



国防特色教材 · 化学工程与技术

# 近代分析测试技术

JINDAI FENXI CESHİ JISHU

李占双 景晓燕 王君 编著

 北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

北京航空航天大学出版社 哈尔滨工程大学出版社  
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社



国防特色教材·化学工程与技术

# 近代分析测试技术

李占双 景晓燕 王 君 编著

**北京理工大学出版社**

北京航空航天大学出版社 哈尔滨工程大学出版社  
哈尔滨工业大学出版社 西北工业大学出版社

## 内容简介

本书是国防特色教材,是根据哈尔滨工程大学应用化学、化学工程、化学工艺专业硕士研究生的近代分析测试技术教学大纲编写的。全书共14章,内容包括:热分析、X射线衍射分析、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、其他显微分析、色谱分析、光谱分析、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,分析测试方法及应用作了介绍。

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本科生、硕士研究生教材和教学参考书,也可供有关的科技及分析工作者参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

近代分析测试技术/李占双,景晓燕,王君编著. —北京:北京理工大学出版社, 2009.6

国防特色教材. 化学工程与技术

ISBN 978-7-5640-2293-8

I. 近… II. ①李…②景…③王… III. 仪器分析-高等学校-教材 IV. O657

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第088730号

## 近代分析测试技术

李占双 景晓燕 王君 编著

责任编辑 刘志实

\*

北京理工大学出版社出版发行

北京市海淀区中关村南大街5号(100081) 发行部电话:010-68944990 传真:010-68944450

<http://www.bitpress.com.cn>

北京地质印刷厂印刷 全国各地新华书店经销

\*

开本:787毫米×960毫米 1/16 印张:22.25 字数:457千字

2009年6月第1版 2009年6月第1次印刷 印数:1~3000册

ISBN 978-7-5640-2293-8 定价:40.00元

# 前 言

近代分析测试技术是基于被测物质的物理性质和化学性质对物质进行定性分析,定量分析,结构分析及结构表征的各种分析方法。通过本课程的学习,使学生基本掌握各种分析技术的基本原理,仪器结构,方法的特点,并具有应用这些分析技术解决相应问题的能力。

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,化学工程,化学工艺专业硕士研究生的近代分析测试技术课程的需要,并考虑到近代分析测试技术的发展现状及趋势,保持课程体系的系统性、完整性及适应各校不同的教学要求。在多年的教学工作积累的基础上,编写了这本“近代分析测试技术”。

本书在编写过程中,参考了国内外出版的一些优秀教材,专著和相关参考文献,引用了其中的某些数据和图表,在此向有关作者表示衷心感谢。

本书由东北林业大学宋冶教授,哈尔滨工业大学王鹏教授进行了审阅,并提出了许多宝贵的意见和修改建议,对此谨表谢意。

参加本书编写的有哈尔滨工程大学李占双(第7~10章和第14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11~12章)。

