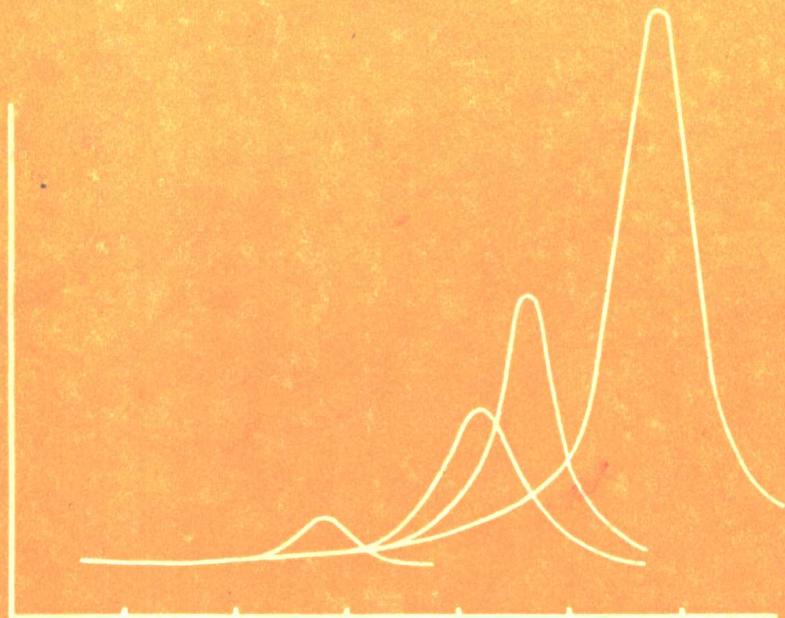


热分析及其应用

陈 镜 泓
李 传 儒 编著



科学出版社

热分析及其应用

陈镜泓 李传儒 编著

1985

内 容 简 介

热分析是测量物质受热或冷却时物理性质与温度关系的一类技术。热分析仪器操作简便、灵敏、速度快，所需试样量少（以毫克计），得到的科学信息广泛。

近年来，热分析技术已从实验室进入工业界，为工程技术人员筛选配方，确定最佳工艺，改进产品质量，节约能源和降低成本，迅速提供准确可靠的技术数据和科学根据。

本书共分三篇十四章。在介绍热分析概念、历史、现状和发展趋势的基础上，系统地评述了热重法（TG）、微商热重法（DTG）、差热分析法（DTA）、差示扫描量热法（DSC）、逃气分析和检测法（EGA和EGD）及热分析与其它分析技术的联用。除介绍仪器的原理、类型、构造、操作技术及特点外，还论及热谱图的解释和数据处理及影响实验结果的因素。尤其着力于从理论和实用两方面阐述热分析技术在物理、化学、化工、石油、能源、地质、纺织、塑料、橡胶、纤维、医药、食品、生物、陶瓷、玻璃、火药、土壤、冶金、建筑、煤炭、电子及空间技术等领域中的应用。为方便读者，本书还在附录中收入了“国际热分析协会”关于热分析命名法和有关规定，以及各种商品热分析仪器的型号和性能。

本书可供科研、生产部门的科技人员，从事热分析的专业人员及大专院校有关专业师生参考。

热 分 析 及 其 应 用

陈 镜 泓 李 传 儒 编 著

责 任 编 辑 操 时 杰

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

书

1985年6月第一版 开本：850×1168 1/32

1985年6月第一次印刷 印张：14 3/4

精 1—4,600 插页：精2

印数：平 1—4,800 字数：386,000

统一书号：13031·2888

本社书号：4048·13-4

布脊精装 4.95 元

定价：平 装 4.15 元

序

迄今出现的一切分析手段，大多是在一定条件下追踪物质能量或质量的变化过程，进而推断其结构与物性之间的关系。热分析也是如此。它是在程序控制温度下自动连续跟踪物质的物理性质与温度关系的一类技术，是研究物质受热或冷却时所发生的各种物理和化学变化的有力工具，现已在科学、产品开发和生产过程中获得广泛应用。

