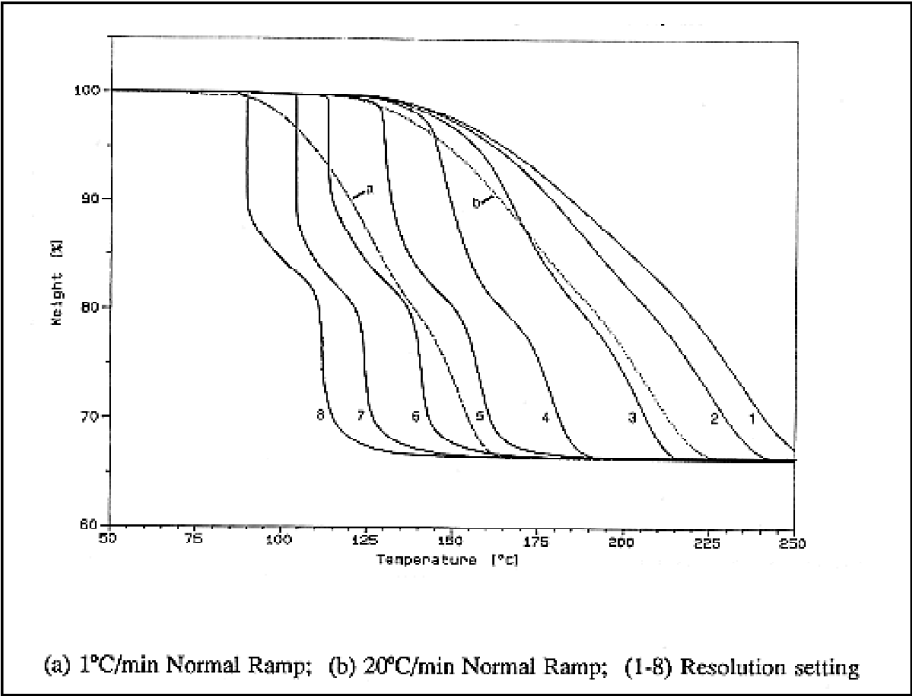


图 13

改变灵敏度设置

图 14 叠加显示了混合物的 1°C/分钟传统恒定加热速率分解（曲线 a）以及四个不同灵敏度设置下的动态速率 Hi-Res 扫描（曲线 b 到 e）。所有的 Hi-Res 扫描都以 20°C/分钟的速率运行，分辨率设置为 5.0。注意：灵敏度设置增大，会增大每次转变的锐度，但不会大量改变转变温度。

