

Technology fascinates ■

# TG-QMS 联用技术

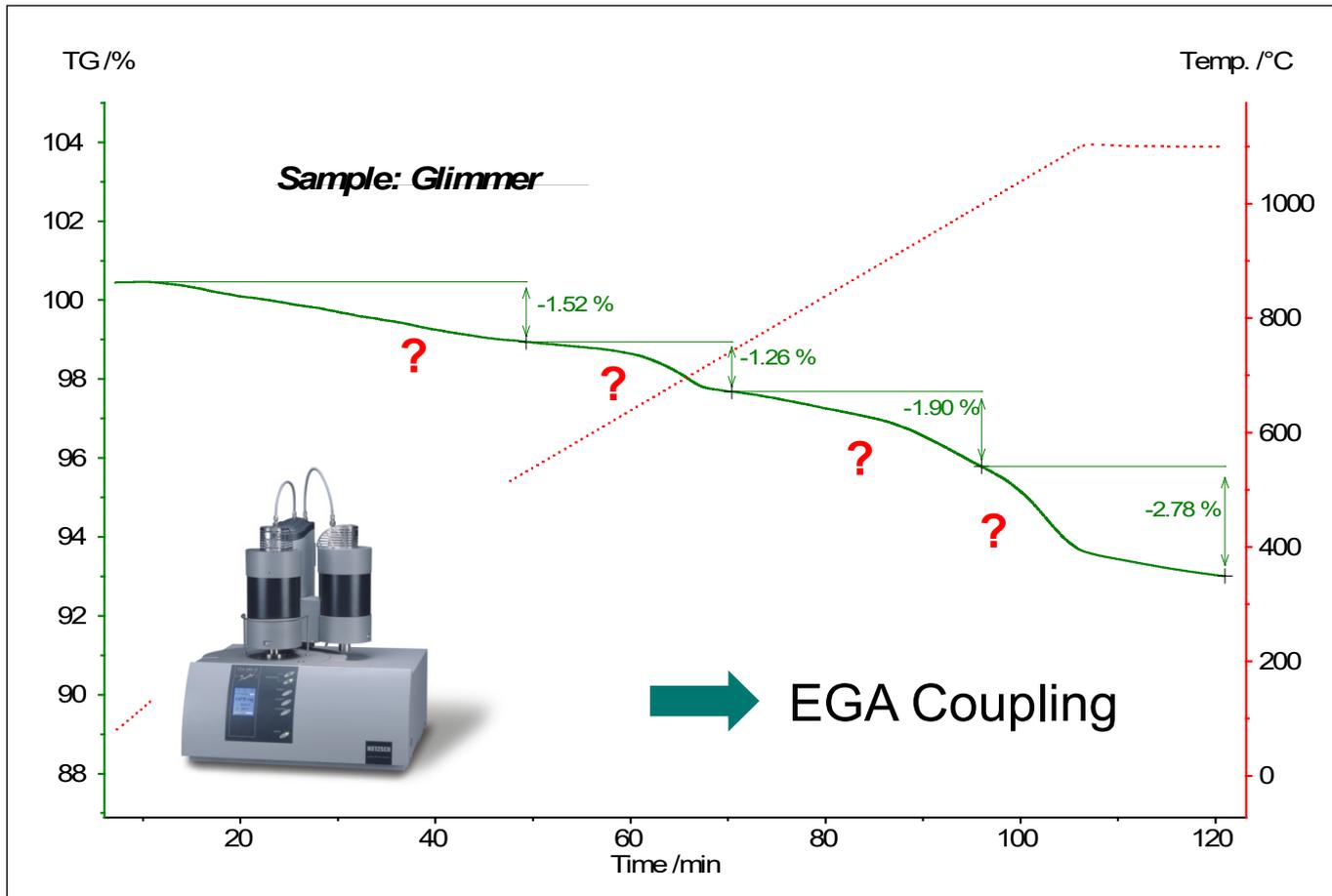
徐梁

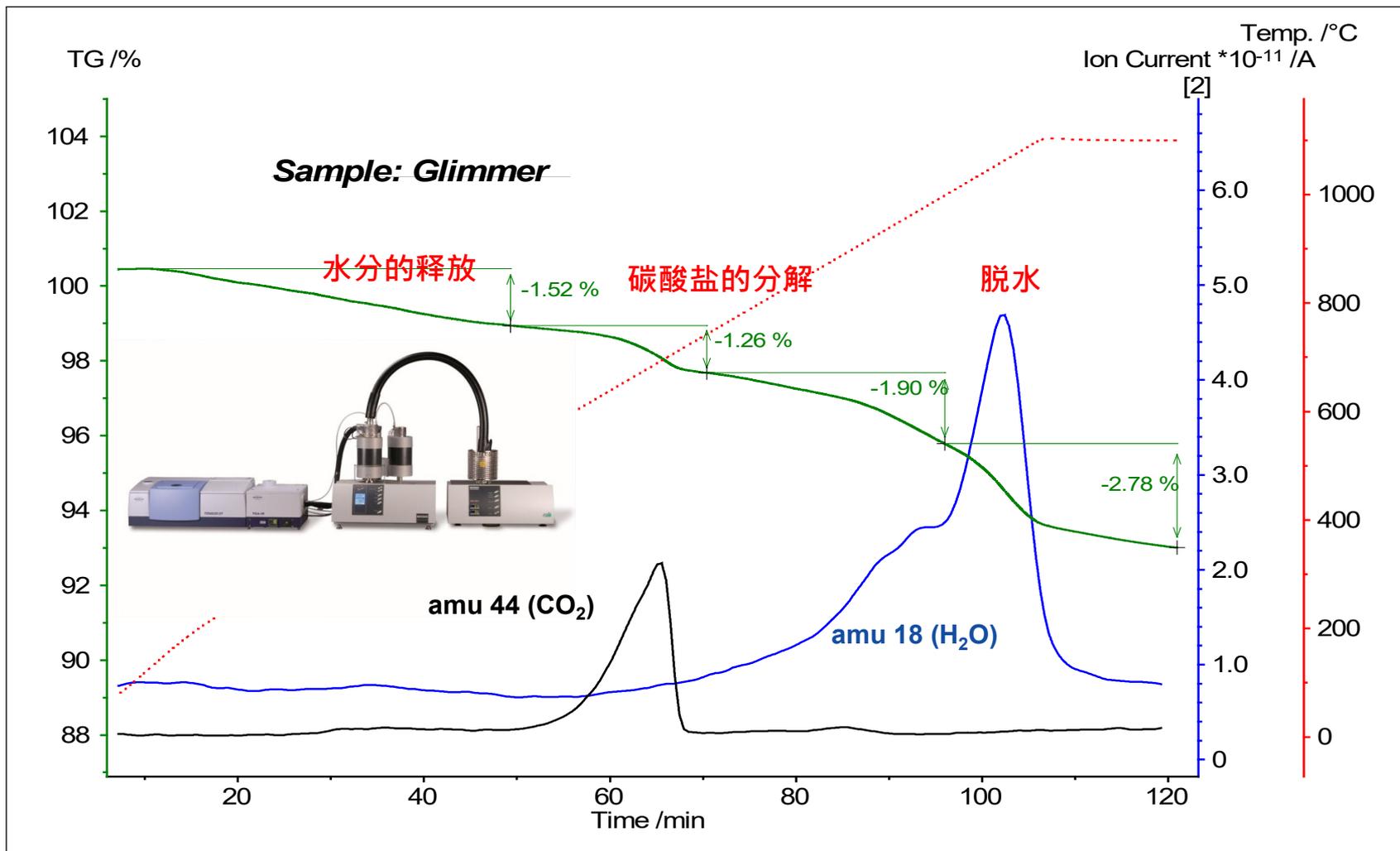
耐驰科学仪器商贸（上海）有限公司 应用实验室

# 联用技术概述

---

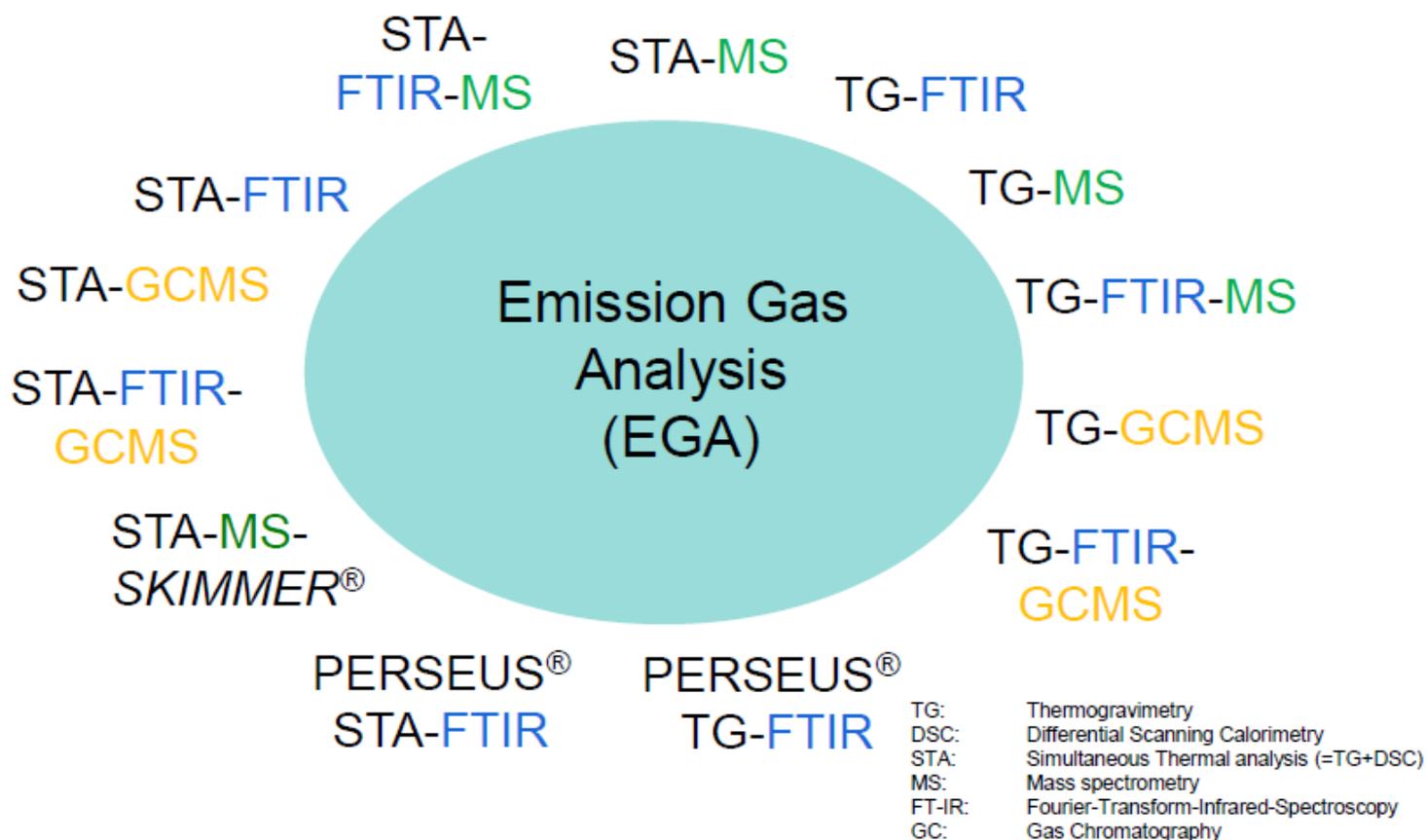
- TG：定量计算各失重阶段比例，推算成分含量
- EGA：获取各失重阶段释放气态产物的具体成分信息





结合使用逸出气体分析，能够获取关于失重过程中逸出气体的组分的额外信息，对材料特性与反应机理进行更深入的研究。

联用方式:



## 材料类别

生物  
质

有机  
分子

聚合  
物

粘合  
剂

建筑  
材料

陶瓷

无机  
物

盐类

金属  
合金

Complex matrix

few compounds

Skimmer

MS Aëolos

Skimmer®

FTIR

GCMS

# 联用方式比较

---

## FTIR 联用:

- 通过检测有机物官能团对物质进行定性/定量分析。
- 无法检测  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  等双原子对称分子。

## QMS 联用:

- 通过检测不同离子的质荷比信息对气体产物进行定性/定量分析。
- 可以轻松检测  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  等小分子气态产物。
- Skimmer 联用，可检测沸点较高的大分子物质，及无机、金属挥发物。
- 对多种复杂有机组分混合的图谱解析较为困难。

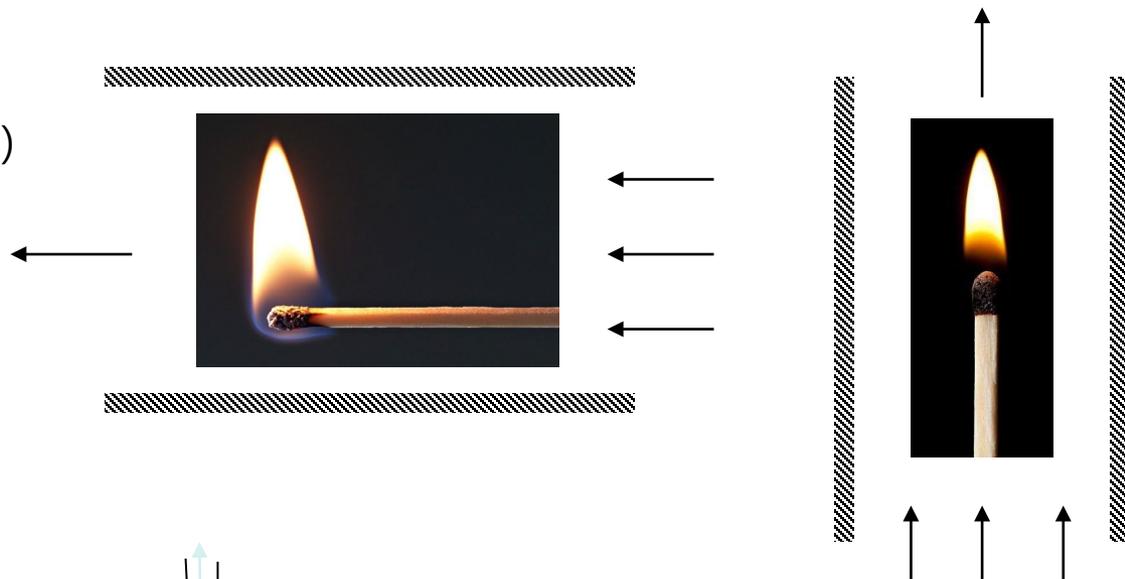
## GC-MS 联用:

- 通过 GC 将混合的气体产物进行预分离，再由质谱按时间顺序依次测试分离后产物的离子碎片峰谱图，并在谱库中进行检索匹配，获取产物成分信息。
  - 在检测复杂的混合有机气态产物方面有明显优势。
-



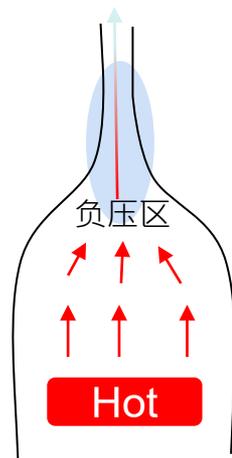
# 联用设计的关键因素

- 炉管与载气流方向  
(是否顺应热空气自然流向)

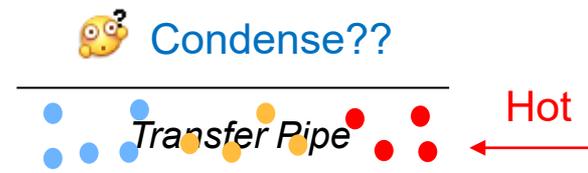


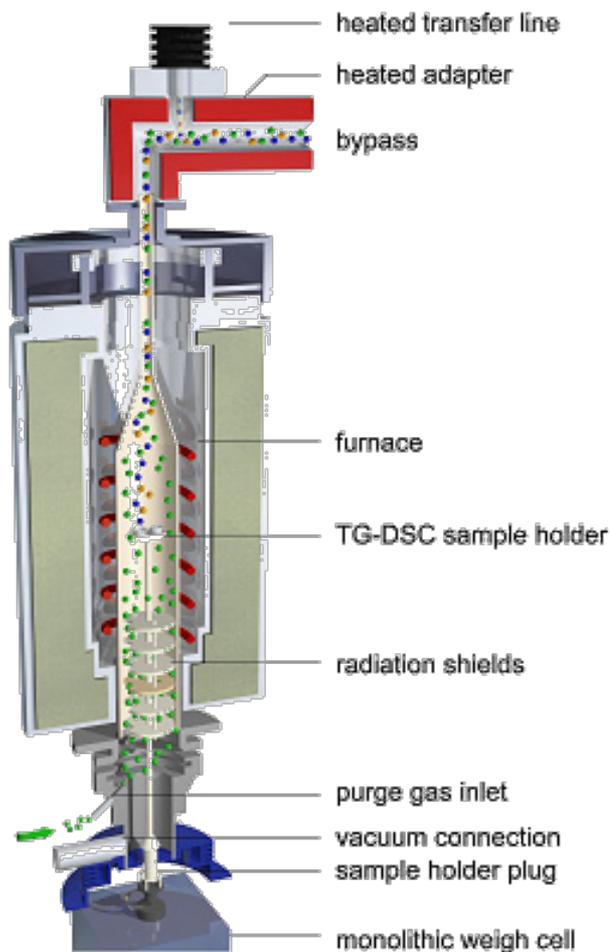
- 炉管与出口形状设计  
(烟囱效应)

$$p + \rho gh + \frac{1}{2} \rho v^2 = C$$



- 气体传输中的防冷凝措施



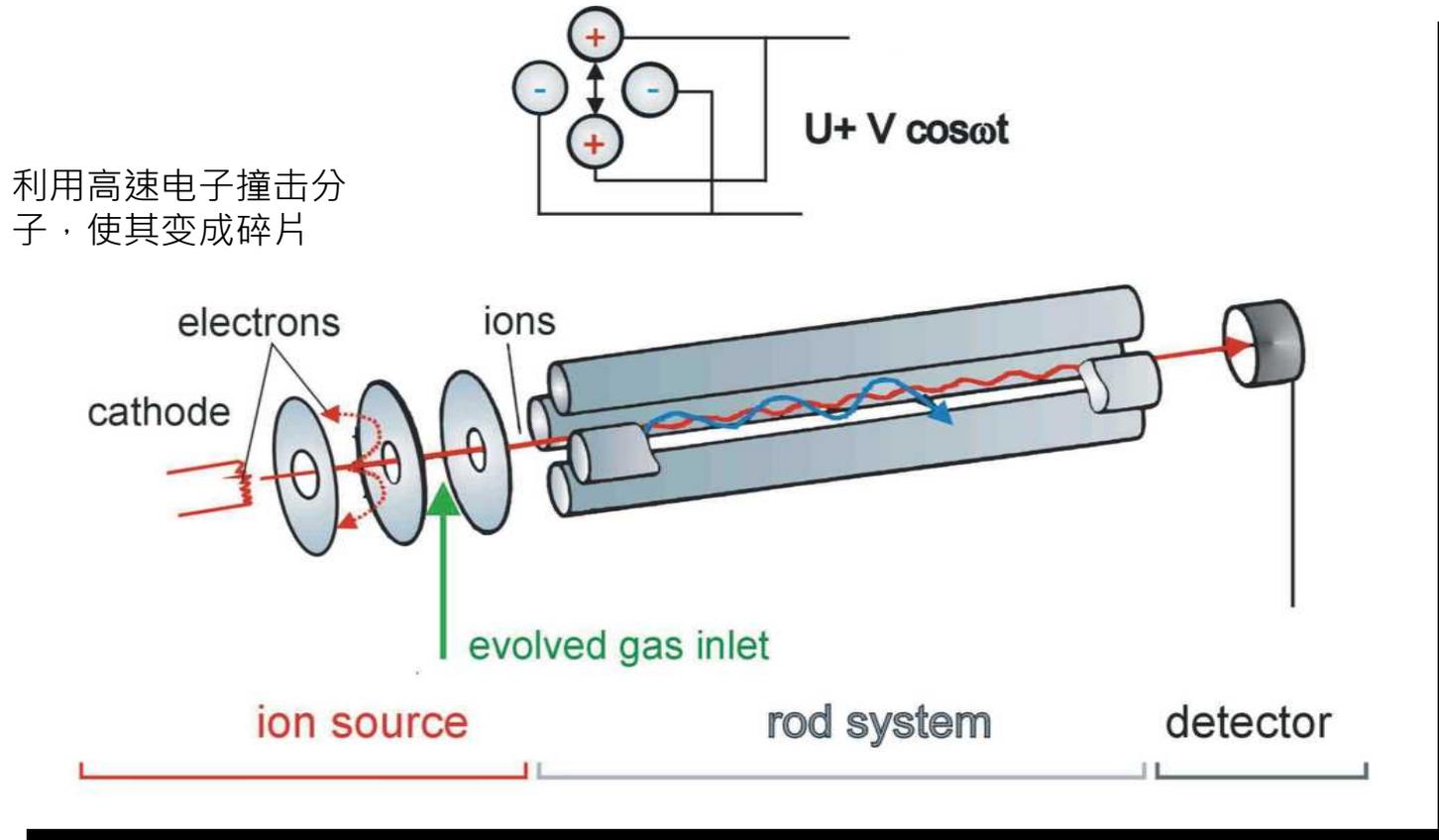


## 立式顶部装样结构：

- 载气和样品气方向一致，均顺着热空气的自然向上流向，结合炉管设计的烟囱效应，确保产物气顺畅流出。
- 气流为层流，无死体积与混流问题，确保信号可靠性。
- 由于出气顺畅，所需载气流速小，由此样品气浓度高，检测信号强。
- 接口和管线均加热至高温（最高温度  $300^{\circ}\text{C}$ ），减少气体分子冷凝，确保产物能到达 EGA 端得到及时有效的检测。

