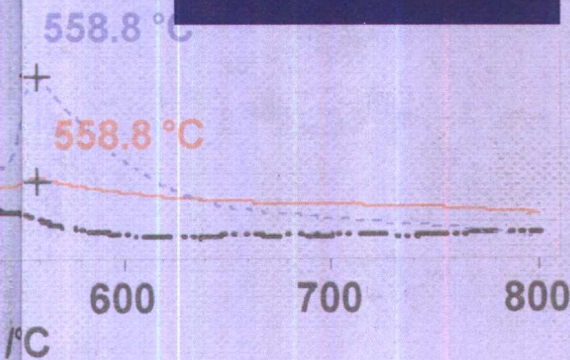
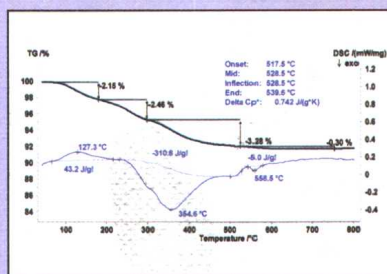
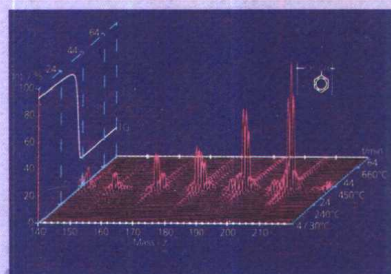
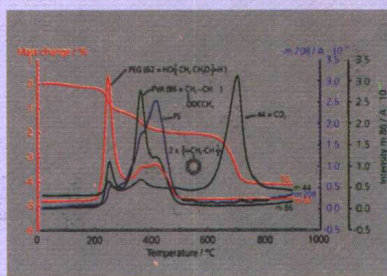
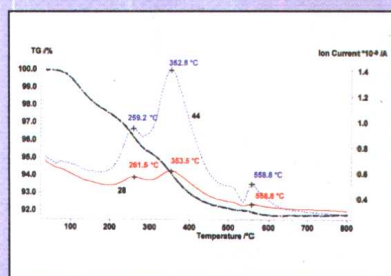


热分析质谱法

陆昌伟 奚同庚 编著



上海科学技术文献出版社

热 分 析 质 谱 法

陆昌伟 奚同庚 编著

上海科学技术文献出版社

图书在版编目(CIP)数据

热分析质谱法 / 陆昌伟编著. — 上海: 上海科学技术文献出版社, 2002.1

ISBN 7-5439-1842-0

I. 热… II. 陆… III. 热分析 — 质谱法
IV.0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 057326 号

热分析质谱法

陆昌伟 奚同庚 编著

*

上海科学技术文献出版社出版发行

(上海市武康路 2 号 邮政编码 200031)

全国新华书店经销

常熟人民印刷厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 10.125 字数 253 000

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月第 1 次印刷

印数: 1-3 100

ISBN 7-5439-1842-0/O·127

定价: 45.00 元

内 容 提 要

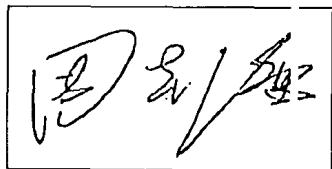
本书系统地介绍热分析和质谱分析联用技术的原理、分析方法、仪器结构和参数选择,以及在材料科学、物理化学、热化学和热物理等领域中的应用。热分析质谱法是热分析和质谱分析两个分支学科交叉形成的一种新的分析方法,体现了热分析和质谱分析两种技术耦合或联用而形成的优势互补,是对传统热分析技术的突破,也是质谱分析的新发展,已成为研究材料热分解过程、反应动力学、热化学反应机制等问题的重要研究手段,发展前景良好。

