

研究生用教材



# 近代分析测试技术

JINDAI FENXI CESHJ JISHU

李占双 景晓燕 主编

哈尔滨工程大学出版社

研究生用

# 近代分析测试技术

李占双 景晓燕 主编

哈尔滨工程大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

近代分析测试技术/李占双,景晓燕主编.—哈尔滨:  
哈尔滨工程大学出版社,2005  
ISBN 7-81073-635-3

I. 近… II. ①李…②景 III. ①化学工业—化学分析  
②化学工业—测试技术 IV. ①TQ014②TQ075

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 111210 号

---

## 内 容 简 介

本书是根据哈尔滨工程大学应用化学专业硕士研究生的近代测试技术教学大纲编写的。考虑到学科的发展及各类高等学校教学的需要,内容有适当的扩展。全书共 14 章,内容包括:热分析技术、X 射线衍射分析、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、扫描隧道显微镜和原子力显微镜、其他显微分析方法简介、气相色谱法、高效液相色谱分析、原子发射光谱分析、原子吸收光谱分析、紫外吸收光谱法、红外光谱吸收法、核磁共振波谱、质谱分析等分析技术。并对各种分析技术的基本原理、仪器结构、方法、特点及应用做了介绍。

本书可作为理工科大学、师范院校化学化工专业及相关专业的研究生教材和本科生教学参考书,也可供有关的科技及分析工作者参考。

---

哈尔滨工程大学出版社出版发行  
哈尔滨市南通大街145号 哈尔滨工程大学11号楼  
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001  
新华书店经销  
黑龙江省教育厅印刷厂印刷

\*

开本 787mm×960mm 1/16 印张 25 字数 532 千字

2005 年 3 月第 1 版 2005 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1 000 册

定价:30.00 元

# 前 言

随着科学技术和国民经济的发展,近代分析测试技术的应用日益普遍。为了适应我校应用化学专业硕士研究生开设近代分析测试技术课程的需要,作者曾于 1999 年编写了《近代分析测试技术》讲义。经过四届研究生的试用,并根据现代分析技术的发展对原讲义进行了修改、补充,现予以出版,希望能在教学、科研和生产上起一定作用。

本书共 14 章,内容包括:光谱分析、色谱分析、核磁共振波谱、质谱分析、热分析、X 射线衍射分析、电子显微镜等分析技术。并对各种分析技术的基本原理、仪器结构、分析方法、方法的特点及应用做了介绍。

本书由东北林业大学宋冶教授、哈尔滨工程大学王正平教授进行了审阅,并提出了有价值的建议,谨在此致以谢意。

本书由哈尔滨工程大学李占双、景晓燕主编,参加本书编写的有哈尔滨工程大学李占双(第 7~10 章),哈尔滨工程大学景晓燕(第 1~6 章和第 13 章),哈尔滨工程大学王君(第 11 章,第 12 章和第 14 章)。

限于编者的水平和教学经验,书中的错误和缺点在所难免,恳请读者给予批评和指正。

编 者

2004 年 10 月于哈尔滨工程大学

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 热分析技术 .....             | 1  |
| 1.1 热重分析 .....                | 1  |
| 1.2 差热分析及差示扫描量热分析 .....       | 2  |
| 1.3 DTA(DSC)及 TGA 的应用 .....   | 4  |
| 思考题 .....                     | 8  |
| 参考文献 .....                    | 9  |
| 第 2 章 X 射线衍射分析 .....          | 10 |
| 2.1 X 射线的产生及其性质 .....         | 10 |
| 2.2 X 射线衍射原理 .....            | 18 |
| 2.3 X 射线衍射仪 .....             | 20 |
| 2.4 粉末图的测定 .....              | 21 |
| 2.5 晶体大小对粉末图的影响——颗粒大小测量 ..... | 22 |
| 2.6 应力对粉末图的影响 .....           | 23 |
| 2.7 晶体对称性和多重性对粉末图的影响 .....    | 23 |
| 2.8 粉末图是晶体的“指纹” .....         | 24 |
| 思考题 .....                     | 26 |
| 参考文献 .....                    | 27 |
| 第 3 章 透射电子显微镜 .....           | 28 |
| 3.1 光学显微镜的局限性 .....           | 28 |
| 3.2 电子透镜的光学特性 .....           | 29 |
| 3.3 透射电镜的构造 .....             | 31 |
| 3.4 试样的制备 .....               | 33 |
| 思考题 .....                     | 35 |
| 参考文献 .....                    | 35 |
| 第 4 章 扫描电子显微镜 .....           | 36 |
| 4.1 基本原理及结构 .....             | 36 |
| 4.2 各种信息的检测 .....             | 38 |
| 4.3 信息与图像 .....               | 41 |

