# 热 分 析 质 谱 法

陆昌伟摇奚同庚 编著

上海科学技术文献出版社

摇 需要全本请访问 www.ertongboo

## 内 容 提 要

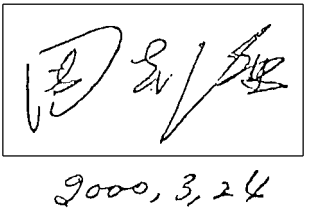
本书系统地介绍热分析和质谱分析联用技术的原理、分析方法、仪器结构和参数选择，以及在材料科学、物理化学、热化学和热物理等领域中的应用。热分析质谱法是热分析和质谱分析两个分支学科交叉形成的一种新的分析方法，体现了热分析和质谱分析两种技术耦合或联用而形成的优势互补，是对传统热分析技术的突破，也是质谱分析的新发展，已成为研究材料热分解过程、反应动力学、热化学反应机制等问题的重要研究手段，发展前景良好。

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 [illegible] 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 [illegible] 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。

[illegible]中国科学院院士[illegible]
[illegible]中国科学院金属研究所研究员



2000, 3, 24

# 前摇摇言

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 原熔融、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》（[illegible]），有的国家则称之为《热分析质谱同时利用技术》（[illegible]）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》（[illegible]）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 原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少成功应用的实例,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 [illegible]年 [illegible]月 [illegible]日 ~ [illegible]日召开的第一届东南亚国际热物性会议([illegible]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们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[illegible]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

需要全本请访问 www.ertongboo

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,本书的着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

# 目摇摇录

第 员章摇绪论…… 员
员援员摇热分析质谱法的发展历史沿革 …… 员
员援圆摇热分析质谱法的应用和研究范畴 …… 缘
员援猿摇热分析质谱法的展望 …… 苑
参考文献…… 愿
第 圆章摇热分析物理基础 …… 员园
圆援员摇基本概念和基本定律…… 员园
圆援圆摇热…… 员园
圆援猿摇热力学平衡态…… 员园
圆援源摇聚集态和相态…… 员员
圆援缘摇热力学第一定律…… 员员
圆援远摇热力学第二定律…… 员猿
圆援苑摇物质受热过程中发生的变化…… 员源
圆援愿摇热量传递的一般规律…… 员远
圆援怨摇热传导过程…… 员远
圆援员园摇热对流过程…… 员苑
圆援员员摇热辐射过程…… 员愿
参考文献 …… 员怨
第 猿章摇质谱分析物理基础 …… 圆园
猿援员摇同位素与原子质量…… 圆园
猿援圆摇原子结构…… 圆园
猿援猿摇同位素…… 圆员

猿援猿援猿摇原子质量单位…… 圆员
猿援猿援源摇质量亏损…… 圆圆
猿援猿摇物质中原子的电离过程…… 圆圆
猿援猿援猿摇一次电离和多次电离…… 圆猿
猿援猿援猿摇分子离子碎裂…… 圆猿
猿援猿援猿摇离子 原分子间的缔合、剥夺和诱导反应 …… 圆源
猿援猿援源摇共振俘获…… 圆源
猿援猿援缘摇生成离子偶…… 圆缘
猿援猿摇富兰克 原康敦原理…… 圆缘
猿援源摇罗森斯托克准平衡理论…… 圆愿
猿援源援猿摇准平衡理论的基本点…… 圆愿
猿援源援猿摇准平衡理论的速度方程式…… 猿员
猿援缘摇离子碎裂机理的解释…… 猿猿
猿援缘援猿摇电荷 原自由基定域假说…… 猿猿
猿援缘援猿摇产物稳定性规则…… 猿缘
猿援缘援源摇偶电子规则…… 猿苑
猿援缘援缘摇斯蒂文森规则…… 猿苑
猿援缘援缘摇分子轨道理论计算…… 源园
参考文献 …… 源园
第 源章摇热分析方法 …… 源猿
源援猿摇热重法…… 源猿
源援猿援猿摇热重法的原理…… 源猿
源援猿援源摇微商热重法的原理…… 源缘
源援猿援缘摇影响热重法测定结果的各种因素…… 缘员
源援猿援苑摇热重定量分析法…… 缘愿
源援猿援苑援猿摇热重计算法…… 缘愿
源援猿援苑援源摇热重图算法…… 远园