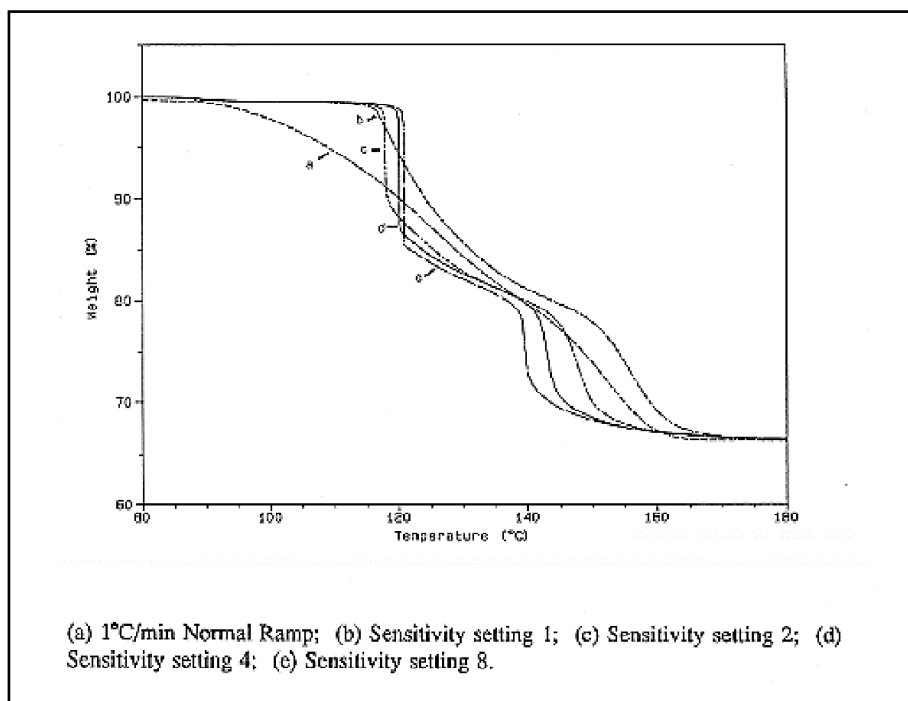


图 14

恒定反应速率扫描

下面图 15 叠加显示了碳酸氢盐混合物的传统恒定加热速率分解（曲线 c 和 e）以及不同分辨率和灵敏度设置下的恒定反应速率 Hi-Res™ 扫描。曲线 b 表示在敞开样品坩埚中运行的 Hi-Res 扫描，分辨率设置为 -4.0，灵敏度设置为 1.0。对于曲线 d（分辨率为 -4.0）和曲线 a（分辨率为 -5.0），样品位于密封的铝质 DSC 样品坩埚（坩埚顶部有一个 0.1mm 的针孔）中。所有的 Hi-Res 扫描都以 5°C/min 的速率运行。

将曲线 b 与曲线 a 和 d 比较，我们可以发现分辨率有显著提高，这是由于在半密封的样品容器中形成了气压的缘故。由于在曲线 b 中样品坩埚是敞开的，因此，样品分解时不可能产生蒸气压力/反应速率平衡，从而会导致转变只有部分分离。密闭容器中形成的压力（曲线 a 和 d）可延迟碳酸氢钾的分解，使其直到碳酸氢钠分解完成之后才会分解。与使用动态速率模式（图 13）相同，我们可以发现，更高的分辨率设置（更大的负数）将降低转变温度。

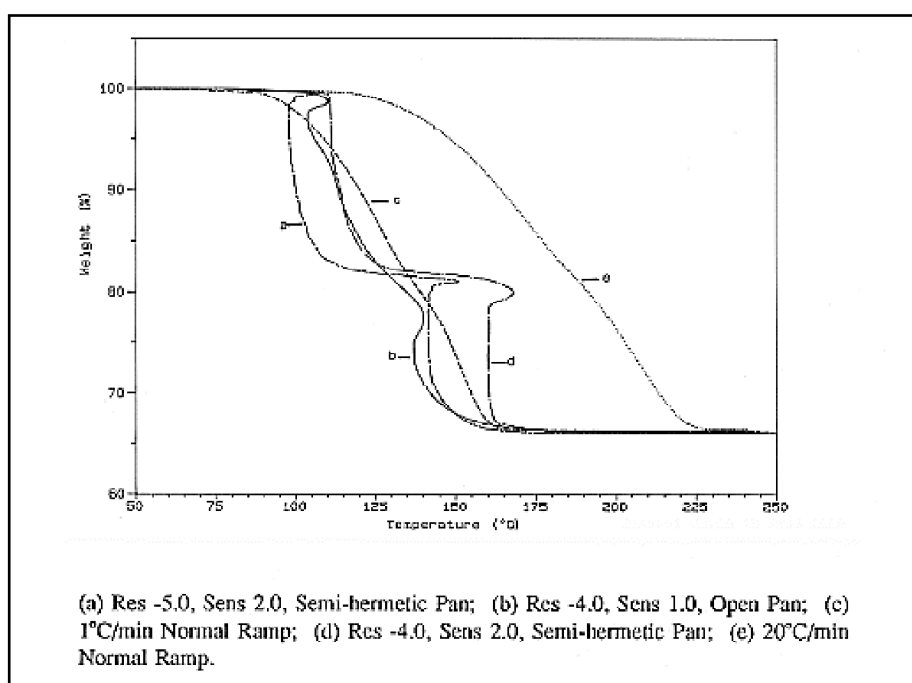


图 15

台阶等温扫描

在图 16 和 17 中，我们可以看到使用传统 1°C/分钟斜坡和中止分段对碳酸氢盐混合物进行台阶等温扫描的结果。以下方法适用于图 16 中的扫描：

- 1: 如果 %/min > 0.15，中止下一分段
- 2: 以 1 °C/min 的斜坡速率加热到 300°C
- 3: 如果 %/min < 0.015，中止下一分段
- 4: 保持等温 500 分钟
- 5: 重复分段 1 直到达到 300°C 为止