热分析实质上是一类多学科通用的分析测试技术，它所能应用的领域极广，包括无机、有机、化工、冶金、陶瓷、玻璃、医药、食品、塑料、橡胶、土壤、炸药、地质、海洋、电子、能源、建筑、生物及空间技术等。目前，国际上已有一万多台热分析仪器投入使用。有关热分析的理论、方法学、仪器设计及应用方面的文献每年约数千篇。热分析专门刊物已有四种，专著及单行本有一百多册。国际热分析协会自1965年成立以来，已召开过七次国际学术会议，北美、北欧成立了地区性热分析学会，英国、苏联、日本、瑞士、澳大利亚等十多个国家也成立了全国性的专业学会。我国于1979年成立了中国化学会物理化学委员会之溶液化学-热力学-热化学-热分析专业组(CTTT)，上海、北京、昆明、西安也相继成立了地区性热分析专业组，这都说明热分析正处在蓬勃发展和广为普及的阶段。

国外热分析文献资料浩如烟海，国内从事热分析工作的同志日益增多，然而，中文版专论热分析的参考书至今甚少，致使从事这方面工作的人往往不易掌握较全面、系统的知识，工作中常用的数据和资料更难查找。为满足广大工作者的需要，我们根据Keattch, Wendlandt, Nanghton等人热分析专著的最新版本，参考Pope, Mackenzie, Lonalard, Garn, Carroll和神户博

太郎诸家的论著及 Perkin-Elmer 和 Du Pont 两大热分析仪器制造公司的有关资料，结合我们工作中的经验编写成《热分析及其应用》一书。

本书共分三篇十四章。绪论简明扼要地叙述热分析的基本概念、发展历史、应用范围、现状及未来；第一、二两篇系统评述热重法（TG）、微商热重法（DTG）、差热分析法（DTA）、差示扫描量热法（DSC）、逸出气分析和检测法（EGA 和 EGD）的仪器原理、类型、构造、操作方法及特点，并论及热谱图的解释方法、数据处理方法和影响实验结果的因素，还以较大的篇幅从理论和实用两方面阐述热分析技术在各种学科和生产中的应用。考虑到在解答从科研和生产实践中提出的问题时，有时并非一种分析手段就可以得到圆满的答案，往往需要多种技术配合使用方能奏效，因此，第三篇集中介绍热分析的联用技术。附录为读者提供了国内外热分析仪器的种类和性能指标及“国际热分析协会”关于热分析术语命名法和有关规定。

我们希望本书在使读者了解热分析的历史、概貌之后能较深入、系统地掌握主要热分析的实验方法和应用技术，了解热分析和其它分析方法联用的重要性。也希望读者从本书所列举的应用实例中得到启发，在自己的工作中更合理地使用热分析仪器，巧妙地选择实验条件，创造性地解决科学的研究和生产实践中的问题。

在本书编写过程中承蒙刘金香、朱翠珍、黄国豪、程蓉芳、钟隆盛同志提出宝贵意见，并给予多方协助，在此谨致衷心感谢。

由于编者水平所限，缺点错误在所难免，切望广大读者批评指正。

作 者

目 录

绪论	1
----------	---

第一篇 热重法(TG)

第一章 热天平	16
---------------	----

1-1 基本结构	16
1. 记录天平	17
2. 支持器	22
3. 炉子和炉温程序控制器	25
4. 温度检测系统	28
5. 记录仪	32
1-2 热天平的发展	34
1. Honda 热天平和 Guichard 热天平	34
2. Chevenard 热天平	36
3. 螺旋弹簧热天平	38
4. 杜邦 (Du Pont) 热天平	39
5. 多谱仪	40
6. Mettler 热天平	42
7. 石英天平	44
8. 自动热天平	45
参考文献	50

