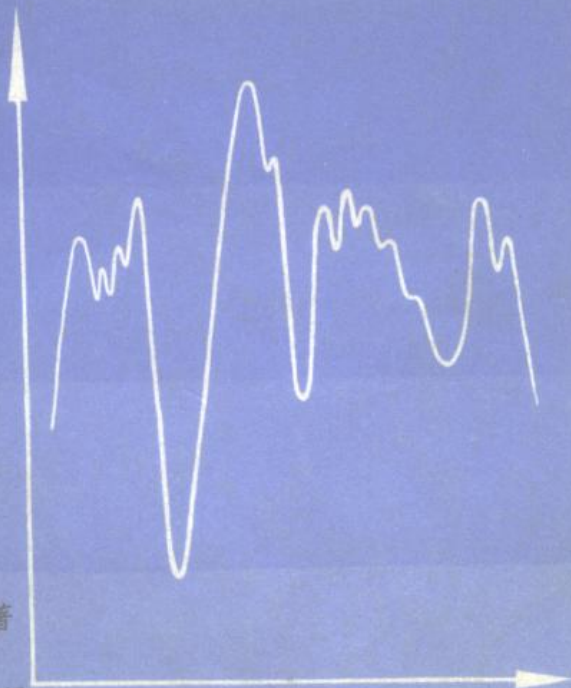
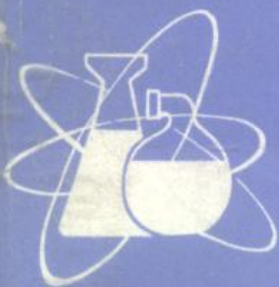




[英] M. I. 波普 著
[荷] M. D. 尤德

王世华 杨红征 译
金林培 校

CHAIREFENXI

差热分析

DTA 技术及其应用指导

北京师范大学出版社

差 热 分 析

DTA 技术及其应用指导

[英] M. I. 波普
[荷] M. D. 尤德 著

王世华 杨红征 译
金林培 校

北京师范大学出版社出版
新华书店北京发行所发行
国营五二三厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 8 字数: 167 千

1982 年 10 月第一版 1982 年 10 月第一次印刷

印数: 1—6,500

统一书号: 13243·16 定价: 0.84 元

目 录

前 言	
第 一 章	导论 (1)
第 二 章	仪器 (11)
第 三 章	实验因素 (27)
第 四 章	数据的分析和说明 (38)
第 五 章	相转变 (55)
第 六 章	凝聚体系的相图 (66)
第 七 章	固体的热分解 (76)
第 八 章	有固体参加的化学反应 (86)
第 九 章	试样的要求、纯度和鉴定 (96)
第 十 章	无机固体表面吸附物质的测定 ... (110)
第十一章	催化活性和多相反应速率的研究 (116)
第十二章	液晶 (124)
第十三章	铁电转换——居里点 (129)
第十四章	聚合物 (133)
第十五章	煤及其有关的含碳物质 (146)
第十六章	石油及其有关产物 (160)
第十七章	纤维 (173)

第十八章	炸药、推进剂和烟火	(181)
第十九章	水凝水泥	(189)
第二十章	玻璃和陶瓷	(200)
第二十一章	配位化合物	(213)
第二十二章	空间研究的应用	(221)
第二十三章	反应动力学	(231)

第一章 导 论

差热分析是指在相同条件下加热（或冷却）试样和参比物并记录下它们之间所产生的温度差别的一种分析技术。差示温度或者对时间作图或者对固定仪器操作条件时的显示温度作图。试样发生任何物理和化学变化时释放出来的热量使试样温度暂时升高并超过参比物的温度，从而在 DTA 曲线上产生一个放热峰。相反地，一个吸热的过程将使试样温度下降，而且低于参比物的温度，因此，在 DTA 曲线上产生一个吸热峰。

但是，一般地说，试样即使不发生物理变化，也不发生化学变化，试样和参比物之间也存在一个小的而且是稳定的温度差，这主要是由于这两种物质的热容和热传导性不同造成的。当然，也会受到其它许多因素的影响，诸如试样的数量和填充密度。由此可见，DTA 可以用来研究既不释放热量也不吸收热量情况下的转变，如某些固相—固相转变。转变前后试样在热容上所产生的差异将由试样和参比物之间形成一个新的稳定的温差上反映出来。差热曲线的基线在转变温度上将相应出现一个突然中断。同时，在该温度上下区域的曲线斜率一般有明显的不同。