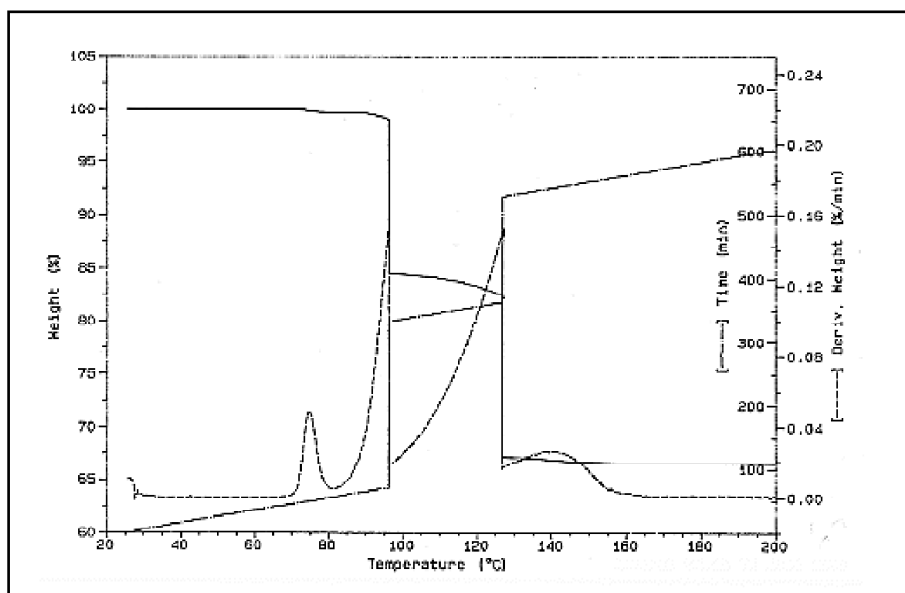


图 16

尽管这种方法显然会给出极好的分离结果，但是在两种碳酸氢盐分解之间的重量损失的曲线平稳段的数量值还存在疑问，因为在平稳段中没有拐点，并且重量损失速率在等温分段中止之后立即升高。这说明两种分解仍然是叠加的，并且如果在第一次转变期间保持等温状态的时间更长，将使两次转变之间重量损失的曲线平台段的数值更低。

在图 17 中，重复执行了相同的台阶等温方法，并且将中止分段的 %/分钟限制设置为更小的值（斜坡中止为 0.05%/分钟，等温中止为 0.005%/分钟）。下面的方法适用于图 17 中的扫描：

- 1: 如果 %/min > 0.05，中止下一分段
- 2: 以 1 °C/min 的斜坡速率加热到 300°C
- 3: 如果 %/min < 0.005，中止下一分段
- 4: 保持等温 500 分钟
- 5: 重复分段 1，直到达到 300°C 为止

图 17 中扫描的结果与图 16 中的结果相比，有明显的改进。这是因为，等温分段的中止限制（0.005%/分钟）被选为等于基线 %/分钟，此值来源于在速率为 1°C/分钟的混合物的传统恒定速率扫描中观察到的碳酸氢钠转变之前的基线值。支持这种结论的理论是，如果两次转变可分离，则重量损失速率应返回到两次转变之间的基线。于是，选择斜坡分段的 %/分钟限制，使其相当于等温分段的限制的十倍。

尽管图 17 中的重量损失结果看起来好像更合理一些，但我们怀疑碳酸氢钾的分解（第二次转变）已经开始，因为在 88°C 再次加热时重量损失速率立即上升。另一个问题就是 1300 分钟的实验时间太难熬了。

就像通过这些结果可以看见的一样，在解释台阶等温加热实验的结果时，通常必须保持谨慎。而使用其他的 TGA 技术运行可确认的实验通常是比较明智的，尤其是在不太了解样品材料成分的情况下更是如此。