限于编者水平,书中的错误和缺点在所难免。恳请读者批评指出。

编 者

2009年5月于哈尔滨工程大学

# 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 第 1 章 热分析技术.....              | 1  |
| §1.1 概述 .....                 | 1  |
| §1.2 热重法 .....                | 2  |
| §1.3 差热分析及差示扫描量热分析.....       | 5  |
| §1.4 DTA (DSC) 及 TG 的应用.....  | 9  |
| 思考题 .....                     | 13 |
| 第 2 章 X 射线衍射分析.....           | 15 |
| §2.1 X 射线的产生及其性质.....         | 15 |
| §2.2 X 射线衍射原理.....            | 22 |
| §2.3 X 射线衍射仪.....             | 24 |
| §2.4 粉末图的测定.....              | 25 |
| §2.5 晶体大小对粉末图的影响——颗粒大小测量..... | 26 |
| §2.6 应力对粉末图的影响.....           | 27 |
| §2.7 晶体对称性和多重性对粉末图的影响.....    | 27 |
| §2.8 粉末图是晶体的“指纹” .....        | 28 |
| 思考题 .....                     | 30 |
| 第 3 章 透射电子显微镜.....            | 32 |
| §3.1 光学显微镜的局限性.....           | 32 |
| §3.2 电子透镜的光学特性.....           | 33 |
| §3.3 透射电镜的构造.....             | 35 |
| §3.4 试样的制备.....               | 37 |
| 思考题 .....                     | 38 |
| 第 4 章 扫描电子显微镜.....            | 40 |
| §4.1 基本原理及结构.....             | 40 |
| §4.2 各种信息的检测.....             | 42 |
| §4.3 信息与图像.....               | 44 |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| §4.4 样品的制备.....                | 47         |
| 思考题 .....                      | 49         |
| <b>第5章 扫描隧道显微镜和原子力显微镜.....</b> | <b>51</b>  |
| §5.1 扫描隧道显微镜原理.....            | 51         |
| §5.2 扫描隧道显微分析的特点与应用.....       | 55         |
| §5.3 扫描隧道显微镜的应用举例.....         | 56         |
| §5.4 原子力显微镜.....               | 59         |
| §5.5 激光力显微镜和弹道电子发射显微镜.....     | 63         |
| 思考题 .....                      | 68         |
| <b>第6章 其他显微镜分析方法简介.....</b>    | <b>69</b>  |
| §6.1 离子探针.....                 | 69         |
| §6.2 低能电子衍射.....               | 71         |
| §6.3 场离子显微镜.....               | 72         |
| 思考题 .....                      | 77         |
| <b>第7章 气相色谱法.....</b>          | <b>79</b>  |
| §7.1 气相色谱法概述.....              | 79         |
| §7.2 气相色谱仪.....                | 81         |
| §7.3 固定相及其选择.....              | 84         |
| §7.4 气相色谱检测器.....              | 92         |
| §7.5 气相色谱分析理论基础.....           | 104        |
| §7.6 色谱分离条件的选择.....            | 114        |
| §7.7 气相色谱定性分析.....             | 120        |
| §7.8 气相色谱定量分析方法.....           | 123        |
| §7.9 毛细管柱气相色谱法.....            | 129        |
| §7.10 气相色谱分析的特点及其应用范围.....     | 136        |
| 思考题 .....                      | 136        |
| <b>第8章 高效液相色谱分析.....</b>       | <b>140</b> |
| §8.1 高效液相色谱法的概述.....           | 140        |
| §8.2 高效液相色谱仪.....              | 141        |
| §8.3 影响色谱峰扩展及色谱分离的因素.....      | 150        |

|                            |            |
|----------------------------|------------|
| §8.4 高效液相色谱法的类型及分离原理       | 154        |
| §8.5 液相色谱法常用固定相            | 160        |
| §8.6 高效液相色谱法流动相            | 163        |
| §8.7 高效液相色谱分离类型的选择         | 164        |
| §8.8 高效液相色谱法应用             | 165        |
| §8.9 液相制备色谱                | 166        |
| 思考题                        | 169        |
| <b>第9章 原子发射光谱分析</b>        | <b>171</b> |
| §9.1 原子发射光谱分析的基本原理         | 171        |
| §9.2 发射光谱仪器                | 172        |
| §9.3 光谱定性分析                | 180        |
| §9.4 光谱半定量分析               | 183        |
| §9.5 光谱定量分析                | 185        |
| §9.6 光谱定量分析方法——三标准试样法      | 187        |
| §9.7 光电直读等离子体发射光谱仪         | 188        |
| §9.8 原子发射光谱分析的特点和应用        | 189        |
| 思考题                        | 190        |
| <b>第10章 原子吸收光谱分析</b>       | <b>192</b> |
| §10.1 原子吸收光谱分析概述           | 192        |
| §10.2 原子吸收光谱分析的基本原理        | 193        |
| §10.3 原子吸收分光光度计            | 201        |
| §10.4 定量分析方法               | 213        |
| §10.5 干扰及其消除方法             | 215        |
| §10.6 测定条件的选择              | 223        |
| §10.7 原子吸收光谱法的灵敏度及特征浓度、检出限 | 225        |
| §10.8 原子吸收光谱分析法的应用         | 227        |
| §10.9 原子荧光光谱法              | 227        |
| 思考题                        | 229        |
| <b>第11章 紫外吸收光谱法</b>        | <b>232</b> |
| §11.1 紫外吸收光谱的基本原理          | 232        |
| §11.2 紫外—可见光谱仪             | 241        |

