



“十二五”
国家重点图书

Handbook of Analytical Chemistry

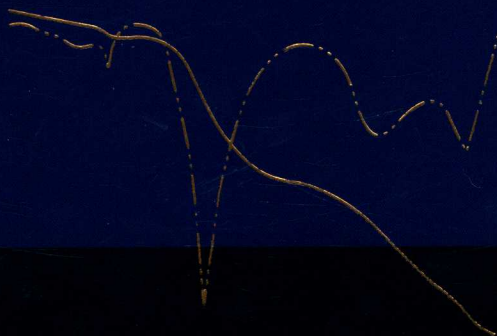
分析化学手册

第三版

8

热分析与量热学

刘振海 张洪林 主编



化学工业出版社

分析化学手册

第三版

8

热分析与量热学

刘振海 张洪林 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《分析化学手册》第三版在第二版的基础上作了较大幅度的增补和删减,保持原手册 10 个分册的基础上,将其中 3 个分册进行拆分,扩充为 6 册,最终形成 13 册。

本分册为《热分析与量热学》,在上一版《热分析》的基础上新增补了量热学的内容。全书由两篇组成,第一篇为热分析与量热分析基础,全面阐述了热分析和量热学方法,包括发展历史、基本定义、术语以及有关物质的转变、反应和特性参数,热分析仪器及方法应用的原理、实验与数据处理,量热分析仪器、测量方式、对各类物理化学性质及化学反应热的测定;第二篇为热分析、量热分析曲线与数据集,汇总了聚合物、食品、药物、矿物、含能材料等物质的具有代表性的热分析曲线和数据,以及量热分析在各种领域的应用实例。

图书在版编目(CIP)数据

分析化学手册. 8. 热分析与量热学/刘振海, 张洪林
主编. —3 版. —北京: 化学工业出版社, 2016. 6
ISBN 978-7-122-14195-8

I. ①分… II. ①刘…②张… III. ①分析化学-手册
②热分析-手册③量热学-手册 IV. O65-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 087558 号

责任编辑: 李晓红 傅聪智 任惠敏
责任校对: 边 涛

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 45½ 字数 1138 千字 2016 年 10 月北京第 3 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 158.00 元

版权所有 违者必究

《分析化学手册》(第三版)编委会

主 任: 汪尔康

副主任: 江桂斌 陈洪渊 张玉奎

委 员 (按姓氏汉语拼音排序):

柴之芳	中国科学院院士 中国科学院高能物理研究所
陈洪渊	中国科学院院士 南京大学
陈焕文	东华理工大学
陈 义	中国科学院化学研究所
丛浦珠	中国医学科学院药用植物研究所
邓 勃	清华大学
董绍俊	发展中国家科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
郭伟强	浙江大学
江桂斌	中国科学院院士 中国科学院生态环境研究中心
江云宝	厦门大学
柯以侃	北京化工大学
梁逸曾	中南大学
刘振海	中国科学院长春应用化学研究所
庞代文	武汉大学
邵元华	北京大学
苏 彬	浙江大学
汪尔康	中国科学院院士 中国科学院长春应用化学研究所
王 敏	浙江大学

吴海龙	湖南大学
许国旺	中国科学院大连化学物理研究所
严秀平	南开大学
杨峻山	中国医学科学院药用植物研究所
杨芑原	复旦大学
杨秀荣	中国科学院院士
	中国科学院长春应用化学研究所
姚守拙	中国科学院院士
	湖南大学, 湖南师范大学
于德泉	中国工程院院士
	中国医学科学院药物研究所
俞汝勤	中国科学院院士
	湖南大学
张新荣	清华大学
张玉奎	中国科学院院士
	中国科学院大连化学物理研究所
赵墨田	中国计量科学研究院
郑国经	北京首钢冶金研究院
	(现北冶功能材料有限公司)
郑 健	中华人民共和国科学技术部
朱俊杰	南京大学
庄乾坤	国家自然科学基金委员会化学科学部

序

分析化学是人们获得物质组成、结构及相关信息的科学，即测量与表征的科学。其主要任务是鉴定物质的化学组成及含量测定、确定物质的结构形态及其与物质性质之间的关系。分析化学是一门社会和科技发展迫切需要的、多学科交叉结合的综合性科学。现代分析化学必须回答当代科学技术和社会需求对现存的方法和技术的挑战，因此实际上已发展成为“分析科学”。

