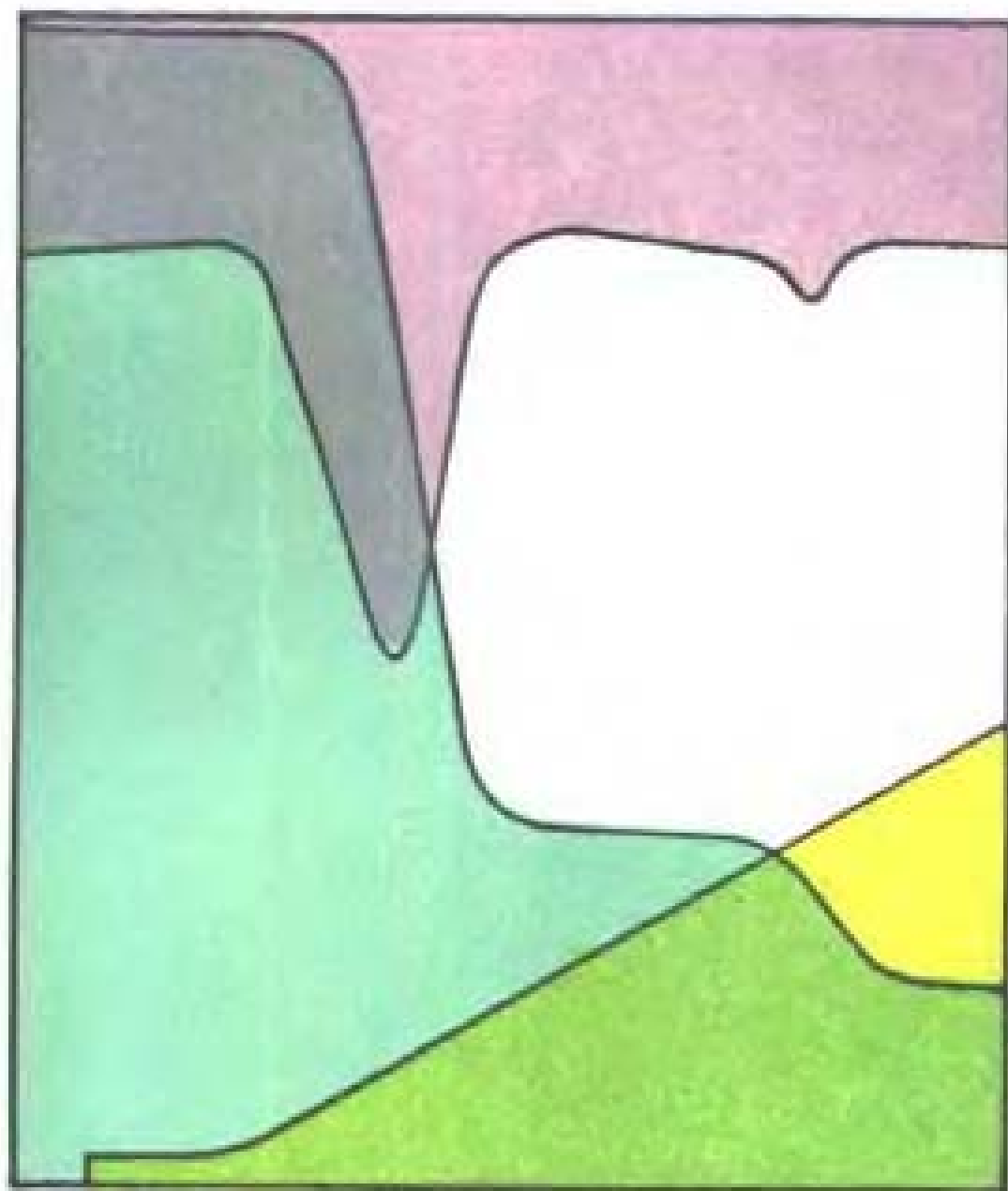


沈兴 编 著



# 差热、热重分析与 非等温固相反应动力学

冶金工业出版社

# 差热、热重分析与 非等温固相反应动力学

沈 兴 编著

北 京

冶金工业出版社

**(京) 新字036号**

**图书在版编目 (CIP) 数据**

差热、热重分析与非等温固相反应动力学/沈兴编著·北京:  
冶金工业出版社, 1995.3

ISBN 7-5024-1673-0

I. 差… I. 沈… II. ①差热分析-应用-固相反应-反应动力学-实验方法②热重量分析-应用-固相反应-反应动力学-实验方法 IV. 0643.13

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第00033号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

昌平环球科技印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1995年4月第1版, 1995年4月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32; 5.625印张; 148千字; 174页; 1-600册

12.50元

# 前 言

热分析是研究物质在加热或冷却过程中的物理变化和化学变化的一种测试技术。与其它仪器分析比较,它具有显著热动态的特点。在现代的热分析仪中,由于采取了温度的程序控制,测试过程的连续跟踪,记录的自动化,试样的微量化和仪器的小型化等措施,甚至整个实验过程的电子计算机控制与数据处理,使这项测试技术较之它一百多年前的雏型已大大不同。现今的热分析技术,由于它具有测试快速、操作简便、信息多样的特点,已经在无机、有机、冶金、地质、电子、化工、能源、建筑、医药、食品、土壤、生物、海洋、环保以及空间技术等领域中得到了广泛应用,成为一种多学科的通用的分析测试手段。

我国的热分析技术虽然已有半个多世纪的历史,但由于科技基础和历史上的种种原因,至今仍落后于现代国家。真正开展普遍性应用还是最近十几年时间内的事。在此期间不仅引进了上百台先进的热分析仪,而且自己设计、生产了多种类型的热分析仪,为热分析技术的推广应用提供了扎实的基础。

热分析技术虽然有许多种类,但应用最为广泛的还是差热分析和热重分析两种方法。本书从实际出发,较详细地介绍了这两种分析方法的仪器结构、工作原理、操作技术、结果分析和使用特点。为了学习方便,对一些重要的应用方面,例举了实例与分析。另外,为了使读者对整个热分析技术有一个概括的了解,书中单设了一章“热分析技术的概论”。这不仅便于查阅文献、发表论文、参与热分析方面的活动等,还为选用哪种方法来解决自己所研究的课题提供了思路。鉴于无论哪种热分析测试方法都离不开温度的精确测量,特编入了“测温技术”一节。

用热重法(也包括其它热分析方法)进行非等温过程固相反

应动力学的研究，是热分析技术中一个很活跃的应用领域。尽管固相反应动力学，不论是在理论上还是在实验技术上还都存在许多问题，但就其重要性和实用性是无需解释的。就非等温固相反应动力学来讲，只要实验条件控制得好，其结果是具有可比性的，本书把它单独列为一章，意在提倡这种探索性研究。只有大量的实践积累，才有理论上新的突破的可能。

本书是作者在多年来从事热分析实践和讲授“热分析技术”选修课讲稿基础上，整理编写而成的。在动力学分析的一些问题上，采纳了刘雄同志的意见。由于水平有限，错误之处，望读者批评指正。

全稿由金毅老师进行了审校，特此表示感谢。

编 者

1994年10月于北京

# 目 录

第一章	热分析技术概论 .....	1
第一节	热分析的定义与技术分类 .....	3
第二节	热分析技术的发展简史 .....	5
第三节	热分析技术的状况及其在科研与生产中的作用 .....	7
第四节	热分析技术中的标准化 .....	11
第五节	热分析中的测温技术与热电偶 .....	14
第六节	热分析技术的特点及其在应用中需注意的问题 .....	20
第二章	差热分析 .....	22
第一节	差热分析的原理 .....	22
第二节	差热分析仪的基本构造 .....	25
第三节	差热分析的基本理论 .....	31
第四节	差热分析的实验程序与数据报导说明 .....	38
第五节	差热曲线的分析与标定 .....	40
第六节	影响差热分析曲线的因素 .....	48
第七节	差热分析的应用实例 .....	56
第三章	热重分析 .....	68
第一节	热天平的构造与工作原理 .....	69
第二节	热重曲线的分析与标定 .....	74
第三节	影响热重分析曲线的因素 .....	82
第四节	微商热重分析 .....	92
第五节	热重分析的应用实例 .....	96
第四章	非等温过程固相反应动力学研究 .....	100
第一节	概述 .....	100
第二节	反应动力学的基本参数 .....	101
第三节	非等温热重法研究反应动力学的最基本公式 .....	103
第四节	由DTA或DSC曲线求取动力学参数 .....	111
第五节	固态反应机制的判断 .....	116

第六节	热分析动力学中的若干问题 .....	124
第七节	非等温热重法研究固态反应动力学应用实例 .....	129
附录一	ICTA对各类热分析技术的定义 .....	141
附录二	DTA、DSC、TG、DTG术语及说明 .....	143
附录三	ICTA推荐的记录热分析数据方法 .....	148
附录四	ICTA已确定的温度标准物质 .....	150
附录五	热分析技术中几种常用热电偶的温度- 热电势对照表 .....	151
	(一) 铂铑10-铂热电偶分度表 .....	151
	(二) 铂铑30-铂铑6热电偶分度表 .....	156
	(三) 镍铬-镍硅(镍铬-镍铝)热电偶分度表 .....	162
附录六	元素原子量,单质的熔点、沸点、熔化热及常 见氧化物与其熔点表 .....	168
参考文献	.....	170

# 第一章 热分析技术概论

热分析是一门多学科的通用分析测试技术，是仪器分析的一部分。这门技术发展至今，其仪器种类繁多，应用范围广，并且还在继续研制具有新功能、新特性的热分析仪和开拓新的应用领域。

为了学术交流和推广应用，现在世界各国相继产生了学术组织。国际性的热分析学术组织是“国际热分析协会”(International Confederation for Thermal Analysis, 简称ICTA)。它是由R. C. Mackenzie(苏格兰教授)和J. P. Redfern(英格兰博士)等几位热心的科学家于1965年在苏格兰的亚伯丁发起组织并召开了第一次国际热分析大会，成立了国际热分析协会。ICTA下设四个工作委员会：(1)标准化委员会；(2)命名委员会；(3)出版委员会；(4)授奖委员会。这四个委员会负责与世界各国热分析工作者之间的联系并主持日常工作。世界性热分析学术会每隔3~2年举行一次，会后整理出版会议论文集。我国于1979年在昆明召开的中国化学专业学术讨论会上，成立了全国性的学术组织，定名为“热力学、热化学、热分析专业组”。它是隶属于中国化学会、物理化学委员会下的第三级学会组织，对国外的称呼是“Chinese Commission of Thermodynamic, Thermochemistry and Thermal Analysis, 简称CCTTT”。近几年来，上海、北京、昆明等地成立了地区性热分析专业组。通过这些学术组织，在世界范围内，有计划地进行着各种专业性学术活动，推动了热分析技术的交流与发展。

关于目前国际上有关热分析技术的信息，主要集中在文摘、期刊、会议论文集、热分析图谱集中和热分析专著书籍上。

## 1. 热分析文摘



热分析文摘 (Thermal Analysis Abstract, 简称TAA), 由国际热分析协会出版委员会主办, 是为从事热分析方法研究者提供的一种情报检索系统。1972年创刊 (双月刊), 每年一卷。其主要内容是从当时的期刊、书籍、专利、会议文件、政府报告以及专题论文集中精选出来的, 并有四种索引。TAA的主编是英国的J.E.SharP博士

## 2. 主要期刊

(1) 热分析杂志 (Journal of Thermal Analysis, 简称JTA) 1969年创刊 (双月刊), 布达佩斯出版。它是一种国际性的热分析通讯的论坛, 内容广泛, 涉及热分析技术的各个方面, 按研究论文、短讯、特约评论、书刊介绍和现代仪器等项刊登。除正文外还有题录 (Bibliography Section), JTA的主编是匈牙利的E.Bujagh博士。

(2) 热化学学报 (Thermochemical Acta), 由荷兰阿姆斯特丹出版。主要刊登有关静态和动态量热学, 低温和高温热动力学研究, 各种类型的热分析技术, 高温X射线衍射核磁共振, 红外光谱和反射光谱, 电导率, 磁性和其它测量方法的研究论文。TCA的主编是美国Houston大学化学系W.W.Wend-Landt教授。

(3) 量热学与热分析杂志 (Calorimetry and Thermal Analysis)。1974年创刊 (季刊), 由日本量热学及热分析学会出版。它是一种包括量热学和热分析各方面内容的日文刊物。刊登的文章从科研论文、评论到会议记录、报告以及仪器消息等, 兼有科学杂志与通讯的作用。

(4) C.B.Murphy学者每双数年份在分析化学杂志 (Anal. Chem) 第五期上发表一篇热分析综述。

## 3. 热分析图谱集

(1) 萨特勒差热分析曲线集 (2000 Differential Thermal Analysis Curves and Indices Sadtler Res.Lab Philadel Phia)。

(2) 热分析曲线图集 (Atlas of Thermoanalytical Cueves BudaPest Hangary)。由G.LiPtay主编, 从1971年开始陆续出

版。

#### (4) 热分析书籍

在我国比较全面和系统地介绍热分析技术的中文版书籍，是由刘振海等人翻译的日本人神户博太郎编著的《热分析》一书。

(1982年化学工业出版社出版)。陈镜泓、李传儒编著的《热分析及其应用》一书(1985年科学出版社出版)也是一部较全面的热分析专著。此后，又相继出版了若干种编著和翻译热分析方面的书籍。这都大大地推动了我国热分析技术的发展。而世界范围内热分析方面的主要书籍，在本书参考文献里都能见到。

由于热分析技术在许多领域都得到了应用，它的研究文章分布也比较广，除上述几种比较集中的期刊外，在其它学科的很多杂志上都有热分析应用文章的刊登，其中以无机、有机、高分子、金属材料 and 矿物方面的内容尤其丰富。

为了使读者对该技术整体有一个概貌性的了解，在这里将对热分析技术的分类、发展历史、技术特点、在现代科学研究和生产中的地位与作用等问题作一简要的介绍，以便在实践中能正确应用并推动这门技术的深入发展。

### 第一节 热分析的定义与技术分类

热分析是指在程序控制温度下测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。这里所说的程序控制温度，一般是指线性的升温、降温，也包括恒温和非线性的升、降温过程。物质是指试样本身，包括中间反应物和最终的产物。物理性质是指质量、热焓、温度、尺寸、力学特性、电学特性、磁学特性、光学和声学特性，等等。

热分析技术按其所测定的主要物理性质，国际热分析协会将迄今已经出现的热分析技术进行了分类，我国也制定了类似的分类法，如表1-1所示。国际热分析协会命名委员会和标准化委员会，还对各类技术统一了定义和说明(见附录一)。在这些方法