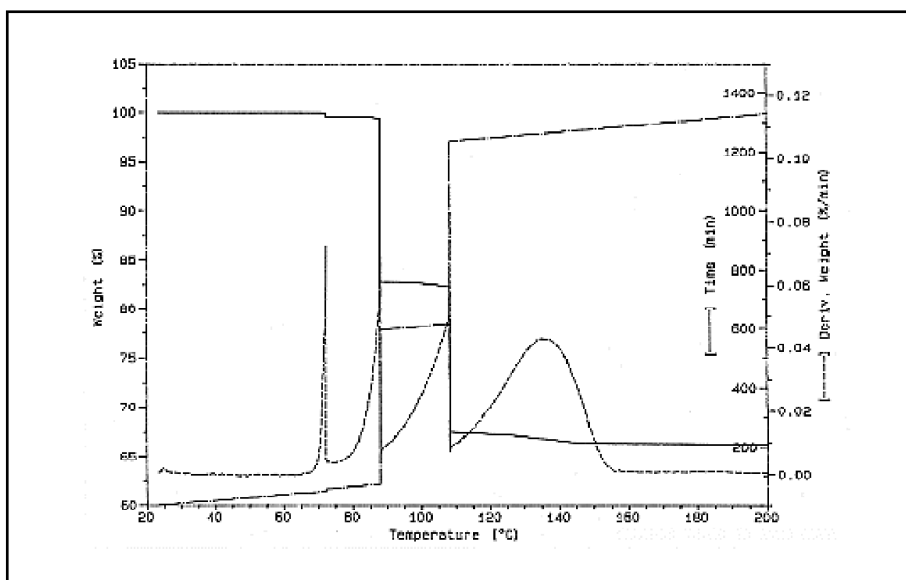


图 17

谷氨酸钠

在图 18 中，我们分析了 Accent® 品牌的谷氨酸钠 (MSG)，这是一种用于食物调料的普通食盐，在 500°C 下有三次很好分辨的转变。曲线 a 和 c 显示了对 MSG 的 1 到 20°C/分钟的传统恒定加热速率扫描的结果。曲线 b 显示了动态速率 Hi-Res 扫描（分辨率设置为 4.0，灵敏度设置为 1.0）的结果。通过重量损失导数曲线图可以看见的一样，Hi-Res 扫描给出了某段时间可与 1°C/分钟扫描进行比较的分辨率。

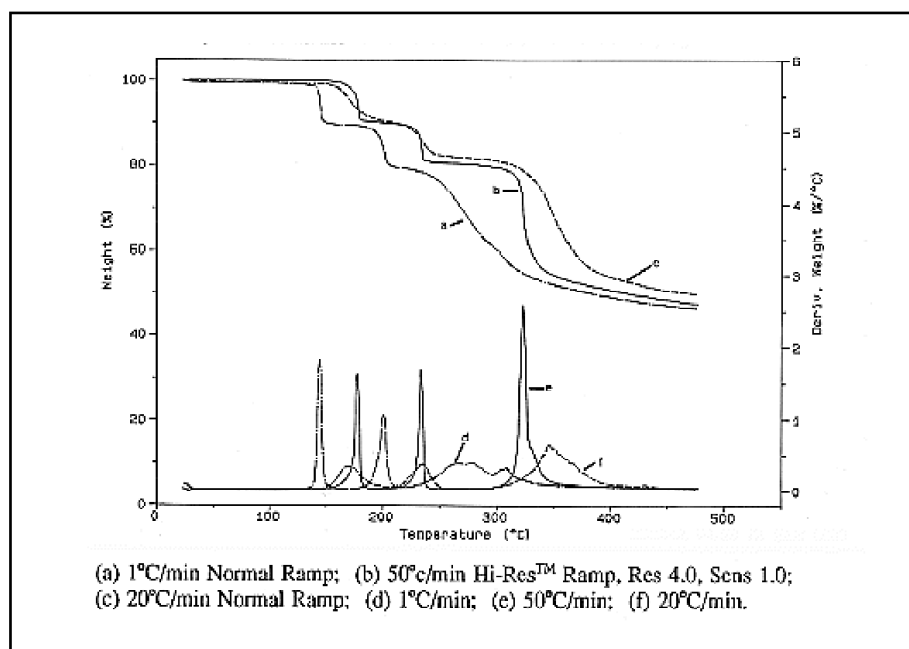


图 18

如果您决定运行该样品，请注意 MSG 在这些温度下起泡的情况比较严重。如果使用的样品大于 10 mg，该样品材料可能会在坩埚中突起并与样品温度热电偶接触。如果将 MSG 加热到 500°C 以上，则会留下难以从样品坩埚清除的残余物。