# 热质联用

## - 原理与仪器

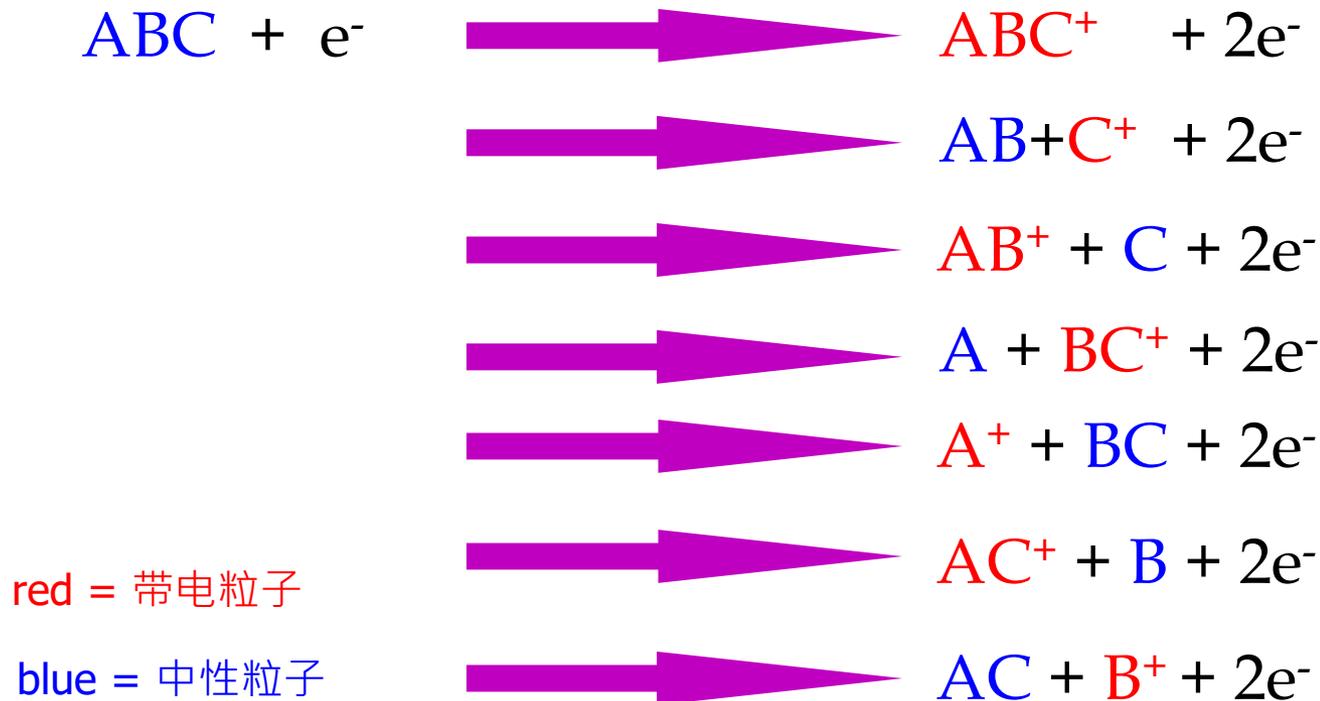


当带电碎片通过四极杆时，其运动轨迹取决于四极杆的交变电场频率及电压大小。通过改变电场频率与电压，对应地可使某一特定质核比的碎片能通过电场，到达检测器。由此可连续地对不同质量数的碎片从低到高进行扫描，获取质谱图谱。



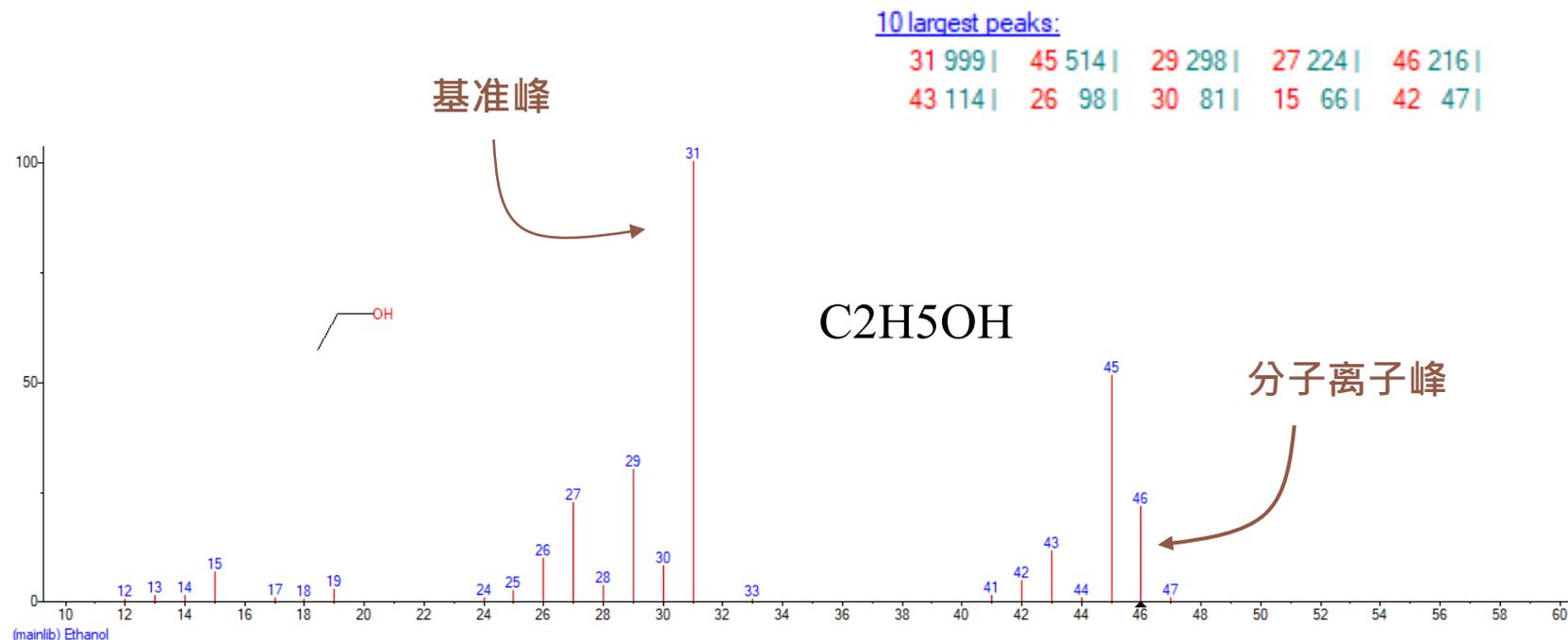
## 碎片化

高速电子的撞击使分子失去电子形成带正电的阳离子。由于高速电子能量（常用70eV）比化学键能量（2-10eV）大得多，分子被撞击后通常会产生一些碎片，碎片的形式根据分子结构不同而不同。



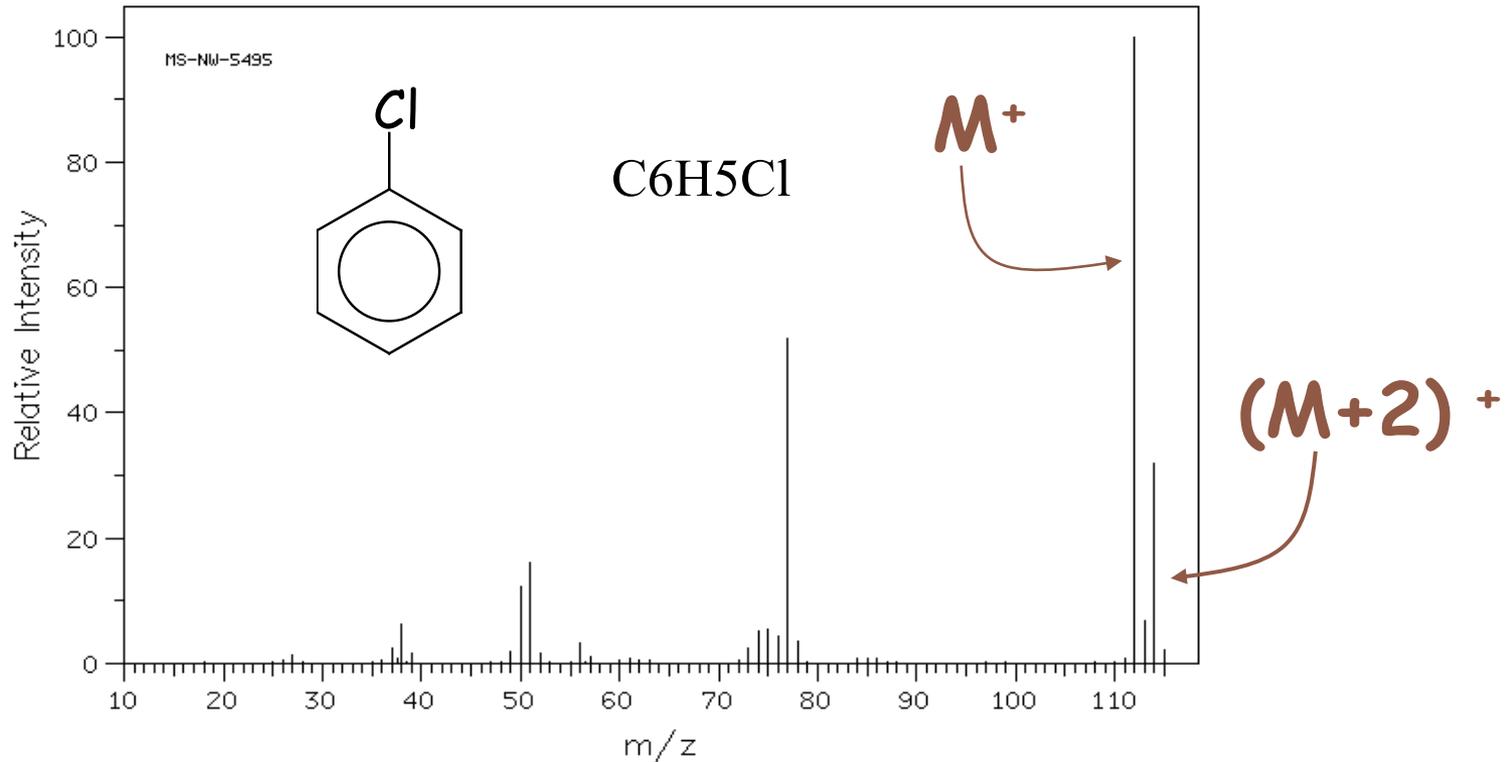
只有带电粒子能够通过电场达到检测器，中性粒子无法被检测。

质谱图为各个阳离子的质荷比及其相对丰度的组合。



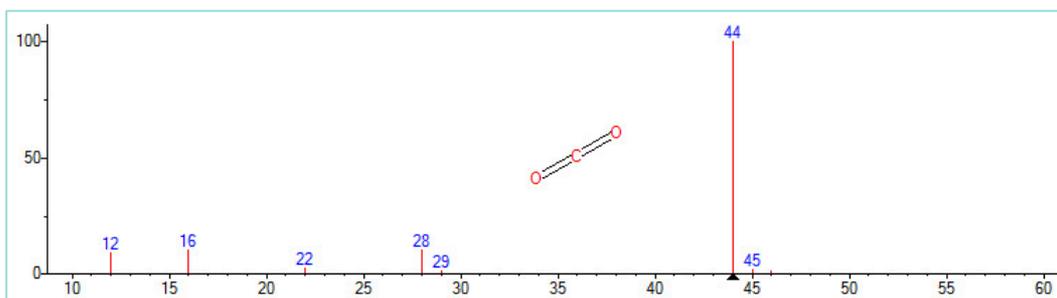
相对丰度为各质荷比与基准峰的比值，基准峰通常为质谱图中的最高峰，但不一定是对应分子量的分子离子峰。

多数元素都有同位素，通常多种同位素同时存在。如果重同位素占的比例足够大，质谱图上可能会出现质荷比大于理论分子量的离子峰。

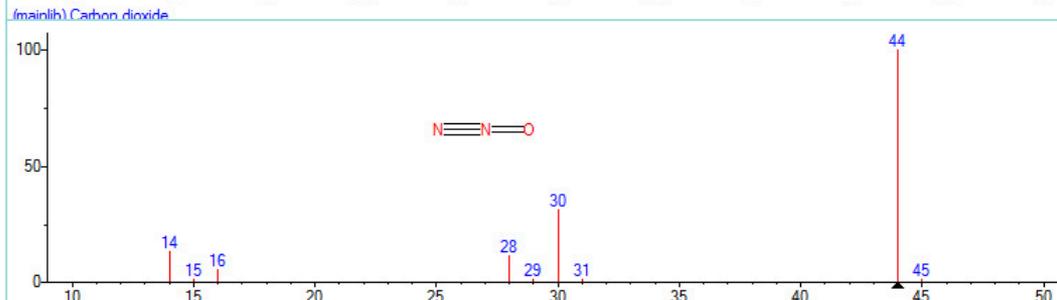


Cl 同位素：35 (76%) ; 37 (24%)

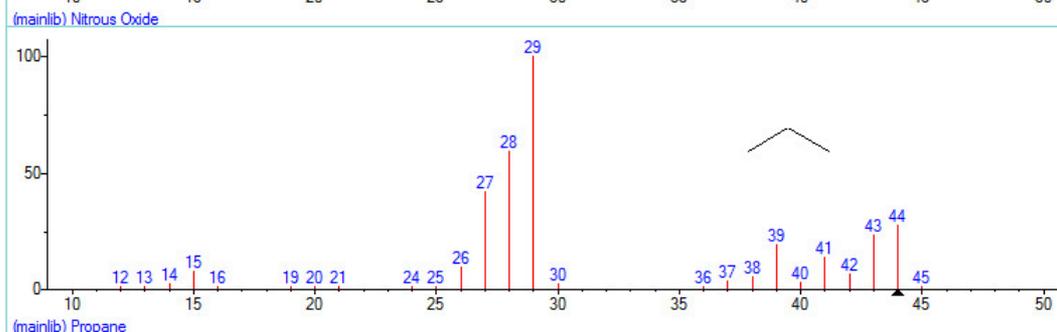
- 单纯的分子离子峰通常不足以判断物质成分。分子量越大，质量数相同的物质种类越多。
- 碎片峰、同位素峰，均提供了物质确切成分的佐证，与谱图检索识别的可能。



CO<sub>2</sub> ( 44 )



N<sub>2</sub>O ( 44 )



CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ( 44 )