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| 4.4 样品的制备 .....                 | 44         |
| 思考题 .....                       | 46         |
| 参考文献 .....                      | 47         |
| <b>第5章 扫描隧道显微镜和原子力显微镜 .....</b> | <b>48</b>  |
| 5.1 扫描隧道显微镜原理 .....             | 48         |
| 5.2 扫描隧道显微镜分析的特点与应用 .....       | 52         |
| 5.3 扫描隧道显微镜的应用举例 .....          | 53         |
| 5.4 原子力显微镜 .....                | 56         |
| 5.5 激光力显微镜和弹道电子发射显微镜 .....      | 61         |
| 思考题 .....                       | 66         |
| 参考文献 .....                      | 66         |
| <b>第6章 其他显微分析方法简介 .....</b>     | <b>67</b>  |
| 6.1 离子探针 .....                  | 67         |
| 6.2 低能电子衍射 .....                | 70         |
| 6.3 场离子显微镜 .....                | 71         |
| 思考题 .....                       | 77         |
| 参考文献 .....                      | 77         |
| <b>第7章 气相色谱法 .....</b>          | <b>78</b>  |
| 7.1 气相色谱法概述 .....               | 78         |
| 7.2 气相色谱仪 .....                 | 82         |
| 7.3 固定相及其选择 .....               | 86         |
| 7.4 气相色谱检测器 .....               | 96         |
| 7.5 气相色谱分析理论基础 .....            | 110        |
| 7.6 色谱分离条件的选择 .....             | 120        |
| 7.7 气相色谱定性分析 .....              | 126        |
| 7.8 气相色谱定量分析 .....              | 131        |
| 7.9 毛细管柱气相色谱法 .....             | 138        |
| 7.10 气相色谱分析的特点及其应用范围 .....      | 144        |
| 思考题 .....                       | 145        |
| 参考文献 .....                      | 149        |
| <b>第8章 高效液相色谱分析 .....</b>       | <b>150</b> |
| 8.1 高效液相色谱法的概述 .....            | 150        |
| 8.2 高效液相色谱仪 .....               | 151        |
| 8.3 影响色谱峰扩展及色谱分离的因素 .....       | 164        |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 8.4 高效液相色谱法的类型及分离原理 .....       | 168 |
| 8.5 液相色谱法常用固定相 .....            | 174 |
| 8.6 高效液相色谱法流动相 .....            | 177 |
| 8.7 高效液相色谱分离类型的选择 .....         | 179 |
| 8.8 定性分析和定量分析 .....             | 180 |
| 8.9 高效液相色谱法应用 .....             | 181 |
| 8.10 液相制备色谱 .....               | 182 |
| 思考题 .....                       | 186 |
| 参考文献 .....                      | 186 |
| <b>第9章 原子发射光谱分析</b> .....       | 187 |
| 9.1 原子发射光谱法的概述 .....            | 187 |
| 9.2 原子发射光谱分析的基本原理 .....         | 187 |
| 9.3 发射光谱分析仪器 .....              | 189 |
| 9.4 光谱定性分析 .....                | 199 |
| 9.5 光谱半定量分析 .....               | 202 |
| 9.6 光谱定量分析 .....                | 204 |
| 9.7 光电直读等离子体发射光谱仪 .....         | 207 |
| 9.8 原子发射光谱分析的特点和应用 .....        | 208 |
| 9.9 火焰光度法 .....                 | 209 |
| 思考题 .....                       | 210 |
| 参考文献 .....                      | 212 |
| <b>第10章 原子吸收光谱分析</b> .....      | 213 |
| 10.1 原子吸收光谱分析概述 .....           | 213 |
| 10.2 原子吸收光谱分析的基本原理 .....        | 215 |
| 10.3 原子吸收分光光度计 .....            | 223 |
| 10.4 定量分析方法 .....               | 236 |
| 10.5 干扰及其消除方法 .....             | 238 |
| 10.6 测定条件的选择 .....              | 246 |
| 10.7 原子吸收光谱法的灵敏度、特征浓度及检出限 ..... | 248 |
| 10.8 原子吸收光谱分析法的应用 .....         | 250 |
| 10.9 原子荧光光谱法 .....              | 254 |
| 思考题 .....                       | 256 |
| 参考文献 .....                      | 258 |
| <b>第11章 紫外吸收光谱法</b> .....       | 259 |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 11.1 紫外吸收光谱的基本原理 .....            | 259        |
| 11.2 紫外 - 可见光谱仪 .....             | 270        |
| 11.3 化合物的紫外光谱 .....               | 272        |
| 11.4 预测 K - 带位置的几个经验规则 .....      | 280        |
| 11.5 紫外光谱解析 .....                 | 285        |
| 思考题 .....                         | 287        |
| 参考文献 .....                        | 288        |
| <b>第 12 章 红外光谱吸收法</b> .....       | <b>289</b> |
| 12.1 红外吸收光谱的基本原理 .....            | 289        |
| 12.2 红外光谱仪及实验技术 .....             | 294        |
| 12.3 影响基团吸收频率的因素 .....            | 302        |
| 12.4 红外光谱谱图解析 .....               | 307        |
| 思考题 .....                         | 333        |
| 参考文献 .....                        | 334        |
| <b>第 13 章 核磁共振波谱</b> .....        | <b>335</b> |
| 13.1 核磁共振的基本原理 .....              | 335        |
| 13.2 核磁共振波谱仪及实验技术 .....           | 345        |
| 13.3 $^1\text{H}$ 核磁共振波谱 .....    | 348        |
| 13.4 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱 ..... | 357        |
| 思考题 .....                         | 364        |
| 参考文献 .....                        | 364        |
| <b>第 14 章 质谱分析</b> .....          | <b>365</b> |
| 14.1 质谱分析概述 .....                 | 365        |
| 14.2 质谱仪 .....                    | 365        |
| 14.3 四极滤质器、离子阱质谱计和飞行时间质谱计 .....   | 374        |
| 14.4 质谱图和主要离子峰的类型 .....           | 377        |
| 14.5 质谱定性分析及图谱分析 .....            | 382        |
| 14.6 气相色谱—质谱联用(GC—MS) .....       | 387        |
| 14.7 液相色谱—质谱联用(LC—MS) .....       | 390        |
| 14.8 质谱定量分析 .....                 | 390        |
| 思考题 .....                         | 391        |
| 参考文献 .....                        | 391        |

