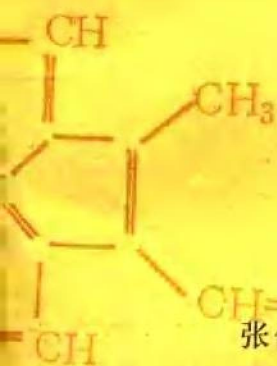
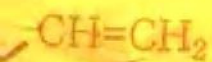




分析仪器丛书



张仲礼 黄兆铭 李选培 编

热学式分析仪器

机械工业出版社

本书为《分析仪器丛书》之一。其内容包括热分析仪器
和热学式气体分析器两部分。第一章重点介绍了热分析中各
种测量技术的定义；第二到第七章介绍了各种热分析仪器的
原理、结构及其应用；第八章到第十章介绍了热导式、热磁
式和热化学式气体分析器的原理、结构、技术特性及其应用。

本书既可作为初学者的入门书，又可作为从事该项技术
工作的操作人员及工程技术人员的参考书。

热学式分析仪器

张仲礼 黄兆铭 李选培 编

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第 117 号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $11 \frac{1}{4}$ · 字数 245 千字

1984年6月北京第一版·1984年6月北京第一次印刷

印数 0,001—5,500 · 定价1.40元

*

统一书号：15033·5611

前 言

分析仪器是检测物质的化学成分、结构和某些物理特性的仪器。它广泛应用于农业、工业、科研、环境污染监测、医疗卫生以及资源勘探等各个部门之中，对国民经济的发展起着十分重要的作用。

近几年，我国的分析仪器工业取得了迅速的发展，从事分析仪器设计、制造、使用和管理工作的人员也在不断增多。为了适应这一形势的需要，帮助有关人员了解和掌握分析仪器的基本知识，我们组织编写了这套《分析仪器丛书》。

本书预定分十三分册，其中有：《分析仪器》、《电化学式分析仪器》、《光学式分析仪器(一)》、《光学式分析仪器(二)》、《热学式分析仪器》、《核磁共振波谱仪》、《质谱仪》、《色谱仪》、《物性分析仪器》、《流程分析仪器取样系统》、《分析仪器电子技术》、《环境污染监测用分析仪器》，将陆续出版。

本丛书在文字上力求精炼通顺、明了易懂，并采用文字和图表相结合的阐述方式。内容上着重介绍分析仪器及其关键部件的作用原理、结构、主要特征和用途，并扼要介绍仪器的使用技术和方法、维修要点、发展历史和趋势等。

由于我们水平有限，书中一定有不少缺点甚至错误，欢迎读者批评指正。

这套丛书是在有关工厂、高等院校、科研单位的大力支持下组织编写的。许多同志为收集素材、编写和审校做了很多工作和提出了不少宝贵意见，在此一并表示感谢。

《分析仪器丛书》编写组

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第二章 热分析仪器的组成	7
一、组成系统及其特点	7
二、温度控制系统	9
(一) 炉子	9
(二) 程序控制单元	15
三、显示系统	21
四、气氛控制系统	23
(一) 充气部分	24
(二) 真空部分	25
第三章 差热仪和差示扫描量热计	27
一、差热仪	28
(一) 差热分析原理	29
(二) 差热分析的理论分析	35
(三) 差热仪的测量系统	38
(四) 差热分析的影响因素	41
(五) 差热分析的温度标准及操作规程	45
(六) 差热仪实例	47
二、差示扫描量热计	48
(一) 功率补偿差示扫描量热计	49
(二) 热流式差示扫描量热计	60
(三) 差示扫描量热法的数据处理方法和仪器标定的标准物质	64
三、差热分析和差示扫描量热法的应用	66
第四章 热天平	76

V

一、热重测量法原理	76
二、热天平的种类	78
三、热天平的结构	90
四、影响热重测量的因素及误差分析	92
(一) 影响热重测量的因素	92
(二) 误差分析	96
五、减少热重测量误差的措施	100
六、热重测量的应用	102
第五章 热膨胀仪和热机械分析仪	107
一、热膨胀仪	107
(一) 热膨胀测量原理	107
(二) 热膨胀仪的种类	111
(三) 膨胀仪的修正和误差分析	121
二、热机械分析仪	123
(一) 浮筒式热机械分析仪	123
(二) 天平式热机械分析仪	125
三、动态热机械分析仪	127
(一) 扭辫分析仪	127
(二) 扭转分析仪	134
(三) 粘弹计	136
(四) 多用热机械分析仪	143
第六章 其它热分析仪器	147
一、热声分析仪器	147
(一) 爆裂仪原理	147
(二) 爆裂仪	148
二、热光分析仪器	149
(一) 热显微分析仪	150
(二) 热光学分析仪器	156
(三) 高温反射光谱仪	158