从 TG / STA 出口释放出的产物气体, 通过连接段进入 QMS 检测单元。

通过质谱测量, 能够分析得到逸出气体的成分信息。

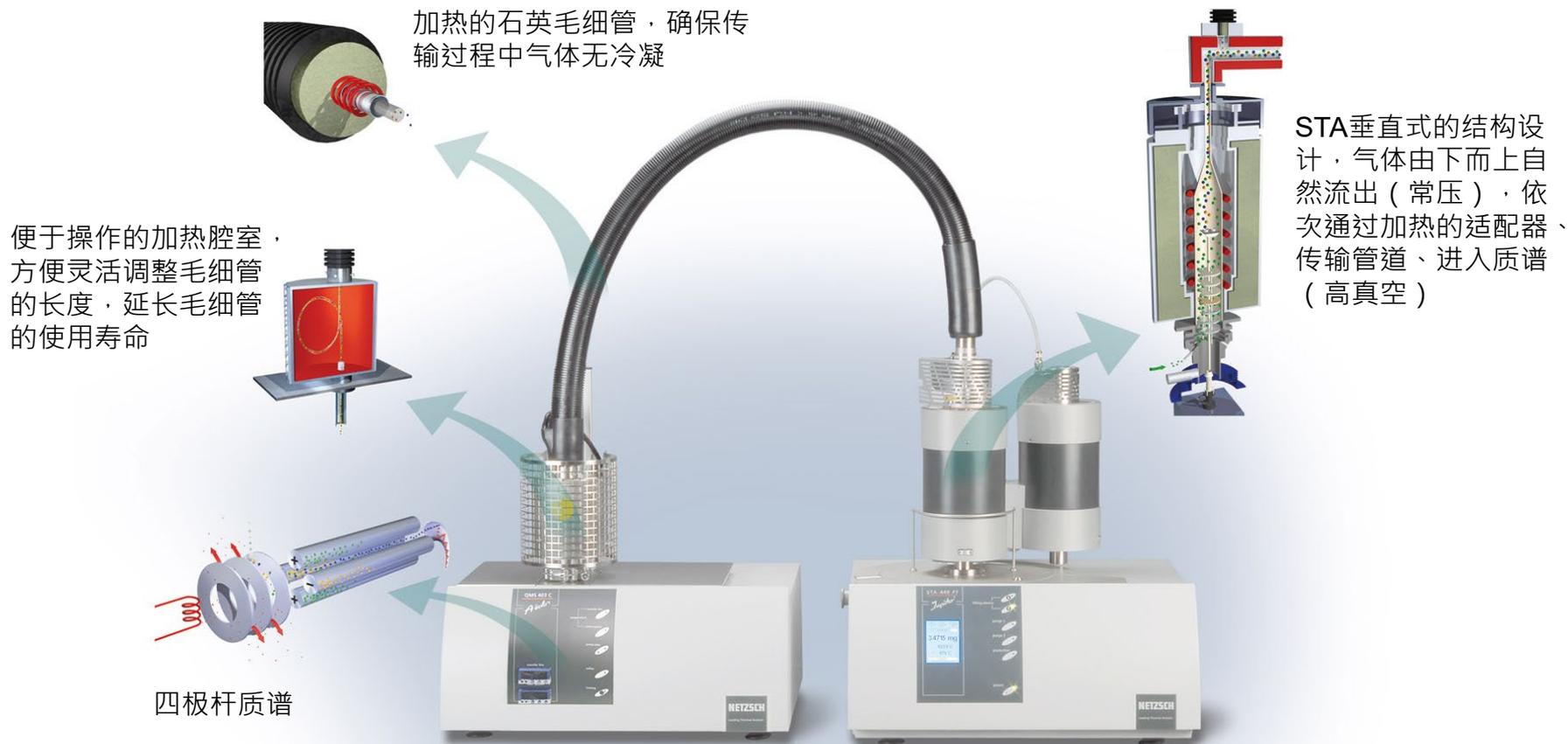
Aeolos  
毛细管联用



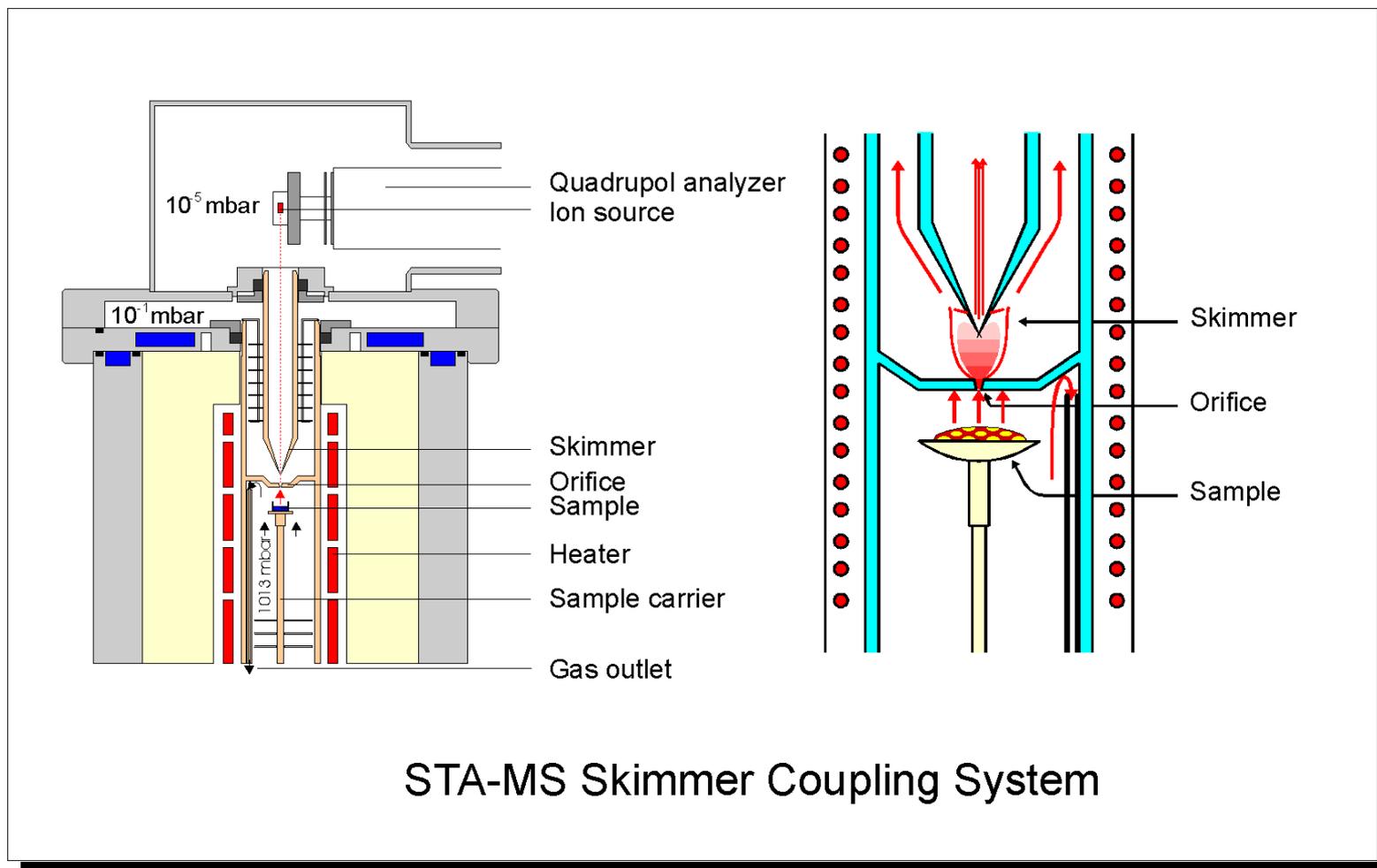
Skimmer 联用



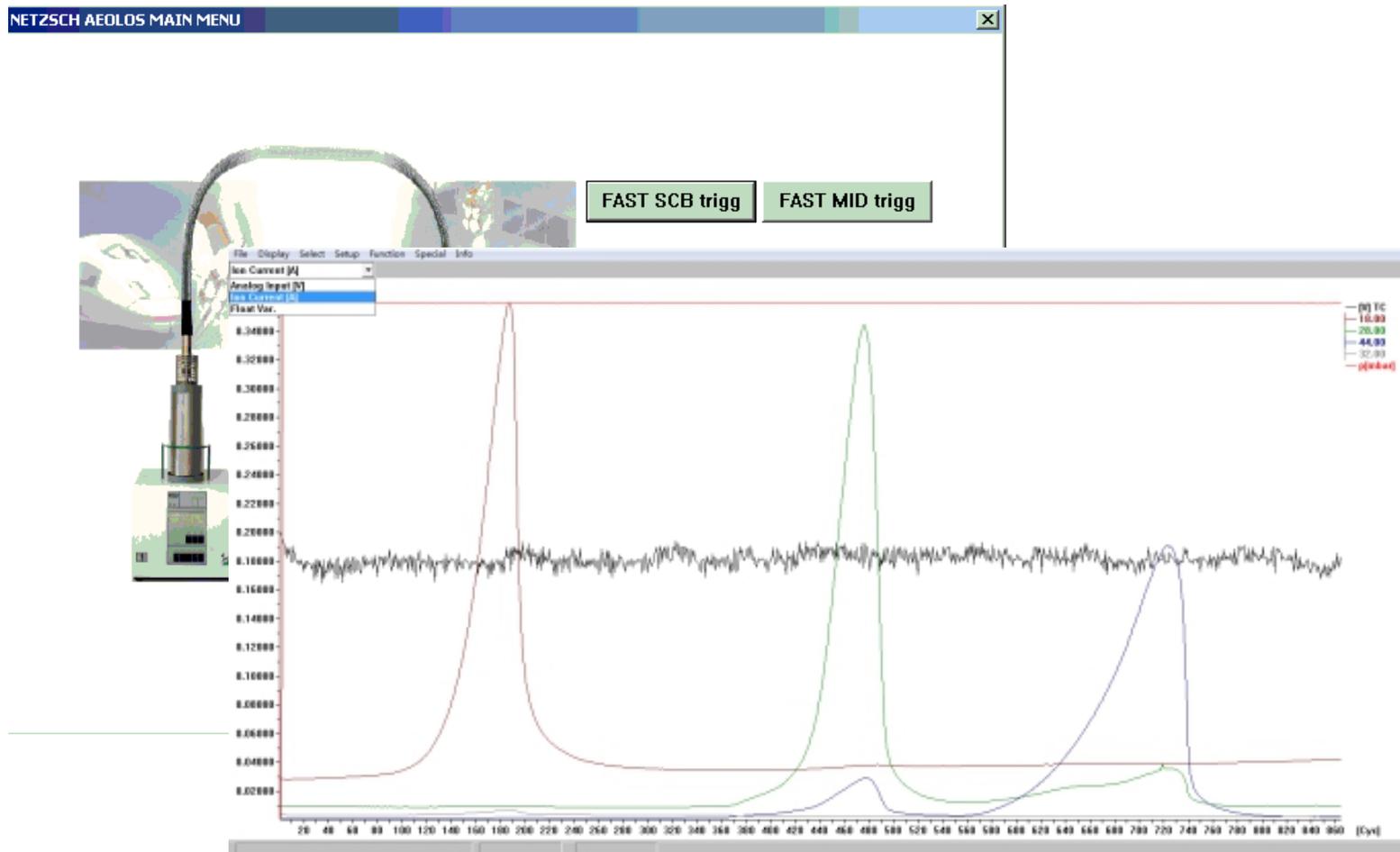
# STA (TG) - QMS 毛细管联用



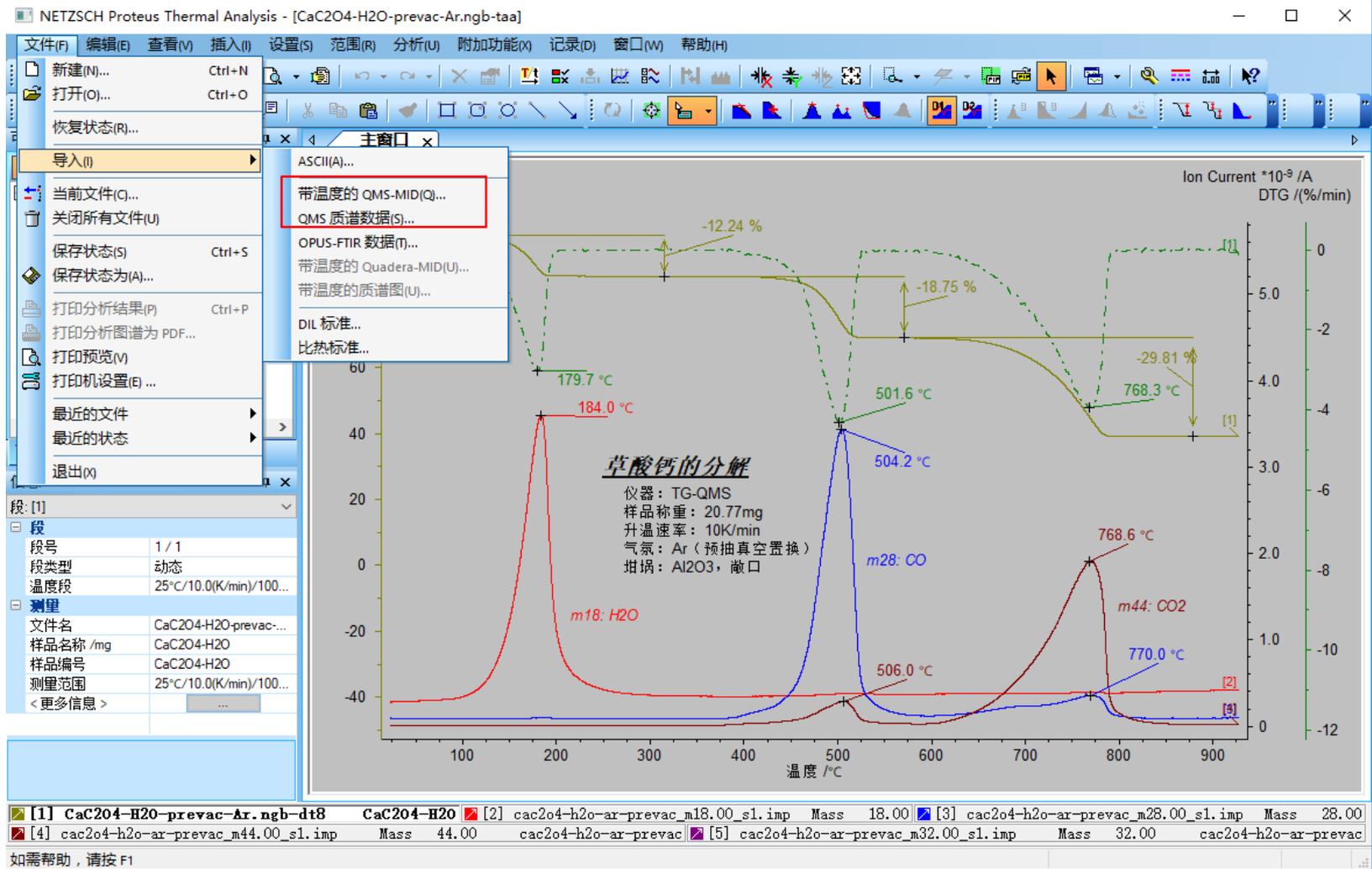
- 质荷比范围：1 ... 300/512 amu
- 气体传输路径加热：最高 300/350 °C



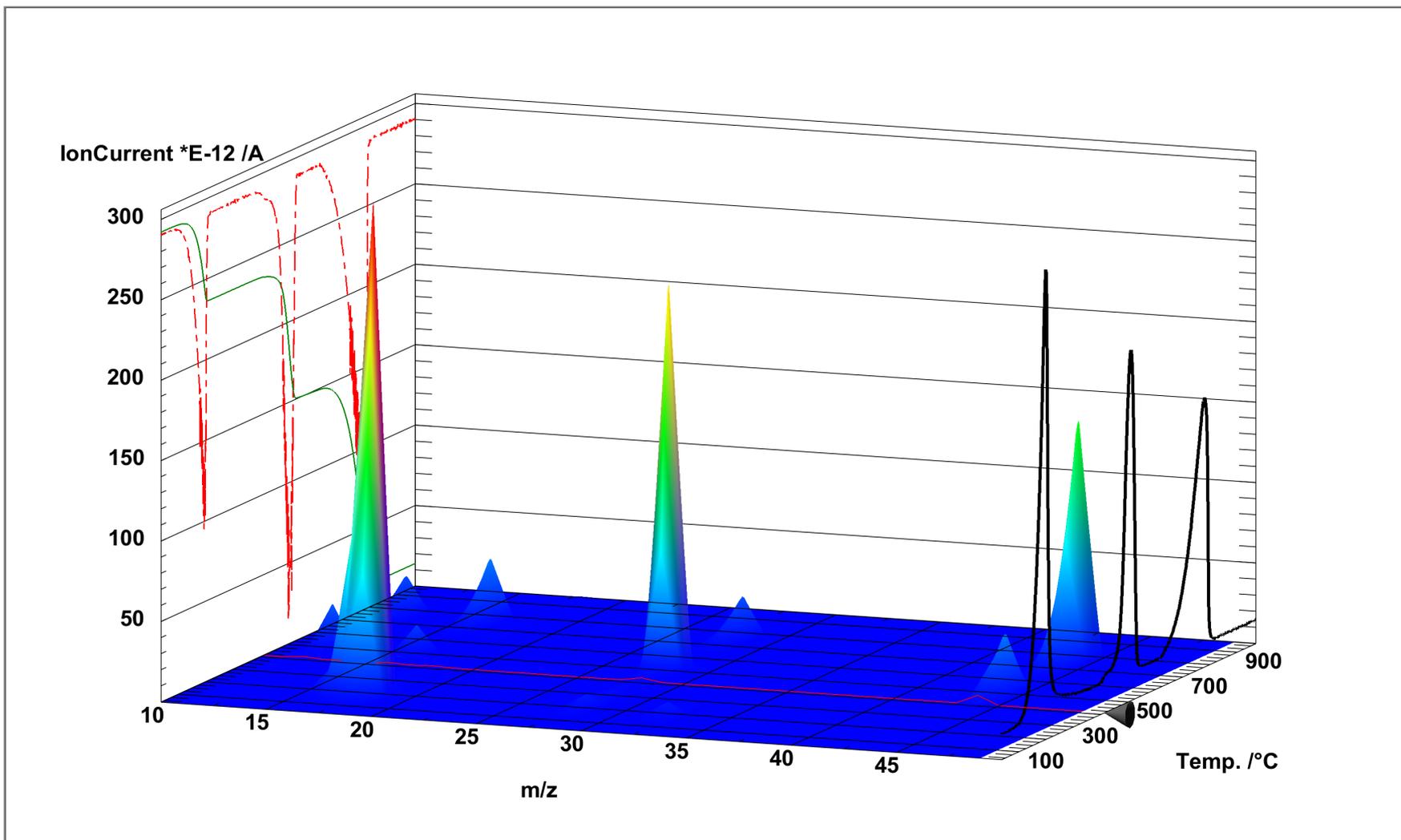
- 质荷比范围：1 ... 512 amu
- Skimmer 接口温度与 STA 炉体温度等同，全程无冷点



受 Proteus 测量软件的同步触发，由热分析端控制 QMS 测量的开始与结束。

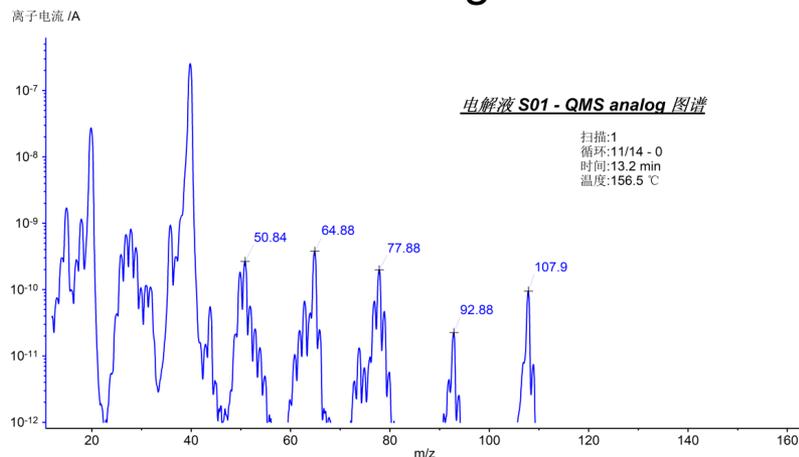


QMS 测量数据可导入 Proteus 分析软件，与DSC、TG信号对比分析。

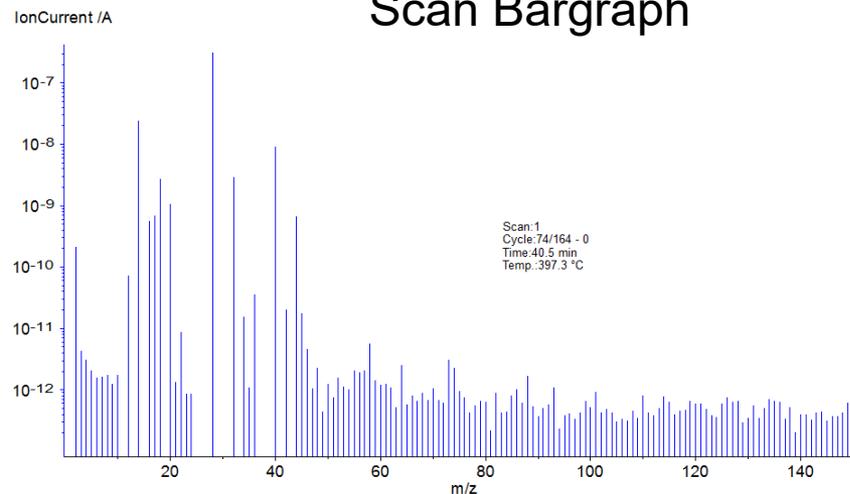


# 热质联用 - 测量模式

## Scan Analog

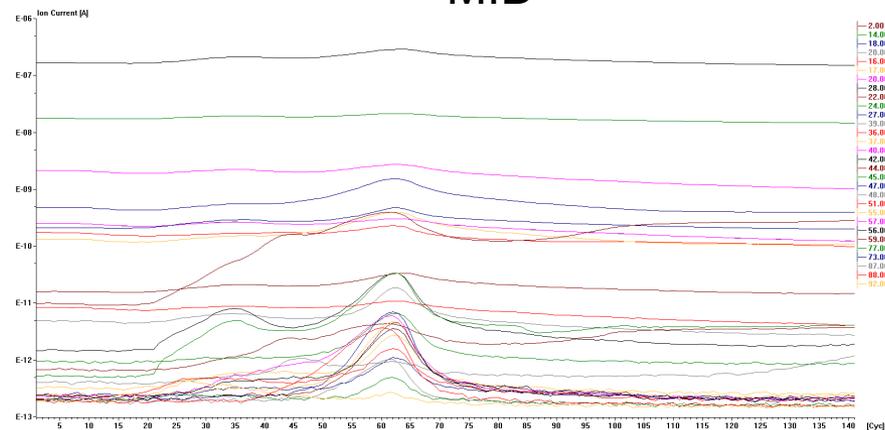


## Scan Bargraph



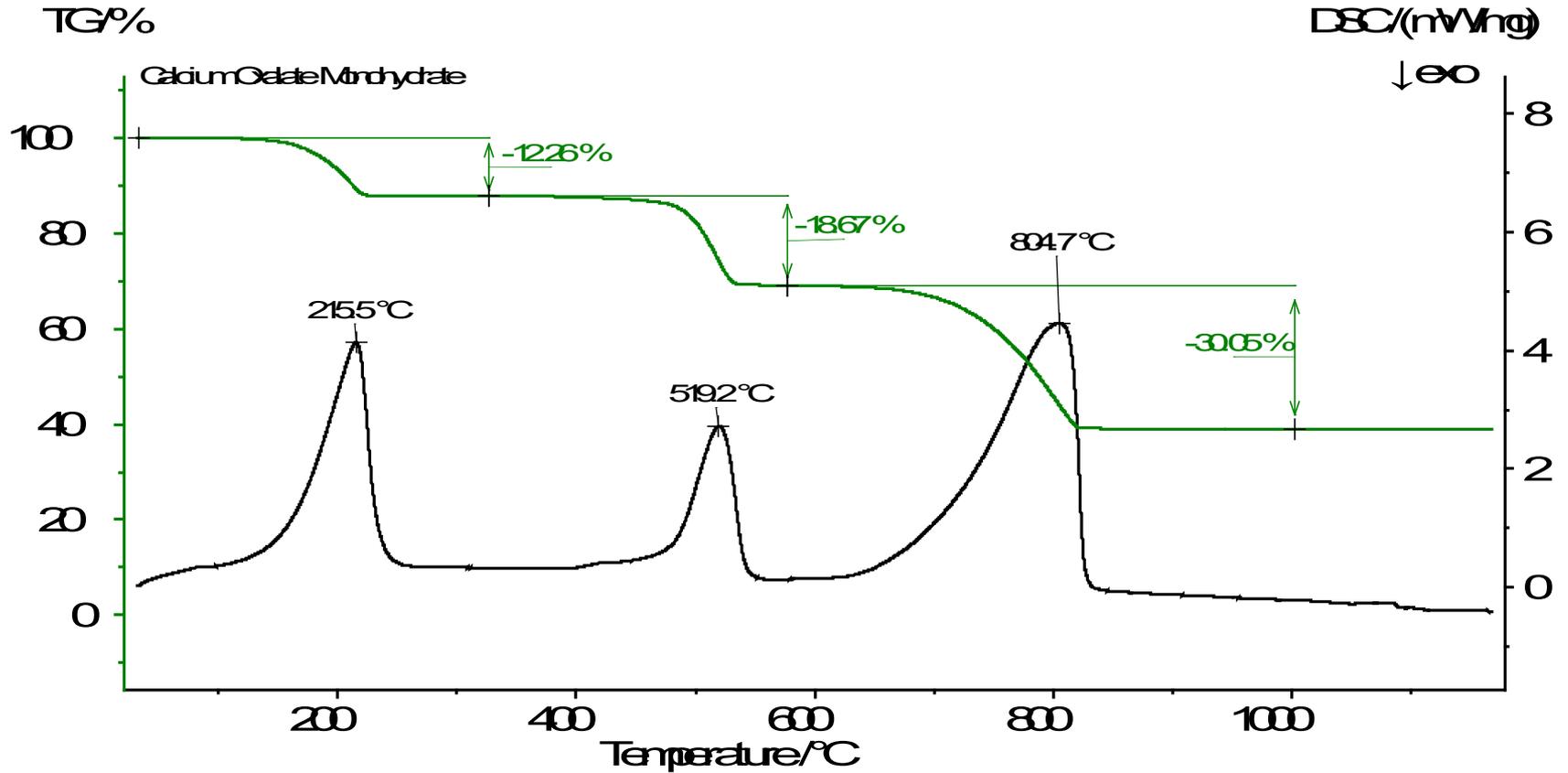
- 扫描模式 :
  - Scan Analog
  - Scan Bargraph
- 多离子跟踪 :
  - MID

## MID



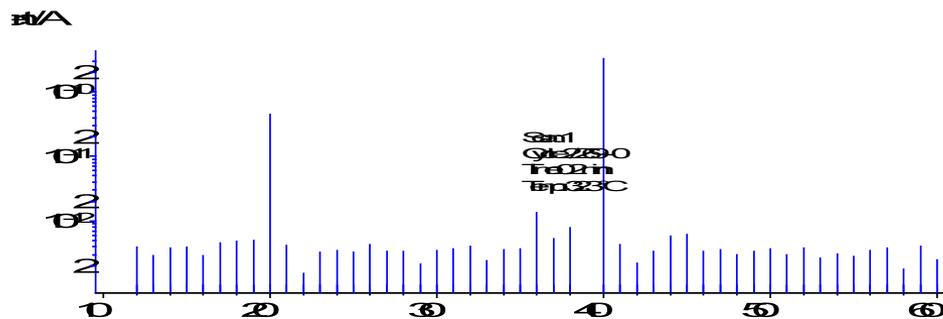
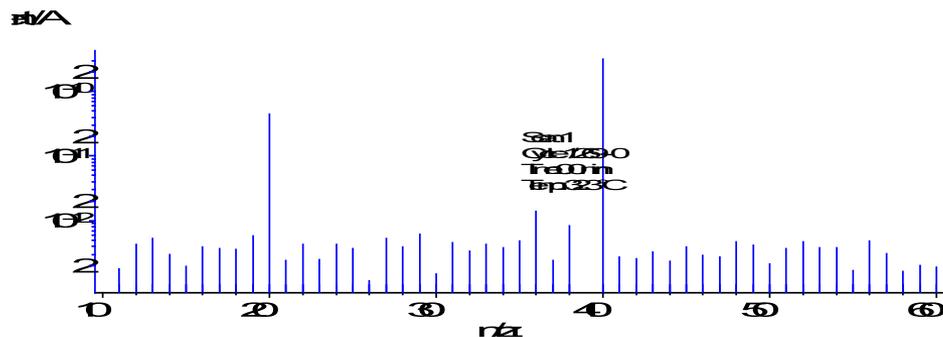
# 一水合草酸钙的分解：各模式测试比较