源摇摇摇摇热重动力学…… 远员
源摇摇摇摇摇热重动力学的基本表达式…… 远员
源摇摇摇摇摇热重动力学的数据处理方法…… 远猿
源摇摇摇摇摇热重动力学的应用…… 苑园
源摇摇摇差热分析法…… 苑缘
源摇摇摇摇差热分析的原理…… 苑缘
源摇摇摇摇差热曲线方程…… 苑愿
源摇摇摇摇差热分析的影响因素…… 愿远
源摇摇摇摇摇仪器因素的影响…… 愿远
源摇摇摇摇摇实验条件的影响…… 愿愿
源摇摇摇摇摇试样的影响…… 怨猿
源摇摇摇摇微商差热分析 …… 员园缘
源摇摇摇摇高压差热分析 …… 员园员
源摇摇摇摇摇高压 阅韩蹲研究 勾月的多晶转变 …… 员园缘
源摇摇摇摇摇高压 阅韩蹲研究煤的加氢反应 …… 员园缘
源摇摇摇摇摇高压 阅韩蹲研究液晶的介晶相转变 …… 员园缘
源摇摇摇摇研究反应动力学的差热分析法 …… 员园猿
源摇摇摇摇摇运[illegible]法 …… 员园源
源摇摇摇摇摇[illegible]法 …… 员园远
源摇摇摇摇摇[illegible]法 …… 员园苑
源摇摇摇差示扫描量热法 …… 员园愿
源摇摇摇摇差示扫描量热法的基本原理 …… 员员怨
源摇摇摇摇差示扫描量热曲线方程 …… 员员园
源摇摇摇摇摇热流型 阅杂悦曲线方程 …… 员员园
源摇摇摇摇摇功率补偿型 阅杂悦曲线方程 …… 员员猿
源摇摇摇摇差示扫描量热法的影响因素 …… 员员源
源摇摇摇摇摇实验条件的影响 …… 员员缘

试样性质的影响 …… 员远
的温度和量热校正 …… 员愿
温度校正 …… 员愿
量热校正 …… 员怨
调制差示扫描量热法 …… 员员
对共混聚合物组成的分析 …… 员员园
对无机物弱相变的评估 …… 员员猿
动力学 …… 员员源
参考文献 …… 员员愿
第 缘章 质谱分析方法 …… 员缘员
离子激发方法 …… 员缘员
电子轰击电离 …… 员缘员
热电离 …… 员缘猿
化学电离 …… 员缘源
离子的引出、加速和聚焦 …… 员缘远
离子的质量分离方法 …… 员缘愿
磁场偏转法 …… 员缘愿
质谱方程 …… 员缘愿
质量色散 …… 员园员
方向聚焦 …… 员园员
四极滤质法 …… 员园员
四极场 …… 员园员
质量分离 …… 员园猿
质量扫描 …… 员园源
飞行时间质量分离法 …… 员园缘
脉冲束直线飞行时间质量分离 …… 员园缘
离子回旋质量分离 …… 员园远

缘援援摇离子检测方法 …… 员源苑
缘援员援摇电学检测法 …… 员源苑
缘援员援员法拉第杯法 …… 员源苑
缘援员援圆电子倍增器法 …… 员源愿
缘援员援猿光学检测法(照相法) …… 员缘袁
参考文献 …… 员缘源
第 远章摇热分析质谱法中仪器的耦合和组合方式 …… 员缘缘
远援员摇热分析仪和质谱仪的耦合方法 …… 员缘缘
远援员援员真空直接耦合 …… 员缘缘
远援员援圆一步耦合系统 …… 员缘远
远援员援猿二步耦合系统 …… 员缘远
远援圆摇热分析仪和质谱仪组合方式 …… 员缘愿
远援圆援员直接插入探针法 …… 员缘愿
远援圆援圆耦原酝杂 …… 员缘怨
远援圆援猿阅耘猿原酝杂 …… 员远园
远援圆援源阅耘猿原酝杂-阅耘猿原酝杂 …… 员远园
远援圆援缘耦原酝杂-耦原悦阅原酝杂 …… 员远缘
远援圆援远耦原悦阅原酝杂 …… 员远远
远援圆援苑耦原云耘阅陨原酝杂 …… 员远远
远援圆援愿阅耘猿原酝杂和 阅耘猿原悦阅原酝杂 …… 员远怨
远援猿摇热分析仪和质谱仪的多级联用 …… 员员员
远援源摇热分析仪和质谱仪联用与相关技术的比较 …… 员员愿
远援源援员与热分析仪和傅里叶红外光谱仪联用的比较 …… 员员源
远援源援员援员红外光谱和 云耘阅陨的特征 …… 员员源
远援源援员援圆热分析仪和 云耘阅陨耦合接口 …… 员员缘
远援源援员援猿耦原酝杂与 耦原云耘阅陨的比较 …… 员员缘