(四) 高温粉末照相机	159
三、热电阻测量仪	162
(一) 测量原理	162
(二) 热电阻测量仪的组成	164
(三) 应用	167
四、热磁分析仪器	168
(一) 热磁测量原理	168
(二) 热磁分析仪原理	169
(三) 热磁法的应用	170
五、逸出气体检测和分析仪器	171
(一) 逸出气体检测仪器	173
(二) 逸出气体分析仪器	178
六、射气热分析和热微粒分析仪器	182
(一) 射气热分析仪器	182
(二) 热微粒分析仪器	184
第七章 同时热分析仪器	186
一、同时热分析仪器的种类	188
(一) TG-DTA 同时热分析仪器	188
(二) TG-DSC 同时热分析仪器	192
二、连续采样同时热分析仪器	194
三、间断采样同时热分析仪器	196
(一) TG-GC 同时热分析仪器	196
(二) TG-DTA-MSQ 同时热分析仪器	198
第八章 热磁式氧分析器	201
一、概述	201
二、基本原理	204
(一) 气体的磁性	204
(二) 热磁对流	208
(三) 惠斯顿测量电桥	210



三、仪器的组成及主要技术特性	213
四、敏感元件	224
五、传感器	228
(一) 具有外对流敏感元件的传感器	228
(二) 具有内对流敏感元件的传感器	241
(三) 磁压式传感器	250
六、测量系统	252
(一) 单电桥测量系统	253
(二) 双电桥测量系统	255
七、热磁式氧分析器的应用	261
第九章 热导式气体分析器	266
一、概述	266
二、基本原理	267
(一) 气体的导热率	268
(二) 混合气体的导热率	272
(三) 气体导热率的测量方法	274
三、仪器的组成及主要技术特性	278
四、敏感元件	279
(一) 元件材料的选择	279
(二) 元件的结构型式	280
(三) 敏感元件的测量与匹配	282
五、传感器	283
六、测量系统	291
(一) 单电桥测量系统	293
(二) 交流双电桥测量系统	295
(三) 多电桥测量系统	297
七、仪器及应用	298
第十章 热化学式气体分析器	306
一、概述	306

二、基本原理	307
(一) 燃烧热	307
(二) 热量的检测方式	308
(三) 催化剂	311
三、仪器分类与防爆性能	314
(一) 仪器分类	314
(二) 可燃性气体(或蒸气)的爆炸限	315
(三) 防爆原理与分析仪器的防爆设计	319
四、敏感元件	322
五、传感器与测量系统	325
(一) 采用柱状热电阻敏感元件的传感器	325
(二) 采用管式热电阻敏感元件的传感器	326
(三) 采用裸丝敏感元件的传感器	327
(四) 具有载体催化元件的传感器	328
六、影响仪器特性的主要因素	330
七、仪器的应用	334
附表 1 铂铑-铂热电偶分度表	340
附表 2 镍铬-镍硅(镍铬-镍铝)热电偶分度表	344
附表 3 镍铬-考铜热电偶分度表	347

第一章 绪 论

热学式分析仪器是利用热学原理，对物质的物理性能或成分进行分析的一类仪器。

一般来说，热学式分析仪器包括两个部分：第一部分是热分析仪器，主要用来对材料的物理性能进行分析；第二部分是热学式气体分析器，主要用来对气体的成分进行分析。

首先，我们对热分析仪器作一简要介绍。1905年德国塔曼（Tammam）教授首先使用“热分析”术语，后被各国热分析专家和工作者的采纳。到1977年 ICTA[⊖] 的命名委员会承认了该术语，并作了如下定义：

“热分析是在程序控制温度下，测量物质的物理性质随温度变化的一类技术。”