第二章 影响热重曲线 (TG 曲线) 的因素	54
------------------------------	----

2-1 影响 TG 曲线的仪器因素	55
1. 升温速率	55
2. 走纸速率	58
3. 支持器及坩埚材料	59

4. 气氛	63
5. 热天平灵敏度	68
2-2 影响 TG 曲线的样品因素	70
1. 样品量	70
2. 样品粒度	72
3. 样品的其它影响	72
2-3 热重法的误差来源	73
1. 支持器的空气浮力	74
2. 炉内气体的对流	76
3. 温度的测量	76
4. 随机误差	80
参考文献	82
第三章 微商热重法 (DTG) 和自发气氛热重法	84
3-1 微商热重法 (DTG)	84
3-2 自发气氛热重法	90
参考文献	95
第四章 反应动力学的等温实验	96
4-1 核晶过程 (或诱导过程)	98
4-2 固态热分解的一般分类	99
1. 受核生长和干扰控制的反应	100
2. 受扩散控制的反应	103
3. 出现液化的反应	105
4-3 反应机制的分析	107
1. 一般分析	107
2. 约化时间图	108
3. $\ln \ln$ 分析	110
4-4 动力学方程	112
1. 加速相界定律及其线性函数	113
2. Prout-Tompkins 和 Avrami-Erofeev 方程	114
3. Mampel 中间态定律及一级衰变定律	115

4-5 Arrhenius 公式	117
参考文献	119
第五章 反应动力学的动态实验	120
5-1 微商法	120
1. Newkirk 法	120
2. Freeman-Carroll 法	121
3. 多个升温度速率法	122
4. 最大速率法	123
5. Achar, Brindley 和 Sharp 法	123
6. Vachuska 和 Voboril 法	123
5-2 积分法	124
1. Doyle 和 Zsakó 法	125
2. Coats 和 Redfern 法	126
3. MacCallum 和 Tammer 法	127
5-3 其它方法	128
5-4 各种方法的比较	128
5-5 反应机制的判断	132
参考文献	135
第六章 热重法在有机化学和高分子化学中的应用	137
6-1 有机化合物	137
1. 热处理过程及热分解	137
2. 升华和蒸汽压的测定	139
3. 炸药和固体火箭推进剂的分析	141
6-2 聚合物	142
1. 热处理过程及石墨化结构	142
2. 热稳定性和热寿命	148
3. 添加剂的分析	152
4. 聚合物的共混与共聚物	154
6-3 天然有机材料	155
参考文献	159

第七章 热重法在无机化学和分析化学中的应用	162
7-1 一般分析	162
1. 沉淀物的评价	162
2. 金属离子含量的测定	166
3. 碳酸钠的干燥和分解	168
4. 氧化铝的干燥温度	169
5. 水合物的复杂混合物	170
6. 水合硅酸钙中氢氧化钙和碳酸钙的分析	171
7. 锰、钙、锶、钡的测定	173
8. 邻苯二甲酸氢钾	175
7-2 络合物	177
7-3 脱水和脱羟	181
7-4 化学热力学研究	183
7-5 热稳定性	188
1. 硝酸钴铯	189
2. 铬酸汞	189
参考文献	192
第八章 热重法在吸附过程中的应用	194
8-1 吸附天平	195
8-2 无孔材料的物理吸附	197
8-3 多孔材料的吸附作用	203
参考文献	210
第九章 热重法在矿物学和其它学科中的应用	212
9-1 在石棉型矿物中的应用	212
9-2 在其它矿物中的应用	213
9-3 在土壤分析中的应用	214
9-4 热重法用于煤的研究	216
9-5 腐蚀	217
9-6 氧化物的混合物和玻璃工艺学	218
9-7 建筑材料	219

第二篇 差热分析法(DTA)

和差示扫描量热法(DSC)

第十章 差热分析法和差示扫描量热法概述	223
10-1 差热分析法	223
1. 引言	223
2. 理论	226
3. 影响 DTA 曲线的因素	232
(1) 升温速率	233
(2) 炉内气氛	236
(3) 样品支持器	240
(4) 热电偶位置	245
(5) 热电偶	250
4. 样品特性	252
(1) 样品量	252
(2) 样品粒度和填装方式	253
(3) 稀释剂的影响	255
5. 操作参数讨论	256
10-2 定量差热分析	257
1. 引言	257
2. 标定	259
3. 标样	261
4. ΔH 的计算	262
5. ΔH 测量的精度和准确度	264
10-3 反应动力学	266
10-4 差示扫描量热法	273
1. 引言	273
2. 理论	275
参考文献	277