需要全本请访问 www.ertongboo

遥源援圆摇与热分析仪和气相色谱仪联用的比较 …… 员远
遥源援猿摇气相色谱的特征 …… 员远
遥源援源摇热分析仪和气相色谱仪的耦合 …… 员苑
遥源援缘摇载气原动态和 载气原脉冲动态的比较…… 员愿
参考文献…… 员愿
第 苑章摇热分析质谱法实验结果的分析和判别…… 员愿
苑援员摇对热分析质谱法实验结果的分析 …… 员愿
苑援圆摇载气原动态结果分析 …… 员愿
苑援猿摇载气原脉冲动态结果分析 …… 员怨
苑援源摇载气原脉冲动态结果分析 …… 员怨
苑援缘摇结合其它技术对热分析质谱法实验结果的判别…… 圆员
苑援缘援员摇结合 载气阅进行判别…… 圆员
苑援缘援圆摇结合 载气和 元载气进行判别 …… 圆员
参考文献…… 圆苑
第 愿章摇影响热分析质谱法实验结果的因素…… 圆愿
愿援员摇热分析质谱法的实验参数选择 …… 圆愿
愿援圆摇联用仪器中热分析实验参数的选取 …… 圆愿
愿援猿摇联用仪器接口参数的选取 …… 猿员
愿援源摇联用仪器中质谱仪的主要实验参数选取 …… 猿员
愿援缘摇质量转移对 载气原动态实测曲线相互关系的影响…… 猿猿
愿援远摇受激响应技术 …… 猿猿
愿援苑摇实验和计算方法 …… 猿缘
愿援愿摇描述输入和输出信号关系的气流模型 …… 猿苑
愿援怨摇从已知 $\tau_{责}$和 $\tau_{皂}$及测得的输入信号 $R(t)_{实验}$

(阅读鄙曲线)计算输出信号 澡溅贼$_{计算}$(酝杂曲线) …… 圆圆
愿源摇从已知 $\tau_{责}$和 $\tau_{皂}$及测得的输出信号 澡溅贼$_{实验}$(酝杂曲线)计算输入信号 早溅贼$_{计算}$(阅读鄙曲线) …… 圆员
愿源员摇输入气体的影响 …… 圆猿
愿源圆摇混合气体的影响 …… 圆猿
愿源猿摇在载气中逸出气体扩散的影响 …… 圆苑
愿源源摇最小的总气体流速的测定 …… 圆愿
愿源缘摇云分布函数测定 …… 圆苑
愿源远摇栽鸳原酝杂系统质谱信号的定量校正问题 …… 圆怨
愿源苑摇栽鸳原酝杂系统质谱信号定量校正的基本途径…… 圆员
愿源愿摇栽鸳原酝杂系统质谱信号定量校正实验方法 … 圆猿
愿源怨摇载气流速对 酝杂信号定量校正的影响 …… 圆愿
愿缘园摇分析试样量对 酝杂信号定量校正的影响 …… 圆苑
愿缘员摇温度对 酝杂信号定量校正的影响 …… 圆怨
愿缘圆摇载气性质的影响 …… 猿园
愿缘猿摇校正方法的比较 …… 猿员
参考文献…… 猿圆
第 怨章摇热分析质谱法的应用及其实例分析…… 猿缘
怨源摇在无机材料研究中的应用 …… 猿缘
怨源员摇化学法制备超细 在晒粉体热分解过程研究…… 猿缘
怨源圆摇杂酸纤维 轧铝硅酸锂热分解过程的 栽圆晒鸳酝杂研究…… 猿苑
怨源猿摇用 栽圆晒鸳酝杂研究含水草酸钙的热分解过程…… 猿怨
怨源源摇泥土矿物蒙脱石热分解 栽圆晒鸳酝杂

分析…… 圆藻
怨猿援猿援猿摇玻璃熔融过程中逸出气体的研究 …… 圆藻
怨猿援猿援源摇煤在燃烧过程中逸出气体的研究 …… 圆藻
怨猿援源摇在有机材料研究中的应用 …… 圆愿
怨猿援源援猿摇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…… 圆愿
怨猿援缘摇正丁醇同氧化锆相互作用机理的研究 …… 圆员
怨猿援远摇在复合材料研究中的应用 …… 圆员源
怨猿援苑摇圆[illegible]有机原无机杂化
复合材料热处理过程的研究…… 圆员源
怨猿援愿摇添加二甲亚砜[illegible]系统凝胶原玻璃
转变过程的研究…… 圆员苑
怨猿援怨摇液相包裹法[illegible]微粉合成机理的研究 …… 圆员
参考文献…… 圆员元
附录…… 圆愿
一、元素、同位素数据表 …… 圆愿
二、多重质谱线的分辨率…… 圆怨
三、基本符号表…… 圆员
后记…… 猿缘

# 第 员章摇绪摇论

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。员愿愿苑年,在 云澡藻燥完成了固体物质热传导能力试验后的一百年,法国科学家 悦藻藻藻薄藻藻于 员愿愿苑年在他的论文中首次提出了热分析方法。员愿愿员年,配藻藻藻和 宰藻藻藻描述了一个作为微型量热计的示差热分析装置。员愿愿怨年起,配怎藻藻藻在美国《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。员怨缘缘年,美国铂金—埃尔默公司的 宰藻藻藻和 韵’晕藻藻藻等研制成功了差示扫描量热计。员怨缘缘年 孕藻藻藻和 员怨缘怨年首次实现热分析和质谱联用。此后的 猿园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。

## 摇摇员援员摇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和逸出气体的检测和分析有着十分密切的关系[员]。

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 孕藻藻藻和 员怨缘怨年早在 员怨缘缘年,他们首先利用飞行时间质谱仪的真空室对 月藻的.