定义中提到的物质不仅指物质本身，还包括物质的产物。从定义可以看到热分析技术和其它分析技术的主要区别是：

（1）检测的对象是物质的物理性质变化；

（2）物质是在程序控制温度，即线性升、降温或恒温等条件下进行测试的。

为实现热分析技术而制造的各种仪器通称叫热分析仪器。其具体仪器的名称则因测试内容而异，如为实现差热分析技术而制造的仪器叫差热仪，为实现热重测量技术而制造

⊖ 国际热分析协会的英文缩写，1965年成立，下设标准化、命名、出版和授奖委员会。

的仪器叫热天平，为实现热膨胀测量技术而制造的仪器叫热膨胀仪等等。

热分析技术的种类很多，ICTA 的命名委员会根据所测物质的物理性质不同，将热分析技术分为 9 类 17 种，详见表 1-1。

表1-1 热分析技术分类

物理性质	所得技术名称	简 称	物理性质	所得技术名称	简 称
质量	热重测量法	TG	焓	差示扫描量热法②	DSC
	等压质量变化测定		尺寸	热膨胀测量法	
	逸出气体检测	EGD	机械特性	热机械分析	TMA
	逸出气体分析	EGA		动态热机械法	
	射气热分析		声学特性	热发声法	
温度	热微粒分析			热声学法	
	加热曲线测定①		光学特性	热光学法	
	差热分析	DTA	电学特性	热电学法	
			磁学特性	热磁学法	

① 如果程序控制为降温，则为冷却曲线测定。
② 为免混淆，分为功率补偿DSC和热流DSC。

该表分类合理，既考虑了过去热分析技术的发展历史、热分析技术之间的相互关系和区别，同时又为新的热分析技术发展留有余地，以便增添。

表中的各种技术,ICTA 的命名委员会也作了如下定义:

热重测量法 (Thermogravimetry,简称 TG)：是在程序控制温度下，测量物质的质量随温度变化的一种技术。

等压质量变化测定 (Isobaric mass-change determination)：是在程序控制温度下，测量物质在恒定挥发物分压下的平衡质量，随温度变化的一种技术。

逸出气体检测 (Evolved gas detection,简称 EGD) ，

是在程序控制温度下，检测物质所放出的气体随温度变化的一种技术。

逸出气体分析 (Evolved gas analysis, 简称 EGA)：是在程序控制温度下，测量物质所放出的一种（或数种）挥发物的类别和/或数量随温度变化的一种技术。

射气热分析 (Emanation thermal analysis)：是在程序控制温度下，测量物质所放出的放射性气体随温度变化的一种技术。

热微粒分析 (Thermoparticulate analysis)：是在程序控制温度下，测量物质所放出的微粒物随温度变化的一种技术。

加热曲线测定 (Heating curve determination)：是在程序控制温度下，测量物质的温度随程序温度变化的一种技术。

差热分析 (Differential thermal analysis, 简称 DTA)：是在程序控制温度下，测量物质与参比物之间的温度差随温度变化的一种技术。

差示扫描量热法 (Differential scanning calorimetry, 简称 DSC)：是在程序控制温度下，测量加入物质与参比物之间的能量差随温度变化的一种技术。

热膨胀测量法 (Thermodilatometry)：是在程序控制温度下，测量物质在可忽略的负荷下的尺寸随温度变化的一种技术。

热机械分析 (Thermomechanical analysis, 简称 TMA)：是在程序控制温度下，测量物质在非振荡负荷下所产生的形变，随温度变化的一种技术。

动态热机械法 (Dynamic thermomechanometry)：是在

程序控制温度下，测量物质在振荡负荷下的动态模量和/或阻尼随温度变化的一种技术。

热发声法 (Thermosnimity)：是在程序控制温度下，测量物质所发出的声波随温度变化的一种技术。

热声学法 (Thermoacoustimetry)：是在程序控制温度下，测量通过物质的声波的特性随温度变化的一种技术。

热光学法 (Thermopotometry)：是在程序控制温度下，测量物质的光学特性随温度变化的一种技术。

热电学法 (Thermoelectrometry)：是在程序控制温度下，测量物质的电学特性随温度变化的一种技术。

热磁学法 (Thermomagnetometry)：是在程序控制温度下，测量物质的磁化率随温度变化的一种技术。

热分析技术已成为研究物质的不可缺少的重要手段，它广泛应用于化学、物理学、地质学、生物学等基础科学领域和地质、冶金、石油化工、电工、材料工业、轻工业和环境保护等生产部门和科研单位。