《分析化学手册》是一套全面反映现代分析技术，供化学工作者使用的专业工具书。《分析化学手册》第一版于 1979 年出版，有 6 个分册；第二版扩充为 10 个分册，于 1996 年至 2000 年陆续出版。手册出版后，受到广大读者的欢迎，成为国内很多分析化验室和化学实验室的必备图书，对我国科技进步和社会发展都产生了重要作用。

进入 21 世纪，随着科技进步和社会发展对分析化学提出的种种要求，各种新的分析手段、仪器设备、信息技术的出现，极大地丰富了分析化学学科的内涵、促进了学科的发展。为更好总结这些进展，为广大读者服务，化学工业出版社自 2010 年起开始启动《分析化学手册》（第三版）的修订工作，成立了由分析化学界 30 余位专家组成的编委会，这些专家包括了 10 位中国科学院院士、中国工程院院士和发展中国家科学院院士，多位长江学者特聘教授和国家杰出青年基金获得者，以及各领域经验丰富的专家。在编委会的领导下，作者、编辑、编委通力合作，历时六年完成了这套 1800 余万字的大型工具书。

本次修订保持了第二版 10 分册的基本架构，将其中的 3 个分册进行拆分，扩充为 6 册，最终形成 10 分册 13 册的格局：

- | | | | |
|----|-----------|----|---------------|
| 1 | 基础知识与安全知识 | 7A | 氢-1 核磁共振波谱分析 |
| 2 | 化学分析 | 7B | 碳-13 核磁共振波谱分析 |
| 3A | 原子光谱分析 | 8 | 热分析与量热学 |
| 3B | 分子光谱分析 | 9A | 有机质谱分析 |
| 4 | 电分析化学 | 9B | 无机质谱分析 |
| 5 | 气相色谱分析 | 10 | 化学计量学 |
| 6 | 液相色谱分析 | | |

其中，原《光谱分析》拆分为《原子光谱分析》和《分子光谱分析》；《核磁共振波谱分析》拆分为《氢-1 核磁共振波谱分析》和《碳-13 核磁共振波谱分析》；《质谱分析》新增加了无机质谱分析的内容，拆分为《有机质谱分析》和《无机质谱分析》，并对仪器结构及方法原理进行了全面的更新。另外，《热分析》增加了量热学方面的内容，分册名变更为《热分析与量热学》。

本版修订秉承的宗旨：一、保持手册一贯的权威性和典型性，体现预见性和前瞻性，突出新颖性和实用性；二、继承手册的数据查阅功能，同时注重对分析方法和技术的介绍；三、着重收录了基础性理论和发展较成熟的方法与技术，删除已废弃的或过时的内容，更新有关数据，增补各领域近十年来的新方法、新成果，特别是计算机的应用、多种分析技术联用、分析技术在生命科学中的应用等方面的内容；四、在编排方式上，突出手册的可查阅性，各分册均编排主题词索引，与目录相互补充，对于数据表格、图谱比较多的分册，增加表索引和谱图索引，部分分册增设了符号与缩略语对照。

手册第三版获得了国家出版基金项目的支持，编写与修订工作得到了我国分析化学界同仁的大力支持，全套书的修订出版凝聚了他们大量的心血和期望，在此谨向他们，以及在编写过程中曾给予我们热情支持与帮助的有关院校、科研院所及厂矿企业的专家和同行，致以诚挚的谢意。同时我们也真诚期待广大读者的热情关注和批评指正。

《分析化学手册》(第三版)编委会
2016年4月

前 言

热分析通常是在等速升降温即动态条件下观测物质物理（化学）性质的各种变化过程，而量热学主要是在等温即静态或绝热（体系与环境近乎不发生热交换）条件下观测各类物理变化，化学反应乃至微生物的微量热量变化。它们均采用热测量仪器观测研究对象的热学性质（状态）随温度或时间的变化，从而获取其热力学和动力学数据，因此可以说这两者是不可分割的一个整体。

有关这门学科的国际学术组织和学术刊物有国际热分析与量热学学会（International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry）和热分析与量热学杂志（Journal of Thermal Analysis and Calorimetry），基于上述认识并与之相应，我们将《热分析》更名为《热分析与量热学》。

