

高性能、高灵活性的新一代同步热分析平台 STA 449 Jupiter®

Dr. Alexander Schindler

NETZSCH Applications Laboratory

编译：徐梁

耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司

同步热分析 STA 指的是将两种或两种以上的热分析方法结合为一体，对同一个样品进行同步测试，在实际应用中最常见的则是同步测量质量变化与热效应，即 TG-DSC/DTA 同步联用。这一技术相比单独的 TG 与/或 DSC 测试，具有如下显著优点：

- 通过一次测量，即可获取质量变化与热效应两种信息，不仅方便而节省时间，同时由于所需样品量更少，对于样品很昂贵或难以制取的场合非常有利。
- 消除称重量、样品均匀性、升温速率一致性、气氛压力与流量差异等因素影响，TG 与 DTA/DSC 曲线对应性更佳。
- 根据某一热效应是否对应质量变化，有助于判别该热效应所对应的物化过程（如区分熔融峰、结晶峰、相变峰与分解峰、氧化峰等）。
- 实时跟踪样品质量随温度 / 时间的变化，在计算热焓时可以样品的当前实际质量（而非测量前原始质量）为依据，有利于相变热、反应热等的准确计算。

这一技术广泛应用于陶瓷、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。可以测量与研究材料的如下特性：

- DSC: 熔融、结晶、相变、反应温度与反应热、燃烧热、比热...
- TG: 热稳定性、分解、氧化还原、吸附解吸、游离水与结晶水含量、成分比例计算...

新的 STA 449 Jupiter® 继承了 NETZSCH 公司在这一领域的传统优势，并拥有无可比拟的性能与配置灵活性。



图 1、NETZSCH STA 449 Jupiter® (ASC)

仪器为真空密闭、顶部装样结构，覆盖-150...2000℃的宽广温度范围，提供众多的可选附件，包括多种易于切换的炉体、

多种各具特点样品支架（TG，TG-DTA，TG-DSC，S 型，K 型，E 型，B 型...），20 个样品位的自动进样器，一系列不同形状与材质的样品坩埚等。通过选择合适的炉体，安装高性能传感器、配以最恰当的附件，STA449 几乎可以满足所有的应用。它综合了高性能的热流型 DSC 与高灵敏度级天平，可以提供无与伦比的称重与测量范围。通过外接质谱 / 红外联用，STA449 Jupiter® 甚至可以用于化学分析。

STA449 Jupiter® 的设计与特性

图 2 显示了新型 STA449 Jupiter® 的结构图。仪器为顶部装样结构，操作时按动按钮提升炉体，装入样品后再按动按钮使炉体下降。这一设计有着易于放置样品、样品支架不易受误操作损坏的优点。升温过程中样品挥发或分解产生的气体顺着自然流向从顶部出口阀排出，或通过加热管道连接到外接的质谱或红外分析仪，不仅有效避免对样品支架的污染，且只需很小的吹扫气流量（约 20...50ml/min）即可将气态产物完全带出，稀释效应小，在质谱或红外分析仪中的检测灵敏度非常高。