DTA 的起源与发展

人们一般认为 DTA 的发明应归功于 H. Le Châtelier。

1887年，他在法国科学院的杂志《法国科学院周报》上发表了两篇论文“热对粘土的作用”^①和“粘土的结构”^②。类似的工作又用法文在法国矿物学会刊上发表^③，同时也刊登在德文杂志物理化学上^④。

Le Châtelier 实际上并没有测定试样和参比物之间的温度差异。他的实验是把Pt—Pt 10%Rh 热电偶接头插入粘土里，装在一个5mm 铂坩埚中，再放到较大的坩埚内，周围填入焙烧过的苦土（氧化镁），把整个装置放到炉子内。加热速度为每2秒4℃。热电偶电动势在一定的时间间隔内用照相方法记录下来。因此，当温度稳定地升高而粘土试样内部不发生变化时，他得到的照相记录是由一系列等距离的线条组成的。粘土吸热脱水致使它的温度低于炉子的温度，使线条间距增加，直到该过程完成为止。Le Châtelier 还指出：由于粘土试样在加热过程中释放热量，致使照相记录上的某些部分的线条聚集在一起。曾被研究过的粘土试样有多水高岭土、水铝英石、高岭土、叶蜡石和蒙脱土。在每种情况里，Le Châtelier 认为：按照它们的加热方式，粘土可以分类如下（见图1.1）。

这位著名的法国科学家也应用了现在常用的以高纯物质的熔点或沸点来标定他的仪器。他采用的是常压下水的沸点（100℃）、硫的沸点（448℃）、硒的沸点（665℃）和金的熔点（1045℃）。括号内的温度是当时所公认的数值。

分析以上情况时会发现仍存在一些疑虑，但是，Le Châtelier 可以被认为是DTA技术的发明者。不过，由于他的方法不是严格的差热法，所以它缺乏灵敏性。直到十二年以后，W. C. Roberts Austen 先生才公布了包括所有现代差

热分析仪中的主要部分的 DTA 仪说明。

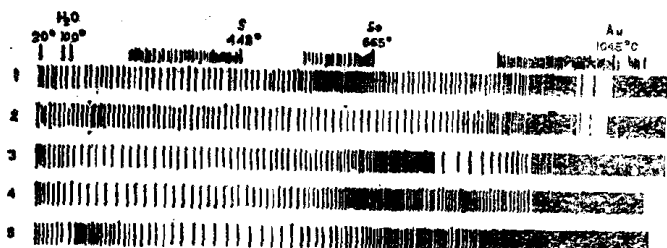


图 1.1

图 1.1 1887 年 H. Le Châtelier 发表的加热曲线数据的原始照像记录（见参考文献 1）。最上端的一行是以水、硫和硒的沸点及其金的熔点标定仪器的记录，下面是粘土试样的记录（1）多水高岭土（2）水铝英石（3）高岭土（4）叶腊石和（5）蒙脱土。

‘合金研究委员会上的第五次报告：钢’一文刊登在 1899 年的《机械工程师学会会刊》^⑤ 和《冶金家》^⑥ 两种杂志上。差热分析是这样进行的：两个热电偶反向联结，输出讯号由一个灵敏的镜式检流计显示。被测钢样呈圆柱形，中心打孔。所以，一个热电偶的接点可以插到里面。参比物的大小与试样相同，它可以用铜—铝合金或耐火粘土，这取决于实验时的温度范围。参比物中插入第二个热电偶，然后把它们放入管式炉中，继而将炉子抽空。另外，灵敏度较差的检流计用来记录参比物的温度。Roberts—Austen 仪的线路图如图 1.2 所示。

他得到的电解铁的典型 DTA 冷却曲线见图 1.3。放热峰的起始温度为 1132°C，895°C 和 766°C。宽的放热峰在 600—55°C 和 500—450°C 之间，最后一个锐峰在 261°C。这种技术可用来测定碳钢的相图，从而用来研究不同来源和不同方法制备的铁路路轨各部分的性质。