本分册第三版基本上保持原有的格局，在原有基础上由各位作者增补了如下内容：量热学部分由曲阜师范大学张洪林编写，阐述了量热学的原理、各种类型的量热仪及其测量方式、量热分析的最新成果和展望、典型的实验数据等；热分析动力学由河北师范大学张建军改写；随机温度调制 DSC 和闪速 DSC 由梅特勒-托利多公司陆立明编写；药物综合热分析和部分高分子材料动态热机械分析由梅特勒-托利多公司唐远旺编写；Netzsch 公司曾智强和 TA 公司童波分别就各自公司有关热分析仪器的某些环节提供了相关资料。

借手册第三版出版之机，向曾参与本分册撰写的已故作者刘金香（催化热分析）、蔡根才（联用热分析）、彭新生（热机械分析）、陆振荣（热分析动力学）和刘景江（聚合物热分析）表示深切的怀念和敬意，他们曾分别在热分析的不同领域做出过重要贡献。

本手册自 1994 年出版至今，已历时 20 余年，进行过两次修订，在修订过程中得到了许多专家、学者和工程技术人员的支持和帮助，曾参加本分册编撰的还有崑山立子、崑山兵衛、蔡正千、钱义祥、黄克隆、蒋引珊、孙同山、叶素、倪维骅、伍述文、李春鸿、王增林、牛春吉、张宏放、花荣、蒋青、隗学礼、赵明、郭其鹏、黄玉惠、丛广民、何冠虎、叶春民、杨树林等。化学工业出版社的各位编辑为此付出了大量的辛勤劳动，在此一并向他们表示衷心的感谢。

随着科学技术的不断进步，新的热分析、微量热与绝热量热方法、新型仪器不断涌现，尽管我们在该领域工作多年，但接触的方面有限，本手册一定会有许多遗漏和不足之处，敬请读者批评指正。

编 者

2016 年 3 月 20 日于北京

目 录

第一篇 热分析与量热分析基础

第一章 绪论	2	三、逸出气分析 (EGA)	38
第一节 热分析	2	四、光-热瞬变辐射测量 (OTTER)	49
一、热分析发展简史	2	第五节 自动进样热分析系统	50
二、热分析术语	5	第六节 仪器的安装与使用	50
三、热分析的基本特征与数据报道	8	参考文献	50
四、热分析的温度与热量标准	9	第三章 影响热分析测量的实验因素， 热分析动力学与数据表达	52
五、有关热分析的标准试验方法	12	第一节 影响热分析测量的实验因素	52
第二节 量热分析	15	一、升温速率对热分析实验结果的影响	52
一、量热分析发展简史	15	二、试样用量和粒度对热分析实验结果的 影响	52
二、量热分析术语	16	三、气氛对热分析实验结果的影响	53
三、量热的基本原理	17	四、浮力、对流和湍流对 TG 曲线的 影响	54
四、量热分析存在的客观物质基础	17	五、试样容器及其温度梯度和试样各部位 的反应程度	54
五、量热分析的特点	18	六、装样的紧密程度对热分析实验结果的 影响	55
参考文献	18	第二节 仪器分辨率的判别方法	56
第二章 热分析仪器	19	第三节 热分析动力学	56
第一节 概述	19	一、热分析反应动力学参数的测定	57
一、热分析仪器的基本构成	19	二、热分析动力学新进展	70
二、商品热分析仪器	19	第四节 热分析曲线及反应终点的判断	72
三、热分析仪器软件功能	19	一、热分析曲线及其表示方法	72
第二节 常用热分析仪器	23	二、差热分析曲线 (DTA 曲线) 反应终 点的判断	73
一、热重法 (TG)	23	三、DTA 热时间常数 RC_s 及最小分离 温度 L 的测定	73
二、差热分析 (DTA) 与差示扫描 量热法 (DSC)	26	第五节 分步反应 TG 数据的定量处理	75
三、热机械法	31	一、含水草酸钙分步失重过程的定量 测定	75
四、热膨胀法	33	二、五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 失水 过程的高分辨 TG 测量	75
第三节 光学、电学、声学热分析法	33	参考文献	76
一、交变量热法 (ACC)	33		
二、热释电流测量 (TSC)	34		
三、热释光 (TL)	35		
四、热扩散的温度波分析 (TWA) 测量	36		
第四节 热分析与其他分析方法的联用	37		
一、热台显微镜法	37		
二、X 射线衍射-DSC	38		