本书可作为大专院校学生、研究生及教师的教学用书,也可作为有关科研人员和工程技术人员的参考书。

序

《热分析质谱法》是热分析和质谱分析两个分支学科交叉形成的一种新的分析方法,体现了热分析和质谱分析两种技术耦合或联用而形成的优势互补,是对传统热分析技术的突破,也拓宽了质谱分析的应用领域,已成为研究材料热分解过程、反应动力学、热化学反应机制等问题新的重要研究手段,发展前景很好。迄今,国内外有关热分析和质谱分析虽有不少著作问世,但《热分析质谱法》专著至今未见出版。作者根据 20 多年来应用热分析和质谱分析联用技术研究材料科学的心得和发表的近 50 篇学术论文,撰写本书,对我国热分析质谱法研究的发展具有明显的促进作用,也可作为相关科技人员的参考书和有关专业研究生的参考教材,为此特推荐出版。

中国科学院院士
中国科学院金属研究所研究员



2000, 3, 24

前 言

热分析技术是在温度程序控制下研究材料的各种转变和反应,如脱水、结晶-熔融、蒸发、相变等以及各种无机和有机材料的热分解过程和反应动力学问题等,是一种十分重要的分析测试方法。传统的热分析技术如热重法和差热分析法虽然能测定材料受热而产生的质量和热量的变化(质量增加、质量损失或吸热、放热),但无法同时对其逸出的气体组分进行表征,对于一些较为复杂的热化学反应不能提供更多的信息,以致对许多热反应的机制无法给予解释。而质谱分析法则能直接鉴定热反应过程中所逸出的气体。因此,将质谱仪(主要指四极质谱仪)与热分析仪耦合联用恰好弥补了热分析方法上的不足。所以,热分析和质谱联用技术为探索和改进材料的制备工艺,为正确解释材料热化学反应的机制提供了新的科学依据。热分析和质谱分析联用技术作为一种新的分析方法,国际上对该方法的用词也未完全统一,在日本称之为《质谱热分析法》(Mass Spectrometry-Thermal Analysis),有的国家则称之为《热分析质谱同时利用技术》(Simultaneous Thermal Analysis Coupled with Mass Spectrometry)等等。我们认为,该方法的本质及研究范畴与热的问题密切相关,因此用《热分析质谱法》(Thermal Analysis-Mass Spectrometry)更为贴切,因此把它作为书名。它不仅对无机材料、有机材料而且对各种复杂的复合材料的热学行为的研究都有重要的应用价值。尤其近年来,材料科学家们通过将不同功能的有机官能团引入无机材料的网络结构加以改性,大大提高了材料的应用性

能。对于这种有机改性的无机材料的热化学过程的研究对材料的制备意义十分重大。热分析和质谱分析联用技术可在程序温度控制下对有机-无机复合网络结构热分解过程中的挥发性物质、热分解的碎片同时进行热学和质谱学的表征。近几年中,热分析和质谱分析联用技术发展很快,各种新型商品仪器相继问世,它的应用覆盖面也不断扩大,对于研发的各种用于航天事业中的烧蚀材料的热分解过程研究;对于环境科学中废料和污染物质的热处理过程中所释放的各种有毒有害气体分析都有了不同成功应用的实例,其应用前景十分看好,发展潜力不可低估。

笔者通过多年实践与探索,在热分析和质谱分析联用技术的功能开发和应用研究方面开展了大量的工作,在学术上已有不少积累。笔者曾应邀于1995年11月12日~15日召开的第一届东南亚国际热物性会议(SEAS'95,吉隆坡)上作过专题报告《质谱和热分析联用技术在材料研究中的新应用》。随后,又多次在国际会议和国外重要学报上宣读或发表有关质谱和热分析联用技术的特邀报告和研究论文,从而为本书的编著提供了较丰富的科学技术内涵。

迄今,国外虽有人对热分析和质谱分析的联用技术作过若干专题性评述,但尚未见一本较系统地介绍这种联用新技术的专著问世。从有关的专业会议悉知,国内不少单位正在考虑开展这方面工作,也有不少从事材料研究和热分析的同行人通过不同的方式想要更多地了解和掌握有关热分析和质谱分析联用技术的物理基础、实验方法以及它的应用范围,等等。故早在1997年初笔者就萌发了编著本书的想法。在本书编著的过程中,笔者不断得到国内外同行们的关心和支持,并对本书的若干章节提出了许多宝贵意见。在此一并致以深切的谢意。由于热分析和质谱分析联用技术仍处在不断的发展阶段,不可能将所