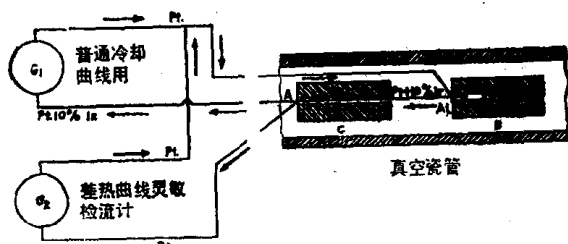


图 1.2 1899 年 W. C. Roberts 用的原始仪器线路图 (见参考文献 6)，检流计 G_1 记录参比物温度， G_2 记录差示温度。

电解铁冷却曲线的照相记录

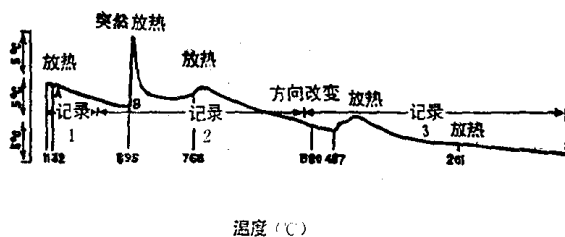


图 1.3 1899 年 W. C. Roberts-Austen 用铂作为参比物研究电解铁获得的差热分析曲线 (参阅文献⑤和⑥)。

DTA 的实验步骤、数据的表示和分析在以后的四分之三世纪里变化很少。这是 Roberts—Austen 工作的突出贡献。他以后的年代里，在技术上的改进差不多完全是由于在温度控制和热电偶讯号的显示及记录方面应用了电子技术的结果。

在 Roberts—Austen 的工作发表后的 40 年内，各种杂志上断断续续有些报道，一般报道应用 DTA 研究矿物和无机物。其中较突出的是 Kurnakou^⑦Orcel 和 Mille Cailere^⑧以及 Berg^⑨和他的同事的文章。这一段时间里，人们逐渐认识到 DTA 曲线反映了一种物质的特性，而且可以作为鉴别

手段。这种技术在粘土^⑥和硅石矿研究方面具有特殊的价值，因为不同物质间的结构的相似性使X—射线衍射数据的解释特别困难。

到1948年，人们已经认识到DTA峰面积表示了相应过程中所放出或吸收热量的直接的而且是定量的测定值。此外，峰面积不受试样热容的影响。Kerr和Kulp^⑦对峰面积和DTA峰的形状进一步提出了理论解释，但他们并没有考虑样品内部的温度梯度。

在DTA峰上首先出现的与原始基线有明显偏移的那个点的意义或者峰温这个问题现在仍旧有争论。Frederickson^⑧喜欢用起始温度，而且建议最好是从DTA曲线上起始偏离点来测定。相反地，Morita和Rice^⑨从大量的有机化合物包括天然和合成的多聚物的研究中得出的结果是峰温与用其它方法研究获得的数据完全一致。但是，以吸热峰温度作为它们的熔点往往高出10℃。产生这些分歧意见的原因现在一般可以用不同类型的仪器结构来解释，特别是它与DTA曲线是以试样温度、参比物温度还是炉温作横坐标有关。这个问题将在以后的DTA曲线分析的一节中讨论。

1955年以前，惯用的做法是将差热热电偶的接头直接插入试样和参比物里。Boersma^⑩在一篇经典文章中透彻地指出了这种做法的极大弊病。他的做法是将热电偶的接头埋入有空穴的同一镍均热块中，在空穴中放进试样和参比物。他强调用了参比物稀释试样的重要性和试样颗粒均匀的重要性，而且堆积密度大大减小。现在，实际上所有工业上的差热分析仪都采用Boersma方法，亦即试样装在坩埚内，而坩埚又与热电偶接头相接触。

到1962年 Mackenzie 和 Mitchell 发表了关于 DTA 进展的杰出而详细的总结^⑩。

虽然应用 DTA 测定二级相转变温度已有一些时候，但在稳定相中热容的测定到1964年才由 David 发表^⑪，他提出了这种测定的全面理论，还讨论了可能影响实验参数的一些因素。

同年，Watson 和他的合作者（同事）^⑫发表了与 DTA 密切相关的一项新技术的说明，称为“差热扫描量热法”。以后将讨论它的意义及其与 DTA 的关系。

Duval^⑬和 Wuncerlich^⑭发表了 DTA 进展和应用的较新的总结。

D T A 现 状

在1962年，Mackenzie 和 Mitchell^⑩就指出：根据他们的了解，在以往的两年半时间内，在科学杂志上大约发表了1000篇关于 DTA 应用的文章。热分析方法的蓬勃发展，特别是 DTA，在很大程度上乃是由于差热分析仪首先成为市场上所畅销的仪器。在50年代以前，一般需要自己建立一套仪器设备。DTA 系统的过份简化，影响了建造高精密度的，能够获得定量数据的差热分析仪。所以，许多科学工作者（其中包括作者在内），当他们发现建造的仪器虽然相当灵巧，但不象原先想象的那样电子化，他们经常就此而放弃应用 DTA。而今天，在可能范围内，几乎都使用上这种仪器，这方面的详细情况，以后将在本书中讨论。

