分析仪器使用与维护丛书

# 热分析仪器

刘振海　徐国华　张洪林　编著

化学工业出版社
化学与应用化学出版中心
·北京·

需要全本请访问 www.ertongbook.com

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

热分析仪器/刘振海，徐国华，张洪林编著．—北京：化学工业出版社，2005.12
（分析仪器使用与维护丛书）
ISBN 7-5025-8046-8

Ⅰ.热… Ⅱ.①刘…②徐…③张… Ⅲ.热分析仪 Ⅳ.TH831

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2005）第 150236 号

分析仪器使用与维护丛书
热 分 析 仪 器
刘振海 徐国华 张洪林 编著
责任编辑：杜进祥 任惠敏
文字编辑：孙凤英
责任校对：吴 静
封面设计：郑小红

*

化 学 工 业 出 版 社
化学与应用化学出版中心 出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
购书咨询：（010）64982530
（010）64918013
购书传真：（010）64982630
http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印装
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 15¾ 字数 287 千字
2006 年 2 月第 1 版 2006 年 2 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-8046-8
定 价：38.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换
京化广临字 2005—12 号

# 内 容 提 要

本书是《分析仪器使用与维护丛书》的一个分册。

书中系统介绍了各类热分析与量热仪的原理、基本结构、元件和单元；各类热分析与量热仪及标志仪器性能的各项指标，表征实验数据质量的各项参数；影响实验结果的各种因素和各项标准实验方法；并以药物、矿物和含能材料为例，列举了热分析的典型应用、量热技术在生物化学等方面的应用；仪器常见的故障处理等内容。

本书可供热分析与量热学科研与技术人员阅读，也可供大专院校、科研单位、工厂等有关人员参考。

# 前　言

20 世纪 50 年代后期，随着高分子工业的兴起，在我国一些科研院所和高等学校自行设计和试制了温度-形变曲线仪、热天平（TG）、差热分析仪（DTA）以及扭辫分析仪（TBA）和线膨胀仪、热释光仪（TL）等。到了 20 世纪 60～70 年代，先后由北京光学仪器厂和上海天平仪器厂推出了商品 TG-DTA 热分析仪和差示扫描量热仪（DSC）。同时从英国、日本、美国等陆续引进了一些商品热分析仪。随后，热分析仪与量热仪的研发取得了长足的发展，这类分析仪器已几度更新。

在近半个世纪的漫长岁月里，我们或参加了某些自制或商品热分析仪的研发，或从事热分析（量热）方法在某些领域的应用。并根据数十年的积累，分别出版了如下专著（译著）（按出版时间依次列出）：

热分析（神户博太郎等著，刘振海等译．化学工业出版社，1982；1985 重印）

常用热分析仪器（徐国华，袁靖．上海科学技术出版社，1990）

分析仪器原理与应用（马树方，徐国华，彭少华．华东化工学院出版社，1990）

热分析导论（刘振海等．化学工业出版社，1991）

分析化学手册　第六分册　热分析（刘振海等．化学工业出版社，1994）

Handbook of Thermal Analysis（T. Hatakeyama，Liu Zhenhai，et al. John Wiley & Sons，1998）

分析化学手册（第二版）．第八分册　热分析（刘振海等．化学工业出版社，2000）

热分析动力学（胡荣祖，史启祯，张洪林等．科学出版社，2001）

聚合物量热测定（刘振海，冨山立子，陈学思．化学工业出版社，2002）

物理化学实验（顾月姝，张洪林等．化学工业出版社，2004）

仪器分析导论　第 1—4 册（泉 美治等著，刘振海，李春鸿，张建国译．化学工业出版社，2005）

我们是热分析与量热学这一科学园地里的园丁，祝愿在该领域广大同仁的辛勤耕耘下结出更加丰硕的成果。

本书主要由徐国华、刘振海、张洪林编写，杨腊虎、蒋引珊和徐皖育曾分别撰写了热分析在药物、地质学和含能材料方面的应用，后考虑全书的总体设计未

能收入。

于 2005 年 5 月，我们对初稿进行了共同修改，最后由刘振海定稿。

本书在编写过程中，钱义祥、何蓉、杨大中、袁钺范、李建慧、蔡正干、刘义、陆立明、杨艳俊、孙立鑫和李潞等提供了大量的宝贵资料。化学工业出版社编辑付出了大量的辛勤劳动，在此一并表示诚挚的谢意。