|                                    |            |
|------------------------------------|------------|
| §11.3 化合物的紫外光谱.....                | 243        |
| §11.4 紫外光谱解析.....                  | 251        |
| 思考题 .....                          | 252        |
| <b>第 12 章 红外光谱吸收法.....</b>         | <b>254</b> |
| §12.1 红外吸收光谱的基本原理.....             | 254        |
| §12.2 红外光谱仪及实验技术.....              | 259        |
| §12.3 影响基团吸收频率的因素.....             | 267        |
| §12.4 红外光谱图解析.....                 | 272        |
| 思考题 .....                          | 290        |
| <b>第 13 章 核磁共振波谱.....</b>          | <b>292</b> |
| §13.1 核磁共振的基本原理.....               | 292        |
| §13.2 核磁共振波谱仪及实验技术.....            | 302        |
| §13.3 $^1\text{H}$ 核磁共振波谱 .....    | 305        |
| §13.4 $^{13}\text{C}$ 核磁共振波谱 ..... | 314        |
| 思考题 .....                          | 321        |
| <b>第 14 章 质谱分析.....</b>            | <b>322</b> |
| §14.1 质谱分析概述.....                  | 322        |
| §14.2 质谱仪.....                     | 322        |
| §14.3 四极滤质器、离子阱质谱计和飞行时间质谱计.....    | 331        |
| §14.4 质谱图和主要离子峰的类型.....            | 333        |
| §14.5 质谱定性分析及图谱分析.....             | 338        |
| §14.6 气相色谱—质谱联用 (GC-MS) .....      | 344        |
| §14.7 液相色谱—质谱联用 (LC-MS) .....      | 346        |
| §14.8 质谱定量分析.....                  | 347        |
| 思考题 .....                          | 347        |

# 第1章 热分析技术

## § 1.1 概 述

1977年,国际热分析协会(International Confederation for Thermal Analysis, ICTA)对热分析(Thermal Analysis, TA)技术做出了如下定义:“热分析是在程序温度控制下测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。”热分析技术的基础是物质在加热或冷却过程中,随着其物理或化学状态的变化(如熔融、升华、凝固、脱水、氧化、结晶、相变和化学反应等),其相应的热力学性质(如热焓、比热、导热系数)或其他性质(如质量、力学性质、电阻等)也将发生相应的变化。其核心是利用某些性质的测定研究物质在加热或冷却过程中所产生的物理和化学变化过程,以及所涉及的能量和质量变化。根据国际热分析协会的归纳,按照测定的物理量对现有的热分析技术加以分类,见表1-1。这里我们主要介绍热重法、差热分析法和差示扫描量热法。

表 1-1 热分析技术的分类

| 物理性质 | 热 分 析 技 术                                          |
|------|----------------------------------------------------|
| 质量   | 热重法 (Thermogravimetry, TG)                         |
|      | 等压质量变化测定 (Isobaric Mass Change Determination)      |
|      | 逸出气体检测 (Evolved Gas Detection, EGD)                |
|      | 逸出气体分析 (Evolved Gas Analysis, EGA)                 |
|      | 放射热分析 (Emanation Thermal Analysis)                 |
|      | 热微粒分析 (Thermoparticulate Analysis)                 |
| 温度   | 加热或冷却曲线测定 [Heating (Cooling) -Curve Determination] |
| 焓    | 差热分析法 (Differential Thermal Analysis, DTA)         |
|      | 差示扫描量热法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)   |
| 尺寸   | 热膨胀法 (Thermodilatometry, TD)                       |
| 力学特性 | 热机械分析 (Thermomechanical analysis, TMA)             |
|      | 动态热机械分析 (Dynamic Thermomechanometry, DMA)          |
| 声学特性 | 热发声法 (Thermosonimetry)                             |
|      | 热传声法 (Thermoacoustimetry)                          |
| 光学特性 | 热光学法 (Thermooptometry)                             |
| 电学特性 | 热电学法 (Thermoelectrometry)                          |
| 磁学特性 | 热磁学法 (Thermomagnetometry)                          |

## § 1.2 热重法

### 1.2.1 热重法的原理

热重法 (Thermogravimetry, TG) 是在程序温度控制下, 测量物质的质量与温度之间关系的技术。许多物质在加热或冷却过程中常伴随质量的变化, 这种变化过程有助于研究晶体性质的变化, 如熔化、蒸发、升华和吸附等物理现象; 也有助于研究物质的脱水、解离、氧化—还原等化学现象。热重法通常分为两种: 等温热重法和非等温热重法。前者是在恒温下测量物质质量变化与时间之间的关系。后者是在程序升温下测定物质质量变化与温度之间的关系。测量时使用的仪器是热天平, 热天平包括天平、炉子、程序控温系统、记录仪等几部分。热重法的数学表达式为:

$$m = f(T) \quad (1-1)$$

通过热天平连续记录质量与温度或时间的关系可以得到温度程序控制下物质质量与温度关系的曲线——热重曲线 (TG 曲线, 图 1-1)。

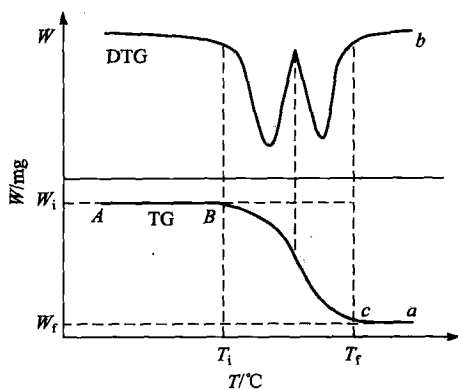


图 1-1 TG 曲线

量变化。

热重曲线以温度  $T$  或时间  $t$  为横坐标, 自左至右表示温度或时间增加。以质量  $m$  为纵坐标, 从上向下表示质量减少。 $T_i$  表示起始温度, 即累积质量变化到达热天平可以检测时的温度。 $T_f$  表示终止温度, 即累积质量变化达到最大值时的温度。起始温度与终止温度的温度间隔 ( $T_i - T_f$ ) 表示反应区间, 曲线中质量基本保持恒定的部分 (AB 和 ca) 叫做平台, Bc 部分称为台阶。两平台之间的距离 ( $W_i - W_f$ ) 表示试样的质量变化。

### 1.2.2 微商热重法的原理

微商热重法 (DTG), 或称导数热重法。热重曲线中质量  $m$  对温度或时间进行一次微商得到微商热重曲线 (DTG 曲线)。DTG 曲线表示质量变化速率与温度或时间的关系。数学表达式为

$$dm/dt = f(T) \text{ 或 } f(t) \quad (1-2)$$

图 1-2 是 DTG 曲线和 TG 曲线的比较示意图。DTG 曲线的纵坐标为质量变化率  $dm/dt$ ，从上至下表示减小。横坐标为温度或时间，自左向右表示增加。与 TG 曲线相比，DTG 曲线能精确地反映出起始反应温度、到达最大反应速率的温度和反应终止温度，显示出重叠反应，区分各个反应阶段。此外，DTG 曲线能够精确显示微小质量变化的起点，峰顶温度表示在这个温度下的质量变化速率最大。DTG 曲线中的峰与 TG 曲线中质量变化阶段相对应，峰面积与试样的质量损失量成正比。1953 年 Dekeyser 首次提出利用 DTG 的峰面积计算质量损失量的方法，因此可以通过峰面积与试样量的变化的对照进行定量分析。

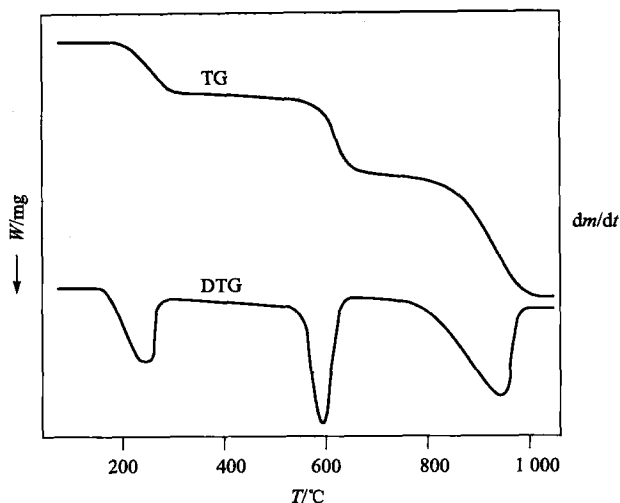


图 1-2 TG 曲线和 DTG 曲线

### 1.2.3 影响热重法的因素

影响热重法的因素主要包括仪器、实验条件、试样等方面。

#### 1. 仪器的影响

在热重法测定中经常出现的热重基线漂移现象主要与加热炉内气体的浮力和对流有关。当试样受热时，周围气体膨胀且密度减小，导致气体对试样支持器的浮力减小，在热天平中表现为质量增加。试样周围气体受热变轻所形成的上升的热气流会置换上部温度较低的气体，热空气对流在天平上引起试样的表观质量降低。下降的气流对试样支架的冲击导致表观质量的增加。坩埚和支架对热重曲线有不可忽视的影响，选用质量轻、传热好的坩埚有利于克服气体产物扩散和传热不利造成的滞后对 TG 曲线的影响；此外，还应选择与试样、中间产物、最终产物和气氛之间无反应和催化活性的材料作为坩埚的材质。