表 1-1 热分析技术的分类

测试性质	有关技术的全称		简称
	中 文	英 文	
质     量	热重量法	Thermogravimetry	TG
	导数热重量法	Derivative Thermogravimetry	DTG
	等压质量变化测定	Isobaric Mass-change Determination	
	等温质量变化测定	Isothermal Mass-change Determination	
	逸出气体检测	Evolved Gas Detection	EGD
	逸出气体分析	Evolved Gas Analysis	EGA
	放射性热分析	Emanation Thermal Analysis	ETA
	热微粒分析	Thermoparticulate Analysis	TPA
	热挥发物分析	Thermovolatilization Analysis	TVA
温度	加热(冷却)曲线测定	Heating(Cooling)-curve Determination	DTA
	差热分析	Differential Thermal Analysis	
热焓	差示扫描量热测定	Differential Scanning Calorimetry	DSC <sup>①</sup>
尺寸	热膨胀法	Thermodilatometry(Thermal Dilatometric analysis	TD (TDA)
机械性质	热机械分析	Thermomechanical Analysis	TMA
	动态热机械法	Dynamic Thermomechanometry	DTM
	热扭辫分析	Torsional Braid Analysis	TBA
声学性质	热发声法	Thermosonimetry	TS
	热传声法	Thermoacoustimetry	TA
电学性质	热电学法	Thermoelectrometry	TE
光学性质	热光学法	Thermooptometry	TP
磁学性质	热磁学法	Thermomagnetometry	TM

续表 1-1

测试性质	有关技术的全称		简称
	中 文	英 文	
连 用	热重-气相色谱	TG-Gas Chromatography	TG-GC
	差热-质谱	DTA-Mass Spectroscopy	DTA-MS
	差热-电镜	Thermoanalytical Microscopy	TM
	热重-X衍射-红外	TGA-X-ray-diffraction-Infrared-Spectroscopy	TGA-XRD-IR

①为了避免混淆,DSC应分为功率补偿式差示扫描量热法(Power Compensation Differential Scanning Calorimetry)和热通量式或热流式(Heat-flux Differential Scanning Calorimetry)两种。

中,差热分析法(DTA)、热重法(TG)、差示扫描量热法(DSC)、热机械分析法(TMA)是几种常用的技术。

随着科学技术的发展,还将不断产生新的热分析技术的类别,以满足人们对物质各种特性测定的需要。应当指出,虽然还有一些其它的仪器分析方法,例如X射线衍射分析(包括加温或高温衍射分析)、红外光谱分析等,有时也采用使试样在加热情况下进行分析。但是,国际热分析协会命名委员会明确指出,不把这些分析方法归入热分析技术的范围。

## 第二节 热分析技术的发展简史

人类对热现象的发现、利用与研究经历了漫长的历史过程。在热分析技术的发展历史上,一般认为最早发现和应用的是热重法。1780年,英国人(Higgins)在研究石灰粘结剂和生石灰的过程中,第一次用天平测量了试样受热时产生的重量变化。1786年英国人(Wedgwood)在研究粘土时,观察到粘土被加热到“暗红”(500~600℃)时出现明显失重,测得了第一条热重曲线。1915年,日本人本光多太郎在《论热天平》论文中,首先提出了“热天平”这个词。他把化学天平的一端称盘用电炉围起来制成了第一台热天平,并用它研究了硫酸锰和硫酸钙的热变化过程,这就是最初的热重法(thermogravimetry)。简称TG技术。

差热分析法 (Differential Thermal Analysis, 简称DTA) 技术的发明,一般认为应归功于法国人Chatelier教授。他在1887年第一次用Pt13%Rh-Pt热电偶测温方法,对单个样品进行升温或降温研究粘土类矿物的热分析。他把铂铑(13%)-铂热电偶的接头直接插入被测的粘土试样,装入铂坩埚中,再将铂坩埚放入一个较大的坩埚里,用煅烧氧化镁填塞两坩埚间的空隙后,一同放进炉子,以每秒2℃的加热速率,利用检流计的反射光点使照相底片感光来记录加热速率。这种方法还不是差示法,其灵敏度也很有限,与今天的差热法原理也有较大的区别,但人们还是公认Chatelier是差热分析技术的创始人。真正具有今天的差热分析含义的是1899年英国人Roberts和Austen两人,他们采用差示热电偶和参比物第一次获得了电解铁的DTA曲线。他们把一种热惰性物质作为参比物,与试样一起放在炉中加热。用两对热电偶反向连接并将接头分别插入试样和参比物中,使用两只灵敏的检流计分别记录参比物的温度( $T_R$ )和试样与参比物之间的温度差( $\Delta T = T_s - T_R$ )。这就是今天差热仪的基本装置和工作原理。此后的几十年里,差热分析的实验步骤、数据的表示和分析都没有太大的变化,其主要改进是在热电偶的位置、热偶信号的处理和记录,以及温度程序控制的方法等方面。1955年Boersma对热电偶接头直接插入到试样和参比物中的做法提出了改进。他采用在坩埚里放样品,而使坩埚的外壁与热电偶的接头相接触的办法,克服和避免了试样与热电偶的反应。今天我们所用的商品DTA仪的这部分结构,都是采用了Boersma的方法。

“热分析”这个词是1905年德国人Tammann首先使用的,他在《应用与无机化学学报》上用德文发表了这方面的文章,第一次使用“Thermische Analysis”一词,后来被大家所采纳。今天英文用“Thermal Analyse”、法文用“Thermique Lanalyse”、俄文用“Термический Анализ”,日文和中文用“热分析”均源于德文。

热分析中另一种重要的测量方法是差示扫描量热法 (Differ-



ential Scanning Calorimetry, 简称DSC技术), 1964年由 E.S. Wattson 等人<sup>(4)(5)</sup> 首次提出了差示扫描量热法的原理、理论以及仪器设计的方案。紧接着被Perkin-Elmer公司所采纳, 研制成了功率补偿型的差示扫描量热仪。由于这种技术能直接测量物质在程序温度控制下所发生的热量变化(以毫卡计), 而且定量性和重现性都很好, 而此受到人们普遍的重视。在以后的年代里仪器品种和应用领域都发展很快。目前DSC 仪从设计原理和结构上分为两大类, 即功率补偿式DSC和热流式 DSC, 后者又属于定量型 DTA。

与此同时, 热分析技术的其它种类和功能仪器相继发展起来。1953年Teitelbaum发明了逸出气检测法(EGD), 1959年Grim提出了逸出气体分析法(EGA), 以及热机械分析法(TMA)、动态热机械分析法(DTM)、热膨胀测定仪(TDA)、热发声测定仪(TS)、热电测定仪(TE)、热光测定仪(TP)、热磁测定仪(TM)等等20多种仪器。

### 第三节 热分析技术的状况及其在科研 与生产中的作用

热分析技术的状况, 概括起来可分为两部分, 一部分是仪器本身, 另一部分是技术的应用。

现代热分析仪一般由6个部分构成: (1) 样品与支仪器; (2) 能量转换与放大系统; (3) 记录显示系统; (4) 程序温度控制系统; (5) 气氛控制系统; (6) 数据处理系统。从仪器发展来看, 40年代以前, 热分析技术仪器装置是手动操作, 目测数据, 测量时间长, 劳动强度大。50年代, 由于电子工业的迅速发展, 自动控制与自动记录技术开始大量用于热分析仪上, 但是当时主要是电子管式热分析仪, 商品仪器的体积较大。60年代, 由于有机合成化合物的发展, 特别是石油化工的迅速发展, 促进了各种高分子材料的开发, 科学研究需要较低温度和更小型体的热分析仪, 而当时可控硅和集成电路的出现和引用, 使热分析仪

的小型化有了可能。到了70年代和80年代，由于热分析技术应用领域的扩展，以及热分析技术本身的快速和信息多样性，不但许多新的热分析方法涌现出来，而且在一些特殊条件下试验的仪器，例如超高温（2700℃）、超低温（-180℃）、超高压、耐腐蚀和用于还原气氛、控制分解产物的分压等等类型的仪器，也被设计制造出来了。此外，电子计算机在热分析仪上的应用，使得该技术的发展别开生面。除了在数据处理方面大大节约了人力，避免了人为因素带入的误差，提高了测试精度之外，目前还应用它来实现采用其它方式难以达到的目的，通过程序控温来控制整个实验过程，并进行多参数实验的分时处理，进行实验数据、曲线和标准图谱的存储和检索等等。总之，热分析技术在最近20年的发展，远远超过了它在这以前的四分之三世纪发展的速度。当前的发展趋势是继续朝着自动化、定量化、微型化和商品化的方向发展。

美国的DuPont公司是最早生产微量DTA仪器的厂家，而Rerkin-Elmer公司自1964年研制生产了DSC仪之后，迄今是美国另一家生产热分析仪的重要厂家。法国的Setaram公司、瑞士的Mettler公司，以及日本的岛津、理学电机、真空理工等，都是目前世界上生产热分析仪的著名厂家。英国和原西德等国也有类似的生产厂。从时间上讲，商品化的热分析仪的供给是在1955年以后。我国第一台热天平是60年代初由北京光学仪器厂研制成功的，此外，上海天平仪器厂、丹东精密仪器厂和江阴长径仪器厂，也都生产热分析仪。

19世纪末到20世纪初期间，热分析方法主要用于研究粘土、矿物、以及金属合金方面。多年来，地质、冶金和陶瓷专家应用热分析技术进行物质鉴定、相变和相图、以及高温反应等研究。实践证明，热分析方法是一种有效的快速分析手段。本世纪中期以后，热分析方法逐渐扩展到无机化合物、络合物、有机化合物及高分子化合物的领域，目前已经成为研究高分子结构与性能关系的主要工具之一。近年来又开辟了对生物大分子的热分析

研究，例如用于研究生物膜的结构及蛋白质的构型变化等。热分析技术的应用领域还在继续扩展。到目前为止，热分析中的几种主要技术在科学研究中的应用如表1-2所示，热分析技术在现代各种工业中的典型应用如表1-3所示。

表 1-2 热分析几种主要技术在科学研究中的应用

应用范围	DTA	DSC	温度 滴定	TBA	TMA	ETA	TOA	TG	EGA
相转变、溶化、凝固	B	A			C	B	A		
吸附、解吸	B	A	C				B	A	B
裂解、氧化还原，酸化 化粘合	B	A	B	B		B	B	A	B
相图制作	A	A			C		C		
纯度测定	B	A					B		
热硬化	B	B	C		B		B		
玻璃转化	B	A		B	A	C	B		
软化		C		C	A	C	C		
结晶	B	A		B	B	C	B		
比热		A							
耐热性测定	B	B		B	B	C	B	A	B
升华反应、蒸发速 度测定	B	A	A			C	B	A	A
膨胀系数测定					A				
粘度					A				
粘弹性				A	A				
组分分析	B	A		C		B	B	A	A
催化研究	B	A	B						A
液晶	B	A							
煤，能源	A	B						A	C
生物化学	B	A						C	C
海水资源	B	A						B	C
地球化学	A	B						A	C

注：A—最适用；B—可用；C—某些样品可用。

由表1-2和表1-3可见，现代热分析技术的应用已经遍及到物理、化学、化工、地质、石油、冶金、建材、纺织、塑料、橡胶、



表 1-3 热分析技术在现代工业中的典型应用

工业种类	典型应用	工业种类	典型应用
粘合剂	粘合剂的固化	玻璃	软化点
宇航	碳纤维层板制造	无机化学	热稳定性
汽车	聚丙烯内嵌板的特性	仪器	印刷线路板
生物学	类脂的相转变	医疗器械	插入器具的涂层
建筑材料	水泥水分的失去, 水合作用的形成	金属	熔点、相图
化学	相图和稳定性	非铁金属	保护涂层
煤	燃烧分析和煤的转换研究	油漆	溶剂损失、软化点
通讯	电话中的ABS	石油	浊点和闪点
计算机	塑料组分的稳定性	制药	纯度、稳定性、相图
结构(建筑)	塑料器具和自来水工程材料	照相	聚酯薄膜基的特性
容器	铝罐头的环氧树脂涂层	聚合物	添加剂和填料的效应
化妆品	蜡似酶作用物的熔化	纸浆和纸	游离水和结合水
显示	液晶的温度稳定性	树脂	催化剂对固化的影响
弹性体	玻璃化转变温度	橡胶	玻璃化转变温度
电学	绝缘材料的氧化稳定性	半导体	包封胶材料的固化
电子	环氧树脂、焊药	钢	应力消除
胶片	聚酯薄膜的熔化	运动设备	尼龙网绳的可靠性
食品	油脂的固体脂肪指数	纺织	火焰阻滞效应
		轮胎	橡胶的硫化
		电线和电缆	绝缘材料的交联

玻璃、玻璃钢、陶瓷、电子、煤碳、火药、生物、医药、化妆品、航天航空材料、食品、土壤、环保等科学和工农业生产部门。由于热分析技术所研究的是物质在受热时所引起的各种物理变化和化学变化过程, 这就决定了它与各学科中的热力学和动力学问题有着自然的密切联系, 使它在各学科研究的分析测试手段中占有重要的地位。又由于它的通用性和广泛性, 所以不能无遗漏地加以归纳, 现列举以下几个方面作为考虑问题的思路。

(1) 物质的鉴定与鉴别, 热分析图谱可以作为物质的指纹图, 这一点早已被地质学家、冶金学家和陶瓷学家的工作所证明。通过建立各种矿物、无机化合物和有机化合物的热分析标准图谱, 为鉴定与鉴别各类物质提供了重要的科学依据。

(2) 在研究材料的结构与性能, 生产过程中产品或半成品的质量分析与控制, 提供标准的和例行的检验方法。

(3) 为分子生物、生物材料研究, 以及法学破案分析提供了有力的实验手段。

(4) 在热力学研究中, 例如相图的测定, 各种物质的潜热、比热、生成热、反应热等热力学数据的测定中; 在热动力学研究中, 例如反应速度、反应级数和反应活化能等动力学参数的测定中, 提供了操作简便、快速、灵敏的等温法和非等温法研究手段。当多种热分析技术联用, 或与X射线衍射、质谱、红外及气相色谱等分析手段配合, 还可以进一步研究反应过程与反应机制。

#### 第四节 热分析技术中的标准化

同其它仪器分析一样, 热分析技术作为一门多学科的国际性通用技术, 对其技术术语的定义、分类、代用符号的统一命名, 对实验温度、实验程序、实验结果的基本格式及实验曲线的解释等等的标准化是十分重要的, 否则就不能交流, 可信度也无法对比。热分析法的一个重要特点是多数实验是在程序控温“动态下”进行的, 要使一个实验结果具有可比性, 仅有通用仪器这一个条件是不够的。还必须严格控制其它实验操作与实验条件的一致性。为此, 国际热分析协会的命名委员会和标准化委员会, 通过大量仔细的工作, 已经颁布了一整套术语命名和主要的一些标准化问题, 而且这些结果也已被美国材料试验协会 (ASTM)、国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC)、国际标准化组织 (ISO)、法国标准化协会 (AFNOR) 等国际组织和团体所承认, 并对其相关的问题纳入了各自的标准化之中。至今标准化的问题还未完, 热分析分类技术标准化细则还继续在研究和试行。为了阅读资料、实验和研究需要, 在这里将有关的命名和标准化问题以附录形式给出, 而只介绍温度的标准化。关于国际通用, 已被我国采用的 DTA、DSC、TG、DTG 术语见附录二, ICTA 推荐的记录热分析数