热分析与量热仪种类繁多，应用广泛，我们虽然在该领域工作多年，但毕竟接触的方面有限，对书中的有些内容缺乏深入的了解，部分内容会有欠妥之处，敬希同行和广大读者批评指正。

编著者

2005 年 10 月

需要全本请访问 www.ertongbook.com

# 目　　录


第 1 章　概述 …… 1

1.1　热分析技术 …… 1
1.2　量热学概述 …… 2
1.2.1　量热学的发展 …… 2
1.2.2　热力学基本原理 …… 3
1.2.3　量热体系的基本方程 …… 4
1.3　热分析仪 …… 6
1.3.1　热分析仪的演变与发展 …… 6
1.3.2　热分析仪器的基本结构单元 …… 8
1.4　商品化热分析仪器的技术指标和特点 …… 10
1.5　典型热分析仪的调校 …… 16
1.5.1　温度预校正功能 …… 16
1.5.2　仪器的温度校正 …… 17
1.5.3　仪器校正 …… 19
1.5.4　单一热天平的标定 …… 22
1.5.5　TMA 的标定 …… 24
1.6　热分析仪器的检验 …… 26
1.6.1　基线漂移的检验 …… 26
1.6.2　升温曲线的等速性 …… 27
1.6.3　转变温度的检验 …… 27
1.6.4　噪声的检验 …… 27
1.6.5　灵敏度的检验 …… 28
1.6.6　分辨率的检验 …… 28
1.6.7　热量、质量、位移的校验 …… 29
1.7　热分析曲线与热分析数据基本特性的标志 …… 30
1.7.1　热分析的测量结果 …… 30
1.7.2　热分析实验 …… 31
1.7.3　热分析仪器与实验结果的质量表征 …… 31

参考文献 …… 33

第 2 章　热分析仪器常用传感器及电子电路 …… 34

2.1　常用传感器 …… 34
2.1.1　差动变压器 …… 34
2.1.2　发光二极管与光敏三极管 …… 36
2.1.3　热电偶与热电堆 …… 39
2.1.4　热敏电阻 …… 45
2.2　常用电子器件和电路 …… 46
2.2.1　场效应管 …… 46
2.2.2　可控硅 …… 50
2.2.3　集成运算电路 …… 52
2.2.4　PID 参数的调整方法 …… 58
2.2.5　热电偶线性化 …… 60
参考文献 …… 62

第 3 章　常用热分析仪与量热仪的原理和基本结构 …… 63

3.1　热重分析仪 …… 63
3.1.1　热重分析仪的主要组成部分 …… 63
3.1.2　按试样与天平刀线之间的相对位置分类 …… 64
3.1.3　横梁的支撑形式 …… 65
3.1.4　回零式天平 …… 66
3.1.5　称重电路 …… 71
3.1.6　高分辨热重分析仪 …… 72
3.2　差热分析仪 …… 73
3.2.1　差热分析的理论基础 …… 74
3.2.2　峰面积的选定和转变温度的确定 …… 78
3.2.3　几种 DTA 样品支架 …… 80
3.2.4　差热炉的炉体结构 …… 80
3.2.5　差热放大器 …… 81
3.3　差示扫描量热仪 …… 82
3.3.1　热流式差示扫描量热仪 …… 83
3.3.2　热通量式差示扫描量热仪 …… 83
3.3.3　功率补偿式差示扫描量热仪 …… 85
3.3.4　差示扫描法的理论基础 …… 89

3.3.5 热阻对 DTA 和 DSC 曲线的影响 …… 90
3.4 调制式差示扫描量热仪 …… 92
3.5 常见的几种量热仪 …… 95
3.5.1 量热仪的分类 …… 95
3.5.2 常见的几种量热仪 …… 97
3.6 热机械分析仪 …… 113
3.6.1 热机械分析仪的种类 …… 114
3.6.2 热机械分析仪的工作原理 …… 117
3.6.3 炉体 …… 117
3.6.4 几种探头及其应用 …… 118
3.7 动态热机械分析仪 …… 126
3.7.1 自由衰减振动式 …… 127
3.7.2 共振式 …… 129
3.7.3 非共振的强迫振动式 …… 132
3.7.4 动、静态热机械分析仪 …… 136
3.8 热分析联用 …… 140
3.8.1 同时联用热分析技术 …… 140
3.8.2 串级联用技术 …… 144
3.8.3 间断联用技术 …… 147
参考文献 …… 149