热分析技术的主要用途：一是测量物质在加热或冷却过程中的物理性质参数，如质量、反应热、比热、线热膨胀系数等；二是通过加热或冷却过程中的物理性质参数的变化，研究物质的成分、状态、结构和其它各种物理化学性质，评定材料耐热性能，探索材料热稳定性与结构关系，寻找新材料和新工艺等。

现将主要热分析技术的应用范围列于表 1-2，以供选择技术类型时参考。

现在简要介绍热学式气体分析器。

热学式气体分析器，是根据混合气体的热学性质以及和某些特定物质进行化学反应后产生的热效应，而对气体的成

表1-2 主要热分析技术的应用范围

热分析技术 应用范围	DTA	DSC	TG	EGA	TMA	动态 热机 械法	热电 学法	热光 学法
熔化、凝固	B	A	—	—	C	—	B	A
升华、蒸发、吸附、解吸	B	A	A	E	—	—	—	B
裂解、氧化、还原、粘合	B	A	A	B	—	B	B	B
相图制作	B	A	—	—	C	—	—	C
纯度验证	B	A	—	—	—	—	—	B
热 固 化	B	E	—	—	B	—	—	B
玻 璃 化	B	A	—	—	A	B	C	B
软 化	—	C	—	—	A	C	C	C
结 晶	B	A	—	—	B	E	C	B
比 热	—	B	—	—	—	—	—	—
耐热性能测定	B	B	B	—	B	E	C	B
升华、反应和蒸发速度测定	B	A	A	A	—	—	C	B
热膨胀系数测定	—	—	—	—	A	—	—	—
粘 度	—	—	—	—	A	—	—	—
粘弹性	—	—	—	—	A	A	—	—
组分分析	B	A	B	—	—	C	B	B
催化研究	B	A	A	A	—	—	—	—

注：A表示最适用、B表示可用、C表示某些试样可用。

分进行自动分析的一类仪器。众所周知，气体的热学性质包括很多方面，常用的是气体的散热系数，而散热系数包括热传导、热对流和热辐射三个组成部分。热效应根据参加反应的物质不同亦可分为很多类型，因此仪器的品种规格相当繁杂。但是，在实际使用中，把目前应用最广泛的热学式气体分析器分为三类，即热导式气体分析器、热磁式氧分析器与热化学式气体（或蒸气）分析器。

这三类仪器的共同特点是利用热敏元件作为敏感元件，通过惠斯顿测量电桥对物质的成分进行分析。

热导式气体分析器是发展历史较久的气体分析器，事实上它是最先设计成功的流程分析仪器。它利用各种气体具有不同的导热率这一特点而进行工作，对各种气体的分析都适用。由于其高度的稳定性与可靠性，是目前应用最成功的流程分析仪器之一。但缺点是选择性较差。

热磁式氧分析器是利用氧气的顺磁性在非均匀磁场中能产生热磁对流这一特点而进行分析。由于氧气是各种生物所必需的气体，又是很多工业流程必需的原料气体，因此热磁式氧分析的应用亦相当广泛，尤其应该指出的是，使用氧分析器来监视与控制燃烧过程，对能源的节约有着重大意义。

热化学式气体分析器的原理是把被分析的气体或蒸气通过某种特殊的化学反应，而产生一定的热量，根据反应热的多少再来确定气体的成分。这种化学反应一般是燃烧，为了便于燃烧而使用了各种催化剂。这种仪器广泛地用来测量各种可燃气体或可燃蒸气的含量以确保生产安全，防止爆炸事故的发生。

第二章 热分析仪器的组成

一、组成系统及特点

热分析仪器根据第一章的定义可以画成图 2-1 的方框图。其各部分的作用是：气氛控制系统为样品提供所需反应或保护气氛；程序控制单元给出加热方式和速度程序信号，并按此信号控制炉子加热功率，使炉温按给定方式和速度对样品加热；测量线路单元可通过检测器检测并放大试样物理性质变化信号，或试样与参比物之间的物理性质之差的变化信号；测温系统用热电偶检测出试样温度信号；显示系统则是将所测信号显示记录下来。