# 第 1 章 热分析技术

热分析是测量材料的物理和化学性质随温度变化的一类技术。测量中,试样的温度通常用电炉来调节,按一定规律改变电炉的温度(即温度程序控制),一般采用等速升(降)温,也可以采用恒温或等速升温—恒温—等速升温。凡是在温度程序控制下测量物质的性质(参数)随温度变化的各种技术,都属于热分析技术。因此,热分析包括的方法很多,而且新的热分析方法还在不断涌现。最常用的热分析技术有:差热分析(differential thermal analyzer DTA)、热重分析(thermogravimetric analyzer TGA)、差示扫描量热分析(differential scanning calorimeter DSC)、机械热分析(thermomechanical analyzer TMA)、动态热机械分析(dynamic thermomechanical analyzer)等。

## 1.1 热重分析

热重分析(TGA)是在温度程序控制测量试样的质量随温度的变化的一种热分析技术。测量时使用的仪器主要是热天平。试样在加热(或冷却)过程中如有脱附(吸附)、蒸发、升华、脱水、热分解或与气体反应等情况发生时,伴随有质量变化,记录试样质量随温度变化的曲线称热重曲线或 TG 曲线,如图 1-1 所示。图中曲线 *a* 是一种典型的一步分解的 TG 曲线,是以质量为纵坐标,以温度为横坐标。

图中 *AB* 是 TG 曲线中的质量不变部分,称为坪。*B* 点开始质量减少,*B* 点所对应的温度  $T_i$  为开始反应的温度,到 *C* 点反应终止,*C* 点所对应的温度  $T_f$  为反应终止的温度。两坪之间的距离 ( $W_i \sim W_f$ ) 表示样品所减少的质量。TG 曲线除了可以看出分解的起始和终止温度外,还可以看出试样和分解产物存在稳定的温度区

间,并可以得出所处的气氛,如图 1-2 所示。气氛的影响是显著的,如  $\text{CaCO}_3$  的分解,在真空条件下,分解反应可以在大约  $500\text{ }^\circ\text{C}$  完成,而在  $0.1\text{ MPa}$  的  $\text{CO}_2$  气氛下,一直到  $900\text{ }^\circ\text{C}$  都不会发