第 4 章 热分析测量结果的影响因素 …… 151

4.1 升温速率 …… 151
4.2 试样用量与粒度 …… 152
4.3 气氛 …… 153
4.4 浮力、对流和湍流 …… 156
4.5 试样容器及其温度梯度和试样各部位的反应程度 …… 156
4.6 装样的紧密程度 …… 157
4.7 样品的前处理、状态调节与取样 …… 157
参考文献 …… 158

第 5 章 热分析与量热仪的计算机外围器件 …… 159

5.1 模/数和数/模转换及数据实时采集 …… 159
5.1.1 D/A 转换器 …… 159
5.1.2 A/D 转换器 …… 161

5.1.3 数据实时采集 …… 166
5.2 曲线平滑和特征值的判别原理 …… 168
5.2.1 曲线平滑 …… 168
5.2.2 特征值的判别原理 …… 171
5.3 操作软件的常用功能 …… 172
5.4 温度程序的微机控制 …… 174
参考文献 …… 176

第 6 章 热分析标准与规范 …… 177

6.1 差示扫描量热法（仪）（DSC）的标准与规范 …… 177
6.1.1 差示扫描量热法（DSC）的基本原则 …… 177
6.1.2 玻璃化转变温度的 DSC 测定法 …… 182
6.1.3 熔融和结晶温度与熔融和结晶焓的 DSC 测定法 …… 183
6.1.4 比热容的 DSC 测定法 …… 186
6.1.5 特定反应曲线温度与时间、反应焓与反应程度 …… 190
6.1.6 氧化诱导期的 DSC 测定法 …… 194
6.1.7 结晶动力学的 DSC 测量法 …… 198
6.2 热重法（TG）的标准 …… 202
6.2.1 热重法（TG）的一般原则 …… 202
6.2.2 动力学参数的 TG 测定法 …… 207
6.3 热机械分析（TMA）的标准 …… 210
6.3.1 热机械分析的基本原则 …… 211
6.3.2 线热膨胀系数和玻璃化转变温度的测定 …… 212
6.3.3 针入温度的测定 …… 217
6.4 有关动态（热）机械分析（DMA）的 ISO 标准 …… 218
参考文献 …… 221

第 7 章 热分析仪器的维护与故障处理 …… 222

7.1 热分析仪器工作的环境条件 …… 222
7.2 操作与保护 …… 223
7.3 炉体和样品支架的维护 …… 224
7.4 低温操作与维护 …… 225
7.4.1 液氮制冷 …… 225
7.4.2 机械制冷 …… 226
7.5 程序温控系统的故障与处理 …… 227

7.6 **热分析主机系统的故障与处理** …… 228
7.7 **计算机系统的故障与处理** …… 230
7.8 **气氛系统的故障与处理** …… 231
**参考文献**…… 234

# 第1章 概 述

## 1.1 热分析技术

早期（1969年），国际热分析协会（International Confederation for Thermal Analysis，简称ICTA；现称International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry，简称ICTAC）名词委员会（Nomenclature Committee）曾对热分析（thermal analysis）给出如下定义：A general term covering a group of related techniques whereby the dependence of the parameters of any physical property of a substance on temperature is measured.（测量物质任何物理性质参数与温度关系的一类相关技术的总称。）

1978年，该委员会对这一定义做了修订：A group of techniques in which a physical property of a substance is measured as a function of temperature whilst the substance is subjected to a controlled temperature programme.［Throughout this report substance is to be understood in the sense of substance and/or reaction product(s).］（在程序温度下，测量物质的物理性质与温度的关系的一类技术。）这便是我国标准GB 6425—86和日本工业标准JIS K 0129的基础。不过，也应注意到Gimzewski（1991）和ISO 11357-1就热分析和差示扫描量热法（DSC）定义的新变化，由此推演似应将热分析的定义修订细化为“在程序控温和一定气氛下，测量试样的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术。”这一演变过程详见文献［1］。