第四章 热分析技术对各种转变的

测量	78
第一节 玻璃化转变的测量	78
一、玻璃化转变温度 T_g 的 DTA 或 DSC 测定法	78
二、PET/ABS 共混物玻璃化转变的 MTDSC 测量	79
三、高聚物玻璃化转变温度与增塑剂	80
四、聚合物玻璃化转变温度与分子量的 关系	80
五、热焓松弛	81
六、WLF 方程中的分子参数 C_1 和 C_2 ...	82
七、高聚物玻璃化转变区的松弛活化能 ...	83
八、高聚物的转变温度 T_2 、自由体积分 数及其热胀系数	84
第二节 结晶与熔融的测量	85
一、熔融温度和结晶温度的 DTA 或 DSC 测定法	85
二、结晶高聚物平衡熔点的测定	86
三、共聚物、共混物的结晶平衡熔点，相 互作用参数和相互作用能密度	87
四、用稀释法和平衡熔点法测定结晶高聚 物的熔化焓和熔化熵	88
五、用比容法测定高聚物的熔化焓和熔 化熵	89
六、高聚物结晶过程中的界面自由能	89
七、高聚物的结晶区域转变	90
八、高聚物结晶过程中分子链迁移活化能 的测定	91
九、聚合物的等温结晶	92
十、等温结晶速率的测定	93
十一、用偏光显微镜测量高聚物过冷熔体 等温结晶的球晶径向生长速率	94
十二、等温结晶热的测定	95
十三、聚合物熔融热和结晶热的测定	96
十四、聚合物结晶度的测定	97
十五、结晶高聚物原始试样结晶度的 MTDSC 测定	98
十六、不同成型条件 PET 的结晶性	99
十七、聚乙烯的密度、熔融及其结晶度 ...	99
十八、聚乙烯的多重熔融峰	100
十九、类脂化合物的转变热	100
二十、三十二碳烷的多晶型	101
二十一、热致性液晶	101

二十二、热致性高分子液晶	103
二十三、润滑油的蜡含量	104
二十四、油脂固体脂指数的测定	104
二十五、二元系相图的测绘	105
第三节 聚合物共混物组成与相容性 测量	105
一、聚合物共混物组成的测量	105
二、无规共聚物的玻璃化转变温度与共聚 组成	106
三、部分相容聚合物共混物的相容性	107
四、相容性聚合物共混体系	108
五、含有结晶性聚合物的相容性共混 体系	108
六、聚合物共混体系的液-液相行为	109
七、上、下临界相容温度	111
八、聚联苯酰亚胺/聚硫醚酰亚胺共混体 系相容性的 DMA 测量	111
第四节 热机械分析 (TMA) 与动态热机械 分析 (DMA)	113
一、用 TMA 测量高分子材料的各向异性 性质	113
二、补强剂对聚乙烯膜的抑制形变	113
三、聚合物膜 TMA 的针入与拉伸测量	113
四、由动态黏弹测量求解聚合物转变的 表观活化能	114
五、动态黏弹测量组合曲线的绘制	115
第五节 水分测量	116
一、水-乙醇混合液的 DSC 测量	116
二、自由水、结合水的热分析	117
三、二氧化锰的水分测量	117
四、水合氧化铝的加压脱水过程	118
第六节 金属与合金的热分析	118
一、金属与合金相变热力学参数的 测定	118
二、金属与合金相变动力学参数的 测定	123
三、金属与合金的比热容测定	125
四、金属和合金的抗氧化性能	127
五、非晶态合金热胀系数测定与 DMA 测量	128
第七节 与转变有关的其他测量	128
一、悬浮态冷冻细胞的 DSC 测量	128
二、聚合物转变与其热历史	128
三、硅橡胶的热分析	130