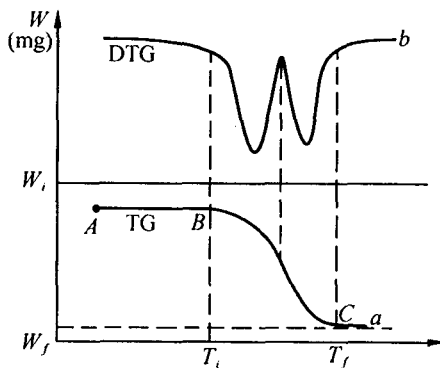


图 1-1 TG 曲线

生分解,因此,  $T_i$  和  $T_f$  都相对于特殊的实验条件,它们并不必定代表平衡分解温度。对于非一步进行而是相继发生的重叠反应来说,则难以在 TG 曲线图上区分两个或两个以上的反应。这时,若采用导数热重分析曲线则能很好地分辨。

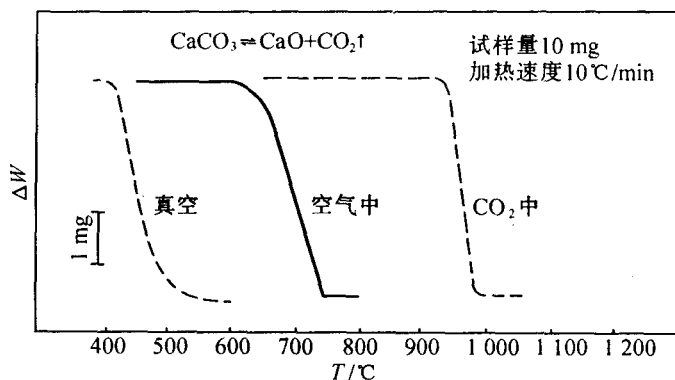


图 1-2 各种气氛下  $\text{CaCO}_3$  的 TG 曲线

导数热重分析(DTG)是一种产生热重曲线对温度的一阶导数的技术。DTG 曲线如图 1-1 中曲线 b 所示。图中纵坐标表示质量变化率,横坐标表示温度。DTG 曲线以峰形出现,峰面积与每一反应的质量变化成正比。DTG 与 TG 曲线相比,其优点是 DTG 曲线能分辨重叠反应,方便而又精确地确定变化开始温度,失重速率最大时的温度和终止温度,便于区分重叠反应的质量变化。

$T_i$ 、 $T_f$  还与加热的速度、固相性质(颗粒大小)有关。

## 1.2 差热分析及差示扫描量热分析

差热分析(DTA)也称差示热分析,是在温度程序控制下测量试样与基准物(参比物)之间的温度差随温度或时间变化的一种热分析技术。试样在加热(冷却)过程中,凡是有物理性质或化学变化发生时,就有吸热或放热等反应发生。若以在实验温度范围内不发生物理和化学变化的惰性物质作参比物,试样和参比物之间就会出现温度差,温度差随温度变化的曲线称为差热曲线或 DTA 曲线。图 1-3 是最简单的 DTA 曲线,纵坐标表示温度差  $\Delta T$ ,横坐标表示温度。 $\Delta T$  为正时,表示试样放热; $\Delta T$  为负时,表示试样吸热。 $ABCA$  所包围的面积为峰面积, $A'C'$  为峰宽,用温度区间来表示。 $BD$  为峰高, $A$  点对应的温度  $T_f$  为仪器测量到的试样反应开始的温度, $T_i$  受仪器灵敏度的影响,通常不能用做物质的特征温度。

$E$  点对应的温度  $T_e$  为外延起始温度,国际热分析协会(JCTA)定为反应物的起始温度。 $E$  点是由峰的前坡上斜率最大的一点作切线与外延基线的交点,称为外延起始点。 $B$  点对应的温度  $T_f$  为峰顶温度,它受实验条件影响,通常也不能用做物质的特征温度。DTA 曲线受仪器、实验条件、试样本身(制法、颗粒、用量等)的影响,可使峰的位置、形状、数量、方向等有所不同。