## STA测试结果

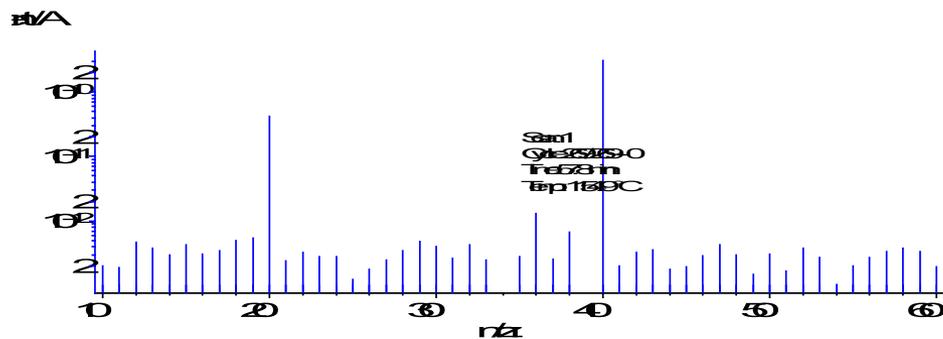


# Scan Bargraph 模式测试

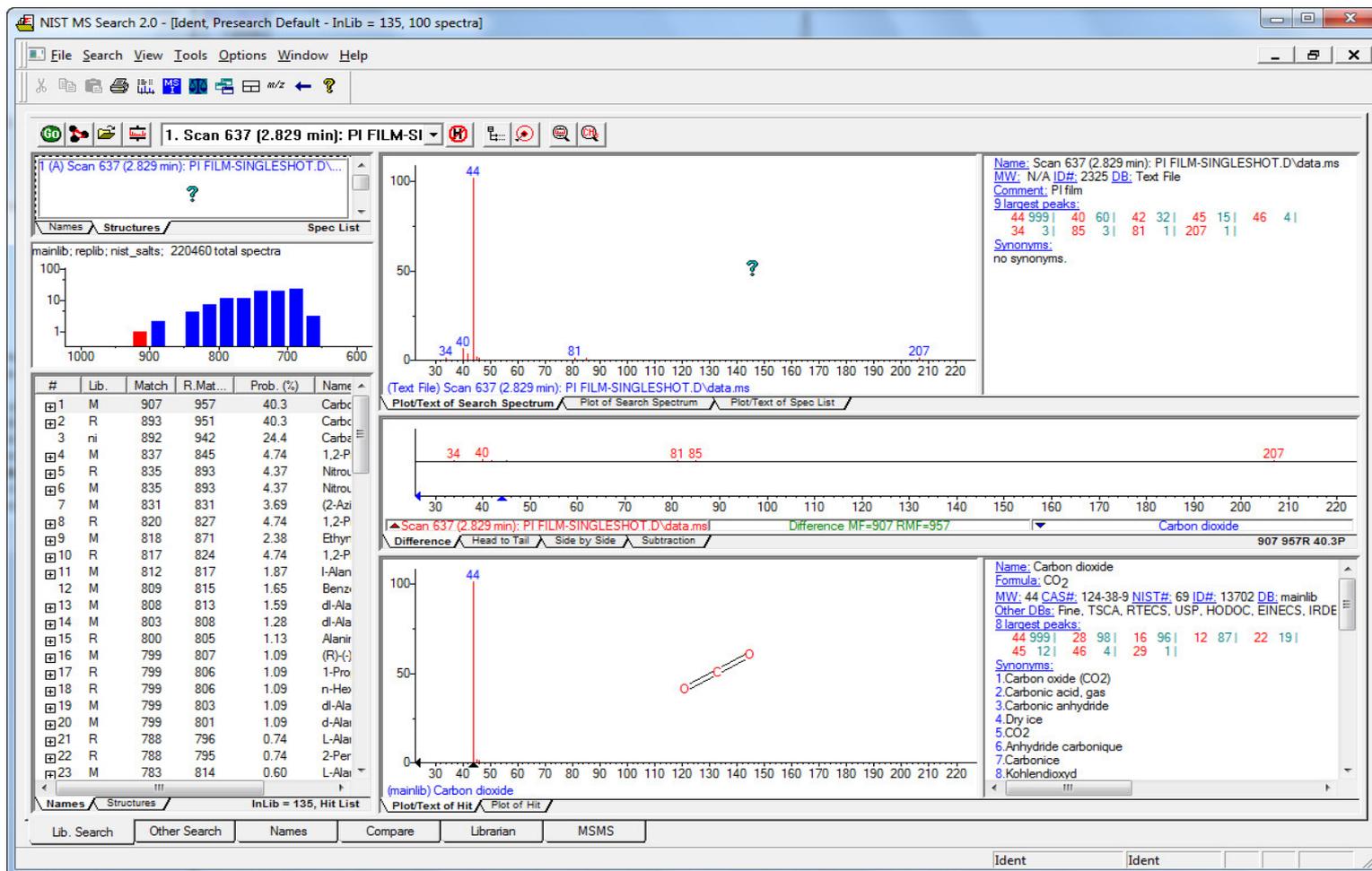
设定扫描质量数范围，如10-60amu，在此范围内不断进行循环扫描。



■ ■ ■

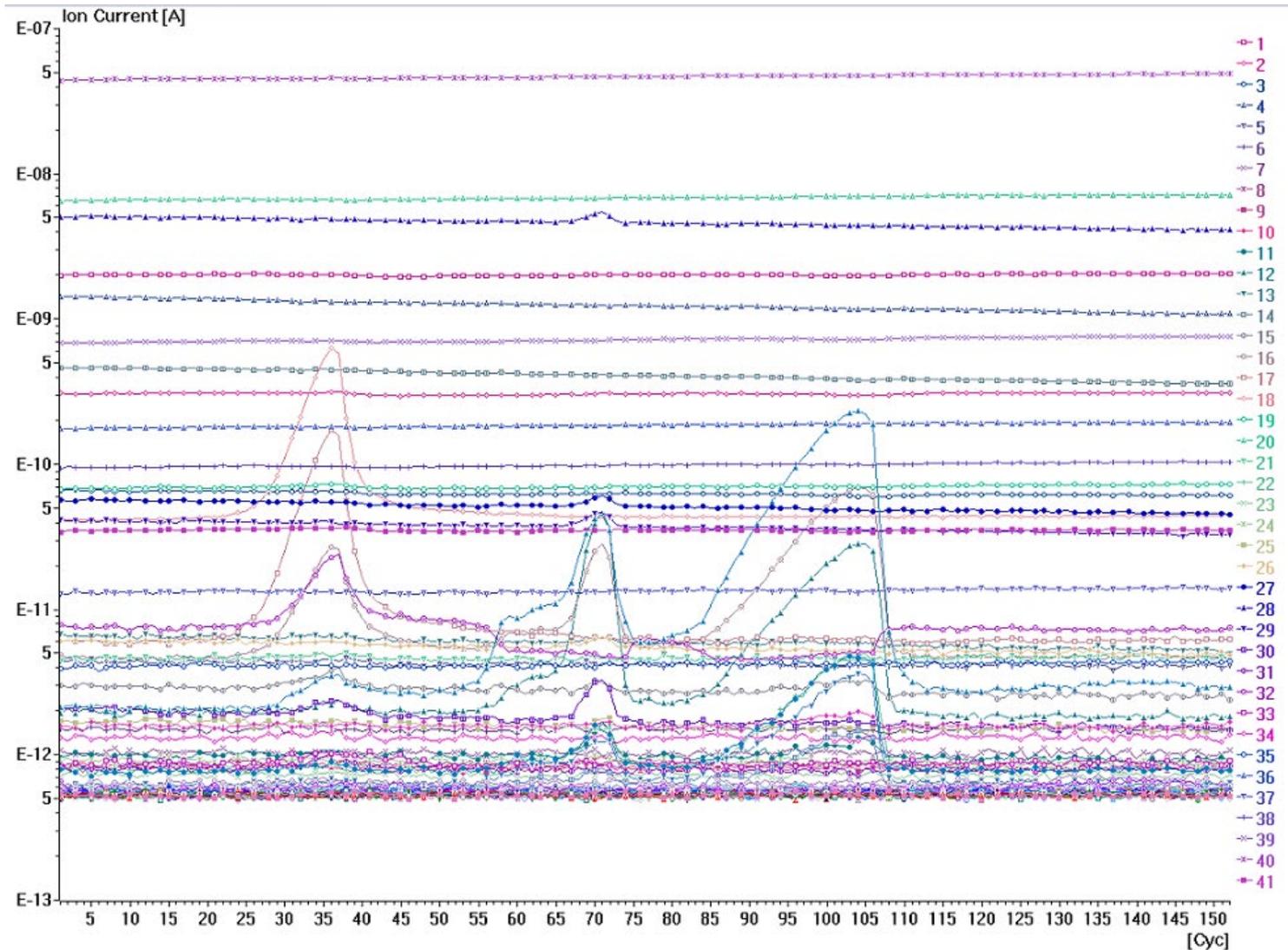


# Scan Bargraph – NIST 谱库匹配



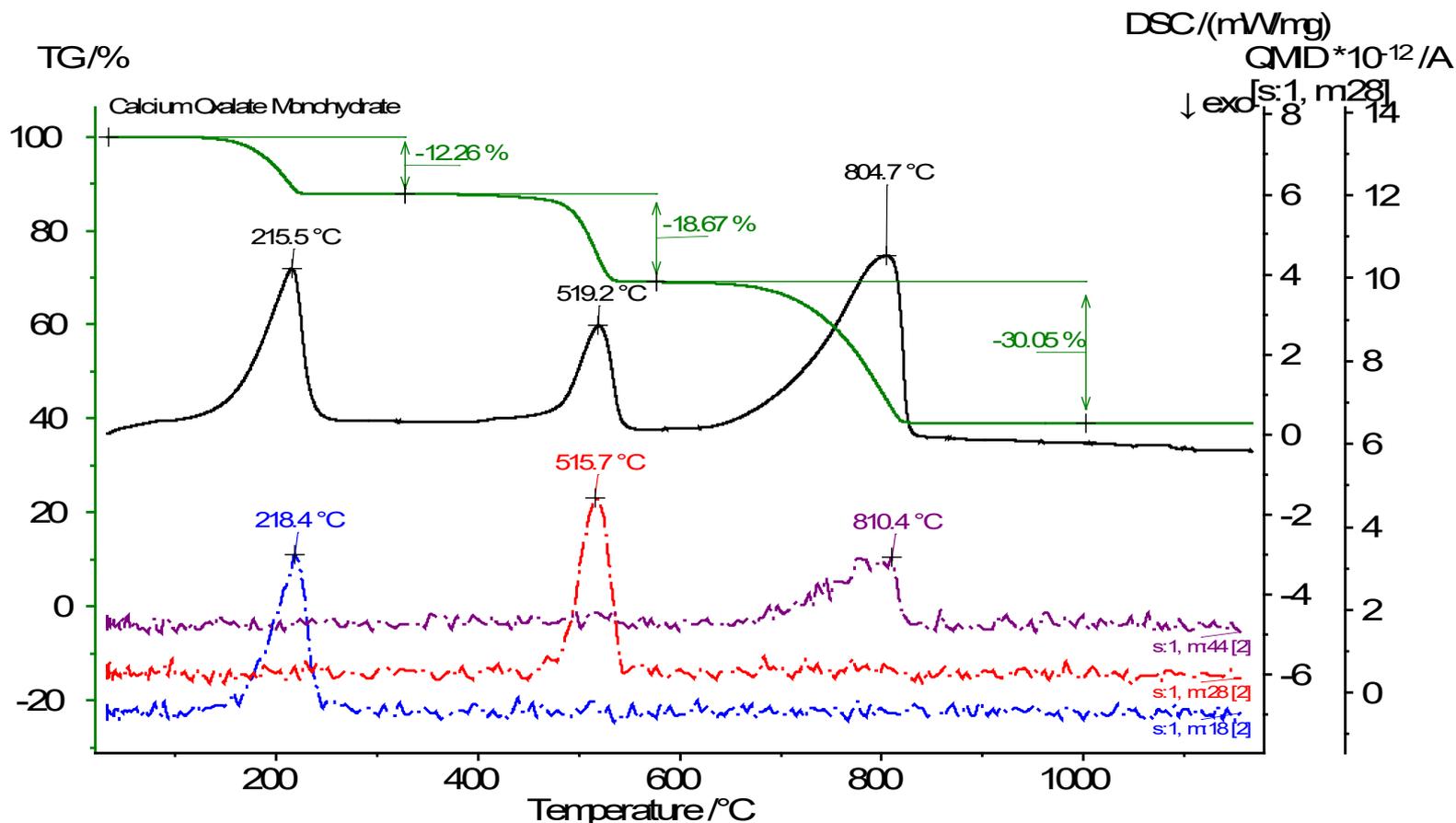
Scan Bargraph 与 NIST 标准谱图形式相一致。在产物较单纯的情况下，可将失重过程对应 cycle 的实测 Bargraph 谱图在 NIST 谱库中进行匹配检索，判断产物成分。

# Scan Bargraph: 各质量数信号随时间 (Cycle) 的变化



# Scan Bargraph → QMID

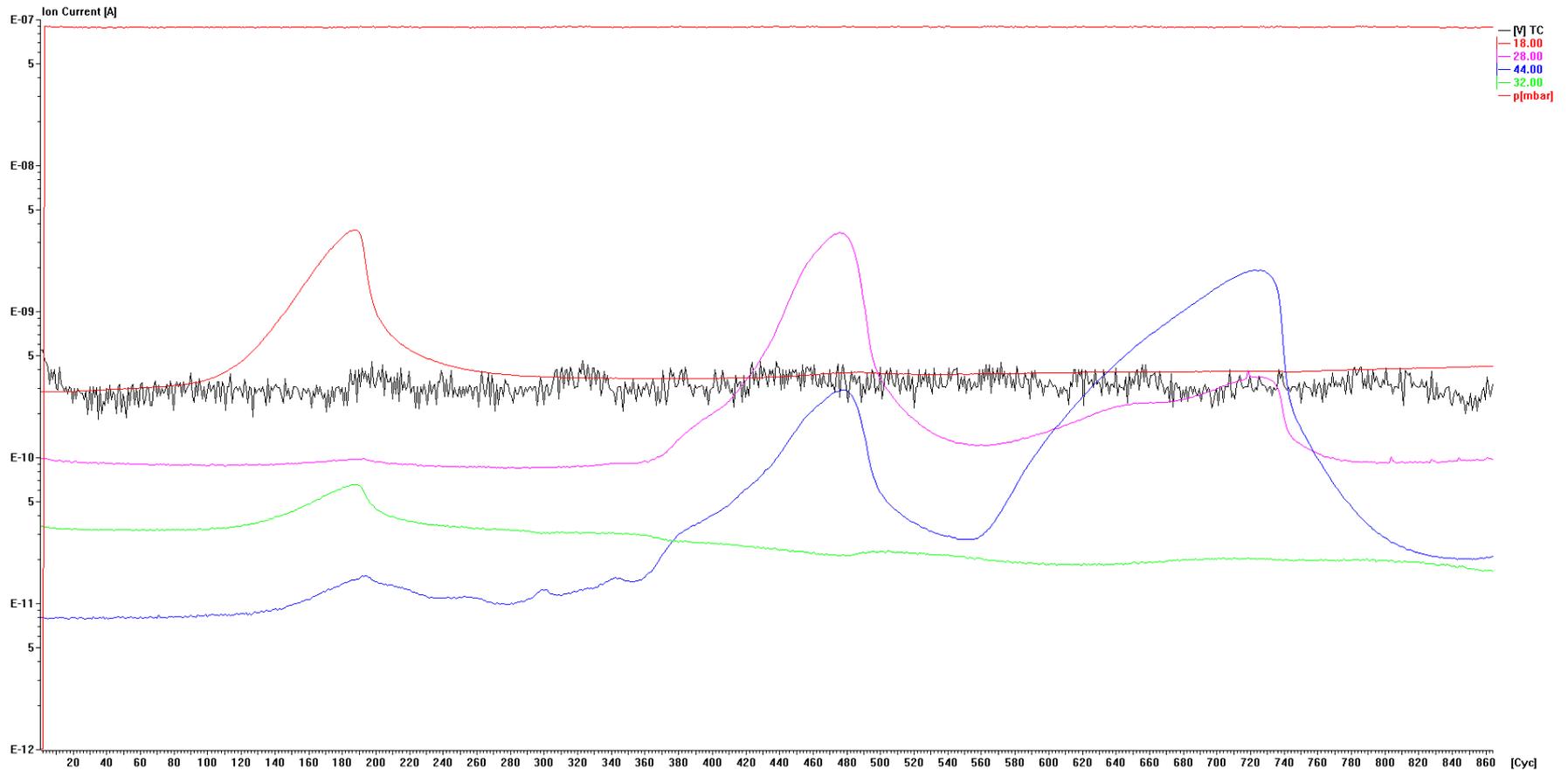
将质谱数据导入Proteus软件，并利用QMID功能得到某些质荷比的强度随温度或时间的变化。



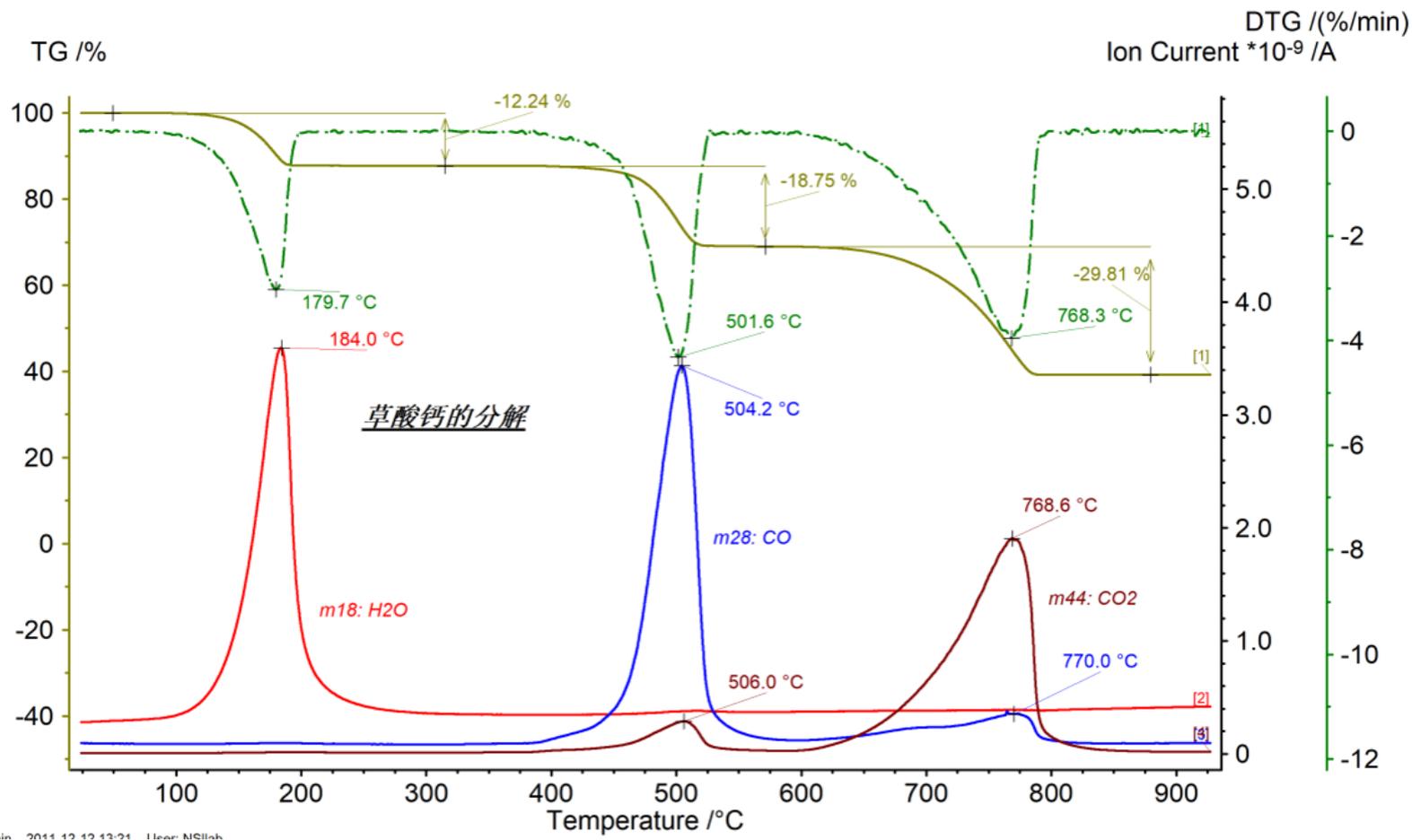
这一模式适合于在完全不了解样品可能释放产物的情况下，做大范围扫描，随后将信号随时间而变（出峰）的质量数抽出，转换为 QMID，与 TG/DTG/DSC 一起作图对比。

# MID 模式测试

选择性地跟踪特定的目标质荷比，一次测试最多可同时监测64个质荷比的信号随时间的变化。



# MID 曲线 → Proteus



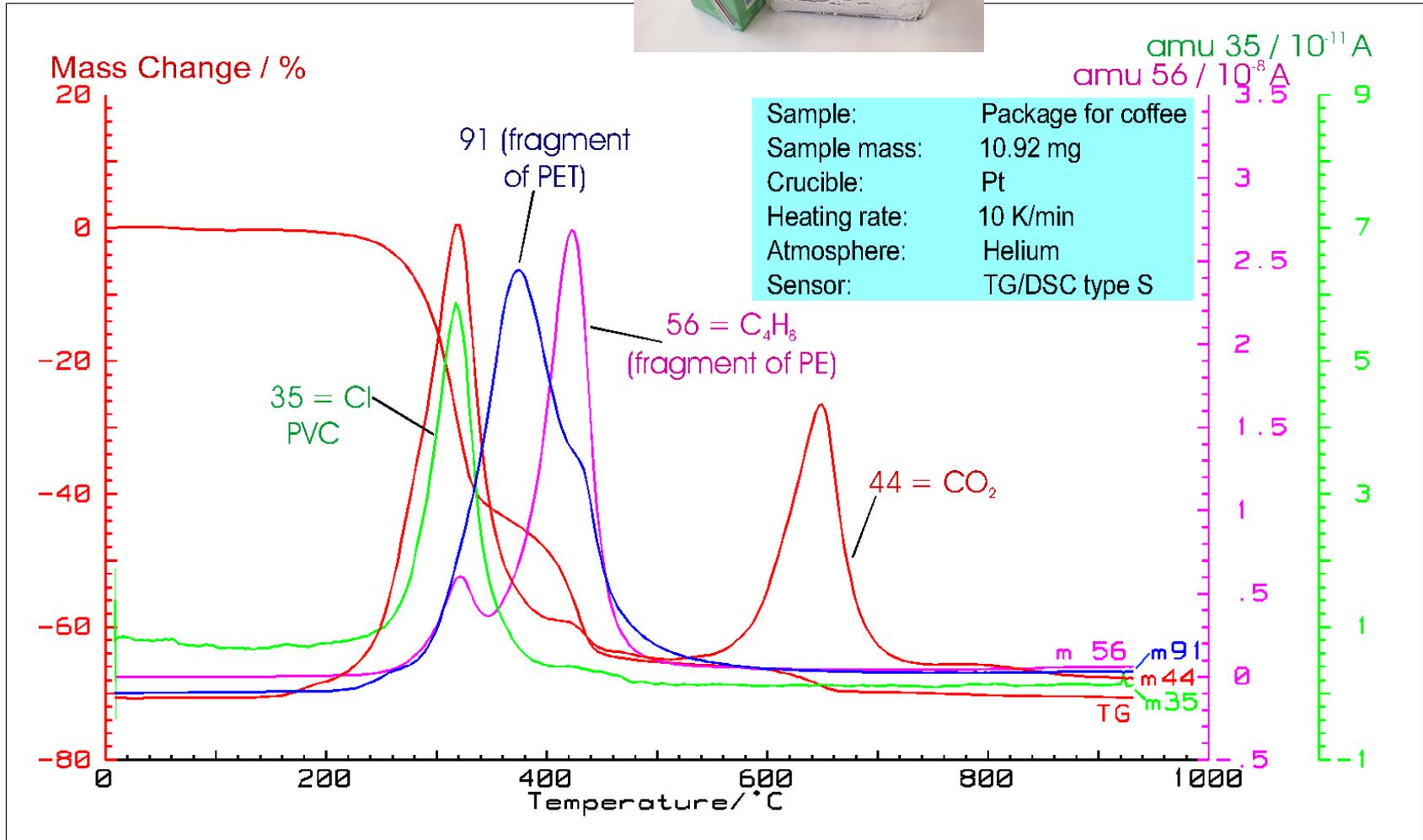
MID 模式因数据采点专一而密集，曲线质量明显好于由 Scan Bargraph 转换而来的 QMID。其曲线与 DSC、DTG 对照，信息互补，可确切了解各失重过程生成的产物，或各产物的生成量随时间/温度的变化过程。

- ⇒ 以 **MID** 为特色，从对分解产物特征碎片峰的跟踪，获取关于各产物释放过程的信息，与 **DTG**、**DSC** 的重量与热量变化信息互为补充。
- ⇒ 在产物较单纯的情况下，也可将 **Scan Bargraph** 图谱在标准谱库中进行检索匹配，鉴定产物的成分。
- ⇒ 较多地应用于陶瓷、水泥等无机领域。因这些领域的反应气态产物较单纯，易于设计跟踪目标，也易于匹配检索。
- ⇒ 也可应用于有机、高分子领域。在已知分解产物特征碎片峰、需要跟踪其释放过程的情况下更为常用。灵敏度通常较 **FTIR** 为高。
- ⇒ 与 **FT-IR** 相比，无偶极矩局限，可以轻松检测 **N<sub>2</sub>**、**O<sub>2</sub>** 等双原子气体。但对有机官能团的识别能力不如 **FT-IR**。
- ⇒ 毛细管联用受限于毛细管最高加热温度（常规为 **300°C**），对于高沸点挥发物检测存在困难。
- ⇒ **Skimmer** 联用拥有超高灵敏度，且没有产物沸点局限，不仅适合于分解成分复杂的有机应用，甚至可以检测金属或高沸点无机物的释放过程。
- ⇒ 由于连接路径短，**Skimmer** 的质谱信号相比 **TG** 信号几乎完全同步对应而无滞后。