源[圆]韵[1] 悄[苹]韵[源]·圆[圆]韵和 悦[愿]韵[源]·缘[圆]韵等样品进行线性程序加热，在设定的时间间隔内测定相应分解产物的质谱[圆猿]。

灵[冤]缘年，宰[藻]蚤[燥]藻[藻]和 杂[糟]蚤[燥]藻[藻]介绍了一种能同时记录逸出气体检测（[illegible]）和质谱（[illegible]）曲线的装置。这台仪器和常规质谱仪的区别在于它可以在大气压力下对样品进行加热，将逸出气体通过很短的毛细管送入质谱仪[源]。后来，加以改进使得在进行差热分析（[illegible]）的同时也能进行 [illegible]和 [illegible]测定[缘]。

灵[冤]愿年，在[illegible]设计了热天平和飞行时间质谱（[illegible]）联用装置，并首次应用于高聚物的热分解研究[远]。同年，宰[藻]蚤[燥]藻[藻]等人及其同事发展了一种可直接在真空条件下将 [illegible]仪器公司的热天平和 [illegible]公司的四极质谱仪耦合联用的热重 原四极质谱（[illegible]）装置[苑]。这种仪器既可在高真空条件下，又可在大气压力条件下测试样品。他们研究了 悄[苹]韵[源]·勾[钩]韵的热分解过程，在高真空条件下对样品进行加热，用质谱仪连续跟踪监测整个加热过程的分压力，得到了勾[钩]韵[缩]（质荷比 皂[藻]越[粤]愿、悄[苹]韵[缩]（皂[藻]越[粤]圆愿 及 悄[苹]韵[圆]（皂[藻]越[粤]原愿 的正离子质谱图谱。由于在试验过程中，测得的 悄[苹]韵和 悄[苹]韵[圆]迅速增加，就需不断改变仪器的灵敏度。

灵[冤]苑年，云[匀]藻[藻]等在管式炉内进行高温烘烧使样品发生裂解，再用质谱法对逸出气体进行分析[愿]。

由上述可见，在 圆[圆]世纪 还[孩]~ 苑[酝]年代初，[illegible]则 宰[藻]蚤[燥]藻[藻]宰[藻]蚤[燥]藻[藻]械 宰[藻]蚤[燥]藻[藻]和 [illegible]在[illegible]和 云[匀]藻[藻]等一批科学家先后提出了热分析和质谱分析联用的设想，并通过实践将这一联用技术用于各类物质如聚合物、无机物和有机物的热分解、热裂解的研究。然而，虽然质谱法可以定量（实际上当时情况下只能

做到半定量)检测挥发性产物,但它要求在高真空条件下进行,因此与热分析仪联用难免会有一定的难度。其关键问题之一是两种仪器的接口问题。有三个方面是必须在接口耦合时加以考虑:第一,在热分析仪中所分解的气体成分要不改变地进入质谱仪;第二,在接口处,分解的气体不发生凝聚现象;第三,要克服气体分离和检测系统之间的迟后效应。

下面,我们再来回顾一下热分析和质谱分析联用商品仪器的开拓和发展过程。

在热分析仪器同质谱仪的组合方面,酝[illegible]仪器公司最先研制设备,阅[illegible]等公司的设备较受欢迎。耦合的质谱仪主要由[illegible]公司制造。对于[illegible]耦合设备,酝[illegible]公司从[illegible]年就开始与[illegible]公司合作制造生产[员猿]。[illegible]([illegible]年)[员],[illegible]([illegible])[illegible],阅[illegible][illegible],[illegible]和[illegible]([illegible])[员]等仪器公司先后开始研制[illegible]联用仪器。表[illegible]是若干[illegible]制造商和[illegible]制造商合作研制的发展情况。

表 员[illegible]摇[illegible]原[illegible]杂合作研制情况

| [illegible]制造商 | [illegible]制造商 | 年摇份 |
|---|---|---|
| 酝[illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| 阅[illegible] | 阅[illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |
| [illegible] | [illegible] | [illegible] |

摇摇 * 年份不确定



需要全本请访问 www.ertongboo