热分析包括一类许多与温度有关的实验方法，见表1-1。

表1-1 热分析方法分类

| 与温度或时间有关的物理性质 $p(T,t)$ | 方 法 |
|---|---|
| 质量变化 $\Delta m$ | thermogravimetry，TG<br>（thermogravimetric analysis，TGA） |
| 温差 $\Delta T$ | differential thermal analysis，DTA |
| 比热容 $c_p$，热量 $Q$ | differential scanning calorimetry，DSC |
| 长度变化 $\Delta L$，体积变化 $\Delta V$ | thermomechanical analysis，TMA |
| 模量，内耗 | dynamic mechanical analysis，DMA |
| …… | … |

需要全本请访问 www.ertongbook.com

也包括上述方法与其他方法的组合，如：TG-DTA（thermogravimetry and differential thermal analysis，属同时联用技术 simultaneous techniques），TG/MS、TG/FTIR（thermogravimetry and mass spectrometry，thermogravimetry and Fourier transform infrared；热重法分别与质谱和傅里叶红外光谱法的联用，属间歇联用技术 discontinuous simultaneous techniques），而实施这些方法使用的仪器是热分析仪。

各种具体热分析方法的定义，详见国家标准 GB 6425—86 和文献［1］。

## 1.2 量热学概述

### 1.2.1 量热学的发展

当体系发生了变化（包括物理变化 、化学反应和生物代谢过程）之后，使发生变化的温度恢复到变化前起始体系的温度，体系放出或吸收的热量称为该体系的热效应，即热量。热量的大小与变化过程有关。产生热变化的过程有两大类：一类是物质的分子构成发生变化；另一类是物质的物理状态发生变化。前者产生的热量称化学反应热，后者产生的热量称状态变化热。化学反应热又分为吸热反应热和放热反应热，包括燃烧热、生成热、中和热、混合热、水解热、溶解热、稀释热、结晶热、浸润热、脱附热、代谢热、呼吸热、发酵热等。状态变化热又分为显热和潜热。显热指状态伴随着温度的变化，是显现的热量，而潜热是相变时无温度变化。固体熔化为液体所吸收的热量作为潜伏在液体中的热量，当液体凝固时将全部释放出来。相变热又分为熔化热（凝固热）、蒸发热（凝结热）和升华热。

量热学是研究如何测量各种过程所伴随的热量变化的学科。精确的热性质数据原则上都可通过量热学实验获得，量热学实验是通过量热仪进行的。由于各种过程的热效应差异很大，热效应出现的形式不同，出现了各种形式的量热仪。早期的量热仪主要用来测定化合物的燃烧焓和热容，目前已出现了各种量热仪，如生物活性量热仪、差示扫描量热仪等。

热是人们从远古以来就十分关心的现象，但是对于热的本质的认识也是渐渐深入的。自从 1780 年 A. L. Lavoisier 和 P. S. Laplace 发表《论热》一文以来，至今已有 200 多年的历史。之后，盖斯在测量大量物质的燃烧热、生成热、反应热的基础上，于 1840 年总结出著名的盖斯（Hess）定律。该定律指出，在等容或等压过程中，反应的热效应只与起始状态和终了状态有关，而与变化的途径无关。1905 年，W. H. Nernst 发表的《论由热测量计算化学平衡》一文，提出著名的能斯特热定理，指出低温下凝聚体系的反应符合一个假定，即 $\lim\limits_{T\to 0}\left(-\dfrac{\partial \Delta G}{\partial \Delta T}\right)_p=\lim\limits_{T\to 0}(\Delta S)_T=0$。1912 年 M. Planck 把热定理推进了一步，他假

定 0K 时纯凝聚态的熵值等于零，即 $\lim_{T\to 0} S=0$，之后正式定为热力学第三定律。20 世纪 30 年代，美国国家标准局总结出版了早期的一系列标准热性质数据，标志着量热学新时期的开始。1946 年著名量热学家 H. M. Huffman 组织了首届国际量热学会议，以后每年举办一次，使量热学步入了有组织快速发展时期。近年来，由于现代科学技术的飞速发展，特别是材料学和电子技术的飞速发展，提供了极其精确的控测装置、优良的保温系统和非常灵敏的温度测量工具。于是高灵敏度、高自动化的微量量热仪不断涌现，使量热学、热动力学蓬勃发展，学术研究非常活跃，应用的领域迅速拓展，在生物学、药物化学、材料化学、地球化学、物理学、农学、医学等领域和工业技术领域得到广泛应用。