据方法见附录三。

温度的标准化在热分析测试技术中是极重要的。国际热分析协会标准化委员会组织了13个国家,34位工作者,采用了28种不同型式的仪器进行测定,形成了DTA/DSC在125~940℃温度范围内的温度标准,参加测定者事先都经拟订相同的实验程序,结果见表1-4。从表中看出,由DTA和DSC曲线确定同一反应(或转变)的温度有两种表示方法,即外推起始温度和峰顶温度。一般来讲,外推起始温度所表示的温度更接近于物质的热力学平衡温度。以后又有人提出了DTA/DSC技术在-93—67℃温度范围内的标准物质,见表1-5。现将标准化委员会已经确定的温度标准化物质汇录于附录四。

表 1-4 DTA/DSC技术在125~940℃范围内温度标准样品  
在测试中的各转变特征温度

样品名称	热力学平衡温度,℃	外推起始温度,℃	峰顶温度,℃
KNO <sub>3</sub>	127.7	128±5	135±6
In	157	154±6	159±6
Sn	231.9	230±5	237±6
KClO <sub>4</sub>	299.5	299±6	309±8
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(430)	424±7	433±7
SiO <sub>2</sub>	573	571±5	574±5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	583	582±7	588±6
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665	665±7	673±6
BaCO <sub>3</sub>	810	808±8	819±8
SrCO <sub>3</sub>	925	928±7	938±9

注: GM758包括 KNO<sub>3</sub>~Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, GM759包括 KClO<sub>4</sub>~K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, GM760包括 SiO<sub>2</sub>~SrCO<sub>3</sub>。

关于温度标准样品,国际热分析协会标准化委员会已委托美国国家标准局监制并出售,样品带有被NBC—ICTA所确认的证明书,如表1-6所示。关于DTA/DSC技术高于1000℃(最高不超过1600℃)温度范围的标准物质,也已有人研究和提出建议。

**表 1-5 DTA/DSC技术在 (-93) ~ -67℃ 内温度标准样在  
测试中的各转变特征温度**

样 品 名 称	外推起始温度, °C	峰 顶 温 度, °C	备 注
1,2-二氯乙烷 (熔化)	$-35.9 \pm 2.0$	$-31.6 \pm 4.3$	GM 757
环己烷 (相转变)	$-86.1 \pm 3.5$	$-82.3 \pm 4.0$	
环己烷 (熔化)	$4.9 \pm 1.1$	$7.05 \pm 1.9$	
二苯醚 (熔化)	$25.5 \pm 2.2$	$28.8 \pm 2.3$	
邻-联三苯 (熔化)	$55.1 \pm 2.2$	$58.0 \pm 3.1$	

**表 1-6 NBS出售的有关标准样品**

类 别	NBS 产 品 号
聚苯乙烯 (玻璃化转变标定样品)	GM754
DTA/DSC 低于67°C	GM757
DTA/DSC 125~240°C	GM758
	GM759
	GM760
热重法 (磁性转变标定样品)	GM761

为了热分析工作者实际应用的方便,在附录六中汇总了元素原子量,单质的熔点、沸点、熔化热及常见氧化物与其熔点的数  
据,供阅读时参考。

DTA和DSC技术除了温度标准外,还有一个热焓标 准 化 问  
题。许多学者提出了许多典型物质并进行了测试,结果如表1-7  
所示。这些标准化现正由标准委员会审定。

表 1-7 热焓标定物的转变热和转变温度

样品名称	转变温度, °C	转变热, kJ/mol
H <sub>2</sub> O (M)	0	6.03±0.12
AgI (T)	149	6.56±0.05
In (M)	157	3.28±0.02
RbNO <sub>3</sub> (T)	166	3.87±0.02
AgNO <sub>3</sub> (T)	168	2.27±0.01
AgNO <sub>3</sub> (M)	211	12.13±0.08
RbNO <sub>3</sub> (T)	225	3.19±0.01
Sn (M)	232	7.19±0.03
Bi (M)	272	11.09±0.12
RbNO <sub>3</sub> (M)	285	1.29±0.01
NaNO <sub>3</sub> (M)	306	15.75±0.11
Pb (M)	327	4.79±0.07
Zn (M)	419	7.10±0.04
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (T)	426	15.90±0.16
CsCl (T)	476	2.90±0.03
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (T)	576	24.46±0.07
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (T)	668	6.79±0.10

注: M—熔化; T—结构转变。

## 第五节 热分析中的测温技术与热电偶

### (一) 测温技术

热分析技术与温度测定紧密联系。1821年 T.J. Seebeck 发现的金属热电效应, 并依此发展起来的热电偶测温方法, 为热分析和其它与温度测量有关的技术的发展起到了极大的推进作用。在热分析上采用过的, 也是现代技术中对温度的测量, 有以下几种主要方法:

(1) 电阻温度计测温法。这种方法是借助于金属丝电阻随温度的变化。使用这种方法的缺点是灵敏度较低并需经常校验电阻温度计。

(2) 测量炉丝电阻法。原理同电阻温度计测温法。这种方法只有当所采用的电炉丝有较大的电阻温度系数时才能使用。像用康铜丝和镍铬丝绕制的炉子就不能用这种方法, 因为从室温到  $1000^{\circ}\text{C}$  温区内, 炉丝电阻只有不到5%的变化。

(3) 热敏电阻-晶体振荡器法。这种方法是基于下列原理: 用两只悬挂的线圈间的互感把振荡频率传给接收器, 而互感线圈的振荡频率受热敏电阻的控制, 并且是试样点温度的函数。该法对于热天平来讲, 优点是测温系统与天平间无连接线, 避免了测温系统对天平动态的干扰, 缺点是这种测量装置的测温范围仅限于  $150^{\circ}\text{C}$  以下。

(4) 光学高温计和辐射高温计测温法。这两种测温方法, 不但其检测灵敏度较低, 而且受高温计自身的庞大的体积因素, 很难在热分析仪上安装使用。

(5) 热电偶法。这种是最普通、最常用的接触法测温技术。

## (二) 热电偶的构造和测温原理

金属中存在着许多自由电子, 这些电子在金属离子构成的晶体点阵中以自由移动的状态作不规则的热运动。电子从金属点阵中逸出时所需要作的功就是逸出功。当两种金属相接触时, 作不规则热运动的电子将从一种金属转移到另一种金属。若电子从金属A中逸出的功大于从金属B中逸出的功时, 则电子就会从金属B中逸出而转移到金属A中去。这样金属A中就有过多的电子, 而金属B中缺少电子, 结果A带负电, B带正电, 两金属间便产生了电位差  $V'_{AB}$ , 由于电位差  $V'_{AB}$  的存在, 出现了一个电场, 这个电场阻止金属B中电子继续迁移到金属A中。当电位差  $V'_{AB}$  值达到与两种金属电子逸出功差值相等时, 即  $V'_{AB} = V_B - V_A$  时, 金属A和金属B间的电子流即达平衡。此外, 在两种金属中的自由电子的数目  $N_A$  和  $N_B$  通常是不相等的, 假设  $V_A > V_B$ , 则从金属A中逸出的电子将多于从金属B中逸出的数目, 因此金属A与B间存在另一个电位差  $V''_{AB}$ , 由物理学计算证明:

$$V''_{AB} = -\frac{KT}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} \quad (1-1)$$

式中 $K$ 为波尔茨曼常数， $T$ 为金属的绝对温度； $e$ 为电子的电荷。因此金属A和B间总的接触电位差 $V_{AB}$ 应为 $V'_{AB}$ 与 $V''_{AB}$ 的总和，

$$V_{AB} = V'_{AB} + V''_{AB} = V_B - V_A + \frac{KT}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} \quad (1-2)$$

当将两种不同的金属丝A和B焊接在一起组成一个闭合电路时，如图1-1所示。两接点的温度分别设为处在 $t_1$ 和 $t_2$ 。当 $t_1 \neq t_2$ 时，则在闭合电路内就有电动势产生，其电动势 $E_{AB}$ 值为全部电位之和，

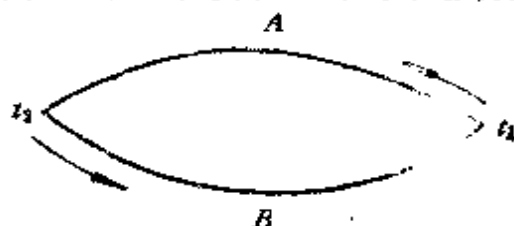


图 1-1 A、B金属丝焊接后组成的闭合电路

$$\begin{aligned} E_{AB} &= V_{AB} + V_{BA} \\ &= \left( V_B - V_A + \frac{Kt_1}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} \right) + \left( V_A - V_B + \frac{Kt_2}{e} \ln \frac{N_B}{N_A} \right) \\ &= (t_1 - t_2) \frac{K}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} \end{aligned} \quad (1-3)$$

由上式可以看出：温差电势 $E_{AB}$ 与两接点所处的温度差 $(t_1 - t_2)$ 成正比。若金属丝A和B两接点处温度为 $t$ 和 $t_0$ ，则。

$$E_{AB}(t, t_0) = (t - t_0) \frac{K}{e} \ln \frac{N_A}{N_B} = f(t) - f(t_0) \quad (1-4)$$

当使接点 $t_0$ 端所处的温度始终不变时，则，

$$E_{AB}(t, t_0) = f(t) - C = \varphi t \quad (1-5)$$

式中 $C$ 为常数，即温差电动势是两种金属丝连接端点所处温度的函数差值。当两个连接端点所处温度相同时，则 $E_{AB} = 0$ ；当使一个接点的温度固定不变时，则温差电势就是另一个接点所处温度

的函数。这就是热电偶的工作原理。

采用热电偶测温，具有以下优点：

(1) 测温点小，测温准确度高，感温反应速度较快；

(2) 品种规格多，测温范围宽，在 $-270\sim 2800^{\circ}\text{C}$ 范围内都有相应商品热电偶供选择；

(3) 结构简单，使用与维修方便。由于采用的是温差电势( $\text{mV}$ )是温度( $^{\circ}\text{C}$ )的函数原理，便于作为自动控温和自动记录的器件。

由于上述优点，因此热电偶测温在现代热分析仪上得到了广泛采用。对于热分析技术来讲，选择合适温区的热电偶；避免气氛对热电偶的腐蚀或者热电偶进行抗腐蚀性的表面处理；以及热电偶的校正，这三点是很重要的。

热电偶自发明至今一百多年间曾先后出现了300多种，但较为广泛使用的则仅40~50种。国际电工委员会(IEC)对其中已被国际公认、性能优良和产量最大的七种制订了标准，其测温范围和性能如表1-8所示。热分析技术中几种常用热电偶的温度-热电势对照表见附录五。

我国现行的几种热电偶国家标准，以及与IEC标准和一些主要国家热电偶标牌对照，见表1-9。

由表1-8看出，各种热电偶都有各自的测量温度的范围。热电偶用在热分析仪上，通常是处在冷、热循环、甚至是急冷、急热的恶劣的环境。为了使其有较长的使用寿命，一般应在长期最高(或最低)温度区间内使用，只有在万不得已情况下，才使用到短期最高温度。此外，各种热电偶都有适用的气氛要求，要尽量避免污染性气氛，特别是侵蚀性气氛对它的腐蚀。当铂铑-铂热电偶在测试硫化物的分析时，反应分解出来的硫及其化合物在高温下与铂铑有很强的亲和力，极易形成铂铑的硫化物，使热电偶受到腐蚀而失去灵敏度。遇到这种情况时必须加以保护，可以在热电偶表面喷镀一层在高温下不易与硫作用的金属铱或钨。还有一个问题就是热电偶在长期使用过程中，由于各种因素的影响，会造



表 1-8 IEC制订的七种标准热电偶

热电偶种类	分度号	测温范围, °C (参考端温度 均为)0°C	热电偶, mV	适用范围
铂铑10-铂	S	-50~1769	-0.236 ~18.709	适用于氧化性气氛中。 长期最高使用温度为1300 °C, 短期最高1600°C, 短期 内可用于真空中测量
铂铑30-铂铑6	B	0~1820	0 ~13.814	适用于氧化性气氛中。 长期最高使用温度为1600 °C, 短期最高1800°C, 短期 内可用于真空中测量
镍铬-镍硅 (镍铑-镍铝)	K	-270 ~1372	-6.458 ~54.875	适用于氧化性和中性气 氛中。按偶丝直径不同, 其一般测温范围为0~1300 °C, 外加密封保护管可短 期用于还原性气氛中
铜-康铜	T	-270 ~400	-6.258 ~20.869	适用于在-200~400°C 范围内测温, 精度高、稳 定性好、低温时灵敏度高、 价廉。
镍铬-康铜	E	-270 ~1000	-9.835 ~76.358	适用于氧化性及弱还原 性气氛中。按偶丝直径不 同, 测温范围为-200~ 900°C, 稳定性好, 灵敏度高
铁-康铜	J	-210 ~1200	-8.096 ~69.536	适用于氧化、还原、中 性气氛及真空中测温。一 般测量范围-40~750°C, 稳 定性好, 灵敏度高、价廉
铂铑13-铂	R	-50 ~1769	-0.226 ~21.121	适用于氧化性气氛中, 长 期最高使用温度为1300°C, 短期最高1600°C, 短期 内可用于真空中测量

成温差电势对既定的温度函数关系的偏离, 因此必须时常加以校正。通常的做法是, 采用各温区下不同的温度标准物进行测定,

表 1-9 我国热电偶新、旧分度号与IEC对照表

名 称	IEC, 美国, 英国	日本		原 苏 联	原 西 德	中 国			
		新	旧			新	旧	新 分 度 号	
								实施日期	标 准 号
铂铑10-铂	S	S		П	PtRh-Pt	S	LB—3	1984年4月	GB 3772—83
铂铑30-铂铑6	B	B		ПP		B	LL—2	1982年10月	GB 2902—82
镍铬-镍硅	K	K	CA	XA	NiCr-Ni	K	EU—2	1982年1月	GB 2614—81
铜-康铜	T	T	CC		Cu-Konst	T	CK	1982年10月	GB 2903—82
镍铬-康铜	E	E	CRC	XK		E			
铁-康铜	J	J	IC		Fe-Konst	J			
铂铑13-铂	R	R	PR			R		1980年1月	GB 1598—79
镍铬-金铁						NiCr-AuFe0.07		1982年10月	GB 2904—82
铜-金 铁						Cu-AuFe0.07		1982年10月	GB 2904—82

绘制校正曲线。所选用的温度标准物与上述的温度标定相同。

## 第六节 热分析技术的特点及其在应用中 需注意的问题

从热分析技术业已获得的成果以及同其它仪器分析比较来看，它的特点主要有以下几点：

(1) 对试样的形状和状态没有特殊的要求。从矿物原料、中间产物到最终产品都可以直接取样试验。除了固态(包括胶态)以外，配用特制的试样盘也可以对液态试样进行实验而得到满意的结果。