四、混合油脂的热分析	131	一、导热油热分解的测量	155
五、食用肉的 DSC 测量	131	二、油脂氧化反应的测量	155
六、聚甲基丙烯酸甲酯的介电分析	131	三、橡胶中炭黑含量的测定	156
参考文献	132	四、石膏变为熟石膏程度的 DSC 测量	156
第五章 热分析技术对各种反应的		五、金属与气体反应的测量	157
测定	135	六、CaO 与 SO ₂ 反应的 TG 测量	157
第一节 热稳定性的测定	135	参考文献	158
一、高分子材料的相对热稳定性	135	第六章 物质特性参数的热分析测	
二、评定绝缘材料温度指数的 Toop 法	137	定法	160
三、评定电绝缘材料温度指数的热重割		第一节 热力学参数的测定	160
线法	137	一、比热容的 DSC 测定法	160
四、有机材料氧化诱导期的测定	138	二、线胀系数的 TMA 测定法	161
第二节 交联、聚合反应	139	三、热扩散率的测定	161
一、环氧树脂的固化反应及其玻璃化		四、热导率的测定	163
转变	139	第二节 纯度的测定	164
二、等温固化“3T”图的内容、制作和		第三节 孔度的量热测定	165
含义	139	参考文献	165
三、光聚合反应的热测量	141	第七章 量热分析仪器	166
四、感光树脂单体后聚合反应的测量	142	第一节 量热分析仪的原理	166
第三节 固体催化剂评价	142	一、绝热量热体系的基本原理	166
一、金属催化剂的评价	142	二、热导式量热体系的基本原理	167
二、催化剂物相分析 (DTA-EGD 法)	143	三、流动型热导式量热体系的基本	
三、汽车尾气净化催化剂氧化活性的		原理	167
评选	143	四、热传导传热原理	167
四、催化剂制备方法的选择	144	五、对流传热原理	168
五、固体催化剂表面酸性的测定	146	六、辐射传热原理	168
六、催化剂中毒效应及其再生性考察	147	第二节 量热分析仪的分类	168
七、催化剂的积炭与烧炭	147	一、按量热对象的不同分类	168
第四节 木材热分析	148	二、按热传递的特点分类	168
一、纤维素热分解的 TG-DTA-FTIR 联用		三、按量热仪的操作类型分类	168
测量	148	四、按测量原理分类	168
二、纤维素酸水解的测量法	149	第三节 常用量热分析仪	169
三、松香氧化稳定性的测量	149	一、弹式量热仪	169
四、阻燃木材燃烧特性的测量	150	二、等温量热仪	169
第五节 含能材料、煤的热分析	150	三、绝热量热仪	171
一、含能材料瞬变反应的跟踪	150	四、热导式量热仪	171
二、自身反应性物质的 DSC 测量	151	五、跌落式量热仪	172
三、煤和焦炭的工业分析	152	六、脉冲式量热仪	172
四、煤的含热量的测定	153	七、火焰量热仪	173
第六节 矿物定量与类质同象的热重		第四节 几种常见的微量量热仪	173
测量	153	一、TA 公司生产的微量量热仪	173
一、矿物定量的热重测量法	153	二、法国 Setaram 公司生产的 Micro	
二、物质类质同象成分含量的测定	154	DSC III 微量量热仪	177
第七节 与反应有关的其他测量	155	三、美国 Calorimetry Science Corporation	

生产的 CSC4400 微量量热仪	178
四、中国产 RD496 型微量量热仪	179
第五节 影响量热测量的实验因素	181
一、温度对量热分析实验结果的影响	181
二、气氛对量热分析实验结果的影响	181
三、样品对量热分析实验结果的影响	181
四、空间环境对量热分析实验结果的 影响	181
参考文献	181
第八章 量热分析的各种测量方式	183
第一节 各种物理化学性质的样品池方式 测量	183
一、标准池	183
二、液体（气体）循环池	183
三、液体比热池	183
四、混合池	184
五、焦耳热效应检验池	184
六、安瓿样品池	184
第二节 各种物理化学性质的流动方式测量	184
一、停流测量法	184
二、单流动测量法	184
三、混合流动测量法	184
第三节 各种物理化学性质的滴定方式 测量	185
参考文献	185

第九章 各种物理性质的量热分析 测量	186
第一节 固体可燃物燃烧热的测定	186
第二节 可燃液体的燃烧热和苯分子的共振 能测定	187
第三节 溶解热、稀释热的测定	188
第四节 中和热、解离热的测定	190
第五节 汽化热的测定	190
第六节 冰的融化热的测定	192
第七节 吸附热的测定	192
参考文献	193
第十章 各种化学反应反应热的量热分 析测量	194
第一节 化学反应的基本类型和反应热的 测定	194
一、化学反应的基本类型	194
二、反应热的测定	194
第二节 液相反应的反应热及平衡常数的 测定	195
一、液相反应的反应热及平衡常数	195
二、反应热及平衡常数的测定	196
第三节 固相反应的反应热的测定	197
第四节 固体分解反应的热力学函数	198
第五节 碳酸钙的分解压与分解热的测定	199
参考文献	201