根据各部分在热分析仪器中的作用可以把它们进一步划

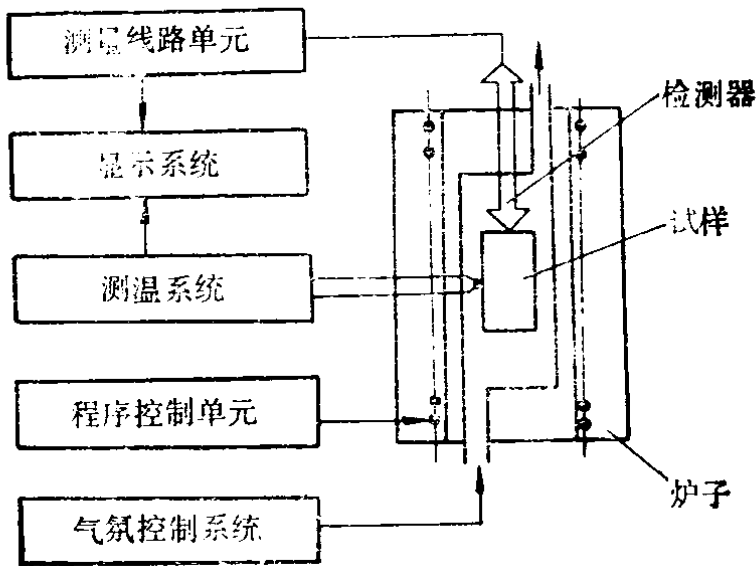


图2-1 热分析仪器方框图

分成四个基本的组成系统，即温度控制系统、测量系统、显示系统和气氛控制系统。

温度控制系统包括炉子及控制炉温的程序控制单元。

测量系统包括温度测量和物理性质测量两个部分。温度测量部分是实测试样温度，一般由热电偶（或铂电阻）、补偿导线、热电偶冷端补偿（或冰水）等组成。物理性质测量部分一般由检测器和测量线路单元组成。在热分析仪器中对物理性质的测量有两种方法：一种是绝对测量法，在加热过程中测量试样物理性质变化的绝对量；一种叫差示测量法，即在同一条件下测量试样和参比物之间的物理性质之差。属于前一种方法的仪器如热天平，在加热过程中测量试样重量的绝对变化量。属于后一种方法的仪器如差热仪，在加热过程中测量试样和参比物之间的温差。

显示系统的作用是把测量系统所检测的温度和物理性质变化用曲线、数字或其它方式直观的显示出来。显示方式有照相、记录仪记录、数据处理、数字显示和打印、用扩音器听声和显微镜直接观察等等。在这些方式中，目前用得最多、最广的还是记录仪记录。但随电子计算机技术的发展和普及，很快会在热分析仪器中普遍采用数据处理、数字显示和打印系统。

气氛控制系统包括真空、静态和动态气氛控制等部分。

上述四个基本组成系统中变化最多的是测量系统，测量不同的物理性质有不同的测量原理和结构。温度控制系统、显示系统和气氛控制系统则相反，变化不多，在不同类型之热分析仪器中往往是一样的。仪器制造厂也常把它们作成单元化的标准系统，甚至单个产品通用于不同的热分析仪器上。如差热仪、热天平、热膨胀仪、热机械分析仪等虽然测

量系统各不相同，但都可用于同一温度控制、显示和气氛控制系统。这是热分析仪器组成的一大特点。

这个特点对仪器的标准化、通用化和系列化提供了很大方便。

下面就来介绍这三个通用系统。

二、温度控制系统

温度控制系统的作用是按预定方式和速度对样品加热，系统应当满足下列要求：

1. 炉子有足够的均温区，保证样品位于均温区内。这一点对于差示测量法的热分析仪器尤为重要，因为均温区不够或温度分布不均匀都会造成基线偏移，影响测量精度。一般说，炉膛直径愈小，长度愈长，均温区愈好。炉膛放置方式对均温区影响很大，水平放置的炉膛均温区比垂直放置的好。有时受尺寸限制不能加长炉膛长度时，可采用炉丝两端密中间稀的补救绕法增加炉膛均温区，但用这种方法时炉膛螺纹槽的制作比较困难。

2. 加热时不应产生附加电磁干扰影响仪器的测量性能。炉丝应当平行无感双绕，使磁场影响相互抵消。

3. 炉子的热容量要小，升降温要快。

4. 炉温控制精度要高，保证样品线性升、降温。炉温控制精度应优于 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

5. 炉子体积小、重量轻、操作方便。

整个温度控制系统由炉子和程序控制单元组成。

（一）炉子

炉子的组成离不开发热体、耐火材料和隔热材料，热分析仪器的其它部分也经常用到它，因此在介绍炉子之前先简