(2) 试样用量少。目前很多热分析仪用1毫克试样就够了，这对极为贵重的或难以得到的试样来说是一个可贵的优点。

(3) 热分析仪以及辅助设备的技术不复杂，操作也较容易，而且在一个较大的温度范围内，通过一次实验便能连续测得有关参数，实验周期较短。

(4) 热分析试验结果的信息多样。采用多功能热分析仪，在一次测试结果中往往可以获得两种或两种以上的物理或化学的变化信息。综合对比多种参量变化的信息，可以得到较为深入和可靠的结果。

(5) 试验条件的选择十分灵活。试样的多少，升降温速率的快慢，各种气氛的选用以及记录方式多样化。此外，热分析中的差热和差示扫描量热技术采用了与“参比物”相比较的“差值”分析方法，这就避免了一些实验条件对分析试样在显示出的最终结果方面产生的直接影响。

(6) 在某些场合，热分析还能十分方便地进行其它一些实验方法难以胜任的分析测试工作。例如，采用“指纹鉴定”的方法来检验各种粘土矿物，这对地质及有关部门来说就是一种简便、迅速、有效的方法。又如三种羟基(OH)结合能不同而导致结构方面有所差异的粘土矿物蒙脱石，就能方便地采用三种类型的DTA曲线加以区别。但是这种“同分异构”的试样，即使采用X射线

衍射分析,也都只能得到相似的衍射图形而难以区别(当然多数情况下X射线衍射分析还是区别同分异构现象的最好方法)。再如,差热-热重联合分析法来测定氯氧镁水泥在凝固过程中胶凝相(GEL)的出现与消失,较X射线衍射分析更为直观与明显,因为这种胶凝相是由非晶或微晶物所构成。

热分析原则上讲,每一种物质都具有表征该物质“特征”的一条DTA或其它热分析曲线,但事实上问题绝不是如此简单。由于热现象本身的特性,特别是由对流产生的热转移是一种非常复杂的物理过程,因此热分析曲线不可避免地受到有关设备的结构装置情况、实验操作技术和其它种种因素的影响。这非但在各实验室之间、不同操作者之间所得到热分析曲线的重现性会受到影响,即使同一操作者采用同一设备,若不谨慎也难得到完全一致的结果。这就要求操作人员在整个操作过程中尽可能地保证既定的实验条件,哪怕是一些极细微的影响都应予以排除。

另外,热分析在定量研究中,由于反应(或转变)前后试样热容的变化以及热滞后现象的不可避免,导致了曲线上基线的移动,使得穿越峰的基线难以精确测定,造成起峰温度、峰面积以及其它一系列重要参量准确测定的困难。因此大多数情况下测得数据的精度是在 $\pm 5\%$ ,可望得到的精度为 $1\sim 2\%$ 。

综上所述可以看出,热分析所得结果是必然的,也就是说不论试样和实验条件如何,最后都能得到一个热谱图。但不是充分的,至少也不够充分,也就是说通常不能由单一的热谱图得出肯定的确切无疑的结论,而常常需要有其它已知条件或实验结果相之以配合。它在用于同一系列试样中,各试样间的差别的区分较为明显与优越,而用于单一试样参数的确定和定量测定时,其结果的可靠性或精度就比较差。因此,在实际的研究工作中,为了得到确切的分析结果,通常需要联合使用几种热分析法,如TG-DTA、DTA-TMA等等,更常见的是辅助以其它的分析测试技术,如X射线衍射、红外吸收光谱、气相色谱、电子光学分析、化学分析等方法。

## 第二章 差热分析

### 第一节 差热分析的原理

差热分析 (DTA) 是在程序控制温度下, 测量物质与参比物之间的温度差与温度关系的一种技术, 它在热分析技术中历史悠久, 迄今仍占有重要的地位。有人统计当前国际上发表的有关热分析的文献中有四分之一以上是采用差热分析法进行的。差热分析中的“差”是指差热曲线 (DTA曲线) 中试样与参比物之间的温差 ( $\Delta T$ )。引入参比物仅仅是作为研究和解决问题的一种手段, 其目的还是在于揭示试样的特性。为此要求所选用的参比物的热特性为已知, 一般要求参比物在整个研究过程中不发生任何相态变化, 即呈现出“热稳定”性的。在差热分析中, 试样温度的变化是由相转变或反应的吸、放热效应引起的, 譬如相转变、熔化、沸腾、蒸发、升华、脱水或脱氧反应、裂解或分解反应、氧化或还原反应、晶格结构的破坏和其它化学反应等。一般来讲, 相转变、脱水、脱氧、熔化、沸腾、蒸发、升华和一些分解反应产生吸热效应, 而结晶、氧化和另一些分解反应产生放热效应。

“程序控温”一词的含义很广。从温度范围看, 可以是中温 (室温 $\sim 800^{\circ}\text{C}$ 或 $1000^{\circ}\text{C}$ )、高温 (室温 $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ )、超高温 (室温 $\sim 2400^{\circ}\text{C}$ 或更高), 还可以是低温 (室温 $\sim -180^{\circ}\text{C}$ )、超低温 (室温 $\sim -269^{\circ}\text{C}$ ); 从控温方式看, 可以是升温、降温、恒温, 还可以是在一定温度范围内循环反复地升温与降温; 从具体的被控制的温度随时间的变化规律来看, 可以是线性的, 也可以呈指数的、对数的、倒数的或其它形式的。

图 2-1 示意了差热分析的装置原理。将试样和参比物对称地放置在加热炉轴线的两侧 (指在立式电炉情况下), 并使之处于

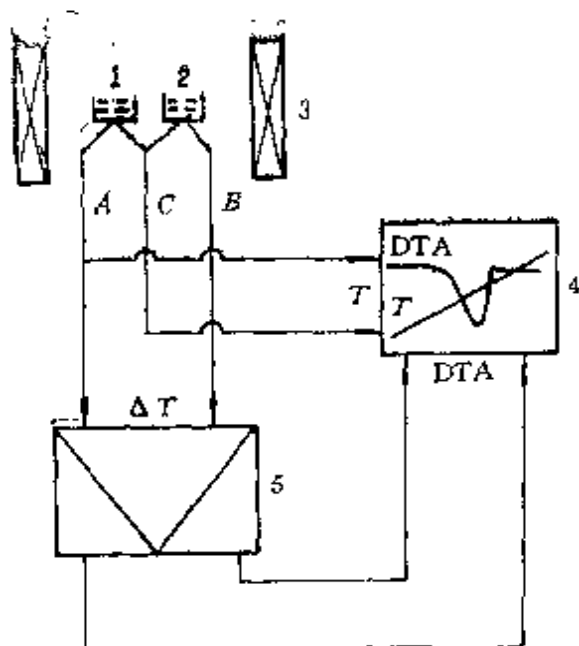


图 2-1 差热分析的装置原理  
1—参比物；2—试样；3—电炉；  
4—记录仪；5—DTA线路单元  
AB—差值热电偶；AC—测温热电偶

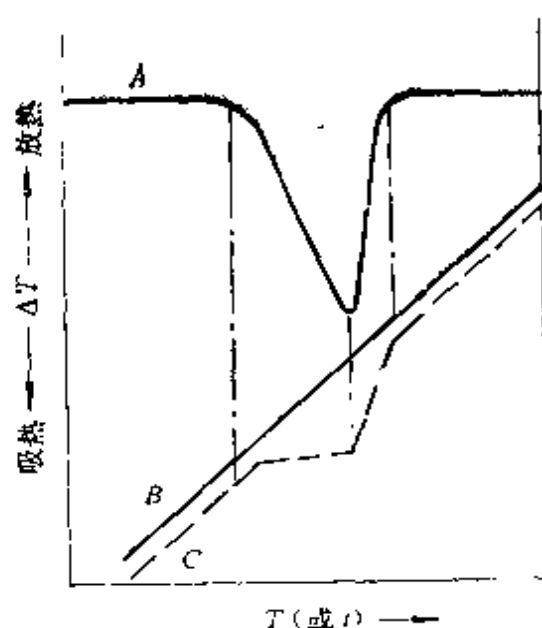


图 2-2 典型的加热曲线和DTA曲线  
A—DTA曲线；  
B—参比物温度曲线；  
C—试样温度曲线

炉子温度的“均温区”。当炉子体系按某一程序改变温度时，参比物的温度 $T$ 将由测温热电偶（这里把差值热电偶中的一对作为测温热电偶用）测量并输入记录仪记录下来；与此同时，试样和参比物之间的温差（ $\Delta T$ ）由差值热电偶测量后输入到DTA 电子线路单元，经放大后送到记录仪绘出DTA曲线。试样在加热过程中若发生脱水、脱氧、相转变、离解等反应，将出现吸热效应，此时试样的温度上升将滞后于参比物并出现了“低谷”，两者每时的温度差就是DTA 曲线，如图2-2中所示。若发生结晶、氧化等反应时，则将出现放热效应，此时试样较参比物具有较高的温度并出现“高谷”，两者的温差将是上述反方向的DTA曲线。

图2-3表示了四种常见的DTA 曲线峰形，其中I 二级相变，是以水平基线的改变为特征的；II 吸热峰，通常是由熔融或熔化所引起的；III 吸热峰，它是由分解或裂解引起的；IV 放热峰，这是由结晶相变引起的。由差热分析的结果，从吸热和放热峰的个数，形状和位置与相应温度，可以方便地定性确定出试样的热行为，而且由于峰的面积正比于试样热焓变化（ $\pm \Delta H$ ）和试样



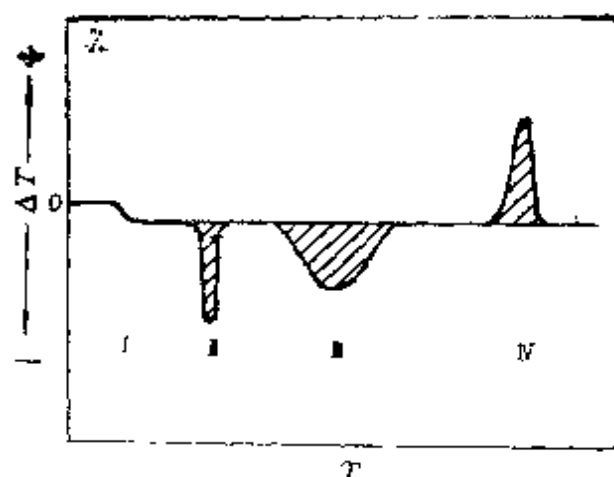


图 2-3 四种常见的DTA曲线

量，因此可用DTA曲线和峰面积的大小及形状来半定量或定量的测定反应热。但是求取反应热力学和动力学参数时，由于试样和参比物以及它们和样品支架、探测热电偶之间的热学性能、传热条件（如比热、热扩散率、膜传热系数）等方面都不可能完全一致，这使得这种对应关系变得复杂，加之实验条件和操作又难以完全同一，因此用差热分析法来精确求取热力学和动力学参数是困难的。表2-1是在同一台差热分析仪上测得的数据，可以比较看出，其实验结果与文献值间存在较大的差异。

表 2-1 DTA所测 $\Delta H$ 与文献值的比较

试 样	$\Delta H$ (文献值) kJ/mol	$\Delta H$ (DTA法) kJ/mol
KNO <sub>3</sub>	5.4	2.9
KClO <sub>4</sub>	13.8	13.8
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.9	17.6
SiO <sub>2</sub>	0.63	0.79
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8.11	8.8
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	10.25	7.5
BaCO <sub>3</sub>	18.90	18.0
SrCO <sub>3</sub>	19.7	17.1

为了尽量消除上述各种因素在采用 DTA 曲线进行定量测定

时造成的影响，Watson和O'Neill在1964年从“热动零位平衡”概念出发，提出了差示扫描量热法(DSC)的原理，并发展了“补偿式”和“热流式”两种差示扫描量热仪。用差示扫描量热仪测量热焓变化要较DTA法精确一些，另外用热重法(TG)求取动力学参数也较DTA法更为普遍一些。

## 第二节 差热分析仪的基本构造

差热分析仪一般由程序温度控制器、DTA放大单元、显示记录系统、数据处理系统和气氛控制系统等几个部分构成，其构造框示图于图2-4。下面就其中最主要的程序温度控制器和气氛控制系统两部分的结构与工作原理作一介绍。

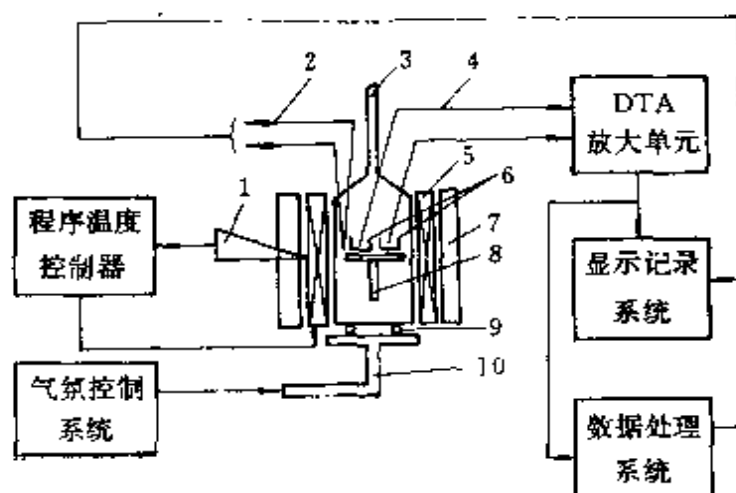


图 2-4 差热分析仪的框图

- 1—温控元件；2—测温热电偶；3—气氛导向管；  
4—差值热电偶；5—加热器；6—试样和参比物坩埚；  
7—制冷器；8—支持杆；9—密封橡皮圈；  
10—真空充气管

### （一）程序温度控制器

程序温度控制器的功能，是在实验温度范围内实现试样温度按预先确定的程序进行改变，它的一般的组成和动作过程如图2-5所示。当程序毫伏发生器输出一个随时间增大的电压信号  $U'_T$



时，它与控温热电偶的输出热电势  $U_{TC}$  之差便输入到偏差放大器中进行信号放大。这一经过放大的信号通过PID调节器作用到可控硅控制器上，使可控硅的导通发生改变，从而调整供给电炉加热丝上的电流，使控温热电偶检测到的热电势  $U_{TC}$  逐渐向  $U_T'$  值靠近。只要偏差放大器和PID调节器的放大倍数足够大，那么  $U_{TC}$  的数值便能以很高的精度随  $U_T'$  一道同步改变。若程序毫伏发生器输出电压随时间的变化规律与控温热电偶的电势随炉温的变化规律一致，那么上述紧紧跟踪控制的结果便使炉温随时间呈线性关系变化了。