热分析方法的普遍应用的另一项成绩是建立了《国际热

分析联合会》组织，以后称为 ICTA。该会自成立以来，在热分析方面组织了一系列国际会议。1965 年的首次会议是在苏格兰的亚伯丁举行的，以后的会议 1968 年在美国的马萨诸塞州的伍斯特，1971 年在瑞士的达沃斯，1974 年在匈牙利的布达佩斯，1977 年在日本的京都召开。会议逐次讨论了在研究领域中感兴趣的课题，提供的文章数目也不断增加。在同一时期内，专门报道热分析应用的两种新的杂志也出版了，它们是 1969 年首次出版的《热分析杂志》和随后在 1970 年 3 月创刊的《热化学纪要》。

ICTA 的另一个重要贡献是设立了在报道热分析数据方面使用统一术语的委员会和推荐校正温度标准的委员会。命名委员会的决议已经公布^{⑩⑪}，而且几乎都附录在新近出版的科学通讯文章上。为了估价某些物质是否适用于校正热分析仪器作为温度标准，13 个不同国家的科学家研究了易重现温度上发生转变的大量物质。其数据^⑫已在第三届国际热分析会议上提出，而且与美国国家标准局商定市售三套，每套五种标准物质。

ICTA 命名委员会是这样定义^⑬DTA 技术的“将试样和参比物处在以一定速率加热或冷却的相同温度状态的环境中，记录下试样和参比物之间的温度差异，并对时间或温度作图”。获得的实验数据以 DTA 曲线形式表示。试样和参比物之间的温差标在纵坐标上，吸热过程以向下的峰表示。相反地，一个放热过程将表现为 DTA 曲线的向上偏移。无论是时间还是温度 (t 或 T) 总是从左到右增加，以横坐标表示。因此，得到的 DTA 曲线通常有一个或多个放热峰和（或）吸热峰。有一些峰可能相互重叠在一起。任何一个特

定峰的面积可以作为发生物理或化学变化过程中所释放或吸收的热量的一个定量测定值。因为试样和参比物的热容及热传导很少是相同的，所以，当外边的炉子以均匀速度加热或冷却时，它们之间通常存在一个很小的温差。因此，即使没有物理或化学变化发生，DTA 曲线的基线也会偏离横坐标。这种现象就有可能用它来测定热容和测定固相——固相的转变温度。

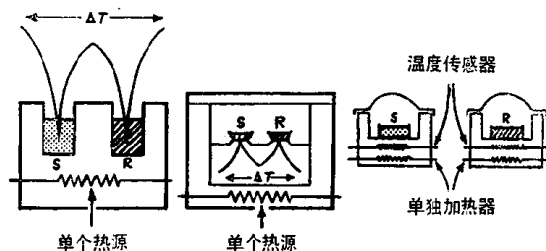
基于工业差热分析仪的通用性，与红外吸收光谱的测定一样，DTA 曲线的测定已成为常规实验手段。实验技术的简易有时候使实验数据含糊不清，所以，DTA 曲线的解释常常需要熟练的技术和一定的经验。甚至一个简单无机化合物的热分解，也能产生很多错误的解释。我们已经谈到了这些困难中的一些情况②。

所以，单独凭 DTA 数据来解析问题是很不可靠的。最经常与 DTA 一起应用的技术是热重法 (TG) 和逸出气体分析 (EGA)。前者讲的是在不变的升温速率下记录试样重量的变化；后者指的是 DTA 过程中由流动气流带出释放出来的产物，收集起来，再用象红外吸收光谱或气相色谱技术进行分析。

DTA 和 DSC

最近几年，“差热分析”和“差示扫描量热法”术语的意义相当混乱，后者称为 DSC。虽然这两种技术的应用领域实际上是相同的，（见图 1.4）而且也被一些仪器制造商所印证，但概念是不一样的。

ICTA 命名委员会^⑩定义差示扫描量热法是这样的一种技术“将试样和参比物处在以一定速率加热或冷却的相同温度状态环境中，记录下试样和参比物之间建立零温差时所需要的能量，并对时间或温度作图”。