香蕉太妃糖

在图 19 和 20 中，我们分析了一个人造香蕉太妃糖的样品，这是一种普通的糖果，主要由水和糖构成，它在 100°C 到 500°C 之间有大量的重叠的转变。图 19 显示了对太妃糖进行的 10°C/分钟的传统恒定加热速率扫描的结果。图 20 显示了 50°C/分钟的动力学速率 Hi-Res 扫描结果（分辨率设置为 4.0，灵敏度设置为 1.0）。

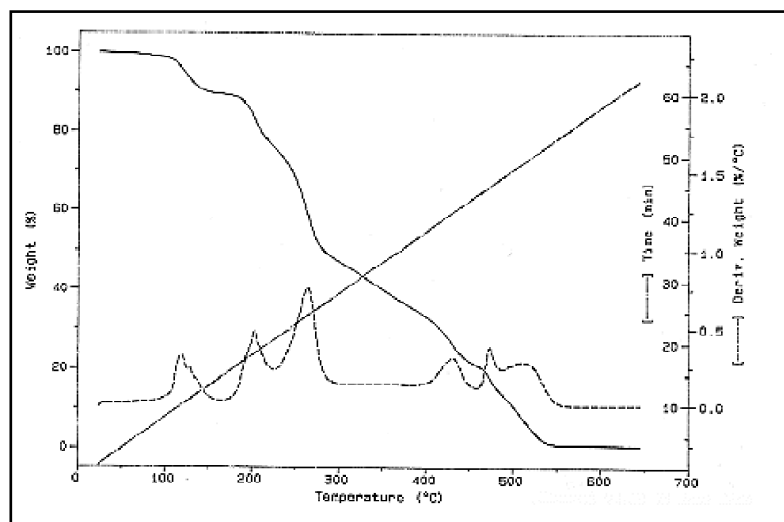


图 19

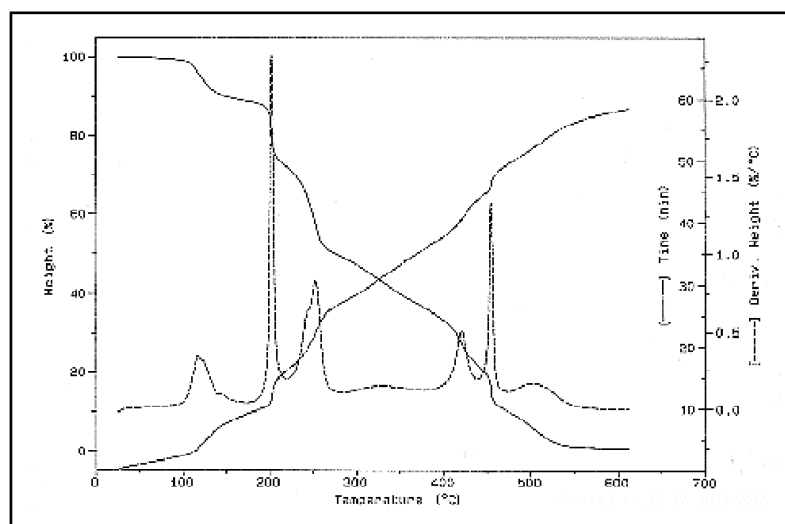


图 20

通过比较图 19 与图 20 中的重量损失导数曲线图可以看见的，与传统扫描相比，同一时间下，Hi-Res™ 扫描给出了更好的分辨率。原因可能在于，Hi-Res TGA 斜坡在扫描的基线部分对太妃糖样品的加热速率很快，而在转变期间的加热速率很慢，从而导致平均加热速率大约为 10°C/分钟。对本样品进行 200°C/分钟的 Hi-Res 扫描所花费的时间与 20°C/分钟的传统扫描所花费的时间相当，同时它对分辨率的改善情况与 50°C/分钟 Hi-Res 扫描所观察到的结果相似。