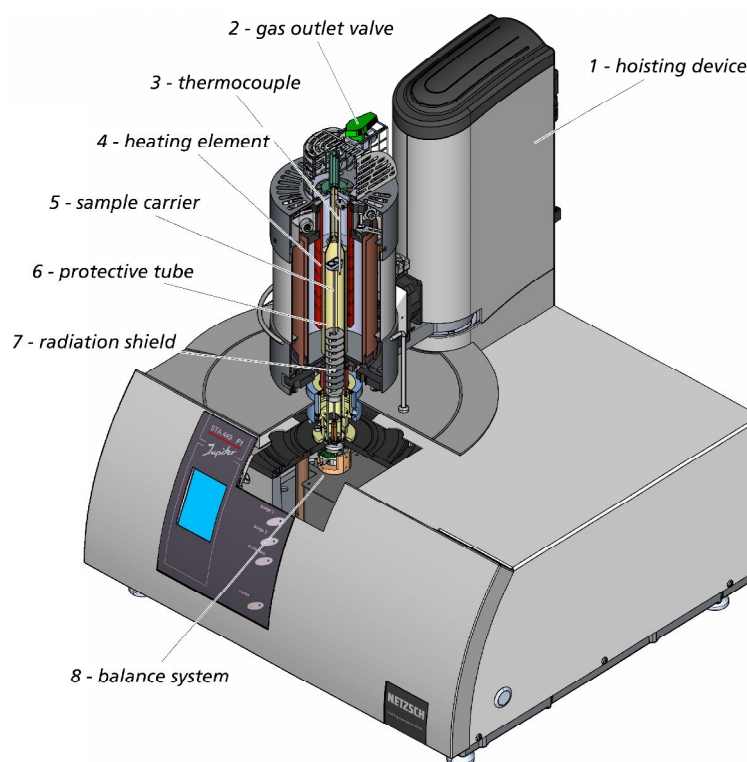


图 2、STA449 Jupiter® 结构示意图

系统为高真空密闭设计，可以在设定的纯净气氛条件下进行测量。操作时可以先预抽真空（最高至 $<10^{-4}$ mbar），再通入纯净的惰性气体（Ar、N₂ 等）进行置换。仪器可以配备 AutoVac 功能，全自动地进行这一操作。

在热重测量方面，视具体配置不同，STA449 Jupiter® 的天平精度最高可达 25ng，最大称重范围可达 35g。天平部分位于仪器下部，通过水浴进行恒温，以获取高的重复性，以及 ug/hr 级的极低的信号漂移。

STA449 Jupiter® 提供多种可由操作者自由更换的炉体与样品支架，可以覆盖 -150℃...2000℃ 的宽广的温度范围。可以配备旋转式的双炉体提升装置，方便炉体的切换。并提供独特的水蒸气炉，用于潮湿气氛（湿度范围 0%...100%）下的测量。仪器还可配备带 20 个样品位的自动进样器（ASC）。

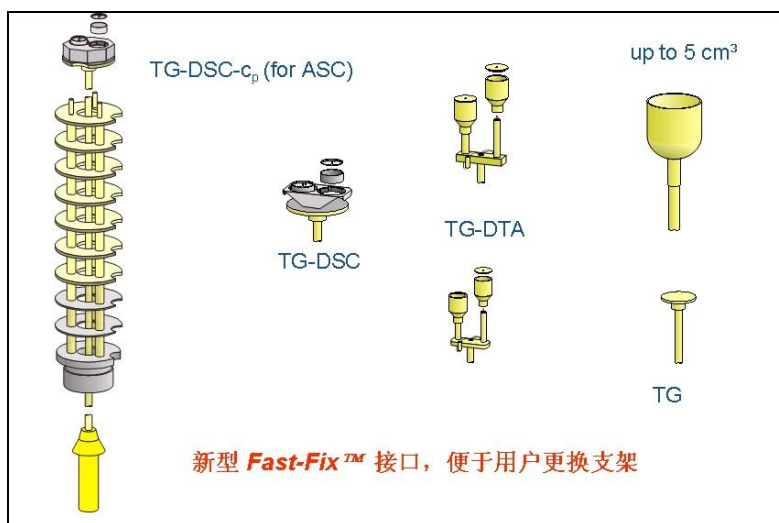


图 3、STA449 Jupiter® 多种多样的传感器类型

仪器可以配备多种不同灵敏度与温度范围的 TG、TG-DTA、TG-DSC 传感器，允许对系统进行灵活而自由的配置调整与优化，以适应更宽泛的应用范围。图 3 中示出了常见的几种传感器类型。对于需要测量大块样品的场合，可以配备特殊的大样品坩埚(最大 5cm^3)，若该反应为气固接触反应，则平台性 TG 坩埚更佳。TG-DTA 传感器可用于定性的 DTA 分析，TG-DSC 传感器则可用于比热测量与精确的热焓计算。金属结构的 TG-DSC 在整个温度范围内提供了稳定与可重复的基线，高的灵敏度，最佳的信噪比，与非常短的时间常数，这使得在 1000°C 以上的高温下都可进行高精度的相转变定量分析。STA449 Jupiter® 同时提供市面上独一无二的高温调制 DSC (TM-DSC) 功能，新的热阻校正功能则可修正传感器的热阻与时间常数的影响。

应用实例

例一、碱式硫酸铁的分解 (STA-MS 联用)

碱式硫酸铁 ($\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$) 是合成氧化铁的基本原料，可用来作为颜料或者磁性存储介质。通常所说的铁磁流体包含超顺磁性的铁氧纳米粒子，可以作为核磁共振成像的造影剂。