有的文献在本书中反映出来。加上热分析和质谱分析各自作为独立的学科分支,分别已有一些专著出版,显然,本书的重点理应在这两种分析技术的联用和应用上面,但考虑到多数人从事热分析的工作者对质谱分析技术的原理和实验方法了解不多;而从事质谱分析的研究者,通常对热分析技术的原理和试验方法关注较少,因此为了使本书的结构更系统、更合理,故在本书中仍对热分析和质谱分析的基本原理和方法也作了必要的介绍。由于笔者水平所限,如有不妥或商榷之处,恳望学术同行和广大读者匡正。

编著者

2000.11.3

目 录

第 1 章 绪论 ..	1
1.1 热分析质谱法的发展历史沿革 ..	1
1.2 热分析质谱法的应用和研究范畴 ..	5
1.3 热分析质谱法的展望 ..	7
参考文献 ..	8
第 2 章 热分析物理基础 ..	10
2.1 基本概念和基本定律 ..	10
2.1.1 热 ..	10
2.1.2 热力学平衡态 ..	10
2.1.3 聚集态和相态 ..	11
2.1.4 热力学第一定律 ..	11
2.1.5 热力学第二定律 ..	13
2.2 物质受热过程中发生的变化 ..	14
2.3 热量传递的一般规律 ..	16
2.3.1 热传导过程 ..	16
2.3.2 热对流过程 ..	17
2.3.3 热辐射过程 ..	18
参考文献 ..	19
第 3 章 质谱分析物理基础 ..	20
3.1 同位素与原子质量 ..	20
3.1.1 原子结构 ..	20
3.1.2 同位素 ..	21

3.1.3	原子质量单位	21
3.1.4	质量亏损	22
3.2	物质中原子的电离过程	22
3.2.1	一次电离和多次电离	23
3.2.2	分子离子碎裂	23
3.2.3	离子-分子间的缔合、剥夺和诱导反应	24
3.2.4	共振俘获	24
3.2.5	生成离子偶	25
3.3	富兰克-康敦原理	25
3.4	罗森斯托克准平衡理论	29
3.4.1	准平衡理论的基本点	29
3.4.2	准平衡理论的速度方程式	31
3.5	离子碎裂机理的解释	33
3.5.1	电荷-自由基定域假说	33
3.5.2	产物稳定性规则	35
3.5.3	偶电子规则	37
3.5.4	斯蒂文森规则	37
3.5.5	分子轨道理论计算	40
	参考文献	42
第4章	热分析方法	43
4.1	热重法	43
4.1.1	热重法的原理	43
4.1.2	微商热重法的原理	45
4.1.3	影响热重法测定结果的各种因素	51
4.1.4	热重定量分析法	58
4.1.4.1	热重算法	58
4.1.4.2	热重图算法	60

4.1.5 热重动力学	61
4.1.5.1 热重动力学的基本表达式	61
4.1.5.2 热重动力学的数据处理方法	63
4.1.5.3 热重动力学的应用	72
4.2 差热分析法	75
4.2.1 差热分析的原理	75
4.2.2 差热曲线方程	79
4.2.3 差热分析的影响因素	86
4.2.3.1 仪器因素的影响	86
4.2.3.2 实验条件的影响	89
4.2.3.3 试样的影响	93
4.2.4 微商差热分析	100
4.2.5 高压差热分析	101
4.2.5.1 高压 DTA 研究 HgO 的多晶转变	102
4.2.5.2 高压 DTA 研究煤的加氢反应	102
4.2.5.3 高压 DTA 研究液晶的介晶相转变	102
4.2.6 研究反应动力学的差热分析法	103
4.2.6.1 Kissinger 法	104
4.2.6.2 Padmanadhan 法	106
4.2.6.3 Piloyan 法	107
4.3 差示扫描量热法	108
4.3.1 差示扫描量热法的基本原理	109
4.3.2 差示扫描量热曲线方程	112
4.3.2.1 热流型 DSC 曲线方程	112
4.3.2.2 功率补偿型 DSC 曲线方程	113
4.3.3 差示扫描量热法的影响因素	114
4.3.3.1 实验条件的影响	115