#### 2. 实验条件的影响

实验条件的影响包括升温速率、气氛等。

(1) 升温速率的影响。升温速率对热重法具有较大的影响，升温速率决定了热重曲线上的温度区间。增加升温速率导致热重曲线上的起始温度和终止温度的升高，并且升温速率对于终止温度的影响大于对起始温度的影响。因此，升温速率增加后，质量变化过程将发生在更宽的温度区间内。对于反应温度区间相近的两个反应，高升温速率导致分辨率的降低。因此选择合适的升温速率对于获得准确的测定结果至关重要。对传热差的高分子试样一般选用

5~10 °C/min 的升温速率, 对传热好的金属试样一般可选用 10~20 °C/min 的升温速率。

(2) 气氛的影响。热天平周围的气氛对热重法测定有显著的影响。图 1-3 给出了  $\text{CaCO}_3$  在真空、空气和  $\text{CO}_2$  三种不同气氛中测得的热重曲线, 其分解温度相差近 600 °C。其原因是  $\text{CaCO}_3$  受热分解出  $\text{CO}_2$ , 抑制了  $\text{CaCO}_3$  的分解, 使其分解温度大大提高。

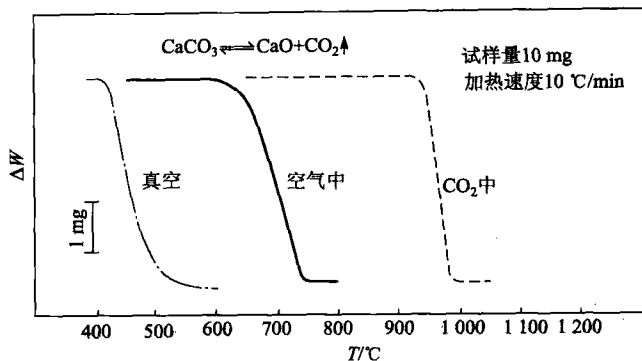


图 1-3 各种气氛下  $\text{CaCO}_3$  的 TG 曲线

### 3. 试样的影响

试样的影响主要包括试样用量和试样粒度等方面的影响。

(1) 试样用量的影响。试样用量多时, 升温过程中试样的吸热或放热反应引起的试样温度的偏差越大, 试样用量多对气体的扩散和热传导不利, 同时试样内部的温度梯度也增大, 试样用量的增加使 TG 曲线向高温方向偏移。因此应在热天平灵敏度范围内减小试样的用量。

(2) 试样粒度的影响。试样粒度对热传导和气体扩散具有较大影响。试样粒度太大会影响热量传递而影响分析结果。试样粒度越小, 比表面越大, 反应速率越快, 使热重曲线上的  $T_i$  (起始温度) 和  $T_f$  (终止温度) 降低, 反应区间变窄。为了获得重复性好的实验结果, 测试过程中应尽可能保证试样的颗粒均匀。

## 1.2.4 热重法的应用

热重法的特点是定量性强, 能准确地测量物质的质量变化及变化的速率; 可以说, 只要物质受热时发生质量的变化, 就可以用热重法来研究其变化过程。目前, 热重法已在以下方面得到应用: ① 无机物、有机物及聚合物的热分解; ② 金属在高温下受各种气体的腐蚀过程; ③ 固态反应; ④ 矿物的煅烧和冶炼; ⑤ 液体的蒸馏和汽化; ⑥ 煤、石油和木材的热解过程; ⑦ 含湿量、挥发物及灰分含量的测定; ⑧ 升华过程; ⑨ 脱水和吸湿; ⑩ 爆炸材料的研究; ⑪ 反应动力学的研究; ⑫ 发现新化合物; ⑬ 吸附和解吸; ⑭ 催化活度的测定; ⑮ 表面积测定; ⑯ 氧化稳定性和还原稳定性的研究; ⑰ 反应机制的研究。

## § 1.3 差热分析及差示扫描量热分析

### 1.3.1 差热分析的原理及设备

差热分析 (Differential Thermal Analysis, DTA) 也称差示热分析, 是在程序温度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技术。其数学表达式为

$$\Delta T = T_{\text{试样}} - T_{\text{参比物}} = f(T) \text{ 或 } f(t) \quad (1-3)$$

式中:  $T$  是程序温度;  $t$  是时间;  $\Delta T$  是试样和参比物的温度差。

以测量温度范围内不发生任何热效应的物质为参比物, 试样在加热 (冷却) 过程中, 发生任何物理或化学变化时所释放 (吸收) 的热量使试样的温度高于 (低于) 参比物的温度, 试样和参比物之间的温度差随温度变化的曲线称为差热曲线 (DTA 曲线)。