### 1.2.2 热力学基本原理

1850 年，科学界已经公认能量守恒是自然界的规律，即自然界的一切物质都具有能量，能量有各种不同形式，能够从一种形式转化成另一种形式，在转化中能量的总量不变。

对于封闭体系的任何变化过程，可以用数学表达式表示能量的转化，即：

$$\triangle E=Q-W \tag{1-1}$$

式中 $\triangle E$——体系发生能量变化的值；

$Q$——过程中体系从环境吸收的热量；

$W$——体系对环境所做的功。

式中 $\triangle E=U+V+T$，$U$ 表示内能；$V$ 表示体系在外力场中的位能；$T$ 表示体系整体运动的动能。

对于量热体系来说，通常可以认为体系是静止的，并且外力场的影响可以忽略，这时，$T=V=0$。于是式（1-1）可变为：

$$\triangle U=Q-W \tag{1-2}$$

内能是体系内部能量的总和，内能是体系自身的性质，只决定于状态，是体系状态的单值函数，在定态下有定值，它的变值也只决定于体系的起始和终止状态。

功和热除了与始终态有关外，还与变化的具体途径有关。从微观角度来说，功是大量质点以有序运动而传递的能量，热量是大量质点以无序运动方式传递的能量，内能则是分子内部所有形式的能量之和，包括平动能、转动能、振动能、电子运动的能量和原子核能。

量热仪所测量的热有两种：一种是恒容条件下测量的，在等容条件下若体系不做功，则 $\triangle U=Q_V$，式中 $Q_V$ 是等容过程中体系所获得的热量，如弹式量热仪所测量的就是等容过程的热效应；另一种是等压条件下测量的，则 $\triangle H=Q_p$，式中 $Q_p$ 是等压过程中的热量。如测量中和反应的量热仪所测量的热效应就是等压过程的热效应。对于常温、常压下的凝聚体系所发生的反应过程，如固体溶于液

体中的溶解反应、液-液相反应等，因反应前后 $\Delta(pV)$ 的变化很小，通常可忽略不计，这时 $\Delta H=\Delta U$。

热力学第二定律可描述为熵增加原理，也就是说在绝热体系中，只可能发生熵增加的变化。熵是状态函数，可以用式（1-3）计算：

$$\Delta S=\int\frac{Q_r}{T} \tag{1-3}$$

$Q_r$ 表示可逆过程中体系所得到的热量，在等压条件下的简单状态变化过程，其熵变计算公式为：

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{c_p}{T}\mathrm{d}T \tag{1-4}$$

热力学第三定律规定了熵的数值，即在绝对零度时，任何纯物质完美晶体的熵均等于零。由热力学第三定律可以得到物质的规定熵，1mol 纯物质的规定熵可用式（1-5）求出：

$$S_m=\int_0^T c_{pm}\mathrm{d}\ln T \tag{1-5}$$

式中，$S_m$ 是 1mol 纯物质在标准状态（压力为 101325Pa）下所具有的规定熵；$c_{pm}$ 为每摩尔纯物质的等压比热容。

用量热的方法可以测出物质在各温度范围所具有的比热容，由式（1-5）就可以计算出纯物质的规定熵，在测量过程中，若纯物质发生相变过程，则在求熵值时按分段进行积分，然后加起来即可。平衡相变过程的熵变等于每摩尔纯物质的相变潜热与相变温度的比值，同时 $\Delta H$ 也可由测量曲线获得，进而可求出 $\Delta G$。综上所述，采用量热方法可以获得各物质及反应体系的热力学函数的数值（$\Delta U$、$\Delta H$、$\Delta S$、$\Delta G$、$\Delta F$）。

### 1.2.3 量热体系的基本方程

对于一个量热体系，存在着一个普适的热平衡方程式。

$$W_R+W_D+W_S=\Lambda\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}t}+k\Lambda\Delta+\left(\frac{v}{V}\right)\Lambda\Delta \tag{1-6}$$