第二篇 热分析、量热分析曲线与数据集

第十一章 高分子材料的热分析曲线	204
第一节 通用高分子的热分析曲线	204
一、聚烯烃及其共聚物的热分析曲线	204
二、聚苯乙烯、聚氯乙烯以及丁苯共聚 物、聚异戊二烯等弹性体的热分析 曲线	209
三、环氧树脂、聚缩醛、聚丙烯腈、聚 酰胺、聚酯及棉纱的热分析曲线	222
第二节 特种高分子（聚四氟乙烯、聚芳酯、 聚苯硫醚、聚砜、聚酰亚胺、聚醚 醚酮以及导电聚合物）的热分析 曲线	232
第三节 其他高分子材料（聚氨酯、纤维素、 聚合物含水体系以及几种共聚物、 共混物、互穿网络聚合物等）的热	

分析曲线	241
第四节 聚合物转变温度与频率的关系图	250
参考文献	255
第十二章 食品添加剂与食品的热分析 曲线	257
第一节 食品添加剂的热分析曲线	257
第二节 酒、巧克力、食用固体脂、奶油、 加氢大豆油的热分析曲线	267
第三节 棕榈油、椰子油的热分析曲线	269
第四节 米、淀粉、明胶、蛋白、动物脏器 以及茱萸烷的热分析曲线	270
参考文献	275
第十三章 药物、生物体、木材及其成分 的热分析曲线	276
第一节 药物的热分析曲线	276

第二节 药物综合热分析曲线	295	数据	467
一、热分析药物应用一览表	296	第一节 固体催化剂评价	467
二、药物曲线集	296	第二节 石油抗氧添加剂的热(氧化)稳	
第三节 生物体的热分析曲线	311	定性	477
第四节 木材及其成分的热分析曲线	314	第三节 煤质热特性评定	479
参考文献	320	第四节 矿物鉴定	491
第十四章 矿物的热分析曲线	321	第五节 各类化合物鉴定	503
第一节 天然元素的热特性	321	参考文献	521
第二节 卤化物、硫化物和氧化物矿物		第十八章 微生物生长的量热分析曲线	
的热特性	324	及数据	522
一、卤化物的热特性	324	第一节 微生物概述	522
二、硫化物矿物的热特性	326	一、微生物的性质	522
三、氧化物矿物的热特性	336	二、微生物的生长过程	522
第三节 无机盐矿物的热特性	343	三、微生物生长量的测量方法	523
一、硫酸盐矿物的热特性	343	第二节 微生物群体生长的动力学方程	523
二、碳酸盐矿物的热特性	353	一、非限制条件下微生物群体生长的动力	
三、硼酸盐矿物的热特性	357	学方程	523
四、磷酸盐矿物的热特性	362	二、限制条件下微生物群体生长的动力学	
五、砷酸盐矿物的热特性	364	方程	523
六、硅酸盐矿物的热特性	366	三、微生物生长的 Monod 模型	524
参考文献	380	第三节 微生物生长的热谱功率-时间	
第十五章 含能材料的热分析曲线	382	曲线	524
第一节 单组分炸药的热分析曲线	382	一、大肠杆菌等标准菌培养实验	525
第二节 混合炸药的热分析曲线	409	二、大肠杆菌的 14 个不同菌株培养	
一、两种混合炸药的热分析曲线	409	实验	525
二、二元单质炸药混合系统的热分析		三、癌细胞培养实验	527
曲线	410	第四节 微生物生长的最佳生长温度	529
第三节 一硝基甲苯、硝基氯苯和间硝基苯		第五节 微生物生长的最低生长温度	530
胺的热分析曲线	417	第六节 微生物生长的最适酸度	532
第四节 起爆药及钼铬酸钡高氯酸钾延期药		第七节 微生物生长的热动力学函数的	
的热分析曲线	419	确定	533
第五节 枪炮火药和黑火药的热分析曲线	425	参考文献	535
第六节 固体火箭推进剂的热分析曲线	432	第十九章 药物作用下的微生物代谢	
第七节 火药相关物的热分析曲线	434	过程的量热分析曲线及	
参考文献	437	数据	536
第十六章 无机化合物的热分析曲线	442	第一节 药物作用下的微生物的生长	
第一节 稀土溴化物与甘氨酸(Gly)/丙氨		模型	536
酸(Ala)配合物的热分析曲线	442	一、药物抑菌的生长模型	536
第二节 过渡金属席夫碱配合物的热分析		二、药物促菌的生长模型	536
曲线	451	第二节 合成药物对微生物代谢过程的	
第三节 其他稀土配合物的热分析曲线	456	影响	537
参考文献	466	一、合成药物对弗氏志贺菌代谢抑制	
第十七章 DTA-EGD-GC 联用曲线及		实验	537