图 1-4 是一典型的 DTA 曲线, 纵坐标表示温度差  $\Delta T$ , 横坐标  $T$  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  $T_i$  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, 通常不能用作物质的特征温度。 $E$  点对应的温度  $T_e$  为外延起始温度, 国际热分析协会 (ICTA) 将它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, 通常也不能用作物质的特征温度。

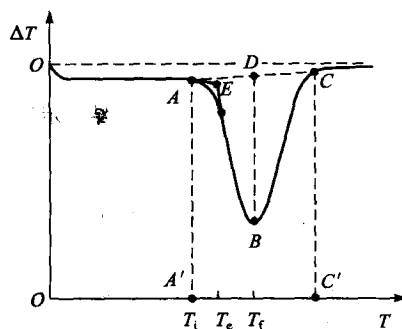


图 1-4 DTA 曲线

通过对差热曲线的特征 (如峰的位置、面积、形状和个数等) 的分析可以对物质进行定性和定量分析、研究变化过程的动力学。DTA 曲线中峰的位置主要由两个因素决定: 一是放热效应变化的温度, 主要体现在峰的起始温度; 二是热效应的种类, 主要体现在峰的方向。由于不同物质在程序温度控制下, 受热后的行为不一样, 实验得到的差热曲线上的峰的位置、形状和个数就不一样, 这就为差热分析对物质进行定性分析提供了依据。DTA 曲线峰面积与试样焓有关。DTA 曲线上峰的面积与热效应或反应物的质量之间的关系可用式 (1-4) (Speil 公式) 表示:

$$S = \int_{T_i}^{T_f} \Delta T dt = \frac{m_a \Delta H}{g \lambda_s} \quad (1-4)$$

式中:  $S$  为峰面积;  $m_a$  为试样中活性物质的质量;  $\Delta H$  为单位活性物质的焓变;  $g$  为与仪器有

关的系数（包括仪器的几何形状、试样和参比物在仪器中的安置方式对热传导的影响）； $\lambda_s$  为试样的导热系数； $\Delta T$  为试样和参比物的温度差，即  $\Delta T = T_s - T_R$ 。

当  $g$  和  $\lambda_s$  为常量时，式（1-4）可改写成

$$S = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = K_\lambda (m_s \Delta H) \quad (1-5)$$

式中：系数  $K_\lambda = (g\lambda_s)^{-1}$ ； $S$  是热曲线上的峰面积。

因为

$$m_s \Delta H = K_\lambda Q_p \quad \text{或} \quad Q_p = S / K_\lambda \quad (1-6)$$

因此，通过实验测得  $S$  后，只要知道  $K_\lambda$  值，就能求出物质的热效应  $Q_p$  和焓变  $\Delta H$ 。

图 1-5 为差热分析仪的结构示意图。主要由加热炉、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。目前对该设计已有许多改进，但所有的 DTA 仪器通常都是在线性升温下测量试样与参比物之间的温差与温度或时间的关系。目前，已有可在  $-190^\circ\text{C} \sim 2400^\circ\text{C}$  和极限压力从  $10^{-5}$  kPa 到几十个兆帕下测定试样的 DTA 曲线的仪器。

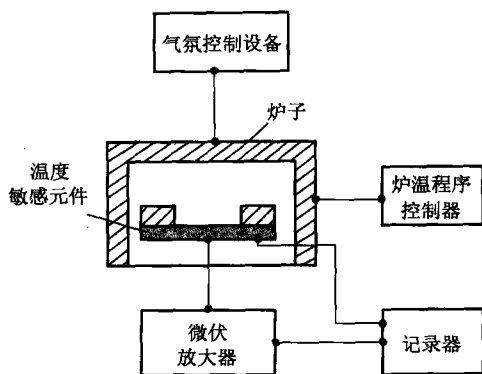


图 1-5 差热分析仪的结构示意图

### 1.3.2 差热分析的影响因素

虽然 DTA 的原理和操作比较简单，但由于影响热分析的因素较多，获得精确的结果并不容易。因此，国际热分析协会建议在进行热分析时严格控制实验条件，认真研究实验条件对测得数据的影响，在发表相关热分析数据时标明测定时所采用的实验条件。影响差热分析的因素主要有仪器的影响、实验条件的的影响及试样的影响三个方面。

#### 1. 仪器的影响

加热炉的形状和尺寸决定了炉内温度均匀区域的范围及炉子的热容量，进而影响到差热曲线基线的稳定性。均温块体是指试样和样品支持器同质量较大的材料紧密接触的一种样品支持器组合，它的结构和材质对差热曲线有一定的影响。低导热系数的材料（如陶瓷）等制成的均温块体对吸热过程有较好的分辨率，但对放热过程的分辨率较低。高导热系数的金属制成的均温块体对放热过程具有较好的分辨率。坩埚的质量、材料和形状，以及参比物坩埚与试样坩埚的一致性对差热曲线也有一定的影响。热电偶的类型、性能、尺寸及位置对 DTA 曲线上的峰形、峰面积有一定影响。