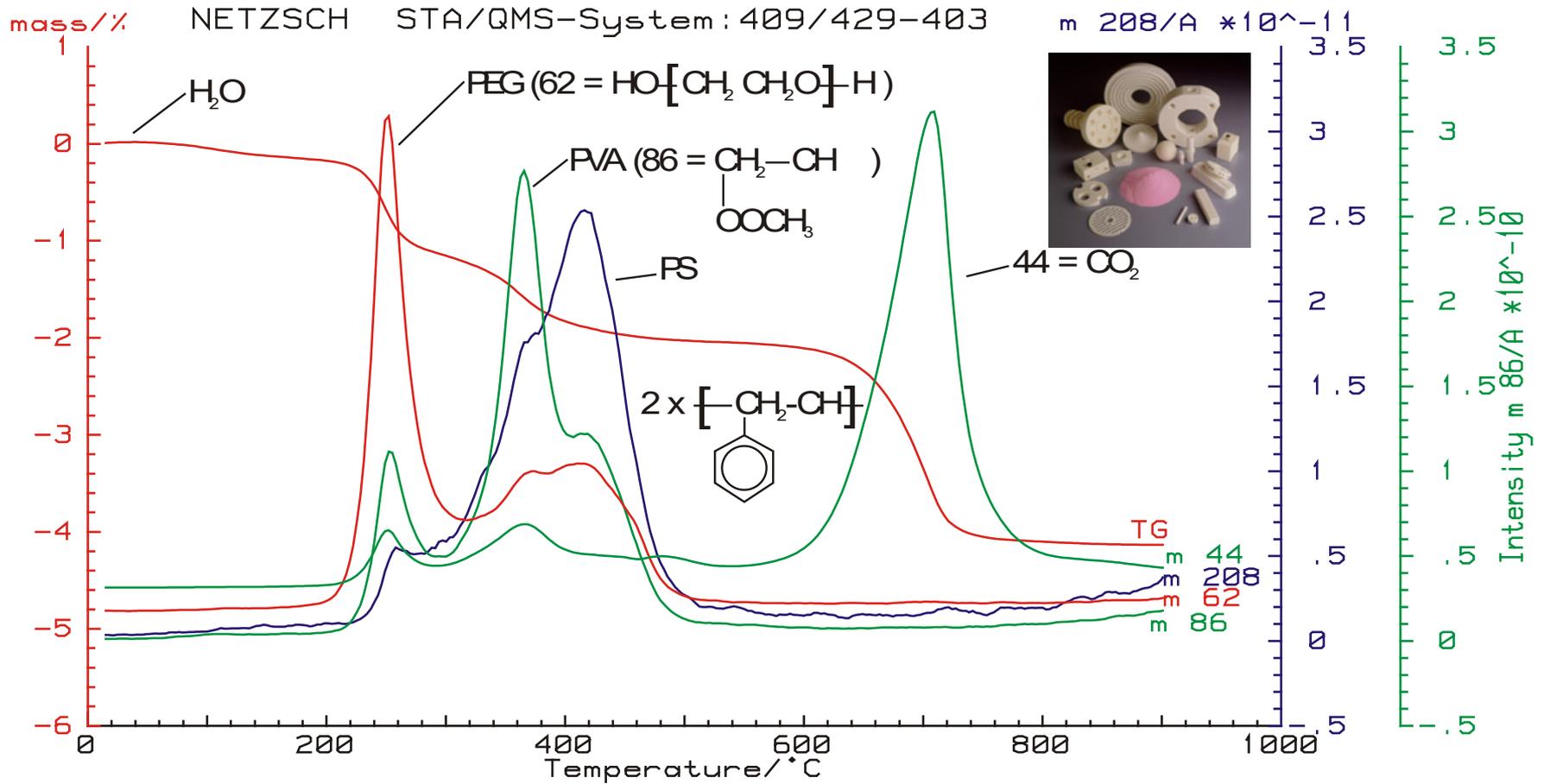
# 热质联用

## - 典型应用实例

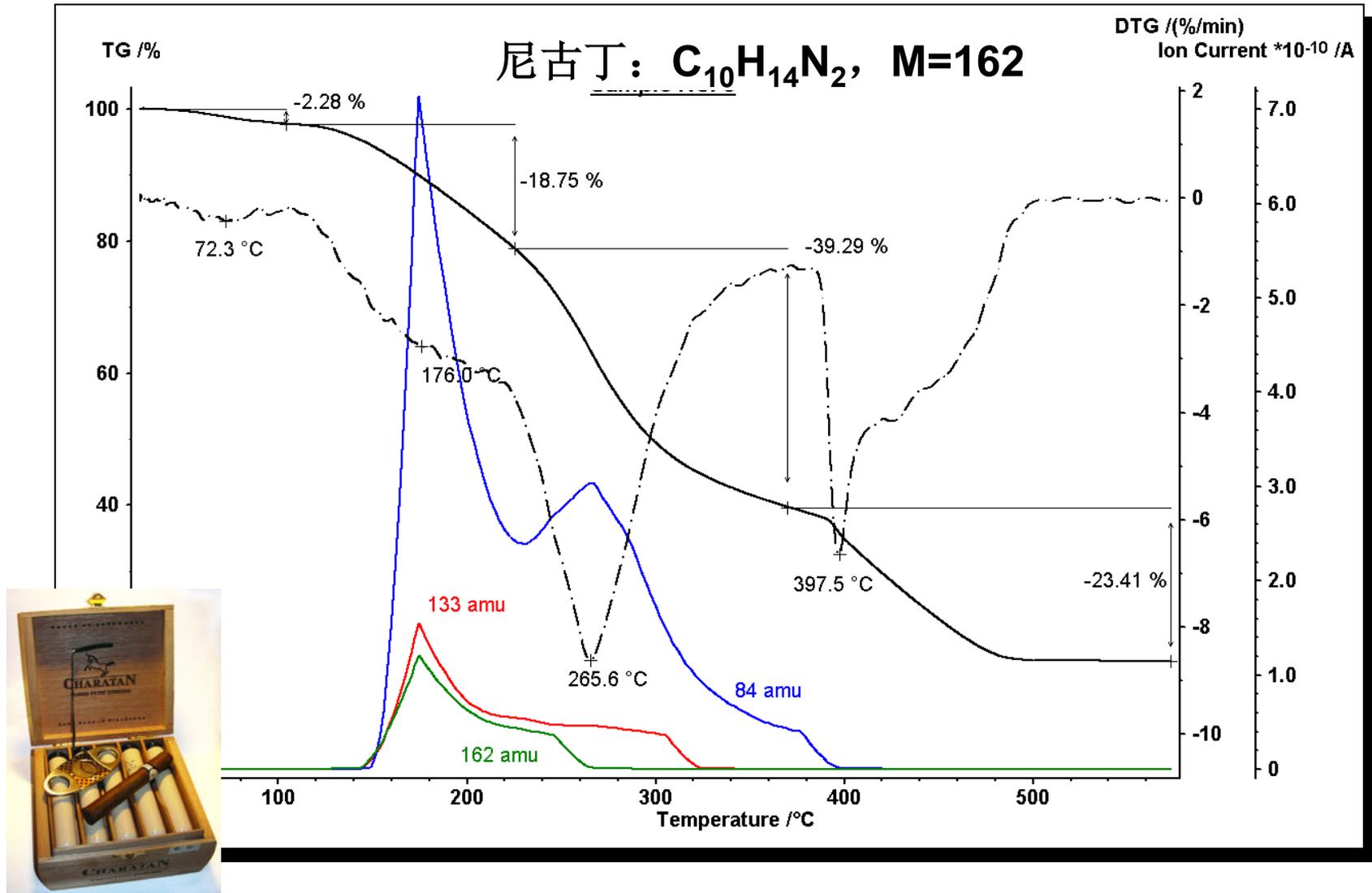
# 1. 包装袋的热裂解产物

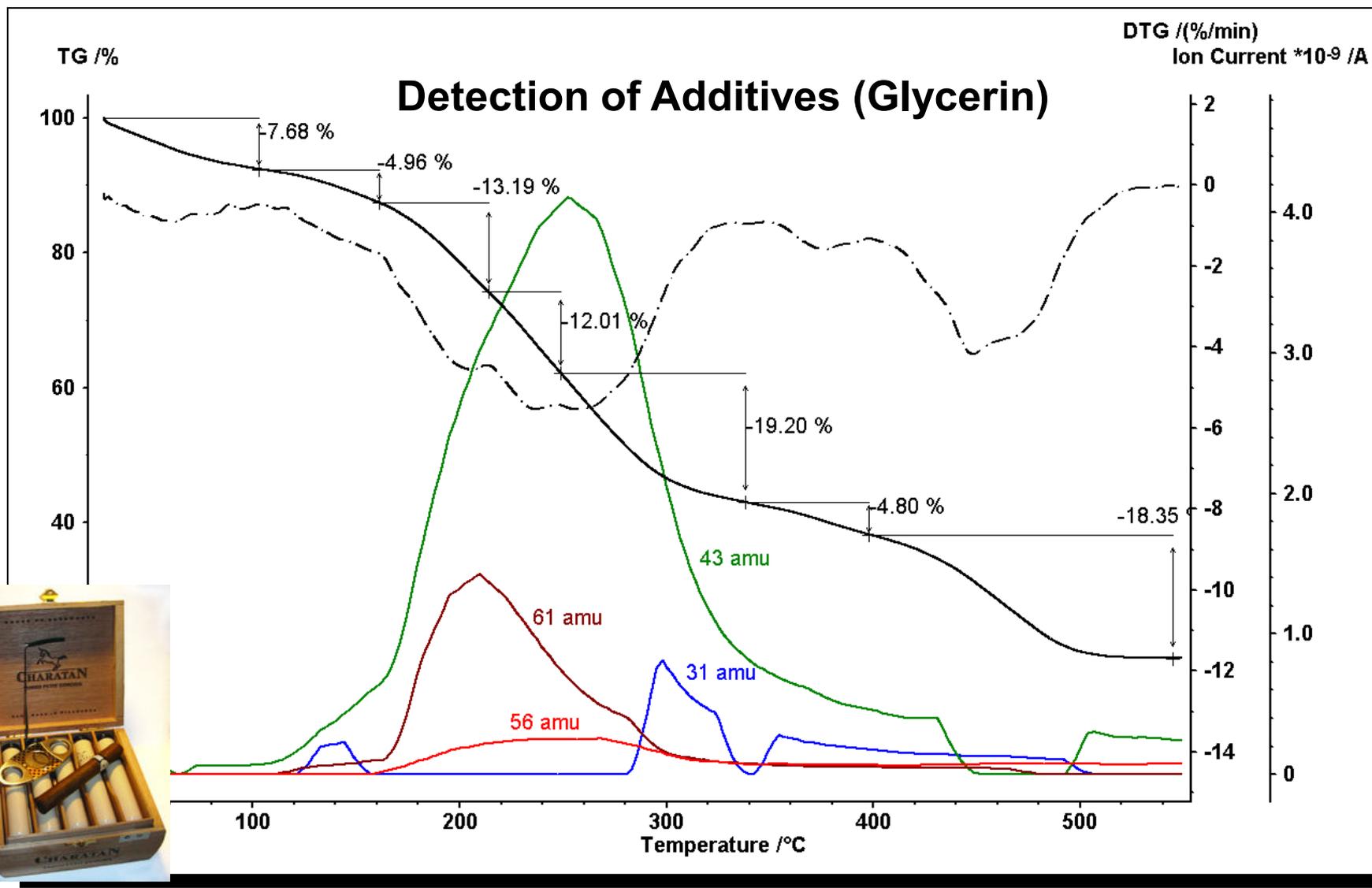


## 2. 氧化铝部件 - 粘合剂的烧出



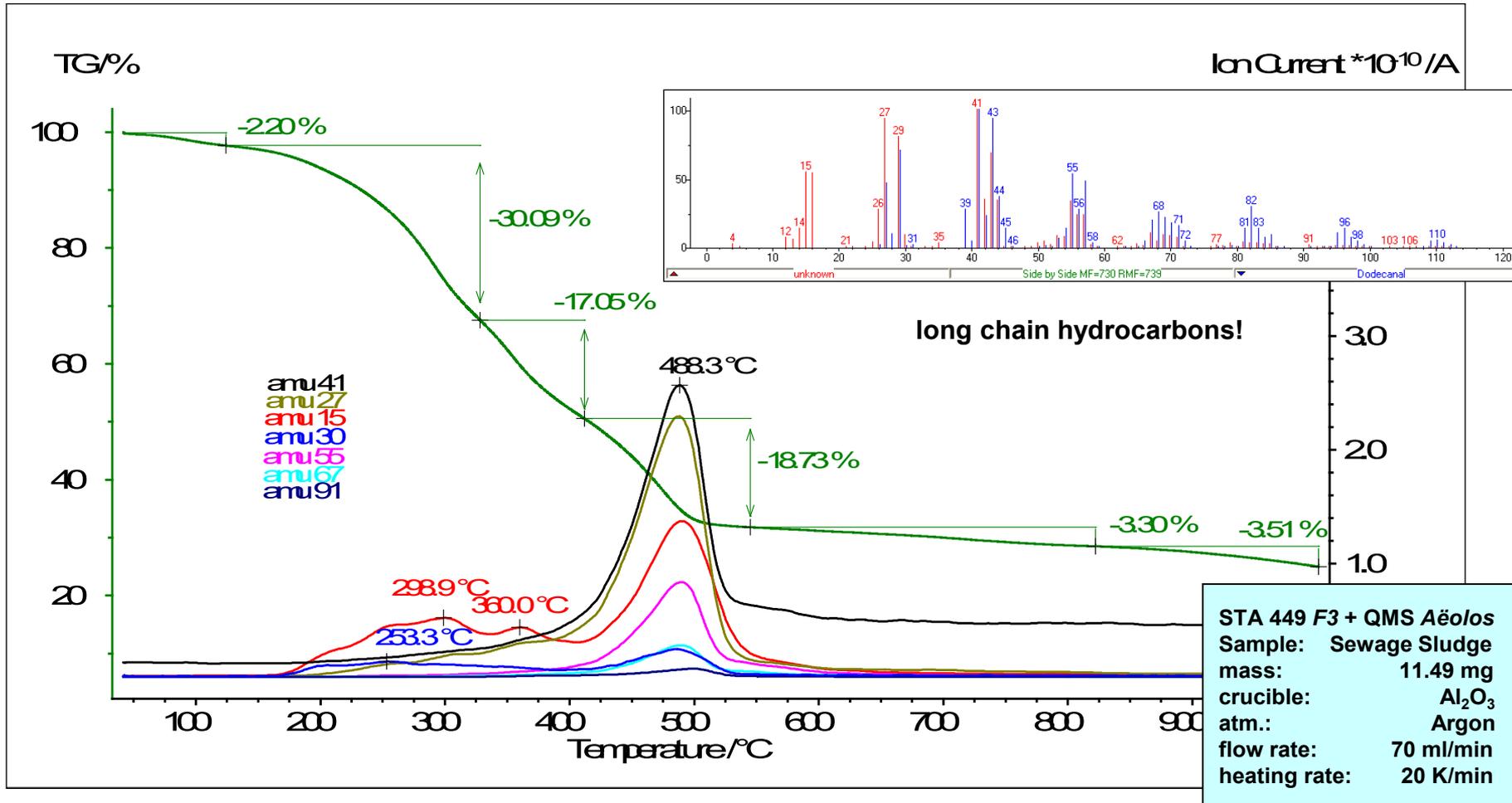
### 3. 烟草 – 尼古丁的释放

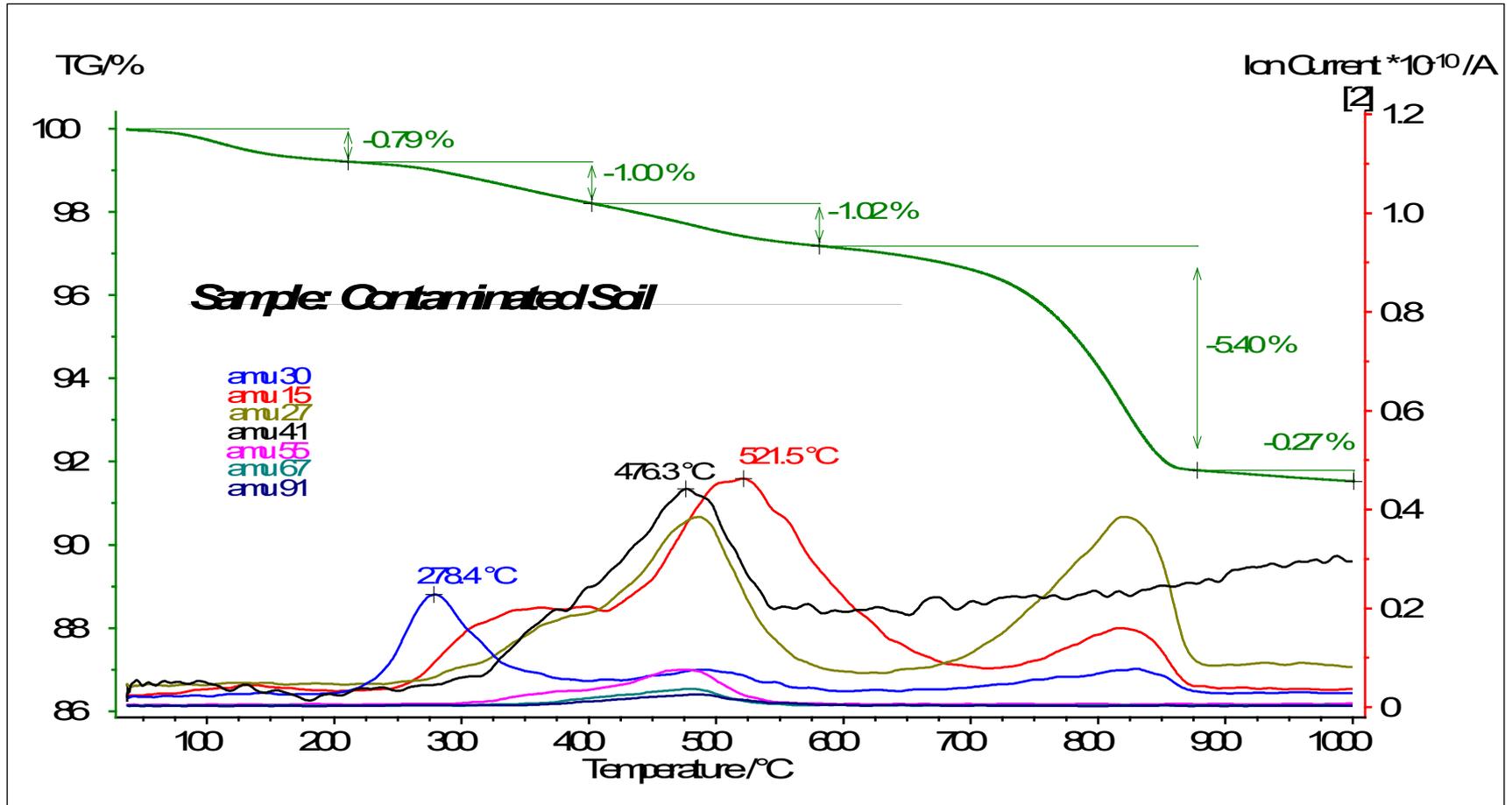




# 4. 土壤污染分析

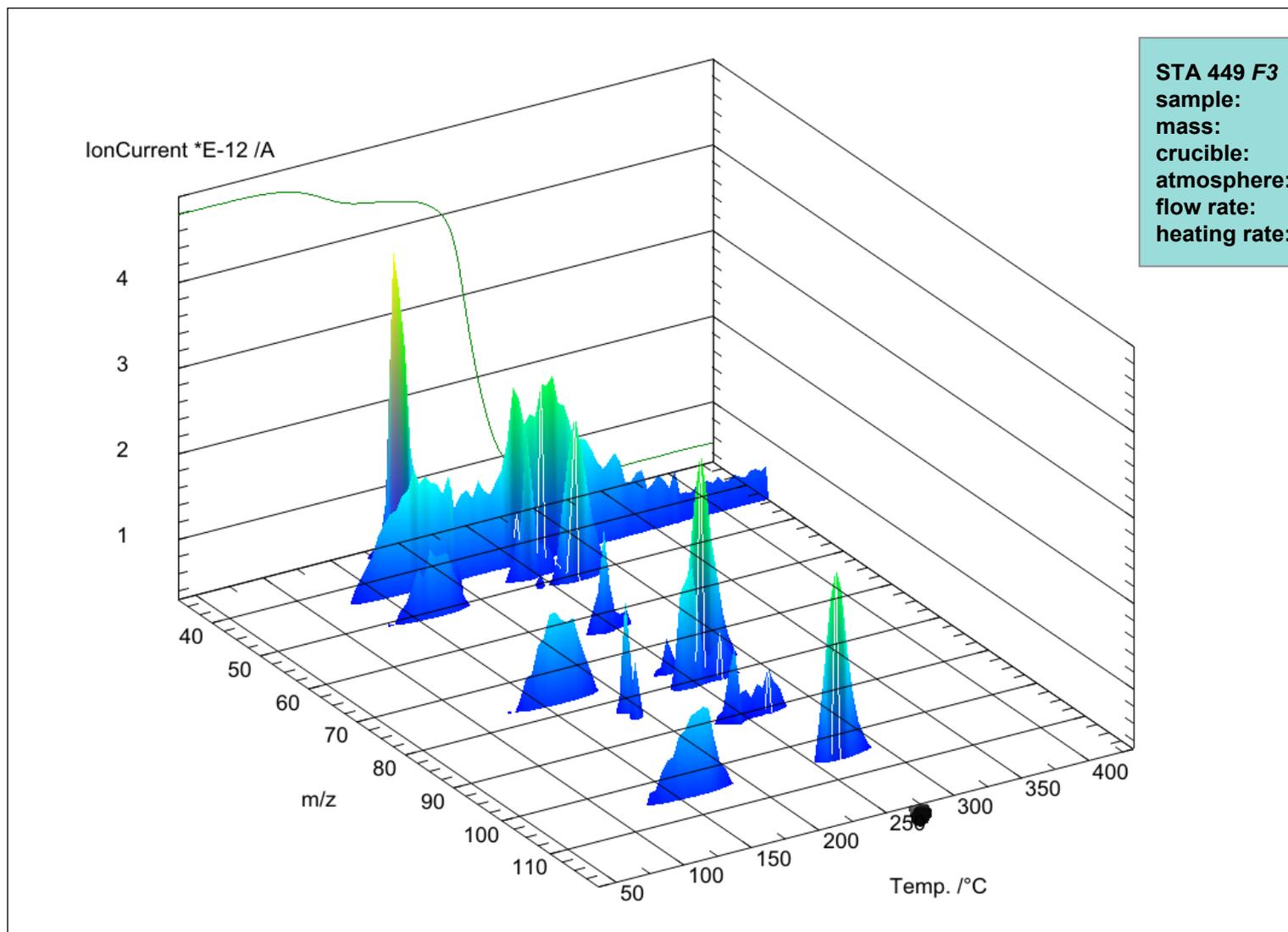
## ■ 干燥的下水道污泥：



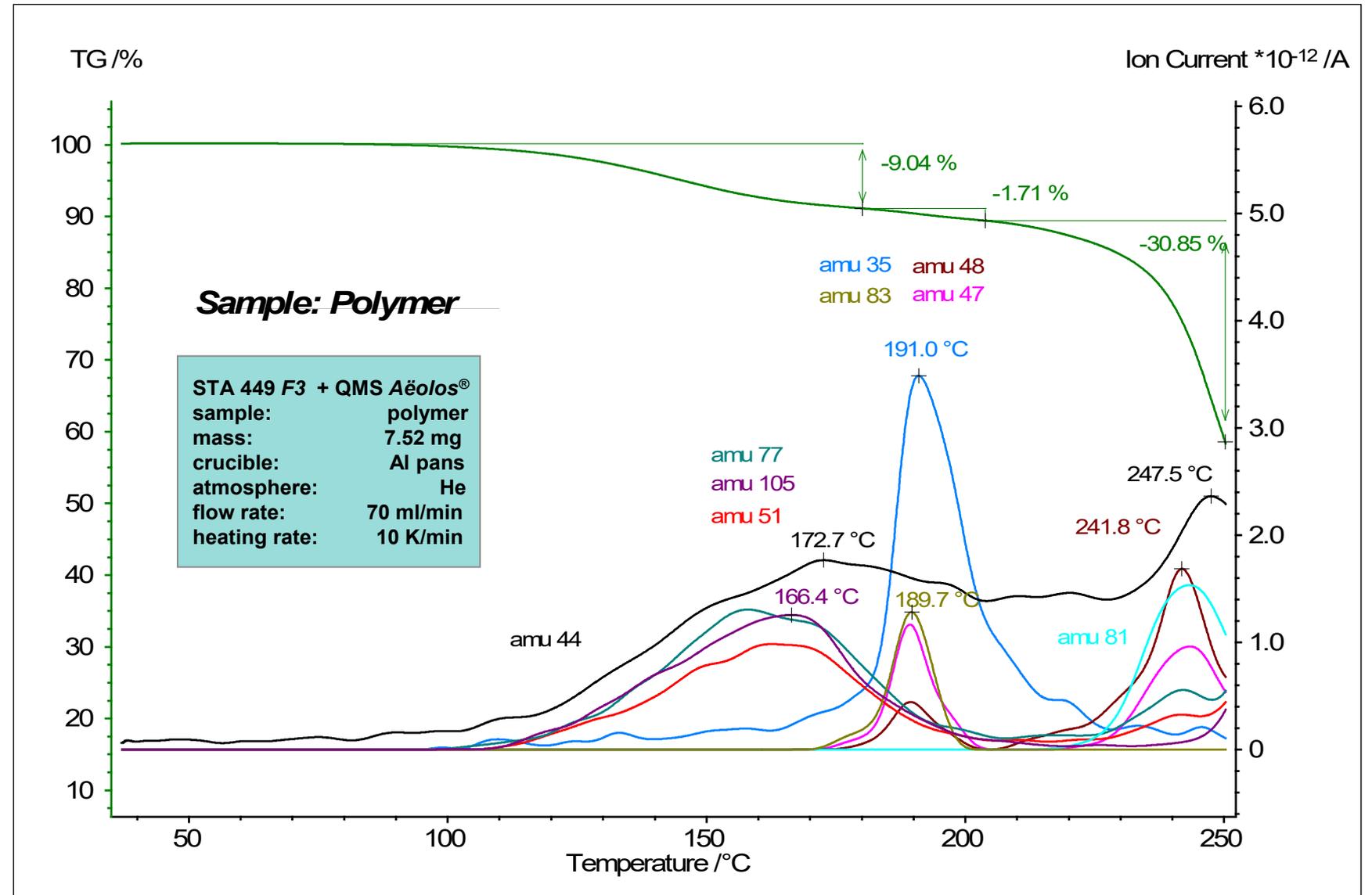


土壤样品受到了下水道污泥的污染。  
对比测量了干净的土壤样品，并无这些 MS 峰。

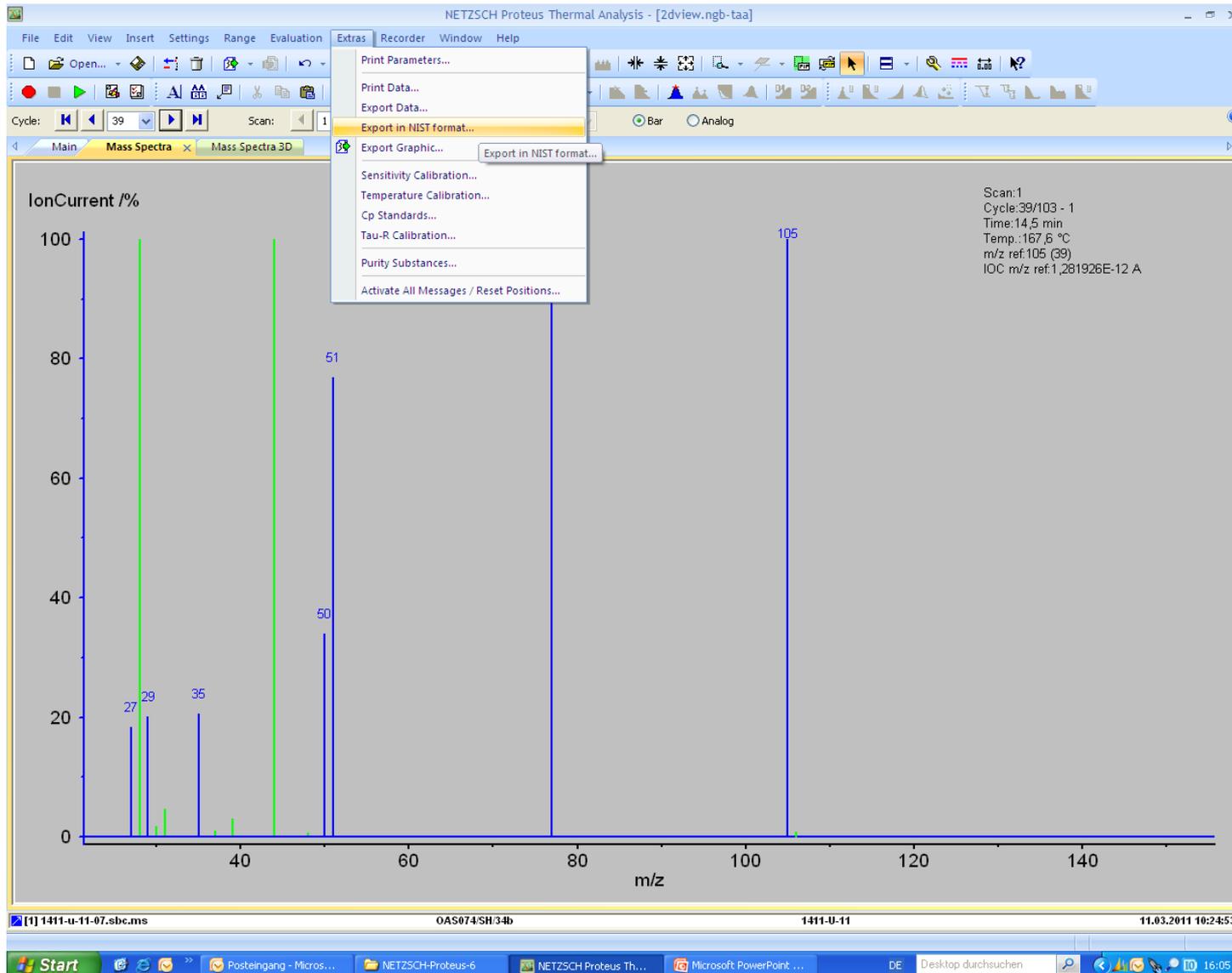
# 5. 聚合物的分解 Proteus 中的 3D 图谱



STA 449 F3 + QMS Aëolos®  
sample: polymer  
mass: 7.52 mg  
crucible: Al pans  
atmosphere: He  
flow rate: 70 ml/min  
heating rate: 10 K/min

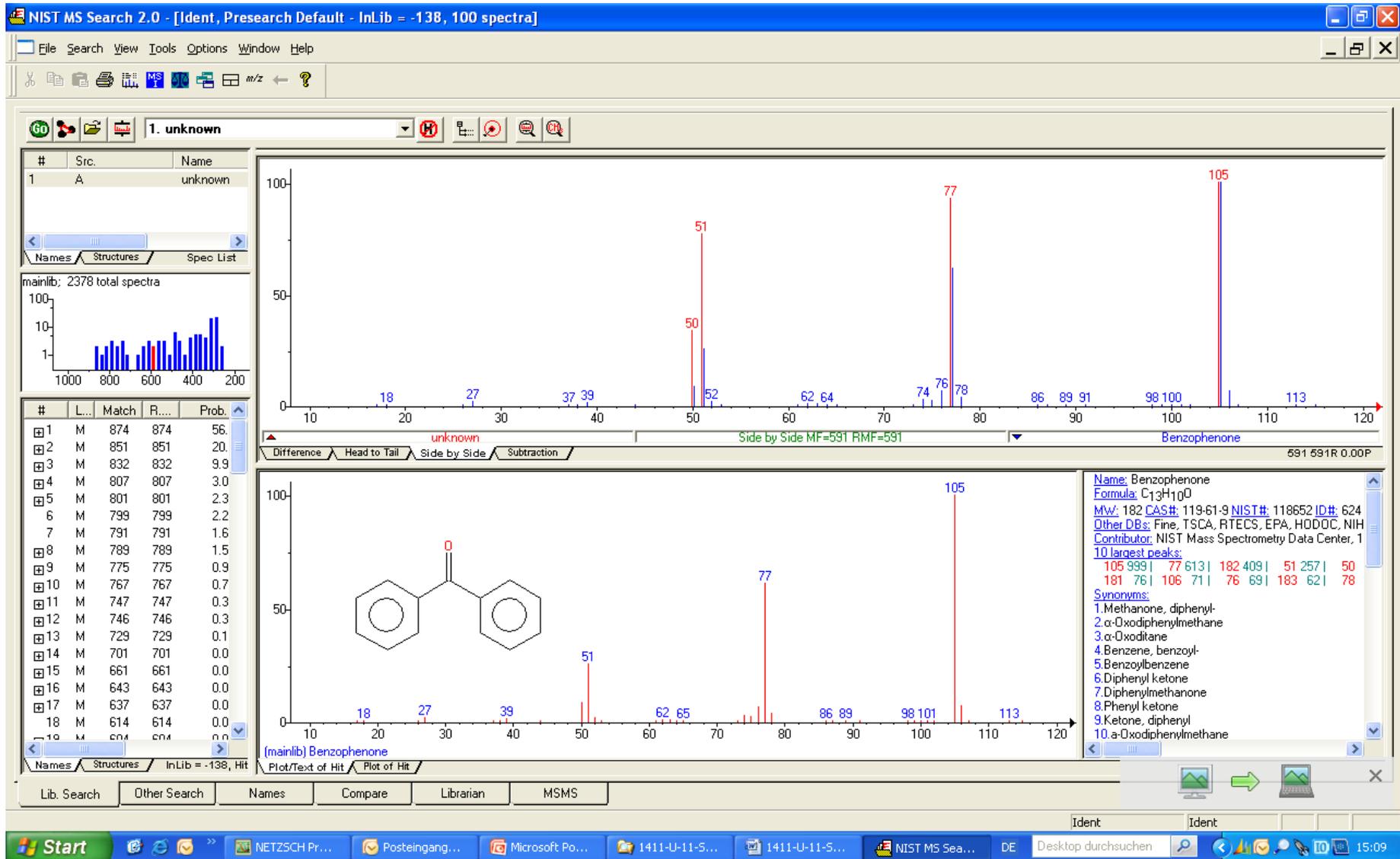


# Proteus: 导出为 NIST 谱图



# NIST 谱库匹配: 166°C 释放 C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O

# NETZSCH



# NIST 谱库匹配: 189°C 释放 CHCl<sub>3</sub>

NIST MS Search 2.0 - [Ident, Presearch Default - InLib = -517, 100 spectra]

File Search View Tools Options Window Help

1. unknown

#	Src.	Name
1	A	unkr

mainlib: 2378 total spectra

#	L...	Match	R...
1	M	582	611
2	M	549	633
3	M	509	585
4	M	419	429
5	M	413	427
6	M	400	400
7	M	394	406
8	M	384	395
9	M	379	413
10	M	379	391
11	M	373	412
12	M	371	382
13	M	363	373
14	M	332	454
15	M	311	311
16	M	306	364
17	M	305	333
18	M	303	338

Side by Side MF=549 RMF=633

Trichloromethane

Chemical structure: ClC(Cl)Cl

Name: Trichloromethane  
 Formula: CHCl<sub>3</sub>  
 Mw: 118 CAS#: 67-66-3 NIST#: 291570 ID#: 726 DF  
 Other DBs: Fine, TSCA, RTECS, EPA, USP, HODOC,  
 Contributor: NIST Mass Spectrometry Data Center, 19  
 10 largest peaks:  
 83 999 | 85 714 | 47 270 | 48 130 | 87 12  
 35 98 | 49 95 | 82 53 | 84 47 | 50 4  
 Synonyms:  
 1. Chloroform  
 2. Freon 20  
 3. Methane, trichloro-  
 4. R 20  
 5. Trichloroform  