二、癌细胞培养抑制实验	539
第三节 中草药的抑菌作用	541
一、中草药提取液的抑菌作用	541
二、中草药有效成分的抑菌作用	542
第四节 补益中草药的促菌作用	547
一、补益药人参液促菌实验	547
二、补益药黄芪液促菌实验	549
第五节 细菌耐药性研究	550
第六节 中草药的有机金属配合物抑菌 作用	552
第七节 中西药物研究展望	554
参考文献	555

第二十章 非线性化学振荡体系的量热

分析曲线及数据	556
第一节 概述	556
一、化学振荡反应	556
二、化学振荡体系的研究方法	556
三、化学振荡反应的特征和条件	557
四、BZ 反应振荡体系的类型	557
第二节 化学振荡机理	557
一、化学振荡反应	558
二、BZ 反应	559
第三节 BZ 化学振荡体系的量热分析曲线 及数据	559
第四节 微生物振荡体系的量热分析曲线 及数据	561
第五节 萃取振荡体系的量热分析曲线及 数据	564
一、伯胺 N_{1923} 氯仿萃取盐酸和磷酸振 荡体系实验	564
二、伯胺 N_{1923} 氯仿萃取乙酸振荡体系 实验	566
第六节 中药振荡体系的量热分析曲线及 数据	568
第七节 振荡体系的研究展望	572
参考文献	573

第二十一章 萃取剂的性质及萃取反应 的量热分析曲线及数据

第一节 溶剂萃取的基本原理	574
一、溶剂萃取热力学的基本原理	574
二、萃取剂性质研究的基本原理	575
第二节 萃取反应的量热分析曲线及 数据	576

一、HEH[EHP] 从硫酸介质中萃取钴的 反应热测定实验	576
二、Cyanex 272 煤油液萃取 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的实验	578
第三节 萃取剂性质的量热分析曲线及 数据	579
一、 P_{204} Li 在有机相形成反向胶束过 程的实验	579
二、HPMBP 皂化盐在有机相形成反向 胶束过程的实验	581
参考文献	585

第二十二章 表面活性剂在非水溶液体

系的量热分析曲线及数据	586
第一节 表面活性剂概述	586
第二节 临界胶束浓度的测定方法	587
第三节 阴离子表面活性剂在非水溶液体 系的量热分析曲线及数据	588
一、十二烷酸钠、十二烷基硫酸钠在 DMA/长链醇体系中 CMC 和热力学 函数实验	588
二、AOT 表面活性剂在 DMF/长链醇体 系中 CMC 和热力学函数的实验	592
第四节 阳离子表面活性剂在非水溶液体 系的量热分析曲线及数据	597
第五节 非离子表面活性剂在非水溶液体系 的量热分析曲线及数据	600
参考文献	604

第二十三章 酶催化及胶束酶催化反应的 量热分析曲线及数据

第一节 单底物(纤维素、淀粉)酶催化研 究概况	605
一、纤维素酶降解的研究概况	605
二、淀粉酶研究概况	605
三、影响酶反应速率的因素	606
第二节 酶催化反应的热动力学基本 原理	606
一、无抑制时单底物酶催化反应的热动 力学	606
二、竞争性抑制时单底物酶催化反应热动 力学	608
三、非竞争性抑制时单底物酶催化反应热 动力学	609
四、反竞争性抑制时单底物酶催化反应热	