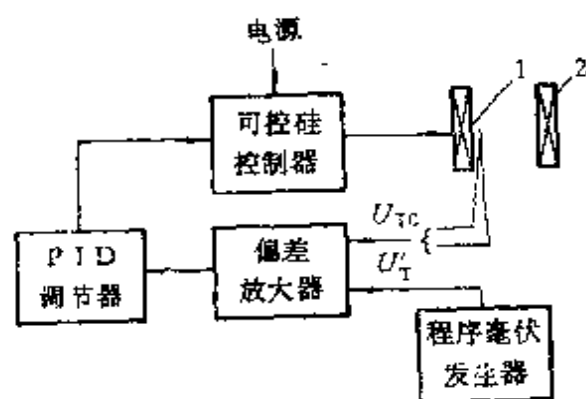


图 2-5 程序温度控制器框图

1—控温热电偶；2—加热器

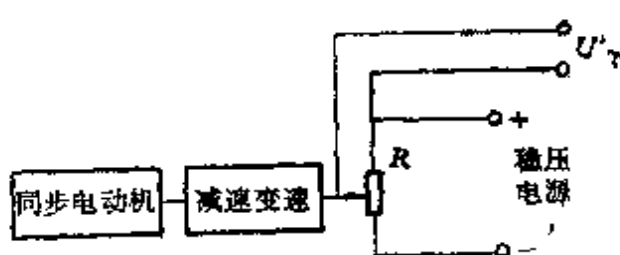


图 2-6 机械式程序毫伏发生器

### 1. 程序毫伏发生器

常用的程序毫伏发生器有机械式、步进电机式和数控式几种，其结构如图2-6至图2-8所示。所谓的机械式程序毫伏发生器，是用一个同步电机经齿轮减速变速后去带动电位器（R）的滑动电刷，来实现输出电压  $U_T'$  随时间呈线性变化。由于热电偶的热电势随温度的变化规律并非是很好的线性，为了最终得到温度随时间精确地线性变化的结果，有的在线性电位器上分段并联上一系列阻值不同的电阻，使折线规律的输出逼近热电势随温度变化的实际函数关系。这种程序毫伏发生器的特点是结构简单，但变速不灵活、噪声大而且惰性也大。

在步进式程序毫伏发生器中，只要改变输入步进电机的脉冲

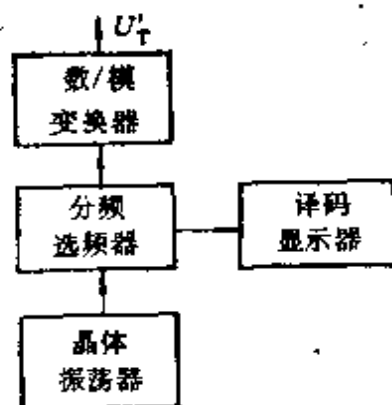
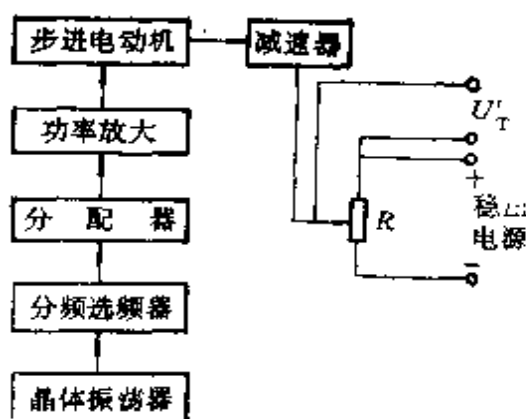


图 2-7 步进电动机式程序毫伏发生器 图 2-8 数控式程序毫伏发生器

频率就可以达到改变加热速率的目的。而脉冲频率的改变是由石英晶体振荡器输出的高稳定度的固有频率，经分频器逐级分频，最终进行选择来实现的。这种程序毫伏发生器的优点是变速灵活，噪音小。

数控式程序毫伏发生器彻底改变了上述两种发生器都存在的惰性大的根本弱点，它采用了晶体管开关电路和电阻解码网络来实现数模转换，同时还可以采用数字管来直接显示程序温度（图中的译码显示器）。这种发生器的控温精度高，变换加热速率方便且无惰性。

## 2. PID调节器

PID调节器是一个具有放大比例功能的电子积分和微分机构，其中P表示比例带，I表示积分，D表示微分。它在程序温度控制器中的作用是在于改善程序温度的控制质量，提高调节的品质，从而使炉内温度精确地跟随预先设定的程序温度变化。

比例带是该放大器输入电压和输出电压的比值。P调得越小，则放大倍数越大，使控制闭环系统中消除偏差的能力就越强。当然P调得太小时，易产生振荡，闭环系统的稳定性变差。比例带在PID调节器中的作用是消除控温偏差的主要机构。

所谓“积分”，就是放大器的输出电压正比于输入电压对时间的积分，这里的“输入电压”就是控温热电偶电势与程序毫伏发生

器输出之间的电位差经偏差放大器放大后的电压。即使这个电位差非常微小，一经积分线路的积分，就将这些微小的差值随时间的增加一一累加起来，最终得到一个显著的控制信号电位。可见在“积分”器的作用下调节器的闭环系统几乎无静态误差。“积分因子”调整得越小，则消除偏差的速度就越快。但是调得太小了，由于易产生振荡又使闭环系统稳定性变差。

“微分”器的作用是在于使其输出电压与输入电压对时间的微商成正比，也就是说使要得到的电位信号正比于输入电压的变化速度。在微分器的作用下，控温热电偶热电势对程序毫伏发生器输出的使差电压一旦有发生变化的趋势，那么便立即改变输出电压，使偏差电压的变化在“很小值”时就得予消除。由此可见，微分器起到了一个超前控制的作用，在它的作用下有效地“补偿”了电炉热惯性造成的温度滞后。“微分因子”调整得越大，则上述补偿的能力就越强。当然太大了又会使整个闭环系统的稳定性降低。

在PID调节器中，只要根据加热电炉的热惯性大小及加热速率的快慢，适当调节P、I、D三部分的大小，改变它们在整个系统中所占成份的比例，最终就能使整个的程序温度控制达到既稳定而偏差电压又很小的目的。P、I、D的最佳值可以由实验确定，用调整PID时记录到的温度曲线一一求得。P大、I大、D小系统当然容易稳定，但是其结果偏差电压太大，而且电炉温度越高，该偏差电压就越大，这样当炉温高于某一温度后，炉内温度就明显使离预定的程序。使控温质量大大下降。PID调节器是许多控温仪上通用的电子线路单元，详细线路图可参见有关的说明书。

### 3. 可控硅控制器

图2-9给出了可控硅控制器的框图，图中的输入电压就是PID调节器的输出电压。PID调节器的输出电压越高，则可控硅触发电路所发出的触发脉冲频率就越高，在该脉冲的作用下可控硅的导通角就越大，这时炉子在更强电力的供给下温度便上升。与此同时还要将供给电炉的电压，经整流后负反使到可控硅触发电路的

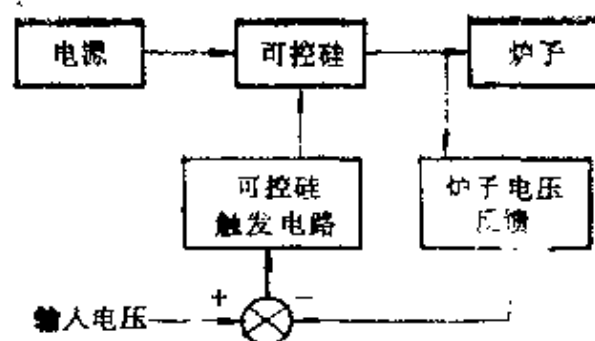


图 2-9 可控硅控制器框图

输入端，这种反馈的作用就在于它避免了可控硅导通角过大造成的不稳定状况。

偏差放大器与一般的微伏放大器没有根本的区别，这里就不讨论了。

## （二）气氛控制系统

气氛控制系统的作用在于为试样提供真空，保护气氛或反应气氛的条件，带走有害的反应生成气体，提高仪器的防腐蚀能力，实现反应生成气体的实时采集，为进一步作其它(如色谱，质谱)分析提供可能。气氛控制系统在实际使用中常有三种情况，（1）真空；（2）静态气氛；（3）动态气氛。可根据需要随时调整气氛控制系统与主机炉子的联接方式。另外，不同的商品差热分析仪所配备的气氛控制系统也各有特点，但主体结构都是相同的，作为工作原理的例子，图2-10给出了一种气氛控制系统的布置图。

### 1. 真空状态

此时保护管通常采用上端无开口的密闭保护管。真空状态又分为静态和动态两种。静态真空，一般是先开启机械泵抽扩散泵和反应体系的低真空  $1.33\text{Pa}$ ，然后再开启扩散泵抽体系至高真空  $(10^{-3} \sim 10^{-5}) \times 1.01\text{Pa}$ ，最后关闭体系蝶阀开炉升温做实验。若是动态真空，即实验过程中连续抽真空，则必须考虑连续抽真空过程对分析结果的影响。一般是在相同实验条件下先绘制一条

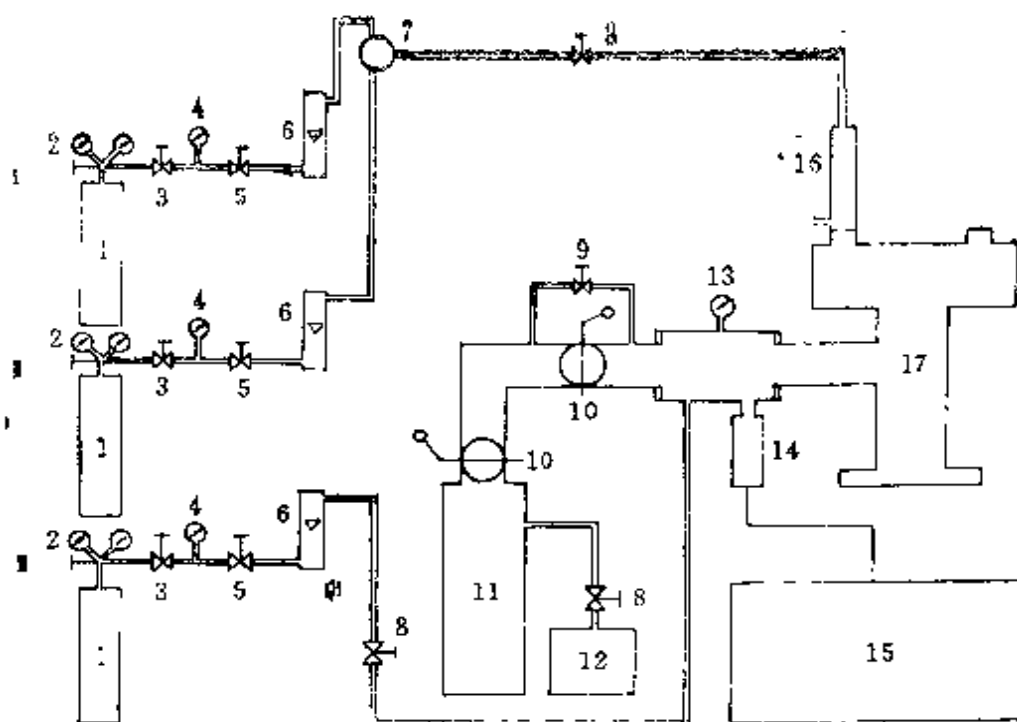


图 2-10 气氛控制原理图

1—气瓶；2—减压器；3—稳压伐；4—压力表；5—稳流伐；  
6—流量计；7—平面伐；8—截止伐；9—微调伐；10—螺伐；  
11—扩散泵；12—机械泵；13—压力真空表；14—电离管；  
15—真空计；16—保护管；17—主机差热炉

空白曲线，然后在试样实验曲线上加以扣除。

## 2. 静态气氛

这里是指对反应体系充以保护气或反应气氛的情况。一般是将体系先抽真空，然后再充以一定压力的保护气或反应气体，最后关闭体系开炉升温测试。

## 3. 动态气氛

此时保护管采用如图2-10中所示的上端开口式。气体流动通常有三种方式，即对反应体系来讲，可采用上进中出、中进上出和下进上出，但对差热天平，常采用上、下并进中间出口的方式。图2-10中 I、II、III 路中的气瓶可根据实验需要选定保护气和反应气体，平面伐是用来改变通入反应体系的不同气体用的，一般还要对由钢瓶出来的气体首先经干燥，过滤以至除去其中微量对

反应有害气体的净化处理,然后再接入气路。对于流动气氛状态,为了避免和减少流动气体因素对实验结果的影响,通常采用低的流速,一般为每分钟几十毫升,同时还必须进行空白实验曲线的测定。

DTA放大单元和显示记录系统情况较为单纯,与一般通用的微状放大器和记录仪差别不大,这里不再叙述。数据处理系统,在现代的差热分析仪上都采取了电子计算机处理。

### 第三节 差热分析的基本理论

差热分析的整个实验过程与传热传质现象密切相关,为了从理论上对差热分析的实验结果进行深入分析,可以简单地从热传导基本方程着手讨论。

热传导的基本方程是由傅立叶-克希荷夫给出的,其具体形式为:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \text{grad} T = \alpha \left( \Delta^2 T + \frac{q}{\lambda} \right) \quad (2-1)$$

它也可写成:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T}{\partial t} + V_x \frac{\partial T}{\partial X} + V_y \frac{\partial T}{\partial Y} + V_z \frac{\partial T}{\partial Z} \\ &= \frac{\lambda}{c_p \cdot r} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right) + \frac{q}{c_p \cdot r} \end{aligned} \quad (2-2)$$

其中 $T = T(t, x, y, z)$ 是样品(样品是试样和参比物的统称,全书同)中坐标为 $(x, y, z)$ 的点在 $t$ 时刻的瞬时温度; $V_x, V_y, V_z$ 为样品(微粒)运动的分速度; $\lambda$ 为样品的热传导系数 $\lambda = f(T \text{ 或 } t)$ ;  $c_p$ 为样品的定压热容或比热(热量/单位质量);  $r$ 为样品的体积密度(质量/单位体积);  $q$ 为样品内热源的发热率(热量/单位体积);

$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \cdot r}$ , 称为样品的热扩散率(或导温系数)。

要根据初始条件和边界条件来准确求解方程(2-2)式,显然

是一件非常麻烦的事情，而想得到一个准确的解析表达式的解函数那就更加不可能（在差热分析实际条件下）。因此，通常都是在很多简化假设的基础上来求解（2-2）式的。当然不能因为看到这些众多的，有时甚至是过份的假设，就否定求解结果的实际意义。事实上，只要所提出的各种简化假设在实验中可以力图接近或实现，也就是说是有实践依据的，那么所得结果仍具有相当价值。

一般来讲，这些假设有：

（1）样品静止不动。这样有  $V_x = V_y = V_z = 0$ ；

（2）样品内部温度均匀。这样有  $\frac{\partial T}{\partial X} = \frac{\partial T}{\partial Y} = \frac{\partial T}{\partial Z} = \text{常数}$ ，当

然也有  $\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} = 0$ ，由样品少且铺设均匀来实现。

（3）试样的热容量  $W$  除了在反应期间之外，不随时间或温度变化；（ $\lambda = \text{常数}$ ， $c_p = \text{常数}$ ）并且等于参比物的热容量；