 6. CHCl<sub>3</sub>  
 7. Formyl trichloride  
 8. Methane trichloride  
 9. Methyl trichloride  
 10. Methyl trichloride

Lib. Search Other Search Names Compare Librarian MSMS

For Help, press F1

Ident Ident

Start Microsoft PowerP... NETZSCH-Proteus-6 1411-U-11 NETZSCH Proteus... NIST MS Search 2... DE Desktop durchsuchen 15:04

# NIST 谱库匹配: 242°C 释放 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>2</sub>S

NIST MS Search 2.0 - [Ident, Presearch Default - InLib = -1682, 100 spectra]

File Search View Tools Options Window Help

1. unknown

mainlib: 2378 total spectra

#	L...	Match	R...
1	M	423	496
2	M	404	552
3	M	403	581
4	M	394	526
5	M	388	502
6	M	384	493
7	M	379	506
8	M	377	506
9	M	373	379
10	M	371	465
11	M	366	454
12	M	344	464
13	M	343	434
14	M	339	425
15	M	339	343
16	M	338	366
17	M	334	447
18	M	332	385

unknown Side by Side MF=423 RMF=496 Benzenemethanesulfonyl chloride 423 496R 24.4P

Benzenemethanesulfonyl chloride

Chemical structure: ClS(=O)(=O)c1ccccc1

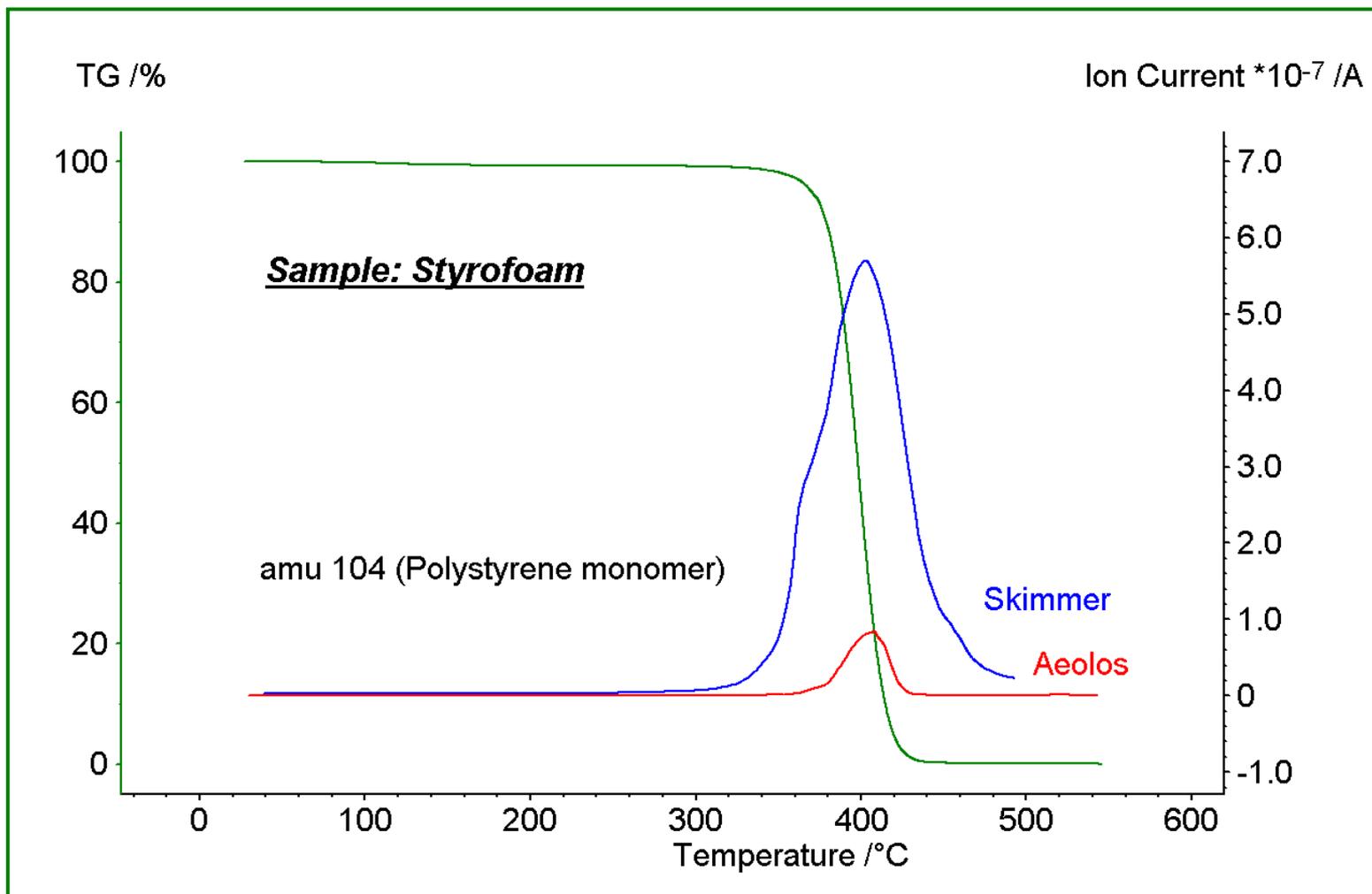
Name: Benzenemethanesulfonyl chloride  
 Formula: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>2</sub>S  
 Mw: 190 CAS#: 1939-99-7 NIST#: 230934 ID#: 305  
 Other DBs: Fine, TSCA, HODOC, NIH, EINECS  
 Contributor: Japan AIST/NIMC Database- Spectrum I  
 10 largest peaks:  
 91 939 | 64 239 | 126 155 | 65 105 | 48 10  
 92 84 | 39 58 | 63 49 | 128 48 | 89 4  
 Synonyms:  
 1. α-Toluenesulfonyl chloride  
 2. Benzylsulfochloride  
 3. Benzylsulfonyl chloride  
 4. Methanesulfonyl chloride, phenyl-  
 5. Phenylmethanesulfonyl chloride  
 6. Phenylmethane sulfo chloride  
 7. Phenylmethylsulfonyl chloride  
 Estimated non-polar retention index (n-alkane scale):  
 Value: 1477.0

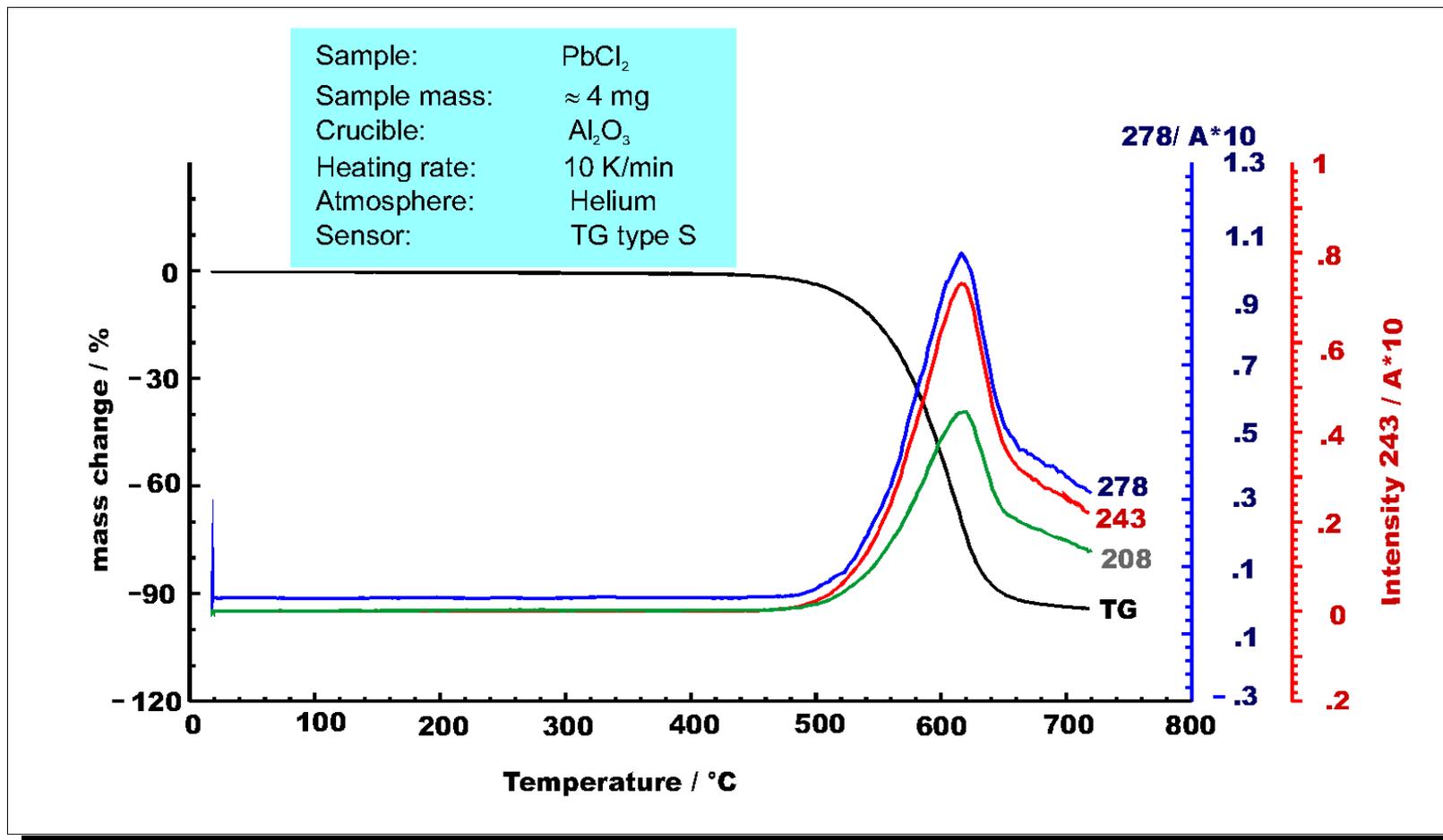
Lib. Search Other Search Names Compare Librarian MSMS