式中 $W_R$——反应产生的热功率；

$W_D$，$W_S$——分别是稀释、搅拌引起的热功率；

$\Lambda$——热功率常数；

$k$——冷却常数；

$\Delta$——温差电信号。

式中最后一项只对流动型量热体系才存在，$v$ 是流速，$V$ 代表反应池的体积。

由于量热仪提供的电信号是各种热效应的总结果，可以采用孪生技术对消稀释热、搅拌热等，这样只留下反应体系的热效应。即：

$$W_R = \Lambda \frac{d\Delta}{dt} + k \Lambda \Delta + \left(\frac{v}{V}\right) \Lambda \Delta \tag{1-7}$$

式（1-7）称为量热体系的最基本公式。

**1.2.3.1 绝热式量热体系**

在 Batch 型绝热式量热体系中，根据式（1-7），有：

$$W_R = \Lambda \frac{d\Delta}{dt} \tag{1-8}$$

$$Q_R = \Lambda \Delta \tag{1-9}$$

式（1-8）和式（1-9）表明，量热仪内的热功率正比于温升速率。化学反应放出的热量与输出信号成正比。式（1-8）和式（1-9）称为 Batch 型绝热式量热体系中的基本方程。

这类量热仪指研究体系与环境之间不发生热交换，这是理想状态。实际上环境与体系之间不可能不发生热交换。所以只能是近似地绝热。为了尽可能达到绝热效果，量热仪一般都采用真空夹套或外壁涂以光亮层，尽量减少由于对流和辐射引起的热损失。实验中放出的热量等于测量过程中温度的变化与反应器及有关单元的热容之积。物理化学实验中，燃烧热的测量所用的氧弹式量热仪就是这类的典型仪器。

**1.2.3.2 热导式量热体系**

与绝热式量热体系相比，热导式量热仪获得化学反应的热动力学参数，在原理上要复杂得多。因为输出函数 $\Delta(t)$ 不仅决定于量热仪中化学反应产生的热功率 $W_R(t)$，而且与环境和体系之间的热交换有关。但是，热导式量热体系的温升较小，反应可认为在近似等温下进行。目前大量的热测量是在热导式量热仪中进行的。

在 Batch 型热导式量热体系中，根据式（1-7）有：

$$W_R = \Lambda \frac{d\Delta}{dt} + k \Lambda \Delta \tag{1-10}$$

$$Q_R = \Lambda \Delta + k \Lambda a \tag{1-11}$$

式（1-10）和式（1-11）是 Tian's 方程，它是 Batch 型热导式量热体系中最基本的方程。

这类量热计是量热容器放在一个容量很大的恒温金属块中，并且由导热性能良好的热导体把它紧密接触成一体。当量热仪中产生热效应时，一部分热使研究体系温度升高，另一部分由热导体传给环境（恒温金属块），只要测出量热容器与恒温金属块之间的温差随时间的变化曲线，根据曲线下的面积就可以计算出反应的总热量。

热导式量热仪要求环境是具有很大热容的受热体，它的温度不因热流的流入、流出而改变。沿热导体流过的热量大小可由热导体（一般用热电偶）的某物

理量的变化（由温差引起的热电势变化）而计算出来。

热导式量热仪将反应器内放出（或吸收）的热量传导给散热器（或由散热器吸收热量），散热器一般是包围着反应器的金属块。热量与热流速率成正比，热流速率一般是由置于量热仪的反应器和散热器之间的热电堆来测定的。

**1.2.3.3　流动型热导式量热体系**

流动型热导式量热仪有两种操作方式：流通式和混合式。流通式操作方式适于研究慢反应；混合式操作方式不仅可研究慢反应，还可研究快反应。

对于流动式量热体系，由于放热速率与流速大小有关，因此，可以调节流速使量热仪达到一种稳态条件，由式（1-7）可得：

$$W_R = k \wedge \Delta + \left(\frac{v}{V}\right) \wedge \Delta \tag{1-12}$$

式（1-12）称为流动型热导式量热体系的基本方程。

有关量热学的基础与进展，读者可参阅文献［2～8］。

## 1.3　热分析仪

### 1.3.1　热分析仪的演变与发展

热分析方法是仪器分析方法之一，它是与紫外分光光度法、红外光谱分析法、原子吸收光谱法、核磁共振波谱法、电子能谱分析法、扫描电子显微镜法、质谱分析法和色谱分析法等相互并列和互为补充的一种仪器分析方法[9]。