（4）忽略试样坩埚和参比物坩埚之间的热传递；

（5）样品热焓  $J$  的改变仅由下述三个方面的因素产生：

来自炉壁的热流量  $J_t$ ；

通过热电偶以及它的支架泄漏到基座上的热流量  $J_b$ ；

样品发生物理化学反应所产生的热焓值  $\Delta H$ 。

因为  $\frac{q(\text{热量/单位体积})}{c_p(\text{热量/单位质量}) \cdot r(\text{质量/单位体积})}$

$$= \frac{q(\text{热量/单位体积}) \times (\text{单位体积})}{c_p(\text{热量/单位质量}) \times r(\text{质量})}$$

$$= \frac{J(\text{总热量})}{W(\text{总热容量})}$$

这样，方程（2-2）式就变成为：

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q}{c_p \cdot r} = \frac{J}{w} \quad (2-3)$$

$$\text{和} \quad w \frac{dT}{dt} = J_t - J_b + \frac{d(\Delta H)}{dt} \quad (2-4)$$

其中 $w$ 为坩埚和它装盛样品的合并热容量,

$\Delta H$ 为反应热焓,放热反应时其数值为正,吸热反应时其值为负。

再忽略炉壁与样品间的对流传热作用(在密闭真空或稳流下,对流可忽略),认为从炉壁而来的热量转移主要借助于热的传导和辐射两种形式。这样根据热传导定律和斯蒂芬-玻尔兹曼定律,传导热流量正比于两边界温度差,而辐射热流量正比于辐射体绝对温度的四次方。

于是对于参比物 $\left(\frac{d(\Delta H)}{dt}=0\right)$ , (2-4) 式可写为:

$$w \frac{dT}{dt} = K_1(T_f - T) + K_2(T_f^4 - T^4) - K_3(T - T_b) \quad (2-5)$$

其中 $T_f$ 为炉壁封闭罩的温度,并假设在整个罩上它是均匀的,

$T_b$ 为基座的温度,并假设它是恒定的;

$K_1$ 和 $K_2$ 分别为炉子封闭罩和参比物之间的传导热转移系数和辐射热转移系数, $K_3$ 为参比物和基座之间的热转移系数。

这里所说的炉子封闭罩和参比物间的热传导,主要指罩壁和参比物(或样品支架、坩锅)之间流体内部的传热,以及流体在非常接近参比物(或罩壁)那一薄层之间的“膜传热”。当流体呈自由层流时,它们对热量传递的贡献都正比于 $(T_f - T)$ ,因此 $K_1$ 应理解为是上述两种传热机制共同引起的“综合”热转移系数。同理, $K_3$ 也应该是热量通过样品支架、热电偶丝等传导到基座去的“综合平均”热转移系数。

试样通常具有反应热焓 $\left(\frac{d\Delta H}{dt} \neq 0\right)$ ,并且其温度与参比物

的温度有一个不大的差值 $\Delta T$ 。除此之外,假定试样和参比物这两个系统,在各方面(包括各自的热容量)都是等同的。这样对试样来讲,(2-4)式可写为:



$$w \frac{d(T + \Delta T)}{dt} - \frac{d\Delta H}{dt} = K_1[T_f - (T + \Delta T)] + K_2[T_f - (T + \Delta T)^4] - K_3[(T + \Delta T) - T_b] \quad (2-6)$$

将 (2-6) 式两边同时减去 (2-5) 式两边，并忽略  $\Delta T$  的所有高于一次方的各项，于是有

$$w \frac{d\Delta T}{dt} - \frac{d\Delta H}{dt} = -(K_1 + K_3 + 4K_2T^3) \cdot \Delta T \quad (2-7)$$

再假设在反应前后（即在峰值开始之前和終了之后） $\Delta T = 0$ ，如图2-11中所示，并忽略反应进行过程中温度  $T$  的变化（即  $d\Delta T/dt = 0$ 。通常一个化学反应的热效应是发生在某一温度下的，对差热分析来讲，一旦开始了热效应，即使改为恒温则反应仍能进行完全），于是在发生热效应反应的整个时间范围（ $0-t$ ）积分（2-7）式便得到：

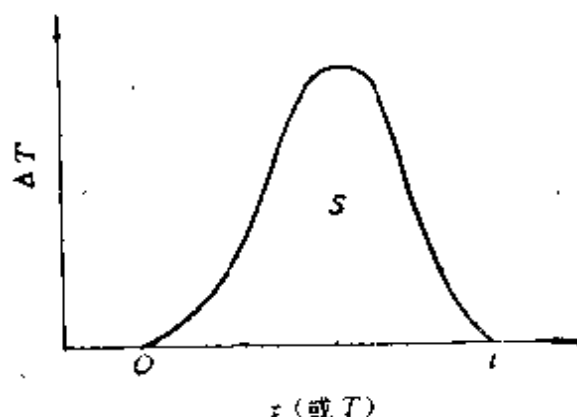


图 2-11 试样和参比物的热容及热转移情况完全相同时的DTA曲线

$$\Delta H = (A + BT^3) \int_0^t \Delta T \cdot dt \quad (2-8)$$

比较 (2-7) 与 (2-8) 式可以看出  $A = K_1 + K_3$ ,  $B = 4K_2$ 。事实上，(2-8) 式右端积分的物理意义就是DTA曲线上的峰面积  $S$ 。若再忽略式中  $T$  对  $\Delta H$  的影响（即  $BT^3 = \text{常数}$ ），从 (2-8) 式便可得到最简单的表达式：

$$\Delta H = K \int_0^T \Delta T \cdot dt = K \cdot S \quad (2-9)$$

式中 $K$ 称为仪器常数。由上述推导可以看出： $K$ 是炉子封闭罩和样品之间的传导热转移系数（ $K_1$ ）和辐射热转移系数（ $K_2$ ），以及样品和基座之间的热转移系数（ $K_3$ ）之综合值，它是温度的函数，即 $K=f(T)$ 。

要求出仪器常数和各种参量之间的理论关系式是相当复杂的。一些作者从半理论的角度导出了一些不同质料、不同形状均热块的“几何形状因子”、试样热传导系数和其它参量与仪器常数间的关系表达式，但是都远未达到精确描述的程度。实际上在绝大多数情况下，仪器常数并非是通过复杂计算得出的，而是采用一系列已经准确知道了反应热焓 $\Delta H$ 值的“标准物质”，用实验得出的DTA曲线，测量出相应峰面积 $S$ 的大小，经换算代入（2-9）式，反算出各温度区间的 $K$ 值。这一整套过程就是所谓差热分析仪的热量“标定”。

若在上面讨论中的热转移系数 $K_1$ 、 $K_2$ 和 $K_3$ ，对于试样和参比物来讲不相等，另外试样和参比物的热容也不一样。那么可以在 $W$ 和 $K$ 上加一小的增量，而沿用上述同样方法进行讨论，这时（2-4）式对参比物可写为：

$$(w + \delta w) \frac{dT}{dt} = (K_1 + \delta K_1)(T_f - T) + (K_2 + \delta K_2)(T_f^4 - T^4) - (K_3 + \delta K_3)(T - T_b) \quad (2-10)$$

对试样可写为：

$$(w + \delta w') \frac{d(T + \Delta T)}{dt} - \frac{d\Delta H}{dt} = (K_1 + \delta K'_1)[T_f - (T + \Delta T)] + (K_2 + \delta K'_2)[T_f^4 - (T + \Delta T)^4] - (K_3 + \delta K'_3)[(T + \Delta T) - T_b] \quad (2-11)$$

将（2-11）式减去（2-10）式，并忽略 $\Delta T$ 的高次项，于是

$$\frac{d\Delta H}{dt} = [(A + \delta A) + (B + \delta B)T^3] \cdot \Delta T - (\delta K'_1 - \delta K_1) \times$$

$$(T_i - T) - (\delta K'_1 - \delta K_2)(T_i^* - T^*) + (\delta K'_1 - \delta K_3) \times \\ (T - T_b) + (\delta w' - \delta w) \frac{dT}{dt} + (w + \delta w') \frac{d\Delta T}{dt} \quad (2-12)$$

式中  $\delta A = (\delta K'_1 + \delta K'_2)$ ;  $\delta B = 4\delta K'_1$ , 将 (2-12) 式在整个热效应峰值 ( $0 \sim t$ ) 期间进行积分, 同时忽略在该期间温度  $T$  的变化, 于是得

$$\Delta H = [(A + \delta A) + (B + \delta B) \cdot T^3] \int_0^t \Delta T \cdot dt - \int_0^t [(\delta K'_1 - \delta K_2)(T_i - T) + (\delta K'_1 - \delta K_2)(T_i^* - T^*) + (\delta K'_1 - \delta K_3) \\ (T - T_b)] dt + \int_0^t (\delta w' - \delta w) dT + \int_0^t (w + \delta w') d\Delta T \quad (2-13)$$

可见 (2-13) 式右边第一项就是图 2-12 中的两块面积之和 ( $P+Q$ ), 乘上这时的仪器常数 (积分前的一串常数)。当无反应 (或相变) 发生时,  $\Delta H=0$ , 此时  $P=0$ , 从 (2-13) 式可知这时右边后面三个积分项的代数和  $\Sigma$  应满足:

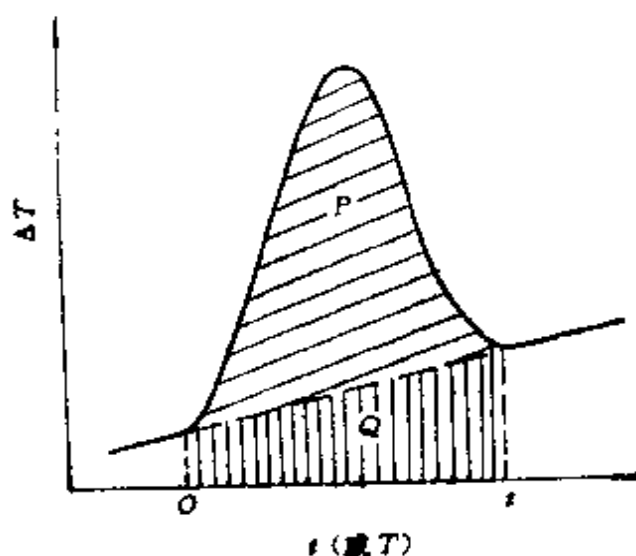


图 2-12 试样和参比物的热容及热转移情况不同时的DTA曲线

$$0 = K'(P + Q) + \Sigma = K'Q + \Sigma \quad (2-14)$$

其中  $K' = [(A + \delta A) + (B + \delta B) \cdot T^3]$ , 就是这时的仪器常数。从 (2-14) 式中求出  $\Sigma$  代入 (2-13) 式便得

$$\Delta H = K'(P+Q) - K'Q = K'P \quad (2-15)$$

可见(2-15)式具有完全类似于(2-9)式的形式。当 $\delta A=0, \delta B=0$ 时,就完全变成了(2-9)式了。因此试样和参比物的热转移系数及热容的不同,并不影响整个讨论结果的形式。而且在上述一系列近似的情况下,只要试样系统的热转移系数 $K_1, K_2$ 和 $K_3$ 是恒定的,那么参比物系统的相应系数和参比物与试样间热容的不同并不影响实验的灵敏度,其唯一效果是使得基线发生偏移,如图2-12中所示。

根据上述理论分析,可以对实验过程中发生的许多现象作出很好的解释。例如,从最终得到的(2-9)或(2-15)式可以看出,差热分析仪的仪器常数 $K$ (或 $K'$ )与温度 $T$ 有极大关系,即随着温度的升高, $K$ 值急剧增大( $T^2$ )。而这一点正是差热分析仪与差示扫描量热仪的最大区别之一。

另外,类似上面所进行的讨论而作不同形式的处理,还可以得到DTA的基线方程,

$$\Delta T = \frac{c_{ps} - c_{pr}}{\lambda} \cdot \beta \quad (2-16)$$

峰值高度 $h$ (垂直于温度轴或时间轴自峰顶至内插基线的距离),

$$h = \frac{1}{\lambda \cdot g} \cdot \frac{d\Delta Q_p}{dt} \quad (2-17)$$

其中 $c_{ps}$ 和 $c_{pr}$ 分别为试样和参比物的定压热容,

$\lambda$ 为热转移系数(此时假设 $\lambda_r = \lambda_s = \lambda$ ),

$\beta$ 为升温速率,

$g$ 为样品的几何形状因子,

$\frac{d\Delta Q_p}{dt}$ 为试样热效应的变化速率。

从(2-16)和(2-17)式出发,还可以对差热分析曲线进行进一步的分析和讨论。

关于差热分析的基本理论,还有其它的一些数学简化与推导公式,这里不作一一介绍。但是不论是那种推导方式,也都引入了若干假设。期望将所有影响结果的因素都归纳到表达式中来,

至今是困难的，确切地讲是不现实的，因为影响差热分析结果的因素很多，且复杂。

## 第四节 差热分析的实验程序与数据报导说明

### (一) 差热分析的一般实验程序

在进行常规的DTA实验时，下列的实验程序可供参考。

(1) 检查设备是否处在正常使用的工作状态；

(2) 测量热电偶的精确度应为已知，否则应以相应温度标准列出的标准物进行标定、检验；

(3) 采用质量比为 4:1 的  $\text{SiO}_2$  (相转变温度为  $573^\circ\text{C}$ ) 和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (分解温度为  $583^\circ\text{C}$ ) 混合物来检验整套装置在相隔  $10^\circ\text{C}$  范围发生的两个热效应的分辨能力 (此时可定义分辨率  $= \left(1 - \frac{y}{x}\right)$

$\times 100\%$ , 其中  $x$  为  $\text{SiO}_2$  对应峰的高度,  $y$  为两峰之间基线到实验曲线的最小距离, 一般来讲分辨率应大于 0.9);

(4) 若采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉作为参比物, 那么在使用前应经过不低于  $1000^\circ\text{C}$  的锻烧处理, 且密封保存。

(5) 在与试样实验相当的仪器灵敏度条件下作“参比物-参比物”或“参比物-空试样盘”的空白实验曲线, 以备查考。

(6) 非经特殊申明, 试样将采用收到时的原始状态进行实验, 而不作任何预先处理。

(7) 除特别需要外, 试样不应被稀释。若稀释了则需注明稀释情况。

(8) 试样数量最多不超过仪器规定的最大量程, 而且在仪器灵敏度允许范围内, 应尽可能采用较少的试样量。

(9) 将试样放入试样容器中, 应详细记录其填装情况。

(10) 每一试样一般都应在  $4-10^\circ\text{C}/\text{min}$  范围内的一个恒定升温速率下进行试验。若特殊需要可选择更低或更高的升温速率。

(11) 试样的环境气氛在整个实验过程中应保持固定。一般

来讲，对于静态实验，则规定为等压静止状态；对于动态实验，则供给的气体的流量应不大于50ml/min，且恒压。若使用的是“大气”，则应经过高氯酸镁 $[Mg(ClO_4)_2]$ 或高氯酸钡 $[Ba(ClO_4)_2]$ 的脱水处理；若使用的是其它气体，也应经过类似的干燥和净化处理。