For Help, press F1

Ident Ident

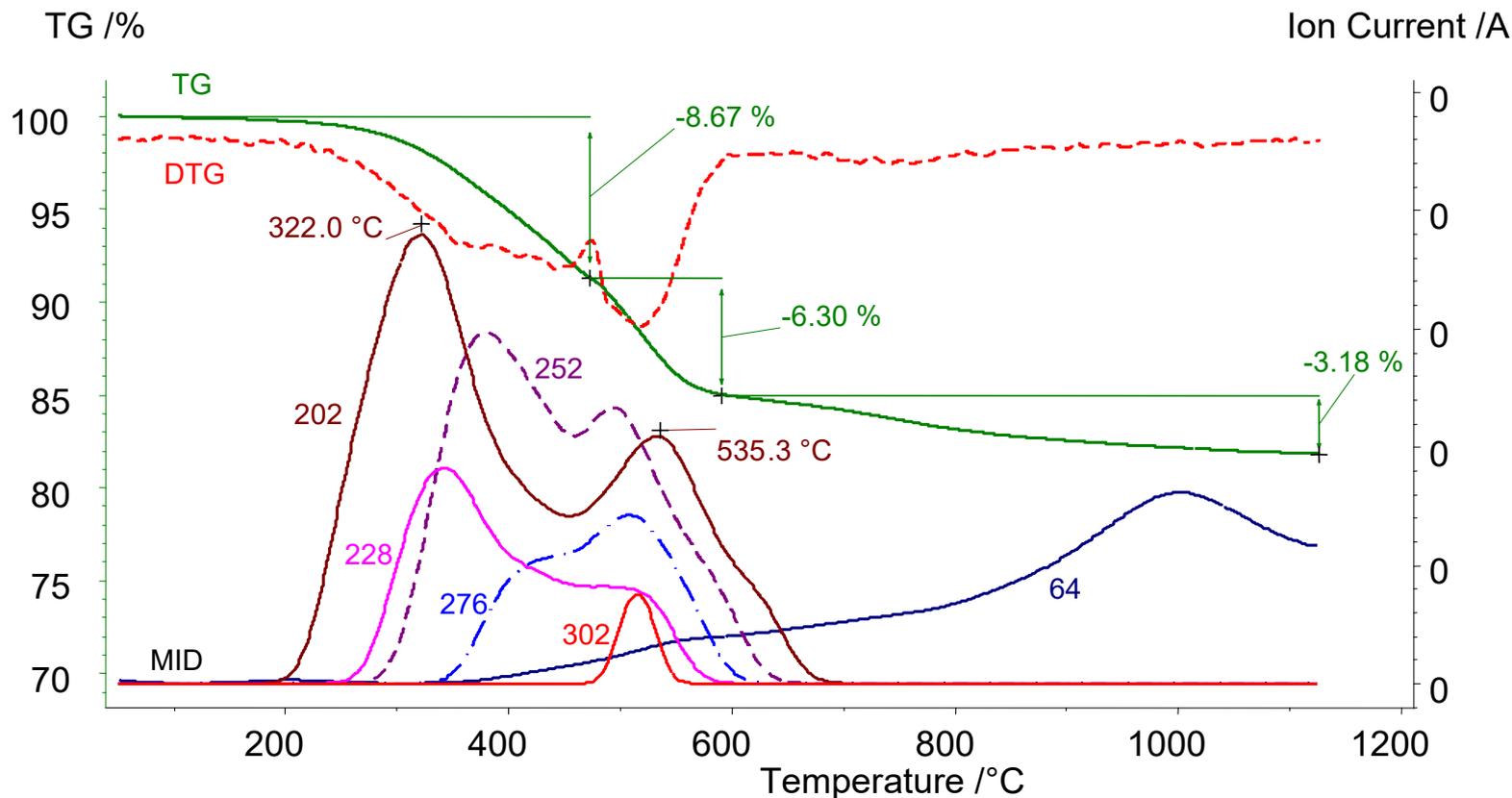
Start Microsoft PowerP... NETZSCH-Proteus-6 1411-U-11 NETZSCH Proteus... NIST MS Search 2... DE Desktop durchsuchen 15:13





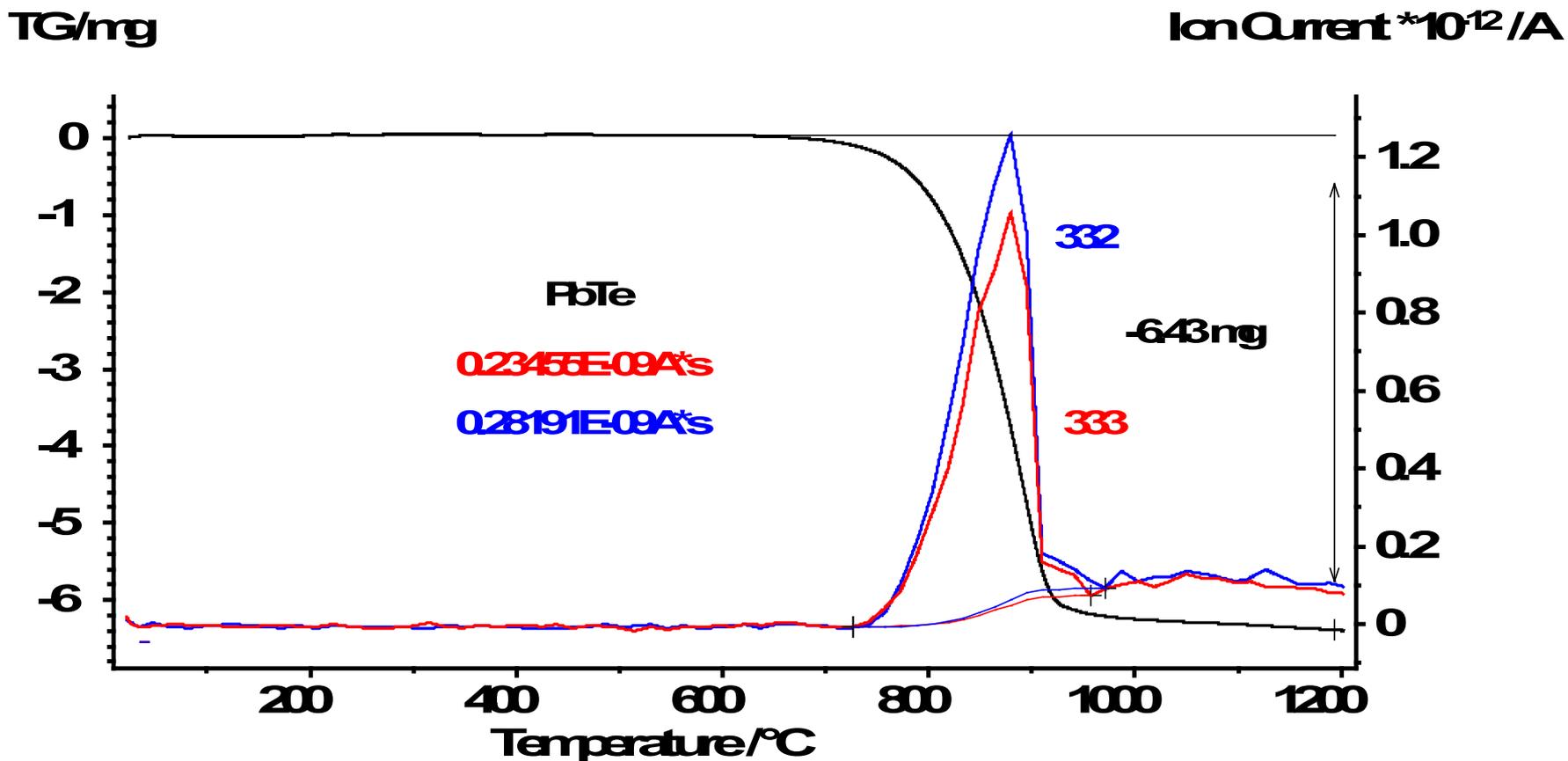
应用：检测电子垃圾中的铅含量

## 6. 沥青碳粉的分解 ( Skimmer )

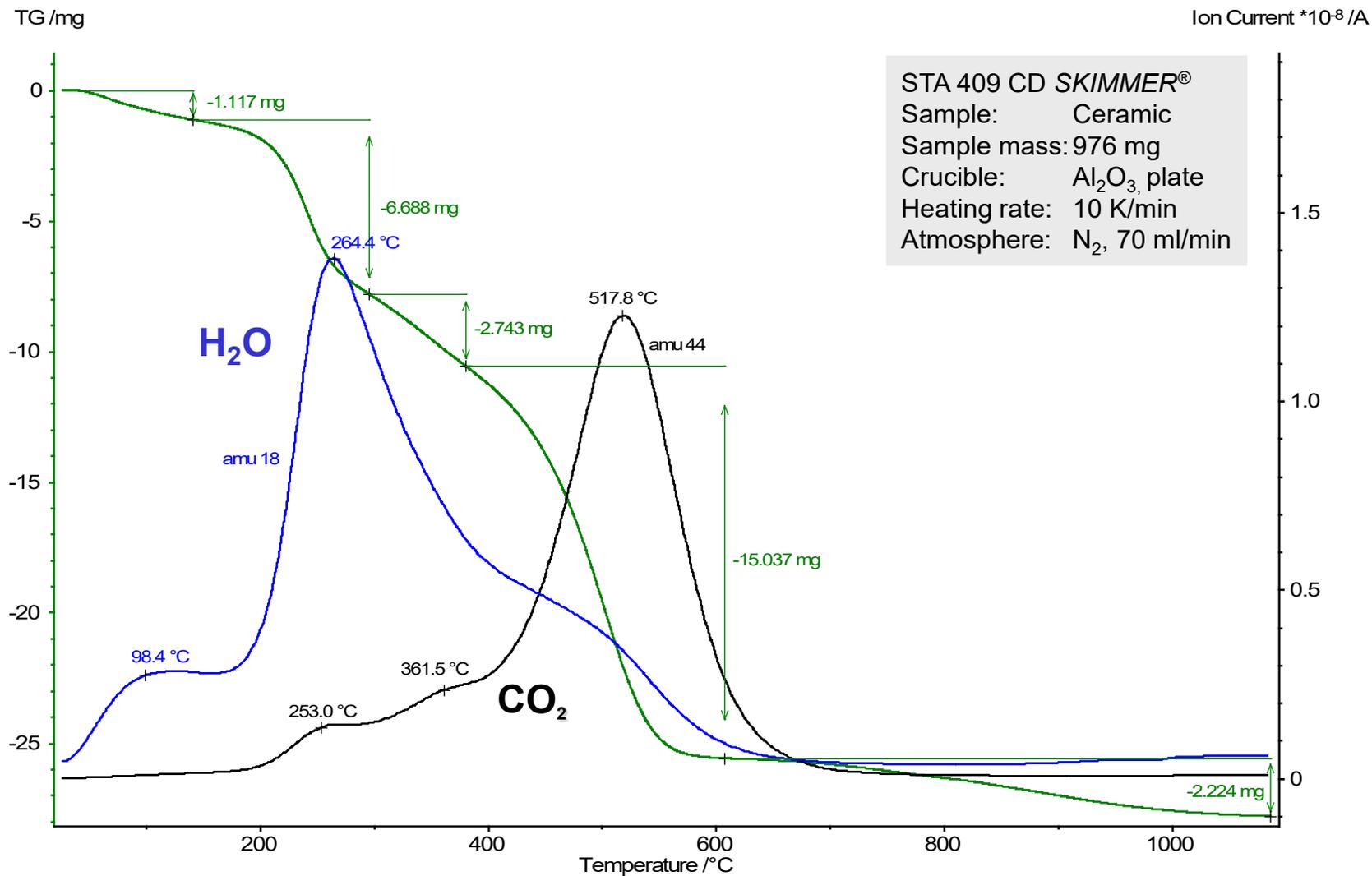


沥青碳粉 (55.2 mg) 600°C前在氮气(50 ml/min) 中分解为高分子量的芳香化合物。通过MID曲线显示的包括茈类(m/z 202), 三苯化合物 (m/z 228), a- 苯茈(m/z 252), ghi-苯茈(m/z 276) 以及二苯茈(m/z 302)。