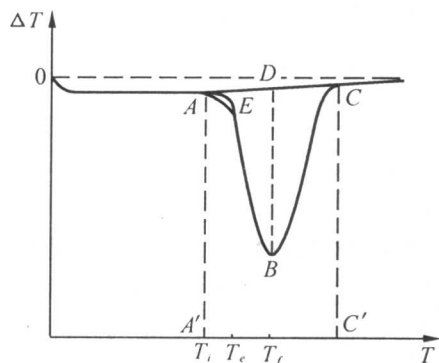


图 1-3 DTA 曲线

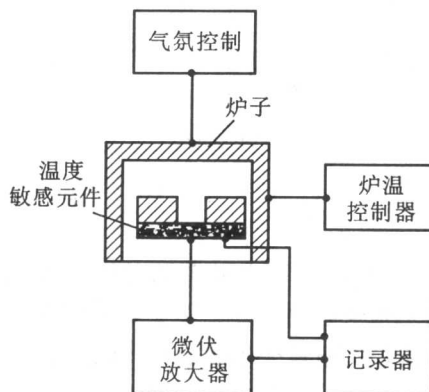


图 1-4 DTA 仪器的基本原理示意图

DTA 仪器的基本原理示意图(如图 1-4)。

仪器由炉子、样品支持器(包括试样、温度敏感元件与支架等)、微伏放大器、温差检知器、炉温程序控制器、记录器以及炉子和样品支持器的气氛控制设备等组成。现在对这样一基本的设计已有许多改进,但所有的 DTA 仪器通常都是在线性升温下测量样品温差与温度或时间的关系。目前,已有可在  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  到  $2\,400\text{ }^{\circ}\text{C}$  和极限压力从  $10^{-5}\text{ kPa}$  到几十个 MPa 下测定试样的 DTA 曲线的仪器。

DTA 测量的温差  $\Delta T$  除与试样热量变化有关外,还与体系的热阻有关,热阻本身不是一个确定的量,与热传导系数和热辐射有关,因而也就依实验条件(如温度范围、坩埚材质、试样性质等)而变。20 世纪 60 年代初发展起来的一种新的热分析方法——差示扫描量热法(DSC)。它除具有控温回路外,还增加了一个功率补偿回路。在整个实验过程,使试样与参比物的温度始终保持一致,即  $\Delta T \rightarrow 0$ ,这时基本不受热阻的影响,有较好的定量性。

从原则上讲,物质的所有转变和反应都应有热效应,因而也就能采用这种方法检测这些热效应,不过有时由于灵敏度等原因的限制,不见得都能观测得出。

差示扫描量热分析(DSC)是在温度程序控制下,测量试样与参比物之间的能量差随温度变化的一种热分析技术。图 1-5 是一种典型的 DTA—DSC 曲线(差示扫描量热分析曲线的纵坐标为  $\frac{d\Delta c}{dt}/(\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^{-1})$ ),图中曲线向相反的方向出峰表明了试样发生吸热和放热的不同现象,

曲线与基线之间的峰面积正比于试样中热焓的变化。

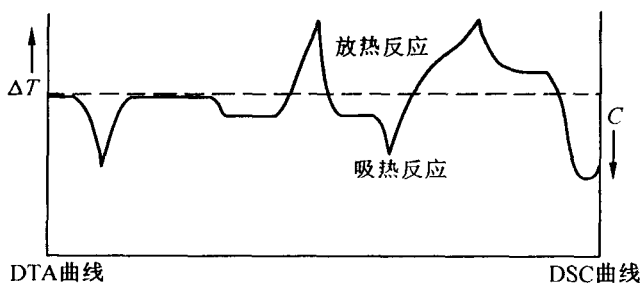


图 1-5 DTA—DSC 曲线

差热分析和差示扫描量热分析曲线均反映了所测试样在不同的温度范围内发生的一系列伴随着热现象的物理或化学变化,但热重分析只能测定有质量变化的效应,而 DTA 除此之外,还可测定没有质量变化的效应,DSC 比 TG 能获得更多的信息。现代自动化热分析仪能用同一台装置做 TG、DTA 和 DSC,使用很方便。

### 1.3 DTA(DSC)及 TGA 的应用

#### 1.3.1 高岭土 $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ 的分解

DTA 与 TGA 联用,把 DTA 事件分为有重量变化和无重量变化两类,如图 1-6 所示。

例如高岭土 $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ 的分解:

通过 TGA 可以看出在约  $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,有一质量变化,这相应于样品的失水,这个失水过程在 DTA 上也作为一个吸热效应显示出来,DTA 上第二个峰是在  $950\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 980\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间,这个峰在 TGA 上没有相应的变化。这第二个峰对应于失水高岭土的一个重结晶反应。这后一个 DTA 效应是放热的,并且是不寻常的。它意味着在  $600\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间所得结构出于亚稳态,DTA 上的放热信号表明样品的焓减少了,从而其结构变得更加稳定。