(12) 考虑到试验结果的可比性，每次实验应使用相同的试样支架、试样盘，并尽可能的重现其它相同的实验条件。

(13) 为了避免“过冷”等现象的影响，实验一律规定在加热状态下进行。

(14) 每一试样至少应作两条曲线，舍去的曲线、数据在进行处理时应提出具体的说明。

(15) 对于发现有“冷凝”现象的试样，则在试样实验后应作高于该次实验最高温度的空白升温处理，以避免冷凝物对下次实验的影响。

## (二) 差热分析数据报导与说明

ICTA标准化委员会已拟定了报导热分析数据的应用规则。对于DTA技术来讲，记录与报导数据说明要求如下：

(1) 对所有物质的鉴定说明，试样和参比物，包括稀释剂(若有的话)。

(2) 对所有物质的来源说明，它们的处理和分析。

(3) 试样气氛的压力，组成和纯度的测定。而且说明气氛是静态的还是自己产生的流动态，或在试样上面通过。

(4) 对仪器温度变化的平均速率的测定。

(5) 说明试样容器的大小，几何形状及其制作材料。

(6) 用时间或温度作为横坐标，时间或温度应从左到右增加。

(7) 说明鉴定中间产物和最终产物的方法。

(8) 所有的原始记录应有可靠的重现性。

(9) 尽可能对每一个热效应进行鉴定，而且要列出参考证据。

(10) 标明试样重量、所用稀释剂和稀释程度。

(11) 仪器的鉴定, 包括热电偶的材料和几何形状, 差热电偶与测温电偶的相对位置。

(12) 纵坐标刻度用测定温度下每度的偏移表示, 吸热峰应指向下方, 放热峰指向上方。

(13) 其它的说明。

## 第五节 差热曲线的分析与标定

对实验测得的DTA曲线作出符合实际的分析, 以及对所要求的反应温度和反应热焓等数据, 通过标定(或校正)而最终得到准确的结果是十分重要的。然而由于从DTA曲线上获取的信息很多, 又由于DTA曲线的形状受实验条件的影响大且复杂, 再加之在某些情况下反应的物理化学现象的变错等因素, 对DTA的确切分析很困难。通常情况下, 要给出一个确切的肯定的结果, 还需有其它的实验技术的分析结果相配合。就DTA曲线技术本身来讲, 对它所反映的有些信息的物理意义, 还待于进一步研究探讨。因此, 在这里只能就DTA曲线所反映的信息作一般的分析与解释。

### (一) 与峰值有关的特征点的确定与意义

图2-13给出了发生放热效应时典型的DTA曲线。图中AB段表示随着升温在试样与参比物之间出现一个小而稳定的偏离零线( $\Delta T=0$ )的温度差 $\Delta T$ 。 $\Delta T$ 的出现是由于试样与参比物的热传导性和热容的不同所引起的, 其数值大小(与零线相距)取决于两者的差异程度。从B点开始曲线偏离AB基线, B点所对应的温度可以看作是反应或相转变的起始温度。由于各种情况下仪器灵敏度和实验条件的不同, 同一试样所测得的B点值存在着较大的波动。因此目前大多数热分析技术工作者都将外推起始点C作为“开始反应点”, 称之为“外推起始温度”。特征点C由原始基线AB延长线和峰前缘斜率最大点D处的切线的相交点来确定。

是特征点B还是C, 或者实用中还有一个表示反应温度的特

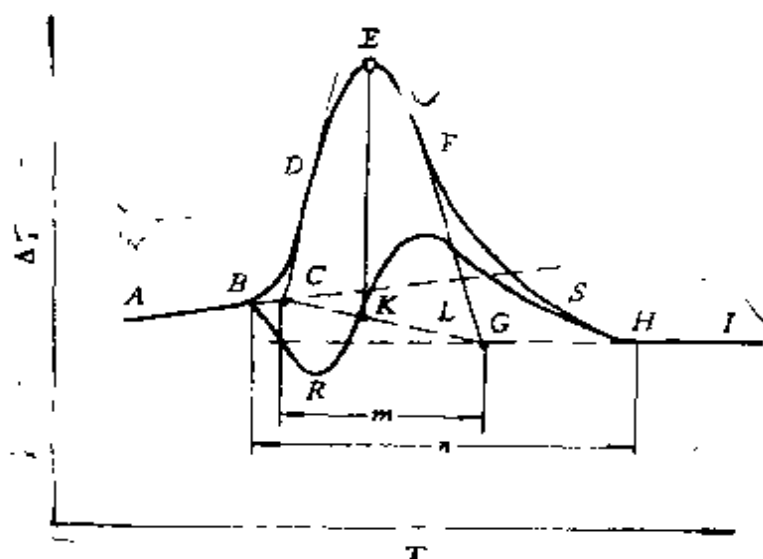


图 2-13 放热效应时典型的DTA曲线  
 AB—原始基线；HI—終了基线；EK—峰高；  
 m—内插峰宽；n—峰宽；B—峰起始点；  
 C—外推起始点；D—前拐点；E—峰顶；  
 F—后拐点；G—外推终止点；H—峰终止点；  
 L—(即CG)线性内插基线；  
 R—(曲线)实际的峰本底；S—(即FH曲线)峰尾

征点E（称峰顶温度），哪一个与试样的真实反应开始温度更接近一些呢？许多作者对此进行了研究，并都各自报导了结果。Parrall指出：如果将试样的温度作为曲线的横坐标，那么根据吸热起始温度（即B点处）确定出来的熔点精度达到1~2%，而且当采用试样量较少，试样内部温度梯度很小时，峰顶温度还与最终固体物消失的温度吻合得很好。Pope和Judd将参比物温度作为曲线的横坐标，采用外推起始点（即C点处）对应的温度作为熔点，这样得到的实验值与有关文献报导的试样熔化的热力学温度非常接近。由上可见，反应温度特征点的选取与测温热电偶的安放位置有关，事实上与试样热效应的性质也有关（呈现锐峰还是馒头峰）。因此在实际中应根据仪器装置和试样特征，连同实验条件一起来决定选择更为合适。但不论何种情况下，都应与标样温度的确定方式相一致。



DTA曲线上特征点峰顶 $E$ ，对应于反应过程中的哪一阶段？许多作者进行过研究与探讨。虽然Kissinger在根据差热曲线进行反应动力学分析时（见第四章），把峰顶处反应速率当作极大，但这只是一种假设。Reed等人从数学推导出：反应的最大速率并不发生在峰顶 $E$ 处，而是在峰顶 $E$ 和前拐点 $D$ 之间的某一点上，当然峰顶处的反应速率也不为零。峰顶 $E$ 点的物理意义是在于：此时通过试样散出或吸入的热量的速率恰好与转移到探测热电偶上的热量的速率相等。Ozawa的研究指出：在峰顶 $E$ 处，无论升温速率是多少，与之相对应的转变分数 $\alpha_r$ 值都很好近似为一常数。

至于反应终止温度，不是处在峰终止点 $H$ 位，一般认为是在峰顶过后，在峰的高温侧曲线上某一点，其准确位置与仪器装置有关。由于反应速率及其热效应在过了最大速率点之后，都以连续平滑的形式趋近于零，因此反应终止点在DTA曲线上不表现出明显的特征。神戸博太朗根据Vold理论进一步作了简化处理后得出：从反应结束点往后直到峰终止点 $H$ 为止，DTA曲线上 $\Delta T$ 值均随时间的增加以指数规律减小，一直到最后回复到终了基线。这样，若以 $\ln[\Delta T - \Delta T_0]$ 对时间 $t$ 作图（ $\Delta T_0$ 为基线上的 $\Delta T$ 值），那么从峰的高温侧的基线反向（向温度减小方向）检查曲线，则刚刚偏离直线的那一点就是反应的终止点，亦即在后拐点 $F$ 到 $E$ 之间的某一位置上。

$HI$ 段是热效应后的终了基线，通常与热效应前的基线 $AB$ 不在同一水平线上，这是由于试样经热效应后热容发生了改变。

## （二）峰形的特征

DTA曲线上峰的形状与试样的反应状况、热效应的性质和试样的特性有关。在相同的实验条件下，对于在较小温度间隔内发生的急剧反应，DTA曲线将呈现出一个尖锐、陡峭的峰形（如熔化或熔融）。相反，曲线呈现出的是一个慢散的馒头状的峰形（如分解或裂解）。此外，仪器的装置情况、试样取量、试样盘的材质、试

样-试样盘-样品架之间的热阻、热电偶的安装位置以及记录走纸速度等因素，也对曲线的峰形产生明显的影响。图2-13中标出的峰高 $EK$ ，峰宽 $n$ ，内插峰宽 $m$ 等几个参量是峰形特征的最基本的描述。

通常情况下DTA曲线上峰的两个半块都具有不对称的性质。L.Stoch和Z.Stoch把峰的起始点 $B$ 到峰顶 $E$ 的这一半称为反应的“易感面积”，而把峰顶 $E$ 到峰终止点 $H$ 这一半称为反应的“非易感面积”（它表征着差值热电偶系统中温度平衡的重新建立过程，这个过程取决于此时系统的比热、热传导率、加热速率等）。并认为将“易感面积”对“非易感面积”的比值作为反应机制的一个判据还待进一步探讨。对于定量测定来讲，仅只在“非易感面积”是峰的总面积的一个恒定分数时，测量才是有效的。总之，无论是加热过程还是冷却过程，DTA峰的两个半块并不具有同样的物理意义。

Kissinger提出了“峰形指数”的概念，作为峰的非对称性的一个指标（见第四章），并且利用它极方便地求出了试样反应动力学参数之一——反应级数 $n$ 值，然而较全面、确切地反映反应峰的形状的方法，还应该说要算是根据实验曲线计算而得到的转变分

数 $\alpha$ 对反应时间（或温度）的依赖关系式  $\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha)$ ，（ $k = A$

$\cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ ， $\frac{dT}{dt} = \beta$ ， $\beta$ 为升温速率），因为只要相应于反应机

制的函数 $f(\alpha)$ 选择得好，那么将与试样分解特性有关的动力学参数代入，便可模拟出与实验曲线完全一致的峰形。

### （三）峰面积与反应焓变

前面已经指出，差热峰的面积与反应的焓变有着密切的联系。尽管由于差热分析的原理和仪器结构方面的限制，使得从DTA曲线峰不能象DSC曲线峰面积那样直接、方便地求出反应热焓变化的准确数值，但是这种联系毕竟是密切的，必然的。对由它所测定的焓变数据，只要实验条件控制得好，并且经严格标

定，则仍然具有可比性。特别是对同一系列试样之间的区别来讲，更是如此，何况它较之DSC技术而言，还具有高温的特点。

关于峰面积，根据ICTA有关定义，峰面积应该是峰形曲线和基线之间所包围的面积，譬如图2-14中 $ABCA$ 。由于反应前后试样热容的改变和热滞后现象的存在，直线 $AC$ 并不能很好地表征反应期间基线的变化情况，因此许多学者从不同的角度考虑出发进行数学处理，获得了反应期间基线的一些不同表示方法，如图2-13中 $l$ 线段所表示的内插基线。还有许多人把 $ABCGEA$ 各点连线包围的面积作为峰的面积。但是无论采用哪一种方法，只有当来自其它方面的误差（例如测量峰面积时的操作误差等）都很小时，各种方法之间的差别才有意义。实践证明，在多数情况下，只要标定热焓和试样测试时保持相同的实验条件，那么各种

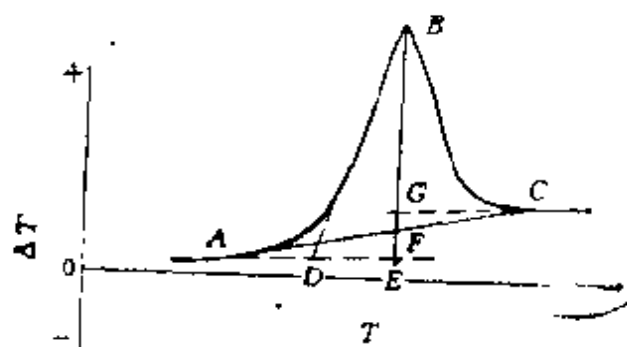


图 2-14 DTA峰不同的基线划定

峰面积确定方法之间的差别都是较小的。

测量峰面积的方法主要有下述几种：

(1) 裁剪称重法。这个方法是剪下DTA曲线峰面积所包围的记录图纸，然后在标准条件下（大气压、温度、湿度等）称重纸片，它的面积可与从同一滚筒记录纸上剪下的已精确知其面积的正方形纸重相比较而得到。这个方法误差的主要来源有：剪纸不精确，纸本身不均匀，纸中含水量不同等。

(2) 求积仪法。以适当位置安置好求积仪，用求积仪触针

沿峰面积区域描绘，当自某点开始沿预定方向单向行进返回该点时，在计数盘上读出初始和终了时的两个读数。最后两个读数之差即为峰面积的大小。与裁剪法相比，该法操作简便，节省时间，消除了裁剪法中纸质不匀和含水量不同的缺点，其测量精度取决于操作人员的熟练程度。

(3) 积分记录仪或计算机联用。将一台电子积分仪安装到适用的差热仪相应的电位接口上，便能随着分析实验的进行迅速地给出结果。更为理想的是热分析仪与计算机的在线联用，这时数据的采集、处理及其各种运算都能在预定程序指令控制下进行并以最快速度得出测试结果，这两种方法的设备较贵。

图2-13和图2-14只给出了放热效应时的DTA曲线的典型情况。当为吸热效应时，则按ICTA规定，峰位在 $\Delta T=0$ 线以下且峰顶朝下标志，其它分析相同。在实际中实验测得的DTA曲线峰形要复杂得多，这是因为DTA曲线上的峰可以由物理变化、也可以由化学变化所产生，前者包括熔融、沸腾、固相——固相结构转变等。在熔融时，有时候部分固体反应产物与剩余试样形成低共熔化合物造成峰形交错。在化学变化时，峰不仅由试样本身的反应得到，而且可由放出的分解产物的后继反应得到。类似于这种错综复杂的反应，反映在DTA曲线上常常出现峰的重迭与交错。这样一来使得对这些峰的区分和解释就造成了困难。在出现这种情况时，我们总是力图通过改变升温速率、稀释试样、增加或降低气氛的压力、采用恒温或暂短的降温措施以及改变走纸速度等手段，以改善峰的位置和增加峰间的区别。同时配合其它的分析方法，运用有关的知识进行全面的综合的分析。

#### (四) 曲线发生拐折时的有关特征点

试样中发生的转变（或反应）不一定都伴随有潜热的释放或吸收，例如象玻璃化转变这样一类的二极相变，当实验在“准平衡”条件下进行时，所得到的曲线如图2-15所示。这时由于整个转变过程中没有热效应发生，仅只是在转变前后试样的比热出现了“跃变”，因此在DTA（或DSC）曲线上转变前后的基线出现一