塑料实验室管道

在图 21 到 25 中，我们分析了一个 Tygon® R-3603 塑料管道样品，这是一种聚乙烯氯化物 (PVC)，主要用来制造实验室和工业中常用的透明柔软的管道。这种样品在 100°C 和 350°C 之间，显然存在大量的重叠转变，而在温度升到大约 400°C 和 500°C 之后会发生两次很好分辨的转变。我们感兴趣的是，当最大加热速率在传统扫描和 Hi-Res 扫描中变化时各个转变的分辨率的变化情况。

观察两种传统的扫描（图 21 和 22），我们会发现初始叠加的转变的分辨率在 1°C/分钟的扫描中很好，但在 20°C/分钟的扫描中则很差。相反，在 400°C 和 500°C 的两次转变的分辨率在 20°C/分钟的扫描中都是最好的，但在 1°C/分钟的扫描中则有所下降。可是，在两种情况下，在 25% 到 35% 重量损失处的较小后端转变几乎是察觉不到的。将图 21 和 22 中的传统 TGA 结果与图 23 中的 50°C/分钟的 Hi-Res 扫描相比，我们会发现，所有这些转变在 Hi-Res TGA 扫描中都能及时、更好地分辨。

通过图 23、24 和 25，我们可以比较动态速率 Hi-Res 扫描的最大加热速率改变的结果。图 23、24、25 中的最大加热速率依次为 50°C/分钟（图 23）、20°C/分钟（图 24）、10°C/分钟（图 25），并且都是使用由单一 Hi-Res 斜坡分段构成的方法。

在各次实验之间，样品大小（大约为 10.45mg）、灵敏度设置（1.0）、净化气体（100 mL/分钟的干燥气体）和样品坩埚（敞开，铂制品）都保持不变。

就像在示例中能够看到的一样，每次扫描的结果都是相似的，只是当加热速率下降时转变的测量会移到稍微低一点的温度，并且在加热速率降低 50% 之后，每次运行需要多花费 50% 的时间才能完成。但最值得注意的是，扫描最快，转变分辨率也最好。原因在于，较高的最大加热速率允许在两次转变之间更快的 TGA 炉子温度变化，从而减少了转变叠加并拉平重量损失基线。作为一种附加的好处，与传统的分辨率提高技术相比，此技术缩短了实验时间。在此，我们可以发现动态速率 Hi-Res™ TGA 的真正好处：更好的结果，相同或更少的时间（与传统恒定加热速率 TGA 相比）