第十一章 差热分析仪和差示扫描量热仪	282
11-1 差热分析仪	282
1. 引言	282
2. 样品支持器	283
3. ΔT 和 T 的检测系统	287
4. 炉子和炉温程序控制器	291
5. 低能级电压放大器和记录系统	296
6. DTA 仪的种类	297
(1) 密封管型的 DTA 装置	297
(2) 高压 DTA 装置	300
(3) 高温 DTA 仪	302
(4) 微量 DTA 仪	304
(5) 自动化 DTA 仪	305
(6) 其它 DTA 仪	307
11-2 差示扫描量热仪	314
参考文献	319
第十二章 差热分析和差示扫描量热法的应用	325
12-1 引言	325
12-2 DTA 卡片索引	328
12-3 有机化合物	329
12-4 无机化合物	341
12-5 粘土和矿物	350
12-6 聚合物	356
12-7 生物化学	367
1. 磷脂	368
2. 蛋白质和多肽	370
3. 生物膜	372
4. 生物材料	375
12-8 物理化学	378
1. 纯度测定	378

2. 比热	382
3. 导热率	386
4. 导电率	387
5. 热发射率	387
6. 相图	388
7. 沸点, 蒸发热焓和升华热焓	391
12-9 其它应用	393
参考文献	395

第三篇 逸出气检测法(EGD) 和逸出气分析法(EGA)——兼论热分析的联用方法

第十三章 逸出气检测法 (EGD)	407
13-1 热裂解装置和 EGD 装置	407
13-2 EGD 和 DTA 的联用	410
参考文献	416
第十四章 逸出气分析法 (EGA)	418
14-1 气相色谱法 (GC)	419
14-2 滴定法	422
14-3 红外光谱法 (IR)	424
14-4 热微粒分析法 (TPA)	425
14-5 薄层色谱法 (TLC)	427
14-6 火焰离子检测法 (FID)	428
14-7 质谱法 (MS)	431
1. EGA-MS 联用	432
2. EGD-MS 联用	432
3. DTA-EGD-MS 联用	434
4. TG-EGD-MS 或 TG-DTA-EGD-MS 联用	435
14-8 热压重量法 (TBG)	439
参考文献	440

附录

一、热分析的命名和标准化	443
I. 热分析的定义	443
II. 热分析技术的分类和定义	443
III. 热分析术语(英汉对照)	446
IV. 热分析符号	448
V. DTA 和 TG 曲线表示法	449
VI. ICTA 推荐记录热分析数据的标准方法	451
VII. 温度标准物质	453
二、商品热分析仪器介绍	454

绪 论

热分析是一类多学科的通用技术，其仪器种类繁多，应用范围极广。这里将简要地向读者介绍热分析的定义、分类、起源、发展、地位、作用及现状和未来。

热分析的定义及分类

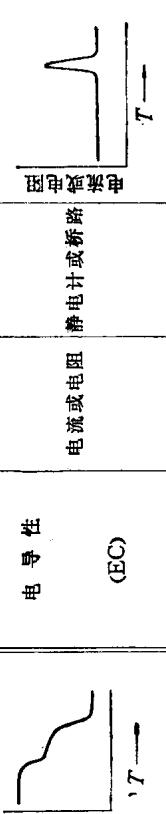
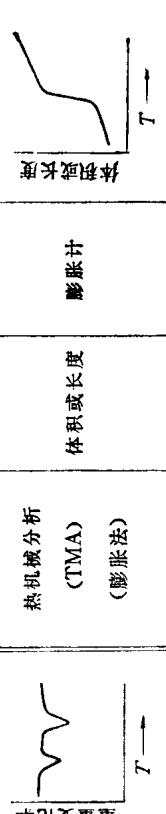
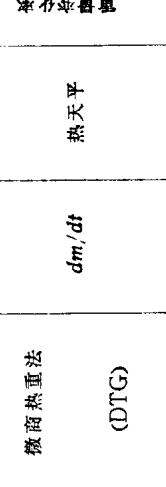
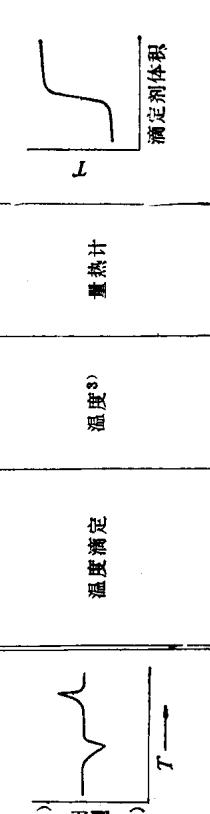
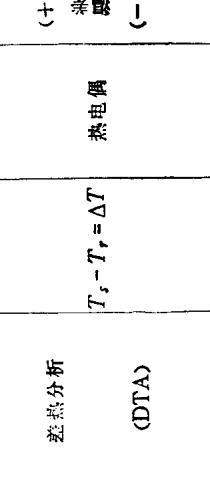
定义：热分析是在程序控制温度下测量物质的物理性质与温

