



应用热重法快速测定化学品饱和蒸汽压

Rapid measurements of vapor pressure of chemicals by thermogravimetric analysis

Sarah Guo, Qian Ma , TA Instruments

摘要

近年来,应用热重法测定材料在不同温度下的饱和蒸汽压已经得到了非常广泛的关注与研究。本文通过采用 TA 仪器的 Q5000IR 型号 TGA 进行了一系列实验摸索,得到了非常理想的测试结果,初步验证了热重法简单快捷测定饱和蒸汽压的可行性,并确立了最佳实验条件。

关键词: 热重法, 饱和蒸汽压

概要介绍

在一定温度下,与固体或液体处于相平衡的蒸气所具有的压力称为饱和蒸气压。同一物质在不同温度下有不同的蒸气压,并随着温度的升高而增大。对大部分材料来说,对饱和蒸气压的评估是至关重要的。一般来说,升华和汽化符合零级动力学,即当样品自由表面积不变时,恒温下其重量损失速率为恒定值。因此应用 Langmuir 方程 (1) 即可用热重法测定材料的饱和蒸汽压。

$$-\frac{dm}{dt} = p\alpha\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1)$$

其中: $-\frac{dm}{dt}$ 为单位面积失重速率, p 为饱和蒸汽压, M 为摩尔质量, R 为气体常数, T 为绝对温度, α 为汽化系数。

将公式(1)简化为:
$$p = kv \quad (2)$$

其中:
$$k = \sqrt{2\pi R}/\alpha \quad v = \frac{dm}{dt}\sqrt{T/M}$$

用已知饱和蒸汽压的标准物质测定仪器因子 k , 则对于待测样品, 只需测定其在特定温

度下的失重速率，即可得到该温度下的饱和蒸汽压。

实验及结果讨论

TA 仪器的 Q5000IR 型号 TGA 被选用来测定不同样品的失重曲线。因为该仪器确保了恒温下极小的基线漂移，另外，精确的恒温温度控制对质量测量的稳定性也起到关键作用。如图 1 所示，在超过 12 小时的等温基线测量中，温度偏离低于 0.005°C，重量稳定性在 0.5ug 内。

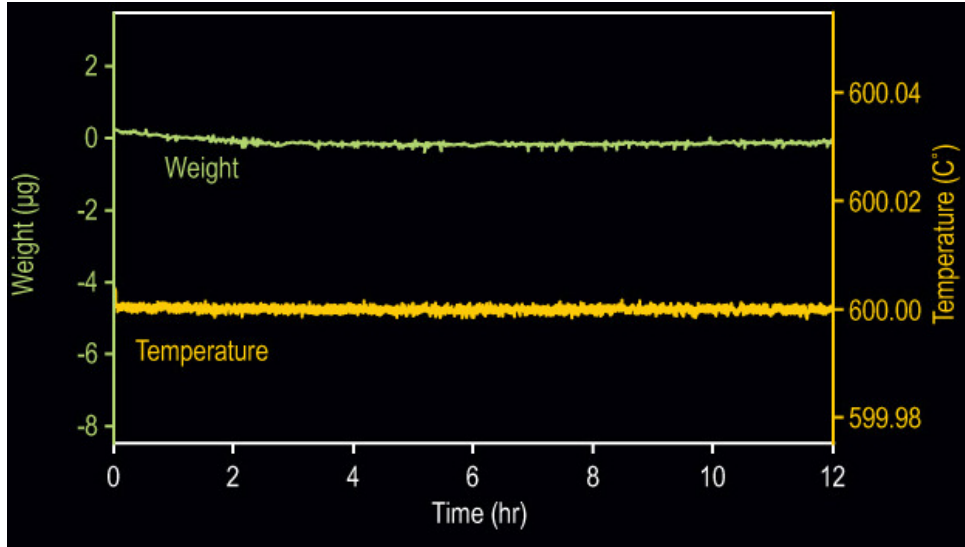


图 1: Q5000IR TGA 恒温稳定性测试图谱

苯甲酸（纯度>99%）作为标准样品使用，用来测定仪器因子 k。图 2 为其饱和蒸汽压的已知文献参数与 v 的关系图谱，对其进行线性拟合，得到 k（拟合线斜率）值为-0.689。