(a) 经典 DTA (b) BoersmaDTA (c) DSC

图 1.4 三种主要差热分析技术示意图 (引自 Perkin-Elmer 热分析通讯, No. 9, 1970)

由此可见，在 DSC 中试样和参比物必须分别装在加热器中，而且要有单独的温度传感装置，通常用热电偶或温度敏感电阻。用电分别加热试样和参比物，并控制升温速率使两物质保持相同的温度。因此，DSC 曲线的纵坐标表示试样相对于参比物能量吸收的比率，这个比率当然取决于试样的热容。DSC 的概念是由 Watson 等人^⑪首先在 1964 年提出来的，以后被 Perkin-Elmer 公司所采用，并在市场上销售工业 DSC 仪器。

就定性应用而言，DTA 和 DSC 都是很好的。原则上说两者都不具有明显的长处。一般来说，大多数工业差热分析仪比 DSC 能够适用于更加广泛的温度范围；相反地，在很低的加热速度下，差示扫描量热法获得较好的结果。

在定量工作中，用 DSC 能够做的测定，采用 Boersma 型的 DTA 也能得到相同的结果。然而，所得到的曲线的解

释在某些方面是不同的。所以，只有在对问题的理论方面作了充分的研究以后方能用一种技术去代替另一种技术。

参 考 文 献

1. H. Le Châtelier, *Compt. Rend. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* 104, 1443 (1887) .
2. H. Le Châtelier, *Compt. Rend. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris* 104, 1517 (1887) .
3. H. Le Châtelier, *Bull. Soc. Fr. Miner.* 10, 204 (1877) .
4. H. Le Châtelier, *Z. Phys. Chem.* 1, 396 (1887) .
5. W. C. Roberts—Austen, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 1, 35 (1899) .
6. W. C. Roberts—Austen, *Metallographist* 2, 186 (1899) .
7. N. S. Kurnakov, *Z. Anorg. Chem.* 42, 184 (1904) .
8. J. Orcel and S. Caillière, *Compt. Rend. Séanc. Acad. Sci. Paris* 197, 744 (1933) .
9. L. G. Berg, I. N. Lepeshkov and N. V. Bodaleva, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 31, 577 (1941) .
10. P. F. Kerr and J. L. Kulp, *Am. Mineral.* 33, 387 (1948) .
11. A. F. Frederickson, *Am. Mineral.* 39, 1023 (1954) .
12. H. Morita and H. M. Rice, *Anal. Chem.* 27, 336 (1955) .
13. S. L. Boersma, *J. Am. Ceram. Soc.* 38, 281 (1955) .
14. R. C. Mackenzie and B. D. Mitchell, *Analyst*, 87, 420 (1962) .
15. D. J. David, *Anal. Chem.* 36, 2162 (1964) .
16. E. S. Watson, M. J. O'Neill, J. Justin and N. Brenner, *Anal. chem.* 36, 1233 (1964) .
17. C. Duval, *Chim. Anal. (Paris)* 54, 132 (1972) .
18. B. Wunderlich, *Thermochim. Acta* 5, 369 (1973) .
19. R. C. Mackenzie, *Talanta* 16, 1227 (1969) .
20. R. C. Mackenzie, *Talanta* 19, 1079 (1972) .
21. R. C. Mackenzie, *J. Therm. Anal.* 8, 197 (1975) .
22. H. G. McAdie, *Proceedings of the Third International Conference for Thermal Analysis, Davos (1971)*, Birkhauser, Basel, Switzerland, 1972, pp. 591.
23. M. D. Judd and M. I. Pope, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 365 (1971) .

第二章 仪 器

由于利用了集成电路后带来了许多优点，现代差热分析仪成为一种采用先进技术的新仪器。想购买仪器的人能浏览大批仪器，这些仪器附有制造商大量的资料。每个制造商都声称自己的仪器比他们的竞争者的优点多。对于刚进入 DTA 领域的一些人来说，仪器的试样、容器、组件、炉子设计和数据记录等如此多种多样，简直把人搞糊涂了。但是，现在使用的仪器在本质上仍旧包括了 Roberts-Austen 在 1899 年^①所描述过的仪器的基本组成部分。