动力学	610	第三节 实验仪器和方法	627
五、有抑制剂、无抑制剂存在时酶催化反 应的 r_m 与 K_m 值	610	第四节 蛋白质模型分子体系的量热分析曲 线及数据	628
第三节 水溶液中淀粉酶催化反应的量热分 析曲线及数据	610	一、水溶液中氨基酸与单糖化合物间的异 系焓相互作用的实验	628
一、不同酸度时淀粉酶催化反应的 实验	611	二、水溶液中氨基酸与吡啶及甲基吡啶异 构体的混合焓变及稀释焓的实验	631
二、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 对淀粉酶催 化作用的实验 ^[7]	611	参考文献	634
第四节 水溶液中纤维素酶催化反应的量热 分析曲线及数据	614	第二十五章 复杂物质反应的热力学数据 的测定及部分应用的量热分 析曲线及数据	636
一、纤维素酶降解纤维素的最佳酸度和最 佳温度的实验	614	第一节 多价金属离子水解聚合作用的量 热分析曲线及数据	636
二、小麦秸秆酶降解反应的实验	616	第二节 复杂化合物标准生成焓的量热分析 曲线及数据	637
第五节 反胶束酶催化反应的量热分析曲线 及数据	619	第三节 金属有机化合物的低温热容、标准燃 烧焓、标准生成焓、标准溶解焓的量 热分析曲线及数据	639
参考文献	623	第四节 环糊精键合体的键合能力和热力学 参数的量热分析曲线及数据	645
第二十四章 蛋白质模型分子体系的量 热分析曲线及数据	624	第五节 催化剂表面吸附热的量热分析曲线 及数据处理	647
第一节 概况	624	第六节 种子萌发过程的量热分析曲线及 数据	648
一、蛋白质模型分子	624	参考文献	650
二、蛋白质模型分子的溶液热力学性质 研究	624	附录	651
三、溶液中焓相互作用的研究	625	一、标定物质的比热容	651
第二节 基本原理	625	（一）标定物质 α -氧化铝的比热容	651
附录	651	（二）标定物质安息香酸的比热容	651
一、标定物质的比热容	651	（三）标定物质铜的比热容	652
（一）标定物质 α -氧化铝的比热容	651	（四）标定物质水的比热容	652
（二）标定物质安息香酸的比热容	651	（五）标定物质氯化钾的比热容	652
（三）标定物质铜的比热容	652	二、固体元素的热导率 ($\lambda/[W/cm \cdot K]$)	653
（四）标定物质水的比热容	652	三、标定物质的熔点 T_m 和熔化热 ΔH_m	654
（五）标定物质氯化钾的比热容	652	四、ICTA 检定的温度校正标定物质	654
二、固体元素的热导率 ($\lambda/[W/cm \cdot K]$)	653	五、基本物理常数	654
符号与缩略语	678	六、常见矿物及其他无机物的熔点	655
主题词索引	681	七、常见有机化合物的熔点	670
热分析与量热曲线图索引	694	参考文献	677

第一篇

热分析与量热分析基础

第一章 绪 论

热分析与量热学是广泛用于描述物质的性质与温度或时间关系的一类技术，是对各类物质在很宽的温度范围内进行定性、定量表征的极其有效的手段，现已被世界各国广大科技工作者用于诸多领域的基础与应用研究中。

第一节 热 分 析

一、热分析发展简史

文献 [1] 回顾了早期历史阶段与热有关的相转变现象。

(一) 百年热分析

热分析是仪器分析的一个重要分支，它对物质的表征发挥着不可替代的作用。热分析历经百年的悠悠岁月，从矿物、金属的热分析兴起，近几十年来在分子科学和药物分析等方面唤发了勃勃生机。

论及热分析的发展史，Mackenzie^[2]做过深邃的追溯。早期与热测量有关的阶段性进展如下：

1887 年法国 Le Chatelier 采用热电偶测量升温速率变化曲线来鉴定黏土；

1899 年英国 Roberts-Austen 最早使用参比热电偶，测量 ΔT ；

1903 年德国 Tammann 教授首次使用热分析 (thermishe analyse) 这一术语；

1915 年日本本多光太郎发明下皿式热天平；

20 世纪 50 年代，前苏联率先提出热机械分析仪 (TMA)。

20 世纪五六十年代，我国科研单位、高等院校和产业部门为满足科研、教学和生产的需要，经历了从原理出发自行设计研制热分析仪器的艰苦创业阶段；20 世纪 80 年代前，先进的热分析仪器还只是在少数科研单位的测试中心才拥有，而随着我国综合国力的增强和对科研支持力度的加大，现已逐渐成为许多实验室的通用仪器，在科研和生产中起着越加重要的作用。一些仪器分析专业的研究生和广大相关专业的科技人员为了更好地利用这些设备，迫切需要深入掌握热分析仪器及相关的基础和应用方面的知识。

20 世纪 50 年代末 60 年代初，各国仪器生产厂家将热分析仪器推向市场，使之商品化。此后，随着电子技术和计算机技术的发展，热分析仪器的研制和生产取得了长足的进步，诸如 1964 年 Watson 等在差热分析 (DTA) 的基础上提出了差示扫描量热法 (DSC)；1992 年 M Reading 在北美热分析会议上提出温度调制式差示扫描量热法 (MTDSC)。

与此同时，分别由 TMA 进一步推出动态热机械分析仪 (DMA) 和由热重分析仪 (TGA) 推出高解析 TG 仪等，以及多种分析技术的联用、仪器的微机操作、数据显示和处理等技术。