热分析技术是在程序温度（指等速升温、等速降温、恒温或步级升温等）控制下测量物质的物理性质随温度的变化，用于研究物质在某一特定温度时所发生的热学、力学、声学、光学、电学、磁学等物理参数的变化。由此进一步研究物质的结构和性能之间的关系；研究反应规律；制定工艺条件等。

1887 年法国的 Le Châtelier 使用了热电偶测量温度的方法，对试样进行升温或降温来研究黏土类矿物的热性能，获得了一系列黏土样品的升、降温曲线，根据这些曲线去鉴定一些矿物样品。此外，他使用了高纯度物质（如水、硫、硒、金等）作为标准物质来标定温度。为了提高仪器的灵敏度，以便观察黏土在某一特定温度时的吸热或放热现象，他采用了分别测量试样温度与参比物温度之差的差示法读得数据，第一次发表了最原始的差热曲线。为此，人们公认他为差热分析技术的创始人。

1899 年，英国人 Roberts-Austen 改进了 Le Châtelier 差温测量时的差示法，他把试样与参比物放在同一炉中升温或降温，并采用两对热电偶反向串联，分别将热电偶插入试样和参比物中测量，提高了仪器的灵敏度和重复性。

另一种重要的热分析方法是热重法。热重法使用的仪器是热天平。1915 年

日本的本多光太郎发明了第一台热天平。

由于当时的差热分析仪和热天平是极为粗糙的，重复性差，灵敏度低，分辨力也不高，因而很难推广。所以，在很长一段时间内进展缓慢。第二次世界大战后，由于仪器自动化程度的提高，热分析方法的普及，在20世纪40年代末，美国的Leeds和Northrup公司开始制作了商品化电子管式的差热分析仪。此后，也出现了商品化的热天平。诚然，初期的热分析仪器体积庞大，价格昂贵，试样量大。

在1955年以前，人们进行差热分析实验时，都是把热电偶直接插到试样和参比物中测量温度和差热信号的，这样容易使热电偶被试样或试样分解出来的气体所污染、老化。1955年Boersma[10]针对这种方法的缺陷提出了改进办法，即坩埚里面放试样或参比物，而坩埚的底壁与热电偶接触。目前的商品化差热分析仪都采用了这种办法。

1953年，Teitelbaum发明了逸气检测法，即对试样在加热时放出的气体进行检测。

1959年，R. E. Grim发明了逸气分析法，即对试样在加热时放出的气体进行定性和定量的分析。

1962年，Gillbam[11]发明了扭辫分析法，主要用于测量高分子材料的模量和内耗等参数随温度的变化曲线。

1963年，Waston和O'Neill等[12]发明了差示扫描量热法。以后，国际热分析协会称它为功率补偿式差示扫描量热法。根据这个方法生产出来的仪器称为功率补偿式差示扫描量热仪。

20世纪70年代末，美国Perkin-Elmer公司制成商品化的专用于热分析仪器方面的微处理机温度控制器，接着日本理学电机、第二精工舍、岛津、瑞士Mettler、美国Du-Pont、法国Setaram、德国Netzsch等公司相继制成了类似的产品。在20世纪80年代初各公司先后又把微型计算机用于热分析方面的数据处理，并制成商品化的热分析数据台。

上海精密科学仪器有限公司天平仪器厂在1967年生产了TR-632热天平，以后生产了外热式功率补偿式差示扫描量热仪（DSC）、热天平（TGA）、差热分析仪（DTA）、综合热分析仪（TG-DTA）、热机械分析仪（TMA）等。北京光学仪器厂在1969年生产了示差热天平（TG-DTA），以后生产了内热式差示扫描量热仪（DSC）、差热分析仪（DTA）、热天平（TGA）、热机械分析仪（TMA）、示差热膨胀仪（DTA-TL）等。北京恒久科学仪器厂、长沙仪器厂、长春非金属试验机厂、承德仪器厂、丹东仪器厂等也生产一些热分析仪器。此外，各单位还研制了一些热分析仪器，如中国科学院化学所和中国科学院长春应化所的热释电仪、扭辫仪和微机化动态黏弹谱仪，原核工业部九〇三所的微量热

需要全本请访问 www.ertongbook.com