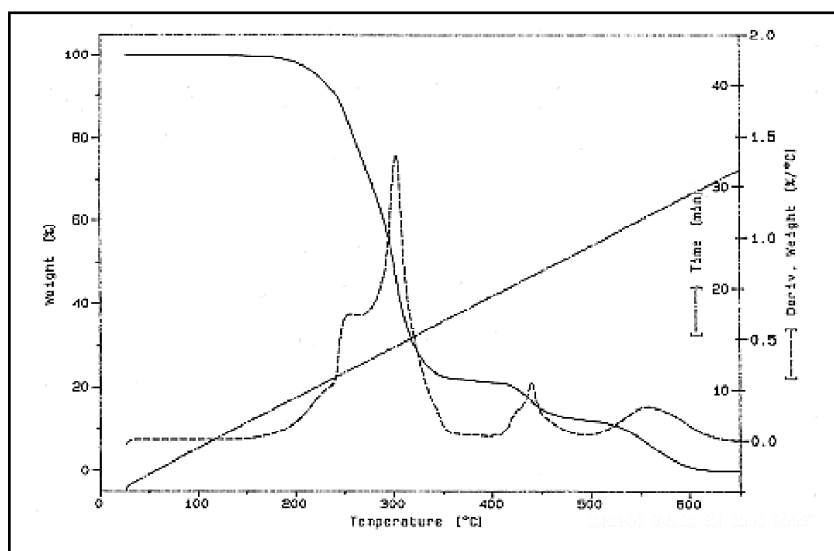


图 21

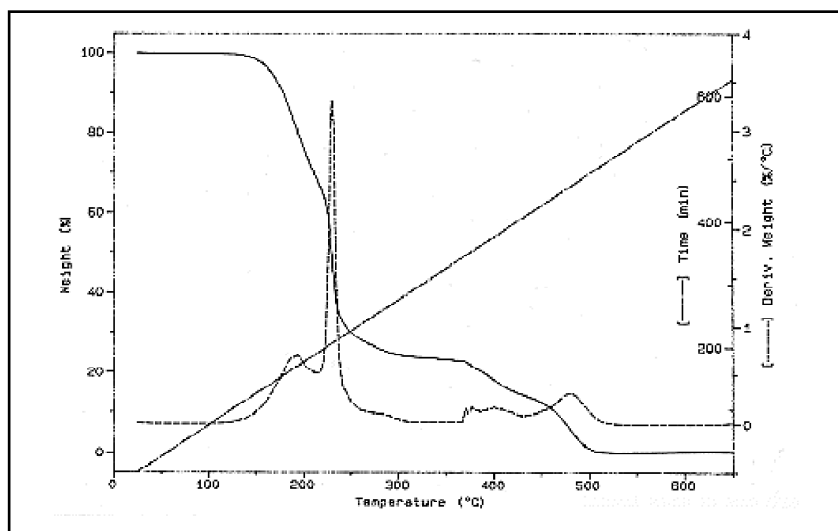


图22

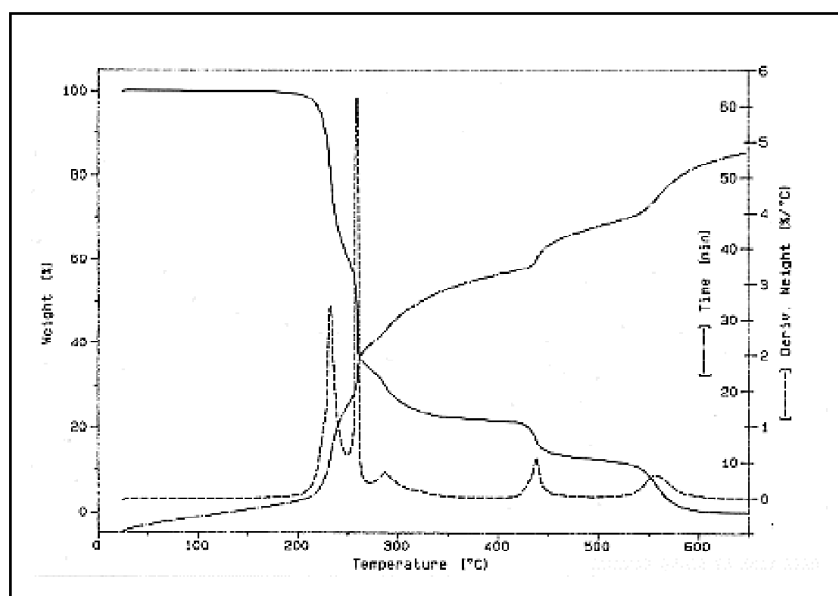


图 23

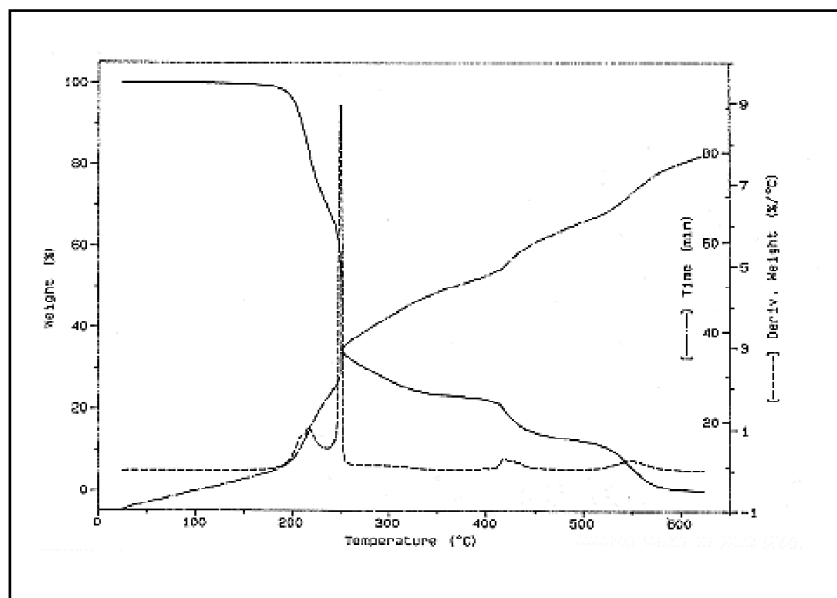


图 24

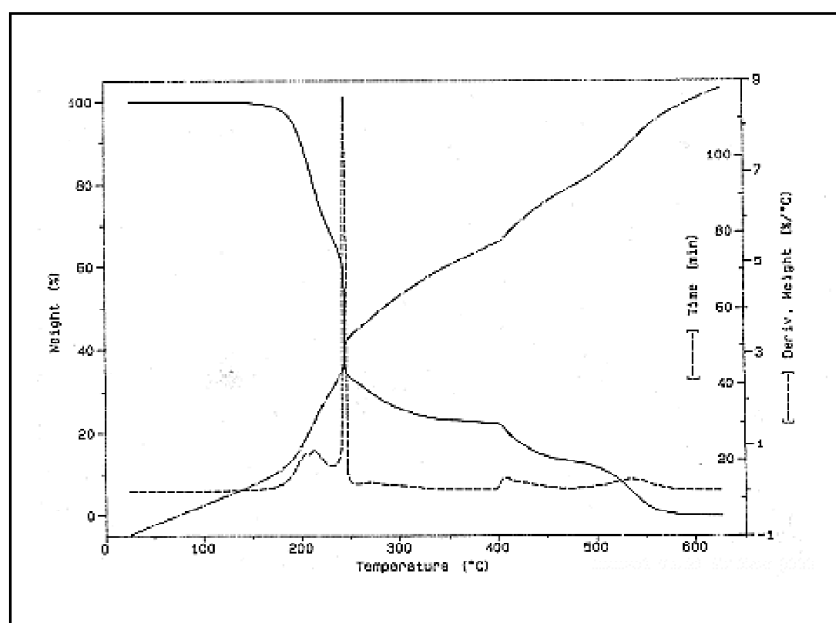


图 25

参考文献

以下所列为适用于指定材料和技术两本不错的附加参考文献。之所以选择它们，是因为相对于任一样品材料的指定分析，其全面回顾了所包含的技术并详细讨论了发生的物理和化学过程。每页中均有适用于指定材料和技术的大量附加参考列表。

1. Thermoanalytical Examinations Under Quasi-Isothermal - Quasi-Isobaric Conditions, F. Paulik & J. Paulik, *Thermochimica Acta.*, 100 (1986) 23-59.
2. Controlled Transformation Rate Thermal Analysis: The Hidden Face of Thermal Analysis, J. Rouquerol, *Thermochimica Acta.*, 144 (1989) 209-224.

Hi-Res™ 是 TA Instruments, Inc. 的商标

TYGON® 是 NORTON Co. 的注册商标