4.3.3.2 试样性质的影响	116
4.3.4 DSC 的温度和量热校正	118
4.3.4.1 温度校正	118
4.3.4.2 量热校正	119
4.3.5 调制差示扫描量热法	121
4.3.5.1 对共混聚合物组成的分析	122
4.3.5.2 对无机物弱相变的评估	123
4.3.6 DSC 动力学	124
参考文献	123
第 5 章 质谱分析方法	131
5.1 离子激发方法	131
5.1.1 电子轰击电离	131
5.1.2 热电离	133
5.1.3 化学电离	134
5.2 离子的引出、加速和聚焦	135
5.3 离子的质量分离方法	138
5.3.1 磁场偏转法	138
5.3.1.1 质谱方程	138
5.3.1.2 质量色散	140
5.3.1.3 方向聚焦	141
5.3.2 四极滤质法	142
5.3.2.1 四极场	142
5.3.2.2 质量分离	142
5.3.2.3 质量扫描	144
5.3.3 飞行时间质量分离法	145
5.3.3.1 脉冲束直线飞行时间质量分离	145
5.3.3.2 离子回旋质量分离	146

5.4 离子检测方法	147
5.4.1 电学检测法	147
5.4.1.1 法拉第杯法	147
5.4.1.2 电子倍增器法	148
5.4.2 光学检测法(照相机)	153
参考文献	154
第 6 章 热分析质谱法中仪器的耦合和组合方式	155
6.1 热分析仪和质谱仪的耦合方法	155
6.1.1 真空直接耦合	155
6.1.2 一步耦合系统	156
6.1.3 二步耦合系统	156
6.2 热分析仪和质谱仪组合方式	158
6.2.1 直接插入探针法	158
6.2.2 TG-MS	159
6.2.3 DTA-MS	162
6.2.4 TG-DTA/DSC-MS	162
6.2.5 TG-DTA-EGD-MS	165
6.2.6 TG-GC-MS	166
6.2.7 TG-FTIR-MS	166
6.2.8 DTA-MS 和 DTA-GC-MS	169
6.3 热分析仪和质谱仪的多级联用	171
6.4 热分析仪和质谱仪联用与相关技术的比较	173
6.4.1 与热分析仪和傅里叶红外光谱仪联用的 比较	174
6.4.1.1 红外光谱和 FTIR 的特征	174
6.4.1.2 热分析仪和 FTIR 耦合接口	175
6.4.1.3 TG-MS 与 TG-FTIR 的比较	175

6.4.2 与热分析仪和气相色谱仪联用的比较	175
6.4.2.1 气相色谱的特征	175
6.4.2.2 热分析仪和气相色谱仪的耦合	177
6.4.2.3 TG-MS 和 TG-GC, TG-GC-MS 的比较	173
参考文献	173
第7章 热分析质谱法实验结果的分析和判别	180
7.1 对热分析质谱法实验结果的分析	180
7.1.1 TG-MS 结果分析	180
7.1.2 TG-DTA-MS 结果分析	183
7.1.3 DTA-GC-MS 结果分析	185
7.2 结合其它技术对热分析质谱法实验结果的判别	192
7.2.1 结合 XRD 进行判别	192
7.2.2 结合 XRFA 和 FTIR 进行判别	194
参考文献	197
第8章 影响热分析质谱法实验结果的因素	193
8.1 热分析质谱法的实验参数选择	193
8.1.1 联用仪器中热分析实验参数的选取	193
8.1.2 联用仪器接口参数的选取	200
8.1.3 联用仪器中质谱仪的主要实验参数选取	200
8.2 质量转移对 TA-MS 实测曲线相互关系的影响	203
8.2.1 受激响应技术	203
8.2.2 实验和计算方法	203
8.2.3 描述输入和输出信号关系的气流模型	207
8.2.4 从已知 τ_p 和 τ_m 及测得的输入信号 $g(t)$ 实验	