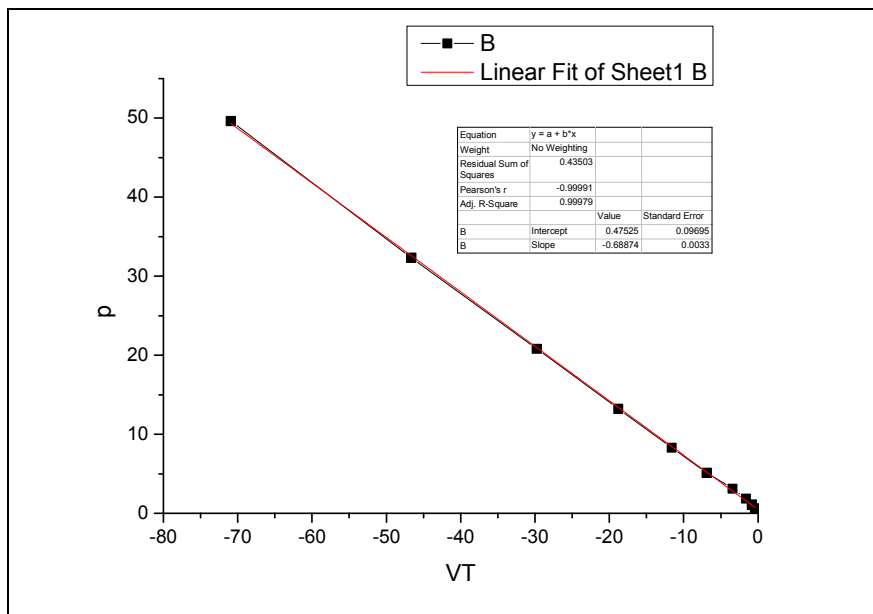


图 2: 苯甲酸标准物质的饱和蒸汽压与汽化速率关系图谱

图 3 为待测样品菲用 TGA 测定不同温度下汽化速率后，代入方程 (2)，得到的饱和蒸汽压实测值与文献值的对比，结果显示测量值与文献值的符合度非常高。

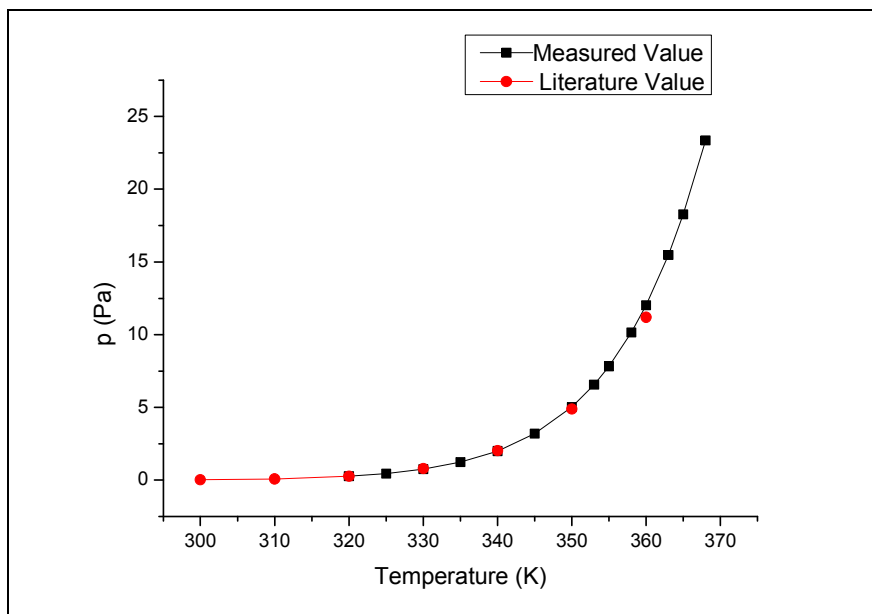


图 3：菲样品饱和蒸汽压与温度的关系图谱

总结

应用热重法测定材料饱和蒸汽压的关键是仪器的温度的精确控制与恒温称重稳定性，本次实验结果表明，应用 TA 公司的 Q5000IR 型号 TGA，用热重法精确测量饱和蒸汽压值是可行的。只要用标准物质对仪器进行校正，得到仪器因子后，其他样品的饱和蒸汽压可以快速测得。