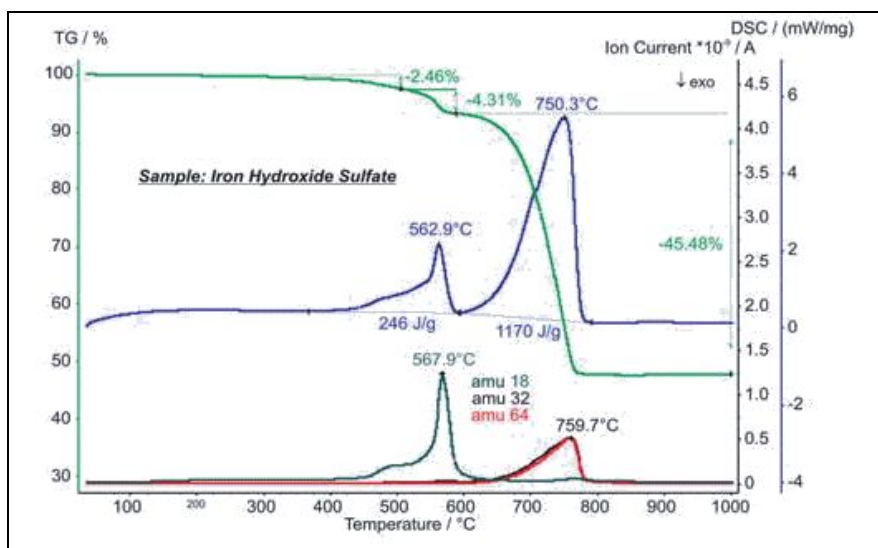


图 4、碱式硫酸铁的分解

温度低于 600°C 时，根据 STA-MS 联用测试结果，有两步失水过程，对应于质谱曲线上质量数为 18 的峰。在 $600^\circ\text{C} \dots 800^\circ\text{C}$

之间，有 SO_2 和 O_2 生成，对应于质量数 64 和 32 的峰。最终产物是 Fe_2O_3 (赤铁矿)。在失重过程中，DSC 曲线显示了两个吸热效应，热焓分别为 246、1170J/g。

例二、油毡的燃烧

油毡作为一种建筑材料发明于 1863 年，常用于楼面覆盖，具有坚固、绝缘等特点。

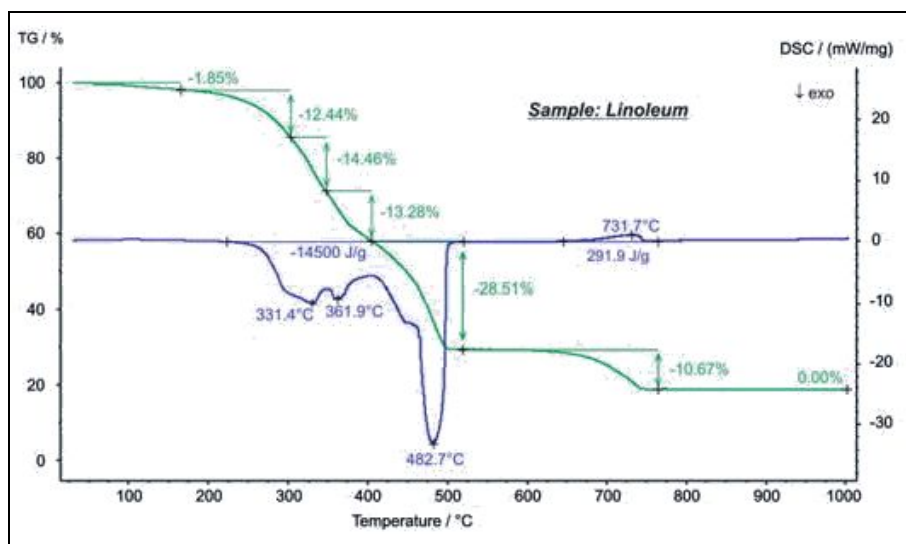


图 5、油毡的燃烧

通过 STA 在空气气氛下的测试，可揭示油毡的自然组成。150°C 之前是水分的挥发，随后的 200°C 至 500°C 之间多步的失重主要是亚麻子油、天然树脂、软木屑、木屑和黄麻衬底等的烧失，伴随着较大的放热效应，在该氧化过程中释放的热量达 14.5KJ/g。在 600°C...750°C 之间，主要是填充物 CaCO_3 的热分解。在 750°C 以上，样品不再失重。

例三、合金的相图

Pt0.89Au0.1Ir0.01 是一种齿科合金，通常用于镶嵌物、牙冠和搭桥。齿科合金必须具有坚固、易成形、抗腐蚀和生物相容性。测试结果显示，在升温过程中，DSC 曲线（实线）上在外推起始点温度 1659°C 时有吸热现象，主要是熔融过程，其热焓值为 88J/g。