表 1 热分析技术的分类

物理性质	热分析技术名称	简称
1.质量	(1) 热重法 (2) 等压质量变化测定 (3) 逸出气检测 (4) 逸出气分析 (5) 放射热分析 (6) 热微粒分析	TG TGD TGA
2.温度	(7) 升温曲线测定 (8) 差热分析	DTA
3.热量	(9) 差示扫描量热法	DSC ¹⁾
4.尺寸	(10) 热膨胀法	
5.力学特性	(11) 热机械分析 (12) 动态热机械法	TMA
6.声学特性	(13) 热发声法 (14) 热传声法	
7.光学特性	(15) 热光学法	
8.电学特性	(16) 热电学法	
9.磁学特性	(17) 热磁学法	

1) DSC分两类：补偿式DSC和热流式DSC。

表 2 某些热分析方法的被测物理量与典型曲线

技 术	被测参量	检测装置	典型曲线	被测参数	检测装置	典型曲线
热 重 法 (TG)	质量	热天平		电 导 性 (EC)	电流或电阻	
微商热重法 (DTG)	$d\dot{m}/dt$	热天平		热机械分析 (TMA) (膨胀法)	体积或长度	
差热分析 (DTA)	$T_s - T_r = \Delta T$	热电偶		温度滴定	温度 ³⁾	

差示扫描量热法 (DSC)	热流 dH/dt	量热计	动态反射分光法 (DRS)	反射光计
逸出气检测 (EGD)	热导性1) 热导池1)		放射热分析 (ETA)	放射热装置
热发光 (TL)	光发射	光检测器2) 照度计		温度计 量热计

1) 其他检测器也可用; 2) 也可用光电倍增管, 光电池等; 3) 也可用DTA或DSC。

度关系的一类技术。这里所说的“程序控制温度”一般指线性升温或线性降温，当然也包括恒温、循环或非线性升温、降温。这里的“物质”指试样本身和（或）试样的反应产物，包括中间产物。定义中的“物理性质”包括质量、温度、热焓变化、尺寸、机械特性、声学特性、光学特性、电学及磁学特性等等。显而易见，凡是测量物质的物理性质随温度变化的技术都可归入热分析之列。实际上迄今出现的绝大多数分析技术所检测的物理量都是物质的物理性质，所以，国际热分析协会在给热分析下定义时就指出，诸如X射线衍射、红外光谱分析等，尽管它们偶尔也使样品在受热的条件下进行分析，但不能归入热分析之列。即使如此，热分析所包罗的范围仍然相当庞大。然而，目前常用的热分析技术实际上不外十几种。

分类：国际热分析协会已将至今出现的热分析技术进行了分类，如表1所示。表1中各种热分析技术的定义见附录一。表2说明热分析技术所测得的物理量随温度而变化的模式曲线。曲线的横坐标一般反映热分析技术的通性，纵坐标代表每种热分析技术的特性。

热分析的起源及发展

在热分析的发展历史上，人们最早发现和应用的是热重法。热重法的出现证明了人类对热及称重认识的深化和使用的成功。大约公元前五万年，人类就学会了使用火，这是人类控制热的开始。公元前332—330年，古埃及人提炼金时使用的称重法是人类学会称重的标志。然而，真正把重量与热联系起来还是十八世纪的事，1780年英国人 Higgins 在研究石灰粘结剂和生石灰的过程中第一次用天平测量了试样受热时所产生的重量变化。1786年，英国人 Wedgwood 在研究粘土时测得了第一条热重曲线，观察到将粘土加热到“暗红”时出现明显失重。这就是热重法的开始。“热天平”这个词是日本人本光多太郎于1915年首次提出来的。他在“论热天平”一文中介绍了世界上第一台热天平并用这台热天