## 2. 实验条件的影响

升温速率主要影响 DTA 曲线的峰位和峰形。一般当升温速率增大时,峰顶温度向高温方向移动,峰形变陡,峰面积增加。不同性质的气氛如氧化—还原气氛或惰性气氛对 DTA 曲线测定的影响较大。如果试样在受热过程中放出的气体与气氛组分发生作用,那么气氛对 DTA 曲线测定的影响就越显著。气氛对 DTA 曲线测定的影响主要针对可逆的固体热分解反应,对不可逆的固体热分解反应影响不大。在动态气氛中,试样在选定的压力、温度和气氛中完成反应的变化过程,实验结果重复性较好。在静态气氛中,由于无法控制试样局部的气氛组成和压力,实验结果的重复性较差。压力对于涉及气相的化学反应或物理变化(如热分解、升华、汽化、氧化等)的平衡温度有较大的影响,进而对 DTA 峰温产生较大的影响,而对于不涉及气相的物理变化(如晶型转变、熔融、结晶等),由于转变前后体积基本不变或变化不大,因此压力对转变温度的影响很小。

## 3. 试样的影响

试样的影响主要包括试样的用量、粒度、装填方式和均匀性等方面。

试样用量对热效应的大小和峰形有明显的影响。试样量增加,峰面积增加,基线偏离程度增大,试样内的温度梯度增大,反应所需时间延长,峰形扩大、分辨率下降。反之,试样量小,曲线基线漂移小,峰形明显,分辨率高,但试样量过少时无法检测很小的峰。试样粒度对 DTA 曲线的影响比较复杂。试样的导热能力由颗粒试样和装填空隙中的气体决定。试样粒度大时,装填空隙变小,试样的导热能力增大,DTA 曲线的峰高下降。试样粒度小时产生相反的效应。

如前所述,热重分析只能测定有质量变化的效应,DTA 曲线只能反映出样品受热过程中的热量变化,与质量变化无关。假如将 DTG 曲线和 DTA 曲线加以比较,可以判断出曲线中出现的峰是由质量变化引起的还是由热量变化产生的。

某些 DTA 曲线中吸热峰或放热峰不明显,难以准确测定相变温度和反应温度,此时可采用微商差热曲线进行分析。对差热曲线进行一级微分即为微商差热分析(DDTA)。DDTA 曲线可将分辨率低和重叠的峰分辨开来,对解决差热分析中的部分重叠效应十分有用。此外,DDTA 还可以精确地测定基线,这对于定量分析和动力学研究尤为重要。

近年来,高压 DTA 的研究进展较快,已被应用于 HgO 的多晶转变、煤的加氢反应和液晶的介晶相转变等方面的研究。

## 1.3.3 差示扫描量热分析(DSC)的原理

1964 年,美国的 E.S. Watson 和 M.J. O'Neill 发展了一种新的热分析方法——差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC),随后美国 Perkin-Elmer 公司于匹兹堡分析化学和应用光谱会议首次推出 DSC-I 型商品仪器。近年来,DSC 技术取得了突破性进展,试

验温度由 700 °C 升高到 1 650 °C，极大地拓宽了 DSC 的应用前景。

差示扫描量热分析是在程序温度控制下，测量输给试样与参比物的功率差与温度之间关系的一种技术。根据测量方法的不同，可分为热流式差热扫描量热法和功率补偿式差示扫描量热法。热流式 DSC 的原理与 DTA 类似，要求试样和参比物的温差  $\Delta T$  与试样和参比物间的热流量差成正比。而功率补偿型 DSC 技术则要求无论试样吸热或放热，试样和参比物温度

均处于动态零位平衡状态，即通过功率补偿使得  $\Delta T$  等于 0。

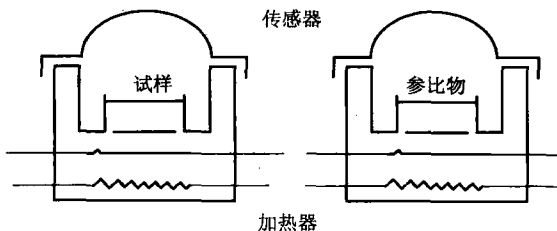


图 1-6 Perkin-Elmer 功率补偿型 DSC 结构示意图

是由试样的吸热或放热产生的。通过功率补偿使试样和参比物的温度保持一致，从而可以通过补偿功率算出热流率，即

$$\Delta W = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} = \frac{dH}{dt}$$