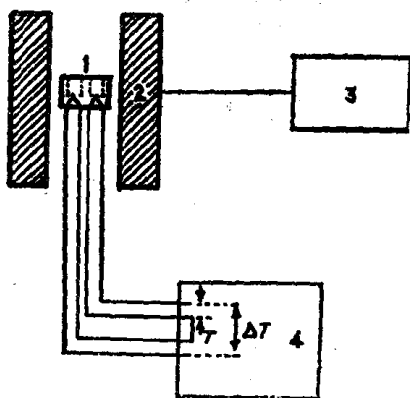


图 2.1 DTA 仪方块图

- | | |
|--------------|--------|
| 1. 试样支撑—测量系统 | 2. 炉子 |
| 3. 温度程序控制 | 4. 记录仪 |

图 2-1 是 DTA 仪器方块图，由下列具体部件组成：

1. 试样容器支撑—测量系统：这是任何一台仪器的心脏，它包括热电偶，试样容器以及在某些仪器中该部分还有陶瓷或金属均热块。

2. 炉子：具有很大均匀温度区域的热源。

3. 温度程序控制器：对炉子供给能量，以保证获得重复（而且最好是线性的）的温度变化速率。

4. 记录系统：显示并（或）记录从差热和温度测定热电偶反映出来的 e, m, f 之差（适当放大）。

以上这些对任何的 DTA 仪器都是必需的。每台仪器的形状、大小和性能决定于许多因素。这些因素也不是用户都需要了解的。但是，设计上某一组成部分的任何变化都将在某一点上反映出来，而且当研究试样支撑—测量系统时，这一点特别明显。所以一般地说，人们要考虑什么样的变化是可取的以及那些是设计中的弱点（如果存在的话）。

试样支撑—测量系统

这部分的改进也许是最多的。放大 ΔT 信号的较好方法能够增加灵敏度。这样就只要用很少的试样，同时试样容器的大小也随之减小。

实际上有两种十分不同的构造类型必须考虑，而且它们受实验时的温度范围所制约。温度范围大约 1000°C 或 1000°C 以上的 DTA 仪器的要求同温度范围在 -200°C — 500°C 的仪器要求大不相同，这将在下面讨论。

1000 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度

在这个温度范围内使用的试样容器如图 2.2 所示。在每

种情况里，可以看到组件由两个热电偶组成（一个是试样用的，另一个是参比物用的），周围有某种形状的均热块，以保证热量分布均匀。有时既不采用试样温度也不采用参比物温度而插入第三个热电偶来测定温度。可是这样做，在得到的结果中是否有些有意义的改进，那是难以确定的。

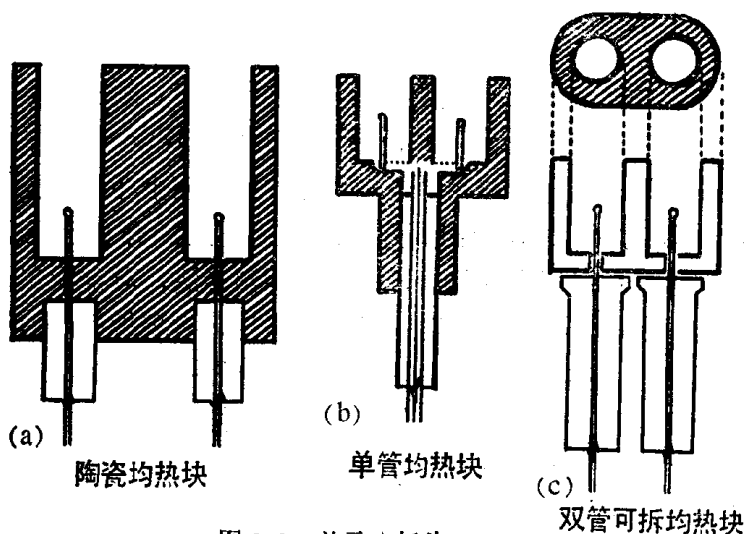


图 2.2 差示分析头

从图 2.2 很容易明白，在每种情况里，试样装在很小的坩埚内。这个小坩埚是这样设计的，底部有个小孔，恰好使装在承座上的热电偶头通过。用来制造坩埚的材料有硬质玻璃、石英、镍和铂。坩埚的选择由实验的温度范围和试样的性质而定。

某些更现代化的仪器将圆盘形热电偶装入扁平低边盘状坩埚内。此类仪器更普遍地用在低温 DTA。

在许多早期的方法里，试样不是放在一个容器中，而是