#### 1.3.2 可逆变化与不可逆变化的区分

另一种有用的功能是跟踪加热时以及冷却时的热变化,这样可以使熔融/凝固这种可逆变化与许多分解反应等不可逆变化分辨开,如图 1-7 所示。图中描述了可逆和不可逆过程 DTA 的结果。从一种水合物开始,加热后发生第一个事件是失水,这是一个吸热过程;温度更高时,失水后的物质经过一多形体转变,这也是一个吸热过程;最后样品熔化,给出第三个吸热峰。

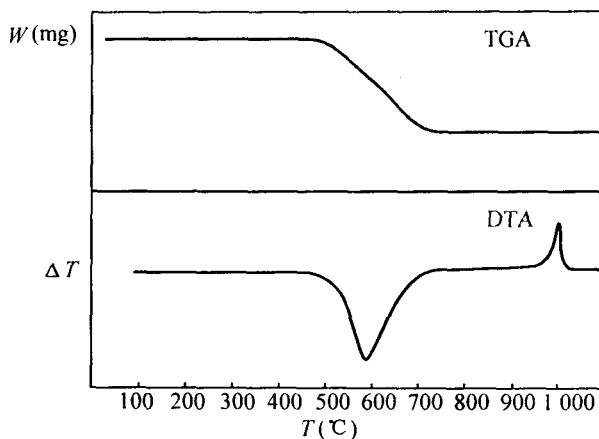


图 1-6 高岭土的 TGA 和 DTA 曲线

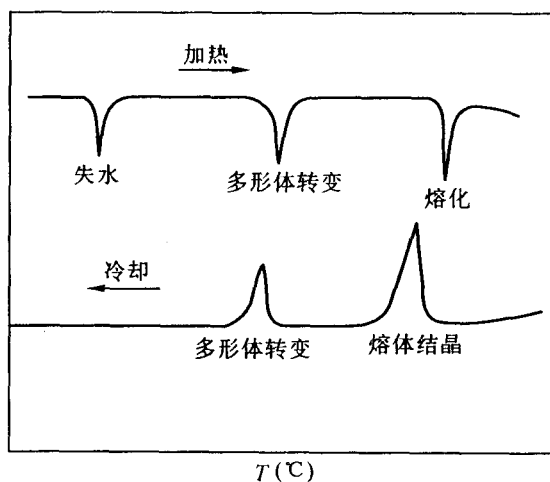


图 1-7 某些可逆变化和不可逆变化

冷却时,熔体结晶时显示一个放热峰,多形体转变也以放热的方式发生了,但却不发生再水合过程。图中显示了两个可逆,一个不可逆过程。很明显,一个特定过程加热时若为吸热,那么相反过程(冷却)一定是放热的。

研究加热和冷却所观察到的可逆过程,通常会看到滞后现象。例如,冷却时出现的放热峰与加热时相应的吸热峰相比,可能向较低温度偏移。在理想情况下,两个过程应在同一温度发

生,但几度到几百度的滞后现象是常见的。滞后不仅依赖于材料的性质和所涉及的结构变化——如打开强键这种困难的转变很可能产生很大的滞后,另外还依赖于加热和冷却速度等实验条件。当冷却速度比较快时,特别容易发生滞后;在某些情况下,如果冷却速度足够快,变化可能完全被抑制,因而在这种特殊的实验条件下,变化实际上是不可逆的。这种现象有很大的工业价值,如玻璃的形成就与此有关。

从一种晶态物质如  $\text{SiO}_2$  开始,当它熔化时,出现一个吸热峰;冷却时,液体并不重新结晶而是形成过冷液体,随温度降低,过冷液体粘度增加直到最后形成玻璃。所以,结晶过程完全被抑制了。换句话说,滞后现象太严重,使得结晶没有发生。