式中： $\Delta W$  为所补偿的功率； $Q_s$  为试样的热量； $Q_R$  为参比物的热量； $\frac{dH}{dt}$  为单位时间内的焓变，即热流率 (mJ/s, mW)。

因此，只要记录试样吸热或放热的速度（热流率），即补偿给试样和参比物的功率之差随温度或时间的变化，就可以得到 DSC 曲线。图 1-7 是典型的 DSC 曲线。曲线中离开基线的位移代表试样吸热或放热的速度，曲线中峰或谷包围的面积代表热量的变化。因此差示扫描量热法可以直接测量试样在发生物理或化学变化时的热效应。

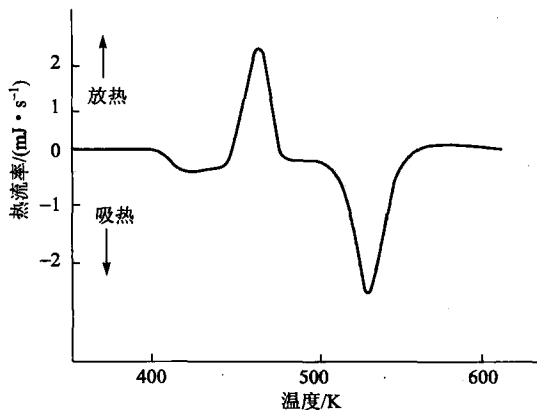


图 1-7 DSC 曲线

### 1.3.4 差示扫描量热法的影响因素

DSC 和 DTA 的影响因素基本相类似，由于 DSC 主要用于定量测定，因此实验因素的影响显得更为重要，其主要的影响因素包括以下几方面。

### 1. 实验条件的影响

实验条件的影响包括升温速率的影响和气氛的影响等。

(1) 升温速率的影响。DSC 测定中升温速率主要影响 DSC 曲线的峰温和峰形。一般升温速率越大, 峰温越高, 峰面积变大, 峰形也越大和越尖锐。而且基线漂移大, 通常采用  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(2) 气氛的影响。为了避免某些待测物质在实验过程中发生氧化—还原等化学反应, 不同的物质需在不同的气氛中进行测试。气流流速必须恒定(如  $10\text{ mL}/\text{min}$ ), 否则会引起基线波动。气氛对 DSC 定量分析中峰温和热焓值的影响较大, 氦气的热导率比氮气、氩气的热导率约大 4 倍, 在做低温 DSC 用氦气作保护气时, 冷却速度加快, 测定时间缩短, 但因为氦气热导率高, 在氦气中测定的热焓值只相当于其他气氛的 40%, 起始温度和峰温均较低, 峰检测的灵敏度也会降低。因此, 选择合适的气氛对 DSC 测定是十分重要的。

### 2. 试样性质的影响

试样性质的影响主要包括试样用量的影响和试样粒度的影响等。

(1) 试样用量的影响。DSC 测定时如果试样用量过多, 试样内部传热变慢, 温度梯度变大, 导致峰形扩大和分辨率下降。一般地, DSC 测定时试样用量较少。当采用较少样品和较高的扫描速度时可以得到较规则的峰形和较高的分辨率。

(2) 试样粒度的影响。粒度的影响比较复杂, 大颗粒的热阻较大, 从而使试样的熔融温度和熔融热焓偏低。当结晶的试样研磨成细粒后, 由于晶体结构的歪曲和结晶度的下降也会导致类似的结果。对已带有静电的粉状试样, 粉末颗粒间的静电引力使粉体团聚形成聚集体, 也会导致熔融热焓变大。

## § 1.4 DTA (DSC) 及 TG 的应用

### 1.4.1 高岭土 $[\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$ 的分解

例如, 高岭土 $[\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8]$ 的分解。如图 1-8 所示, 通过 TG 曲线可以看出在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 有一重量变化, 这相应于样品的失水, 这个失水过程在 DTA 曲线上也作为一个吸热效应显示出来, DTA 曲线上第二个峰是在  $950\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 980\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 这个峰在 TG 曲线上没有相应的变化。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  $600\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 950\text{ }^{\circ}\text{C}$  所得结构处于亚稳态, DTA 曲线上的放热信号表明样品的焓减少了, 其结构也变得更加稳定了。