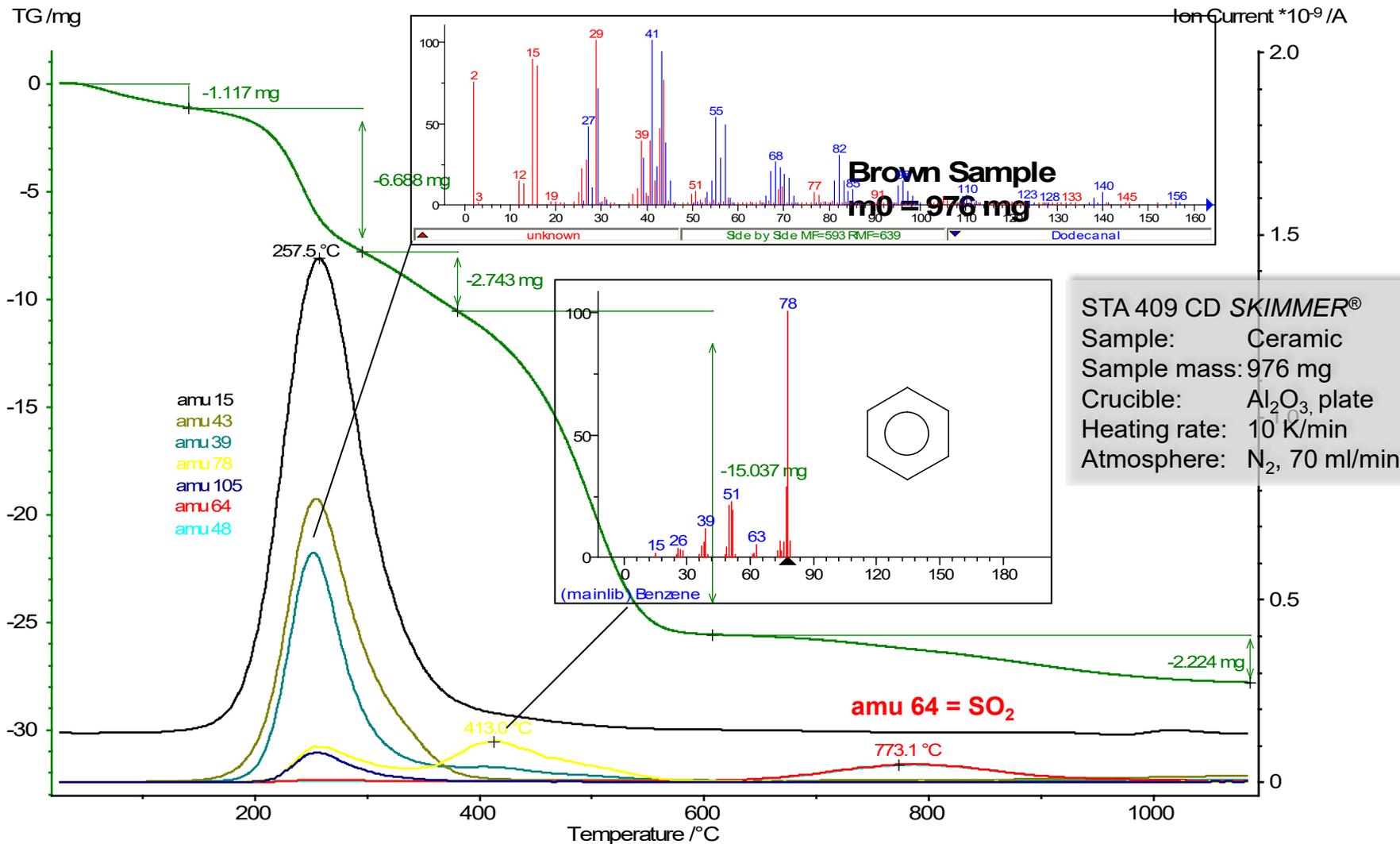
# 7. 热电领域应用：PbTe 的热稳定性



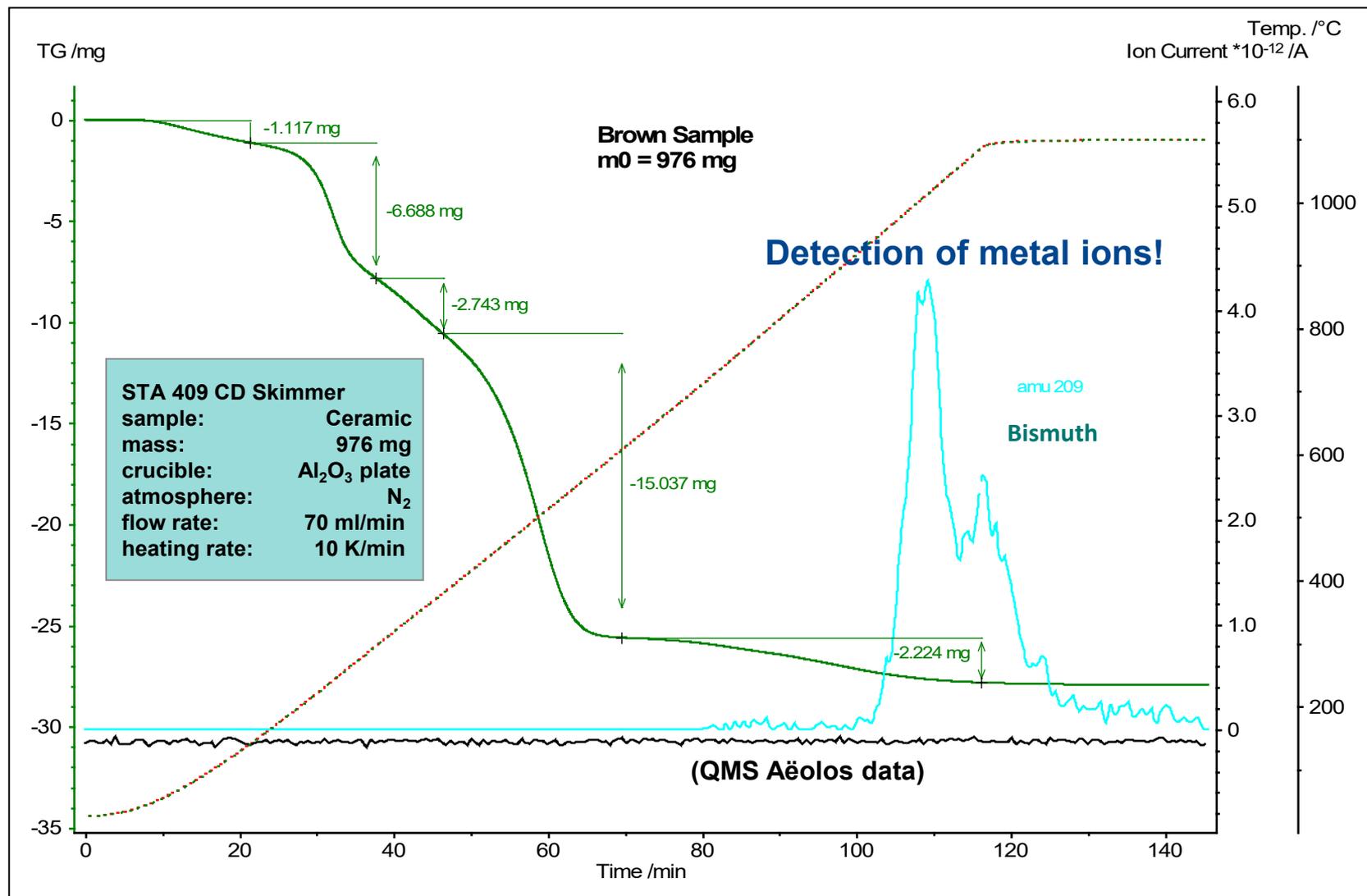
# 8. 陶瓷样品：常规气体的检测



# 陶瓷样品：有机物的检测



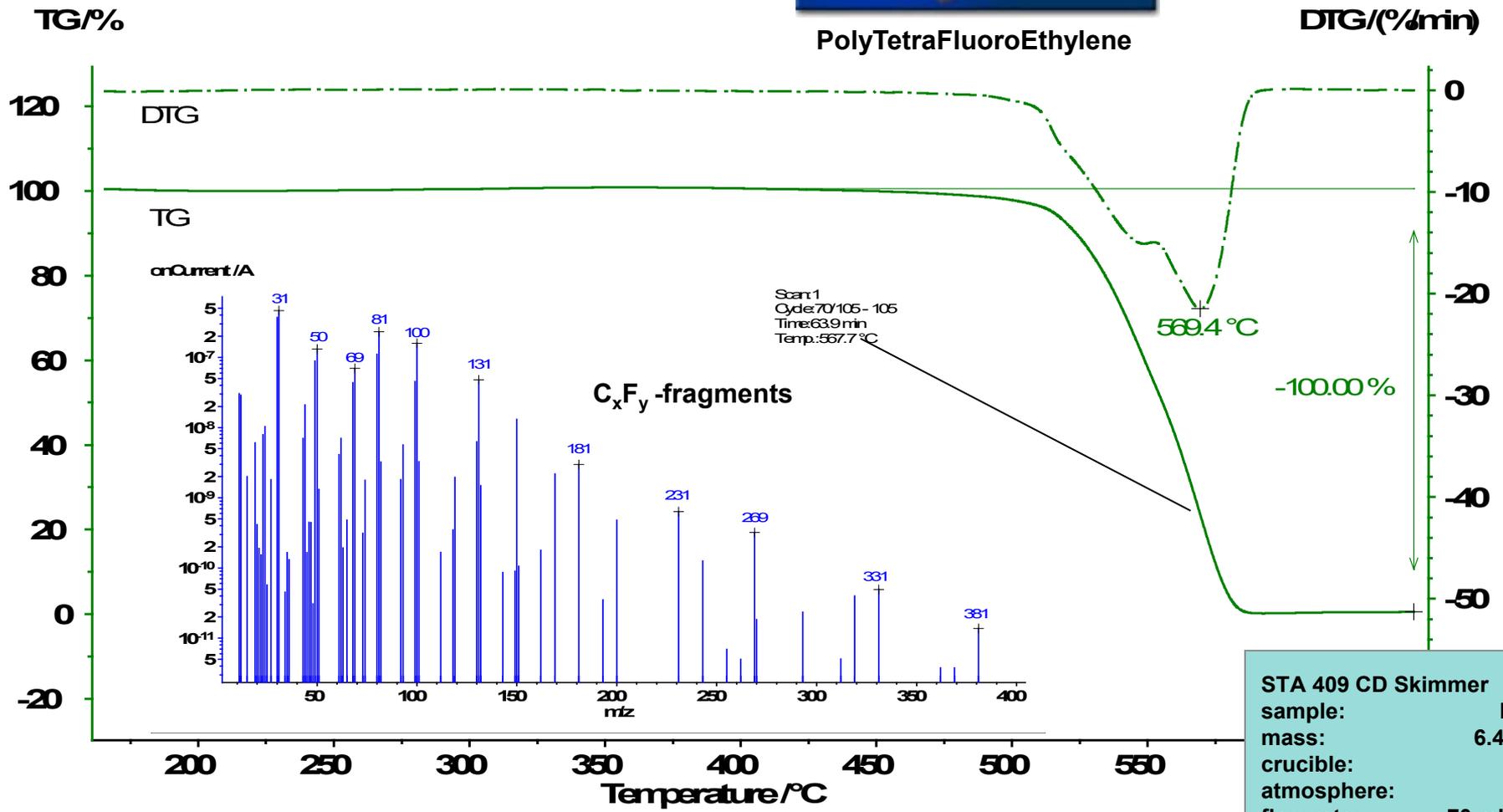
# 陶瓷样品：金属离子的检测（Bi）



# 9. PTFE 的分解

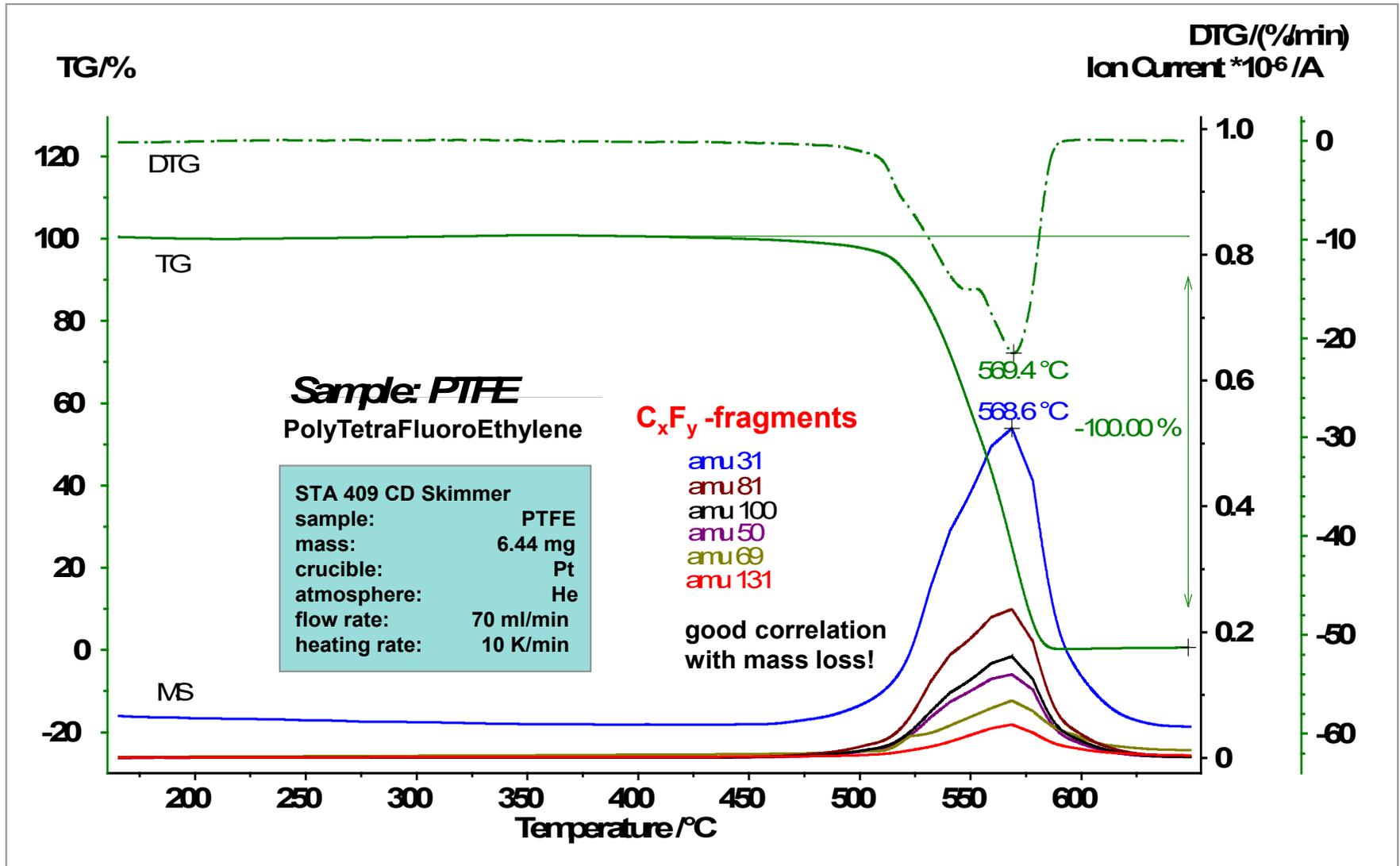


PolyTetraFluoroEthylene

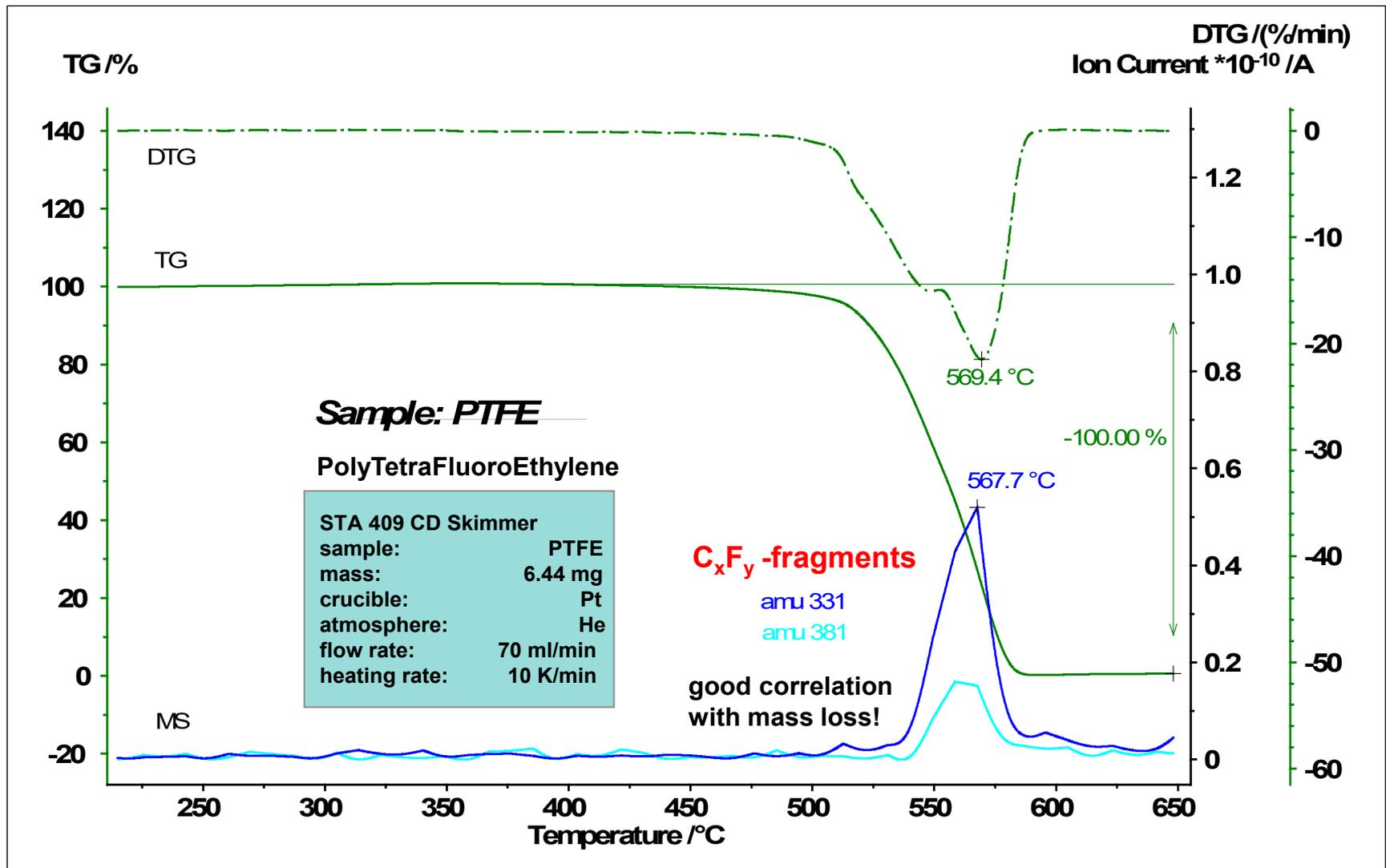


<b>STA 409 CD Skimmer</b>	
sample:	PTFE
mass:	6.44 mg
crucible:	Pt
atmosphere:	He
flow rate:	70 ml/min
heating rate:	10 K/min

# PTFE 的分解 : C<sub>x</sub>F<sub>y</sub> 碎片 MID



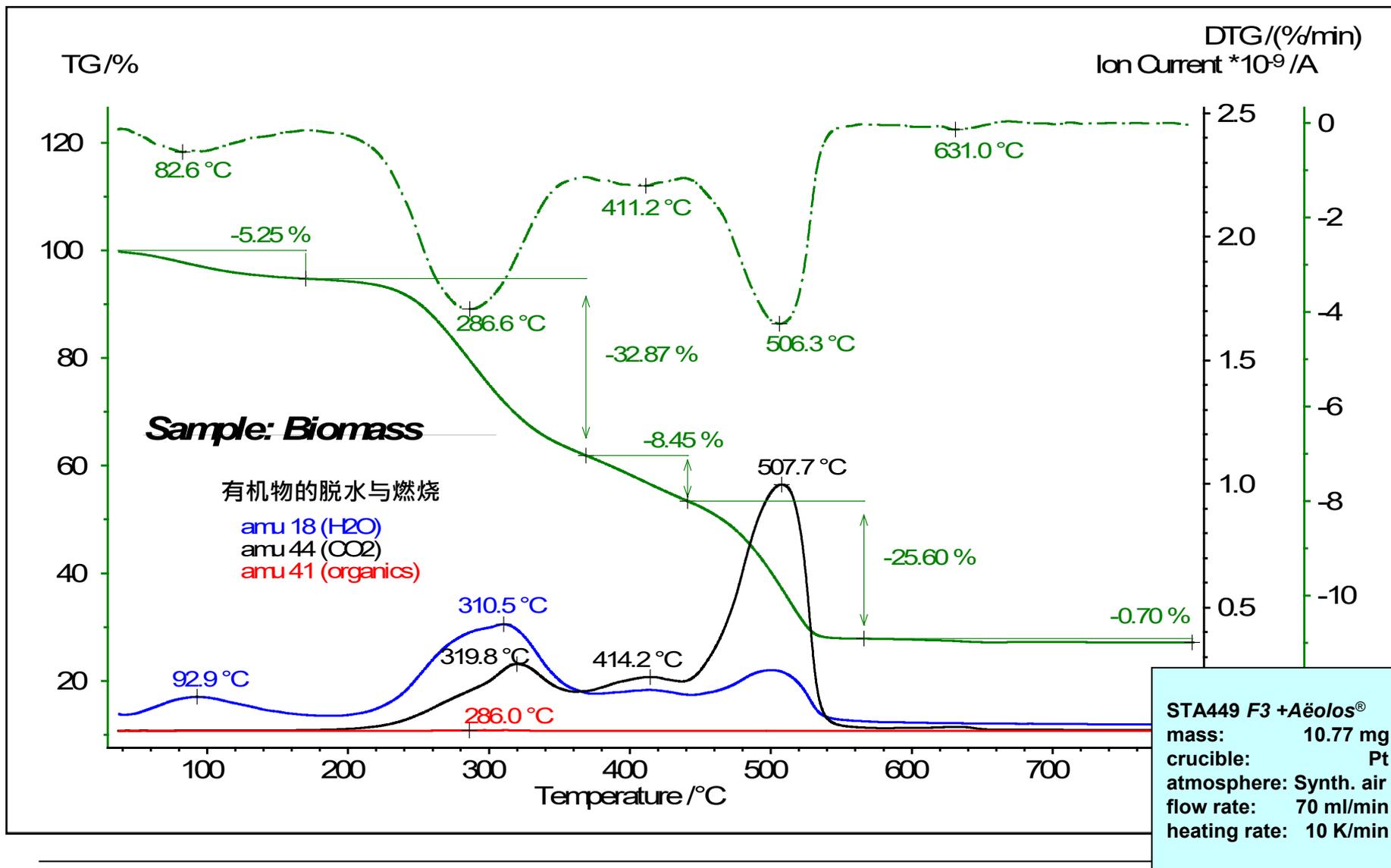
# PTFE 的分解：大质量数的 $C_xF_y$ 碎片



# 热质联用

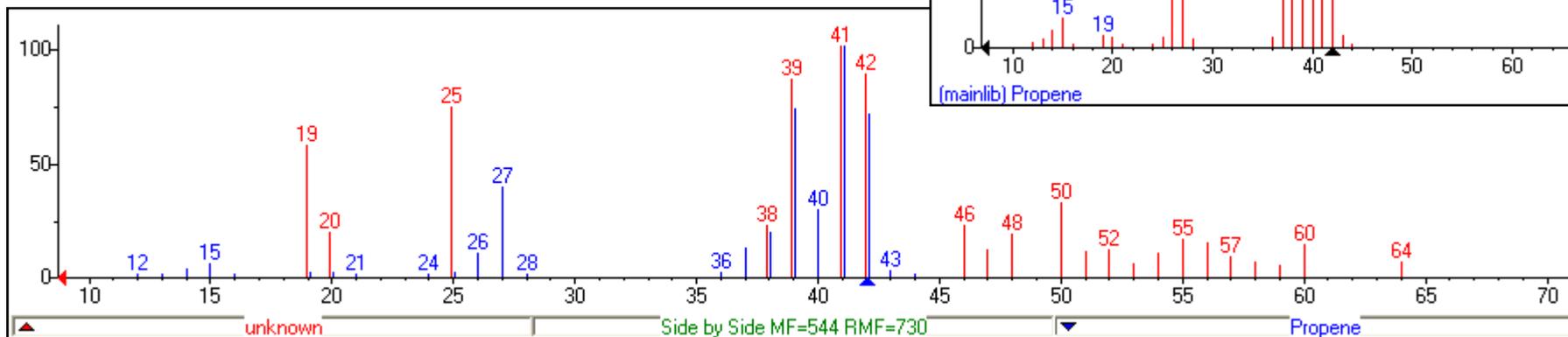
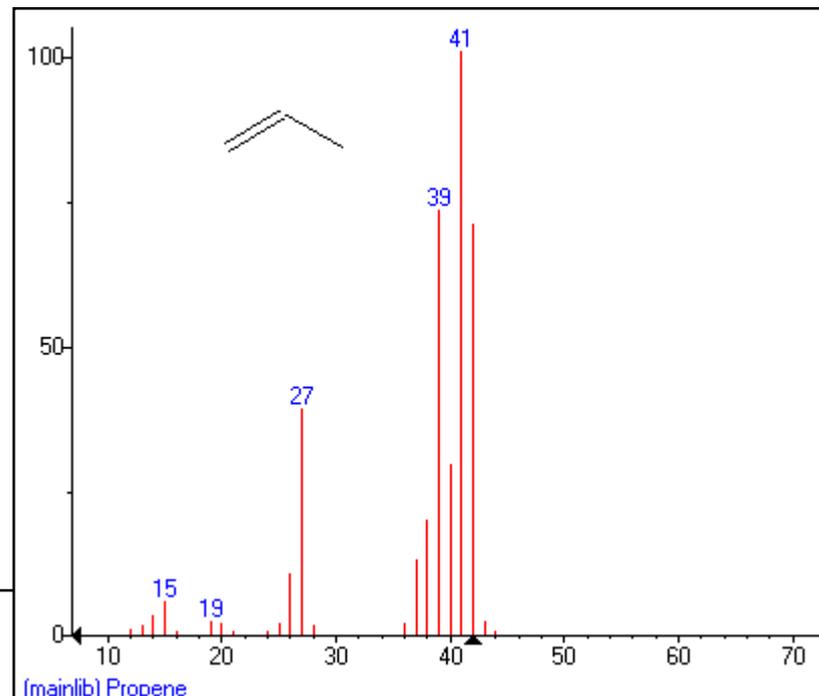
- 电离能影响研究

# 生物质样品的 TG-MS 测试 (70 eV)

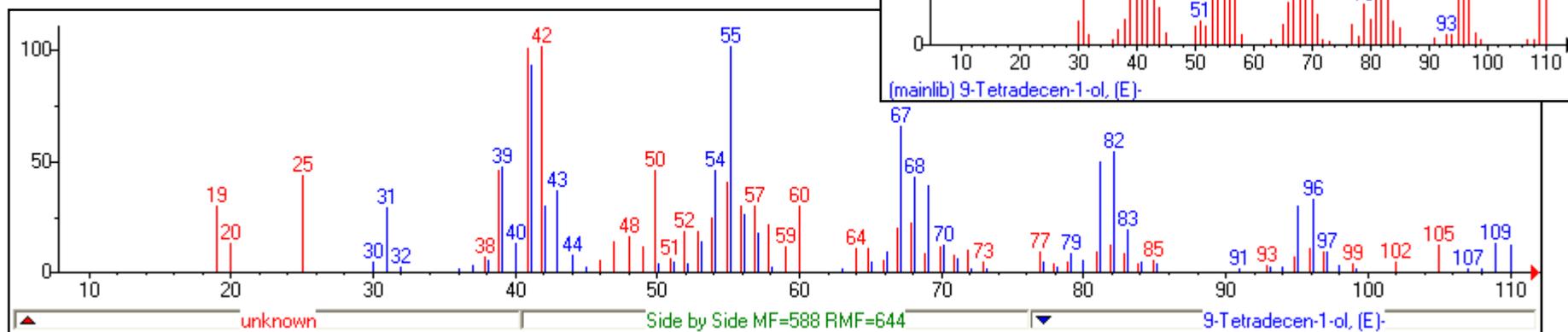


# 70 eV: 286°C 质谱图

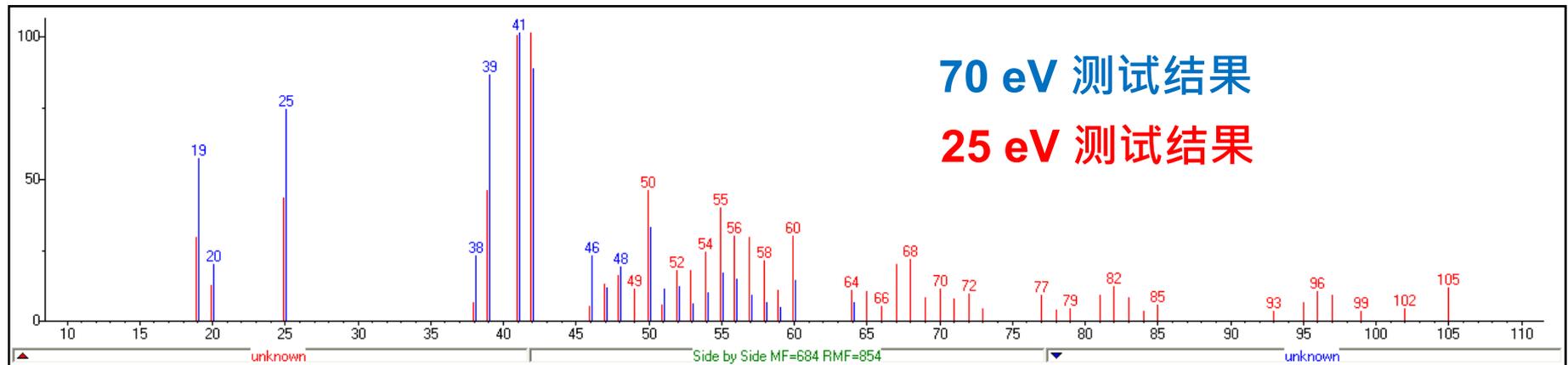
匹配产物：丙烯 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)



匹配产物：烃类长链!

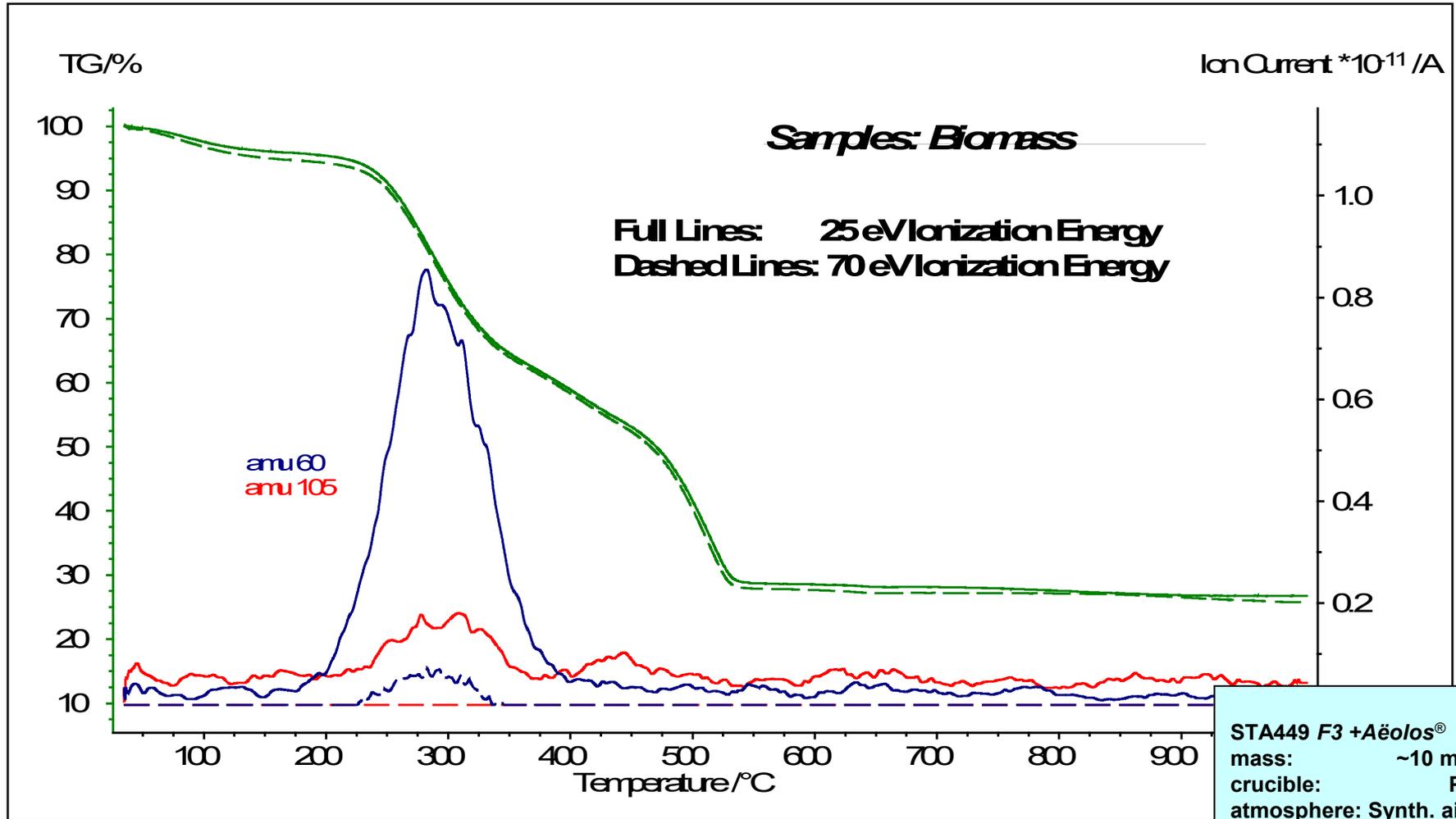


Aeolos/Skimmer 的电离能范围为 25 ... 100 eV，常规设置为 70 eV。电离能越高，通常情况下灵敏度越高（带电离子增多），但分子碎片化程度相应增大。



- 本例中在较低的电离能下，碎片化程度降低，大质量数信号显著增多!
- 由此使用较低的电离能，往往有助于对复杂的有机分子进行鉴别!

# 25 eV 与 70 eV 产物轨迹图对比



STA449 F3 + Aëolos®  
mass: ~10 mg  
crucible: Pt  
atmosphere: Synth. air  
flow rate: 70 ml/min  
heating rate: 10 K/min

Thank you for your attention!

---

**NETZSCH**

## 德国耐驰热分析 上海应用实验室

**NETZSCH** Scientific Instrument Shanghai

Tel.: +86 21 51089255 - 677

Fax: +86 21 58663150

[nsi-lab@netsch.com](mailto:nsi-lab@netsch.com)

[www.ngb-netsch.com.cn](http://www.ngb-netsch.com.cn)

[www.netsch-thermal-analysis.com](http://www.netsch-thermal-analysis.com)