### 1.3.3 玻璃态转变温度 $T_g$ 的测定

DTA 和 DSC 对玻璃的一种重要应用是测量玻璃态转变温度  $T_g$ 。这个温度在 DTA 曲线上不是一个很明显的峰,而是一个不规则的宽峰。 $T_g$  代表玻璃从一种坚硬固体转变为过冷液体时的温度。这种液体虽然很粘稠但仍是液体。玻璃态转变是玻璃的一个重要性质,因为它代表玻璃实际使用的温度上限,也为研究玻璃提供了一个简单方便的可测参数。对于像硅石玻璃这种动力学上很稳定的玻璃, $T_g$  时的玻璃态转化是能在 DTA 上观察到的惟一的热现象,因为结晶太慢以至不发生(图 1-9(a))。然而对其他玻璃,在  $T_g$  和熔点  $T_f$  之间的某一温度处可能发生结晶或反玻璃化现象(脱玻现象)。反玻璃化作用是一放热过程,随后在较高温度时有一吸热过程,此对应于该种晶体的熔化(图 1-9(b))。这种容易由玻璃态转变为结晶态的例子是金属玻璃。它可以通过某些液态合金组分快速冷却制成薄片。其他重要的玻璃形成材料有非晶态聚合物和非晶态硫属化合物半导体。

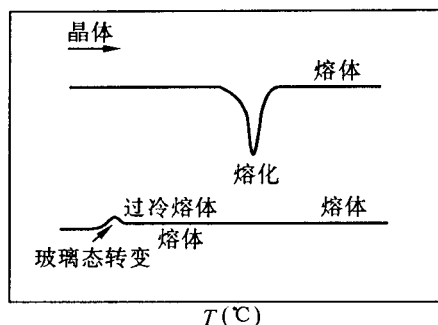


图 1-8 表明晶体加热时,熔化和冷却时,很大滞后从而形成了玻璃的 DTA 曲线

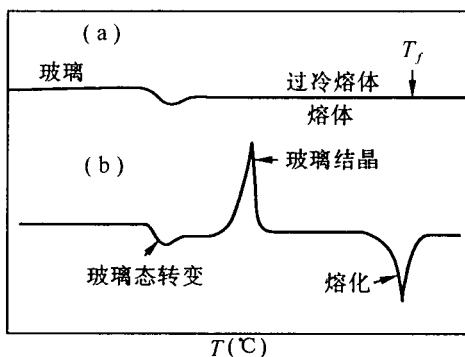


图 1-9 DTA 的加热曲线

- (a) 没有脱玻现象的玻璃除了有玻璃转变外,没有其他热效应;  
(b) 在  $T_g$  以上有脱玻现象的玻璃

### 1.3.4 测定多形体的相变

通过 DTA 可容易且准确地研究多形体相变,由于特定样品的许多物理和化学性质随相变的发生可能被改变或完全改变,因而对它的研究极为重要。例如,我们期望阻止某一特定材料发生相变或改变相变温度,除了设计或寻找全新的材料外,在现有材料中加入某种添加剂形成固溶体以改变其性质常常要更好些。随着固溶体成分不同,相变温度通常发生很大变化,因此,DTA 可以作为监测材料性质和组成的一种灵敏的方法。如铁电体  $\text{BaTiO}_3$ , 可通过 DTA 确定其居里温度约为  $120^\circ\text{C}$ , 其他离子取代  $\text{Ba}^{2+}$  或  $\text{Ti}^{4+}$  会引起居里温度发生变化。

### 1.3.5 材料的鉴定和分析

DTA 的分析结果可用于材料的鉴定或分析。如果一种物质是完全未知的,它就不适宜单独靠 DTA 来鉴定,但 DTA 可以从一组材料中找出其差异。在某些情况下,DTA 也可以用于鉴别纯度。例:铁的转化对杂质很敏感,添加  $0.02(\text{wt})\%$  的碳,转变温度从  $910^\circ\text{C}$  降到  $723^\circ\text{C}$ 。由于杂质存在,熔点通常也受很大影响,尤其当杂质产生一种低熔点的低共熔体时更是如此。通过特定物质分解的质量损失与纯物质分解的理论值比较,TGA 同样可用于确定纯度。

### 1.3.6 相图的测定

在相图的测定中,DTA 是强有力的手段,特别是与其他技术联用时更是如此,如测定晶体物相的 X 射线衍射。对于二元简单低共熔体系中的两组份,DTA 的用途如图 1-10 所示。

当加热组成 A 时,在低共熔温度  $T_2$  开始熔化,产生一个吸热峰,然而这个吸热峰与另一个更宽的峰重叠,这个宽峰大约在  $T_1$  结束,这是由于发生在  $T_2$  至  $T_1$  温度范围内的连续熔化。这样就可以确定该组成固相线的温度值  $T_2$ 、 $T_1$ 。组成 B 为低共熔体的组成,加热时,在低共熔点完全转变成成为液体,DTA 上在  $T_2$  处给出一个单一的大的吸热峰。