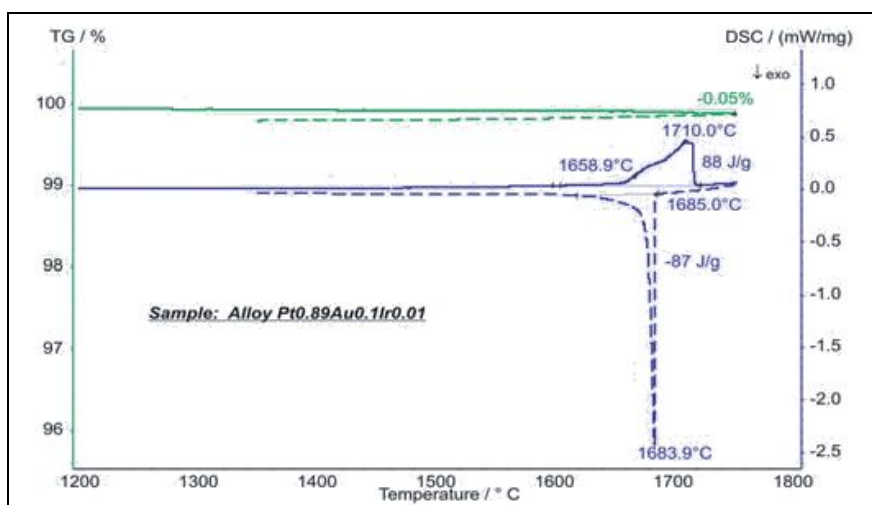


图 6、合金熔融与结晶

在降温过程中，DSC 曲线（虚线）在起始点温度 1685℃ 时有一放热峰（峰值温度 1684℃），主要是合金的结晶过程，其热焓值为 -87J/g。在最高温度时有 0.05% 的失重，主要是由于挥发的开始。

例四、氧化锰的还原

氧化锰（MnO₂）在化学领域常作为氧化剂使用，在电池行业则常作为电池的阴极材料。

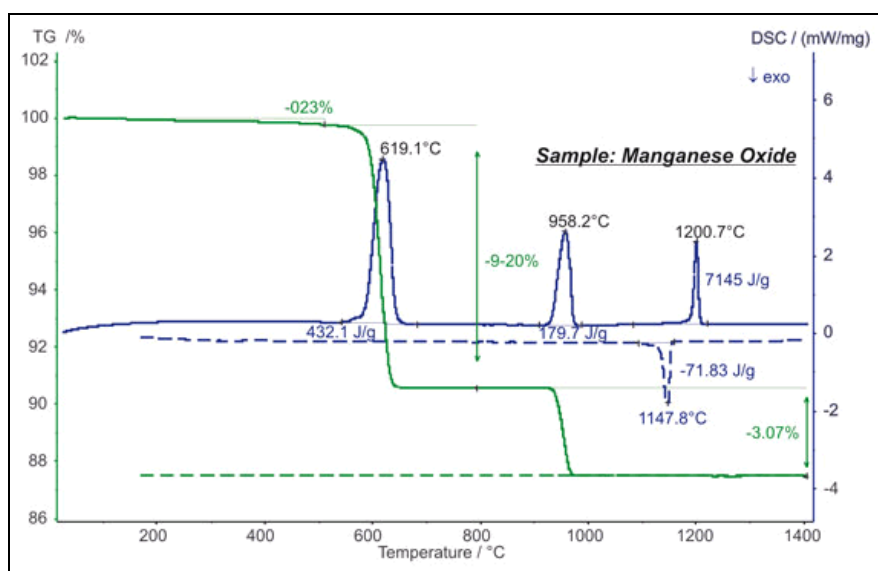


图 7、氧化锰还原

在如上的 STA 测量图谱中，在约 600℃ 与 950℃ 存在两个失重台阶，是由于 MnO₂ 还原为 Mn₂O₃，最后变成 Mn₃O₄。相应的失重量 9.20% 与 3.07% 与理论值吻合得非常好，反映了称重系统的高精度。在 DSC 曲线上则对应两个吸热峰，热焓分别为 432 J/g、180J/g。1200℃ 的 DSC 吸热峰是一可逆的结构转变，没有对应的失重过程，在冷却过程（点划线）中相应的逆转变对应于 1148℃ 的放热峰。