ACCENT® 是 PET, Inc. 的注册商标

索引

B

背景 7

C

参考文献 42

D

大气压力 15

导数图 20

动态速率模式 15

动态速率扫描 31

F

反应速率 15

分辨率设置
改变 32

分辨率设置 8
调节 21
有益于 Hi-Res TGA 22

分段
中止 28
Hi-Res 斜坡 8

Hi-Res 分段 6

G

高级技术 14

高分辨率选件 6 至 9

谷氨酸钠 (MSG) 37

H

恒定反应速率模式 15

J

技术
选择 15

加热速率 20

净化气体 14

L

灵敏度分段 24

在恒定反应速率模式中调节 26

在动态速率模式中调节 25

了解 24

变化 33

M

描述 6

模式

恒定反应速率 15

动态速率 15

Q

签名分析 17

R

热梯度

缩减效果 23

S

湿气 14

示例

Hi-Res TGA 31

扫描

恒定反应速率 34

步进等温 35

数据分析效果 19

T

TGA

高分辨率选件 6

Tygon R-3603 塑料管道 39

碳酸氢盐 31

台阶等温

示例扫描 35

台阶等温加热 29

W

温度校准 23

X

香蕉太妃糖 38

Y

压力封闭 15

样品

碳酸氢盐 31

气泡形成 18

定向 17

定量 17

建议大小 17

表面积 17

样品中的气泡形成 18

要求 6

一水草酸钙扫描 10

应用 Hi-Res TGA 14

优势 6

Z

重量增益实验 16

中止分段 28

增加 TGA 扫描分辨率 7

转变温度 23

转变

不可分辨的 14