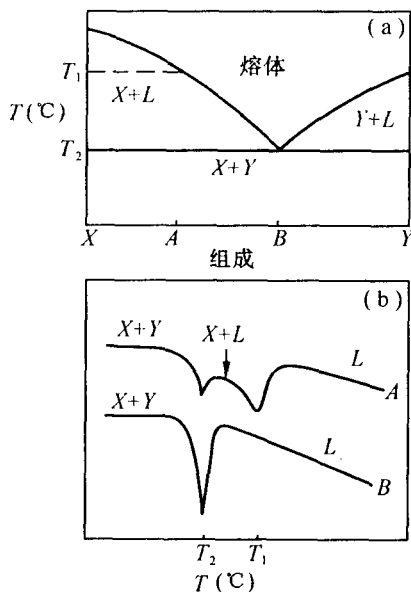


图 1-10 利用 DTA 来测定相图

(a) 二元简单低共熔体系;

(b) A、B 两组份的 DTA 加热曲线

### 1.3.7 区分和确定多步分解的步骤

在多步分解过程中,TGA 单用或与 DTA 联用都可以用于分开和确定每一步骤。如水草

酸钙的分解;许多水合物、氢氧化物、含氧酸盐及矿物都有类似的多步分解反应,如图 1-11 所示。

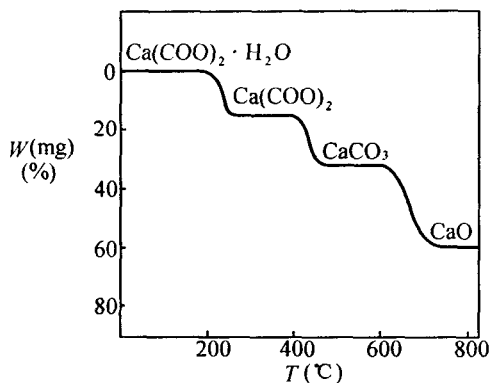


图 1-11 一水合草酸钙的分步分解 TGA 图

### 1.3.8 动力学研究

TGA 与 DTA 可用于多种动力学研究。TGA 可快速准确地用等温法研究分解反应。TGA 炉子置于预定的温度上,样品直接置于此温度下,2~3 min 后,样品与炉温达成平衡,这时可记录下样品随时间的分解曲线。然后在其他温度下重复这一过程,最后分析结果以确定反应机制与活化能等。

## 思考题

1. 热分析的基本原理是什么?
2. 热分析方法可按哪些技术原则分类? 其方法具有哪些特点?
3. 试述差热分析中放热峰和吸热峰产生的原因有哪些?
4. 差热扫描量热法与差热分析方法比较有何优越性?
5. DTA 曲线包括哪些特征参数? 结合实际应如何选取和应用?
6. 下列物质在加热至熔化的过程中,会得到怎样的 DTA 和 TGA 曲线?  
(1)砂子;(2)食盐;(3)水合硫酸盐;(4)金属 Ni;(5)铁电体  $\text{BaTiO}_3$
7. 冬天通常在有冰的路上撒上食盐,DTA 能否用来定量研究盐对冰的作用? 你认为会有什么样的结果?
8. 热重分析的基本原理是什么?

## 9. 导数热重法有什么优缺点?

## 参考文献

- 1 刘阵海. 热分析导论. 北京: 北京化学工业出版社, 1991
- 2 Wendlandt. W W. Thermal Methods of Analysis Wiley, 1974
- 3 M. I. Pope and M. D. Judd Differential Thermal Analysis. Heyden, 1977
- 4 Anthony R. West Solid State Chemistry and its Application John Wiley & Sons Ltd, 1984
- 5 陈镜泓等编著. 热分析及其应用. 北京: 科学出版社, 1985
- 6 李余增. 热分析. 北京: 清华大学出版社, 1987
- 7 J. Zsako et al. J. Thermal Analysis: 7, 33 - 40, 1975
- 8 M. K. Dongare, et al. Thermochemica Acta: 57, 37 - 45, 1982
- 9 陆昌伟等. 热分析质普法. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2004
- 10 于伯龄等. 实用热分析. 北京: 纺织工业出版社, 1990
- 11 傅若农等. 气相色谱和热分析技术. 北京: 国防工业出版社, 1989
- 12 G. Lonbardi, for letter Thermal Analysis, 1977
- 13 [美] Anthony R. West, 苏勉曾等译. 固体化学及其应用. 上海: 复旦大学出版社, 1989