(DTG 曲线)计算输出信号 $h(t)$ 计算 (MS 曲线)	209
8.2.5 从已知 τ_p 和 τ_m 及测得的输出信号 $h(t)$ 实验	
(MS 曲线)计算输入信号 $g(t)$ 计算 (DTG 曲线)	211
8.2.5.1 输入气体的影响	212
8.2.5.2 混合气体的影响	212
8.2.6 在载气中逸出气体扩散的影响	214
8.2.7 最小的总气体流速的测定	215
8.2.8 F 分布函数测定	216
8.3 TA-MS 系统质谱信号的定量校正问题	220
8.3.1 TA-MS 系统质谱信号定量校正的基本 途径	221
8.3.2 TA-MS 系统质谱信号定量校正实验方法	222
8.3.3 载气流速对 MS 信号定量校正的影响	225
8.3.4 分析试样量对 MS 信号定量校正的影响	226
8.3.5 温度对 MS 信号定量校正的影响	228
8.3.6 载气性质的影响	230
8.3.7 校正方法的比较	233
参考文献	234
第 9 章 热分析质谱法的应用及其实例分析	235
9.1 在无机材料研究中的应用	235
9.1.1 化学法制备超细 ZrO_2 粉体热分解过程 研究	235
9.1.2 SiC 纤维/铝硅酸锂热分解过程的 TG-DTA-MS 研究	237
9.1.3 用 TG-DTA-QMS 研究含水草酸钙的热分解 过程	240
9.1.4 泥土矿物蒙脱石热分解 TG-DTA-DTG-QMS	

分析	243
9.1.5 玻璃熔融过程中逸出气体的研究	245
9.1.6 煤在燃烧过程中逸出气体的研究	246
9.2 在有机材料研究中的应用	248
9.2.1 热激发方法对有机硅前驱体聚硅氧烷和 聚碳硅烷的热分解行为影响的研究	248
9.2.2 正丁醇同氧化锆相互作用机理的研究	251
9.3 在复合材料研究中的应用	254
9.3.1 20% $\text{AlO}_{3/2}$ - SiO_2 -epoxy $\text{SiO}_{3/2}$ 有机-无机杂化 复合材料热处理过程的研究	254
9.3.2 添加二甲亚砷 SiO_2 - PbO - B_2O_3 系统凝胶-玻璃 转变过程的研究	257
9.3.3 液相包裹法 BaTiO_3 微粉合成机理的研究	261
参考文献	266
附录	268
一、元素、同位素数据表	268
二、多重质谱线的分辨率	279
三、基本符号表	291
后记	305

第1章 绪 论

热分析技术的发展已整整跨越了一个世纪。当今它已成为近代仪器分析领域中一个重要分支学科。1787年,在 Fordyce 完成了固体物质热传导能力试验后的一百年,法国科学家 Chatelier 于 1887 年在他的论文中首次提出了热分析方法。1951 年,Mark 和 Wittels 描述了一个作为微型量热计的示差热分析装置。1958 年起, Murphy 在美国《分析化学》杂志上,两年一次发表关于热分析技术发展的评述。1963 年,美国铂金—埃尔默公司的 Watson 和 O' Neill 等研制成功了差示扫描量热计。1963 年 Langer 和 Gohlke 首次实现热分析和质谱联用。此后的 30 多年中由于计算机技术的应用和发展,使热分析技术及其与质谱的联用技术,又有了许多新的发展甚至突破。

1.1 热分析质谱法的发展历史沿革

大量文献资料表明,热分析和质谱分析联用技术的发展 and 逸出气体的检测和分析有着十分密切的关系^[1]。

逸出气体分析是在温度程序控制下,定性或定量地测定物质释放的挥发性物质或气体的特性和数量随着温度变化的一种技术。样品在裂解室裂解后,采用间歇或连续的检测方法测定逸出气体的成分。常用的测定方法有质谱法、气相色谱法和薄层色谱法。应该说,在这些方法中应用得最广的是质谱法。目前,学术界较一致公认最早将热分析和质谱联用的是 Langer 和 Gohlke。早在 1963 年,他们首先利用飞行时间质谱仪的真空室对 $\text{BeSO}_4 \cdot$