个“错位”。根据这个“错位”发生的位置和基线变化的形态，包括基线错开的程度大小，就可以对转变过程作进一步的研究。

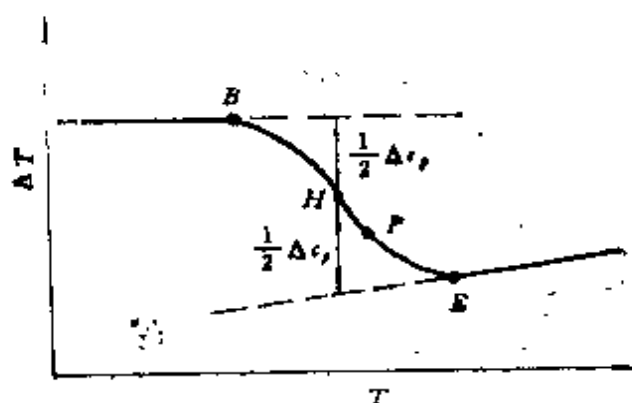


图 2-15 典型的玻璃化转变曲线

从DTA（或DSC）曲线确定玻璃化转变温度的方法如图2-15中所示。通常所指玻璃化转变温度是图中H点对应的温度值，它是采用外推基线作图法，由转变前后试样比热差值变化到一半时确定的。在深入研究玻璃化转变的过程时，往往还引入玻璃化开始转变温度B和终了温度E。另外还有人为了方便，采用曲线拐点P处的温度值作为玻璃化温度 $T_g$ 。

由于玻璃化转变温度在很大程度上受实验时间长短和升温速率快慢等因素的影响，因此选用哪种方法来表示转变温度是次要的，而重要的是在于确定不同条件下特征点的变化规律。在实际测量中，由于玻璃化转变前后试样的比热变化有限，因此需选用灵敏度很高的仪器才行。

#### （五）对DTA曲线信息产生误解的一些因素

实验中的许多因素能使DTA曲线发生对其真实情况的畸变，最终造成人们对曲线信息的错误解释。现将最为常见和普遍的因素举例说明。

对于固体粉末试样来讲，尽管在某一温度范围内尚未发生任何物理或化学变化，若一旦出现烧结现象，那么由于试样与容器之间热接触情况的明显改变，则将导致DTA曲线基线的严重偏斜

和小幅度的“假峰”出现。当试样为片状材料时，有时由于热应力在试样上分布的不均匀，导致试样在温度变化时发生的挠曲，还有一些试样在熔化前后，与试样盘间的热阻发生较大的改变，这时在实验曲线上获得的表观热容变化，势必由试样真实的热效应变化和这些因素造成的影响两部分组成，这样就会在不同程度上影响到熔化热的精确测定。

在某些情况下，试样容器材质的选取也是一个因素，这当中有三个方面的情况应该考虑：

(1) 容器本身材质的稳定性。对较活泼材质的容器来讲，其氧化、挥发能直接明显地影响实验结果，氧化膜的生成同时也会改变有关部件之间的热阻。

(2) 试样与容器材料间发生各种可能的反应，如腐蚀、合金化、形成低共熔物、造渣等。此外在存在有试样物质与外界材料间的离子（包括分子和原子团）交换时，相应的热效应也对实验曲线形状产生影响。

(3) 容器材料对试样反应发生的催化作用。这种情况在使用铂金坩锅和其它金属材质容器时，应特别加以考虑与避免。

#### (六) 热焓测量和温度测量的标定

前面已经推导得出反应的热焓 $\Delta H$ 与DTA峰面积 $S$ 的实际关系为 $\Delta H = KS$ 。比例常数 $K$ 在实验中，通常是通过测定已知焓变过程所产生的峰面积来标定。由于 $K$ 实际上与温度有关，所以标定应该在与实验测定相同或相近的温度范围内进行。热焓标准物质除了采用表1-7中列出的以外，也可以选用表2-2中列出的物质。采用高纯金属熔融热焓来标定的一个优点，是避免了由于化学反应而产生的分解产物的干扰，但同时必须严格排除系统中的氧气，以防止用来标定的金属表面形成氧化膜的影响。

在标定时还要注意：

(1) 任何一组实验测定中，差热仪仪器常数 $K$ 的标定，至少需要两种不同的物质；

表 2-2 可用于热焓和温度标定的某些标准物

元素或化合物	熔点, °C	熔融热焓, J/g
萘	80.3	149
苯甲酸	122.4	148
铟	156.6	28.5
锡	231.9	60.7
铅	327.5	22.6
铈	419.5	113
铝	660.2	386
银	960.8	105
金	1083.0	62.8

(2) 若采用熔融吸热和凝固放热的平均面积, 比单独的熔融吸热面积可以获得更可靠的数据。

仪器常数 $K$ 可由下面关系求得:

$$\Delta H = K \cdot S \quad K = \Delta H / S$$

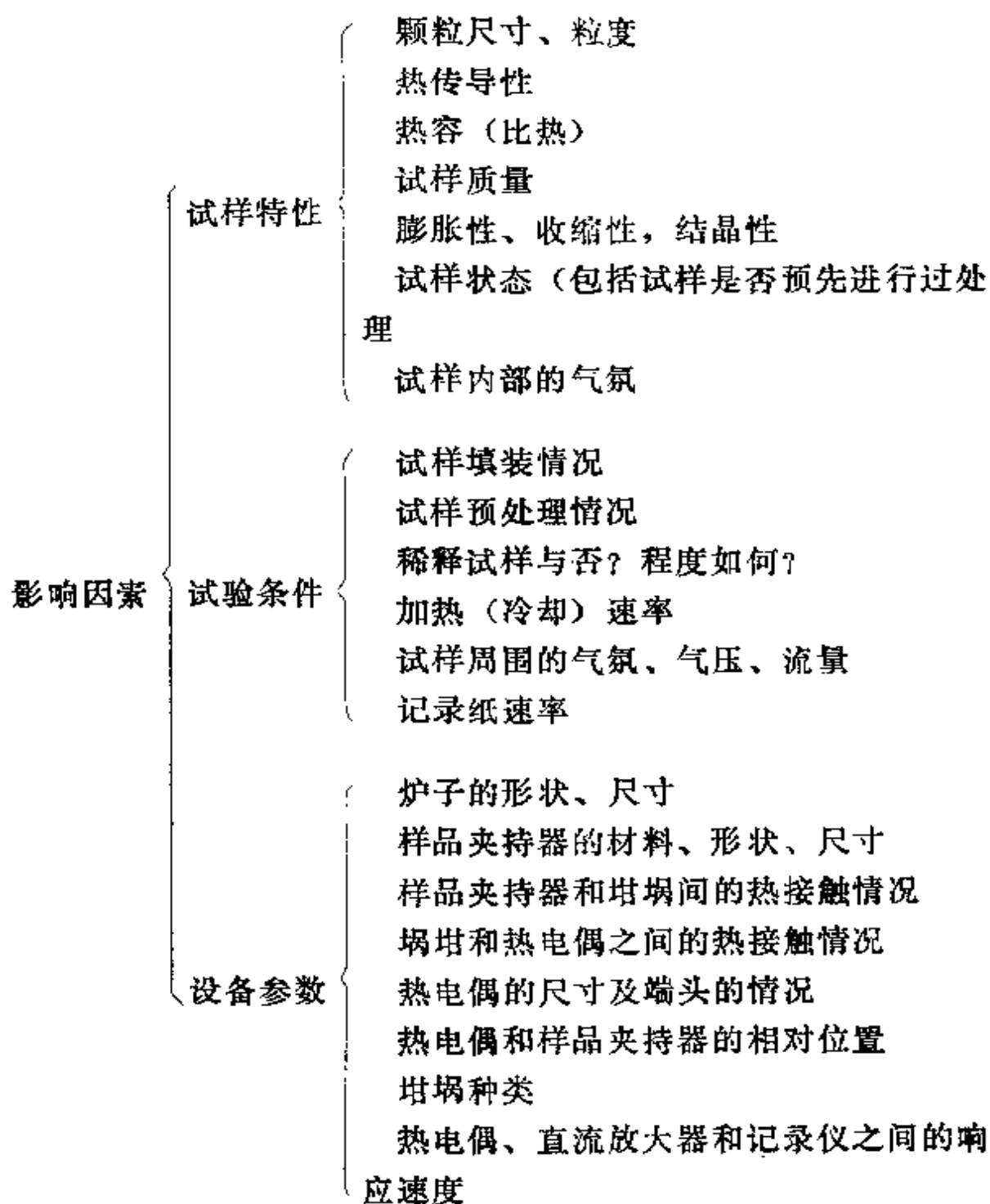
式中 $\Delta H$ 为标准物已知热焓, 单位是J/g;  $S$ 为实验峰面积, 单位是 $\text{cm}^2/\text{g}$ ;  $K$ 为仪器常数, 单位是J/ $\text{cm}^2$ 。

温度的标定可以与热焓的标定同时进行, 所用温度标准物质见附录四, 也可以参考表2-1。各种元素光谱纯单质的熔点、沸点、熔化热及常见氧化物与其熔点见附录六。

## 第六节 影响差热分析曲线的因素

由于差热分析是一种动态技术, 所以有很多因素会影响最终的DTA曲线。Oswald和Wiedmann将各种影响因素概括如下:

在上述三大类因素中, 设备参数一类, 很多因素都由仪器本身在设计、制造时决定了的, 只能在讨论装置对实验结果的影响时加以考虑。下面根据第一类试样特性和第二类试验条件中所列出的, 并结合实验人员在操作过程中经常遇到, 也是几种最主要



的影响因素进行讨论。

### （一）试样质量的影响

图2-16为试样质量对DTA曲线的影响情况。可以看出：在分解反应和吸热过程，随着试样量的增加不但峰变大而且形状也会改变，而在一般相变过程，试样量的增加仅仅使峰变高变大。试样



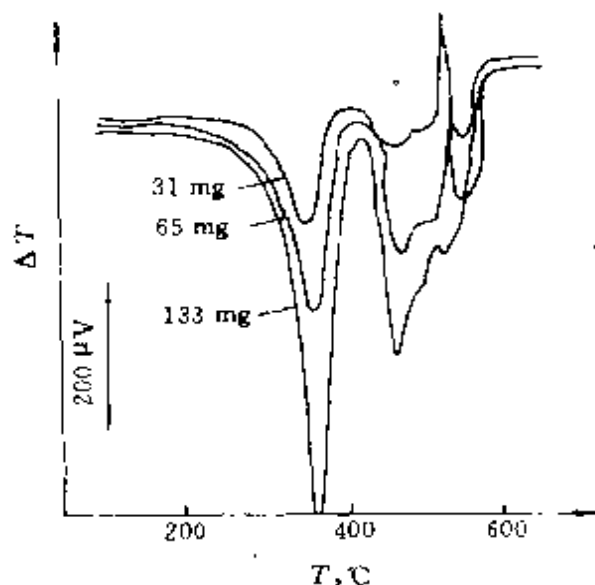


图 2-16  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  试样量对DTA峰值的影响

量大固然可以增加实验结果的“灵敏度”，但与此同时多峰之间的分辨率也相应降低。因此采用较少量的试样进行实验的优点就在于：出现的峰形明锐，峰与峰之间易于分离，当然基线的漂移也相对较小。这也就是近代微量DTA仪较早先的常量DTA仪的主要差别所在。如果因为仪器的限制而不能采用较少量的试样时，可用参比物将试样进行“稀释”，这种办法对于实验过程中反应剧烈或试样会发生收缩而部份脱离容器壁的情况也是很有效的。但是要注意：所选择的稀释剂对试样和试样的反应来说必须是“中性的”，它不能与试样或其生成产物发生任何能够觉察得到的微小的反应或催化作用，也不能吸附试样在反应过程中释放出来的气体。

由于试样量对实验曲线影响的大小取决于试样特性的差异和反应类型，因此想推荐一个普遍适用的试样量是办不到的，何况它在很大程度上还与所使用的仪器有关。最现实的办法还是采用一系列原始的实验数据来推断适合于具体试样和所研究过程的试样用量。

## （二）试样粒度的影响

试样粒度对DTA曲线的影响也与反应的性质不同有区别。

一般受扩散控制的过程或一些表面反应、气固反应，粒度较细的试样比表面积大，反应就进行得较快，于是实验曲线就表现出峰值的相应特征点的温度都有所降低，同时峰的形状也有改变。而非扩散控制的反应或者其它一些相转变过程，粒度的上述影响一般都较小。图2-17给出了 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱水的DTA曲线(局部)。中等粒度的试样，曲线呈现出三个明显分离的吸热峰。配合热重或其它分析方法可以确定，这三个吸热峰与以下三个反应过程相对应：

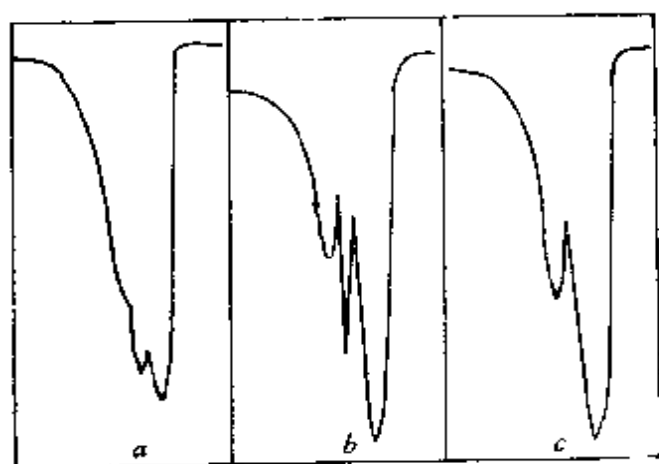
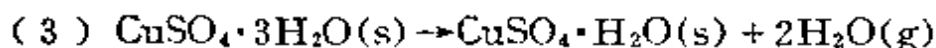
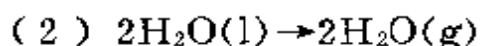
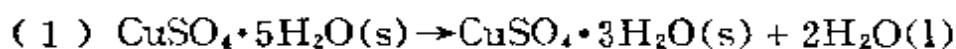


图 2-17 在氮气氛围中， $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱除4个结晶水的DTA曲线  
(升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ )

$a$ — $14+18$ ,  $b$ — $52+72$ ,  $c$ — $72+100$ BS筛孔(目)



在粗粒度的情况下 ( $a$ )，第一阶段的反应发生较慢，这时脱出的水分子需要一定的时间才能扩散到表面，于是这一过程相应的吸热峰就重叠到了第二过程——水沸腾的吸热峰上面；当试样粒度最细时 ( $c$ )，第三个过程开始发生的温度的提前，掩盖了水沸腾的过程，使得第二个吸热峰被第三个过程对应的吸热峰所吞食。从这个例子可以得出：粒度减小能使脱水过程发生的温度降

低，而对水的沸腾吸热峰位置的影响不大。

在一些晶体试样或聚合物的情况下，聚合物和再结晶（或晶粒长大）时的热效应，由于试样被破碎或研磨程度不一样所余留下来的能量，必然在加热过程显露和释放出来。如图2-18所示，各曲线起初的放热峰随粒度研得越细而增大的趋向明显。

另外，不同粒度的试样对实验曲线的影响，还通过它们之间在热传导方面的差异和在其空隙中充斥的气体性质和压力等方面的不同而体现出来。这些在分析实验曲线时应一并综合考虑。

### （三）加热速率的影响

在多数情况下，加热速率对DTA曲线的影响表现在下述两个方面：一是随着加热速率的提高，峰的特征温度（如峰顶）有所增加。当然增加的幅度大小还与其它一些因素有关，其中很重要

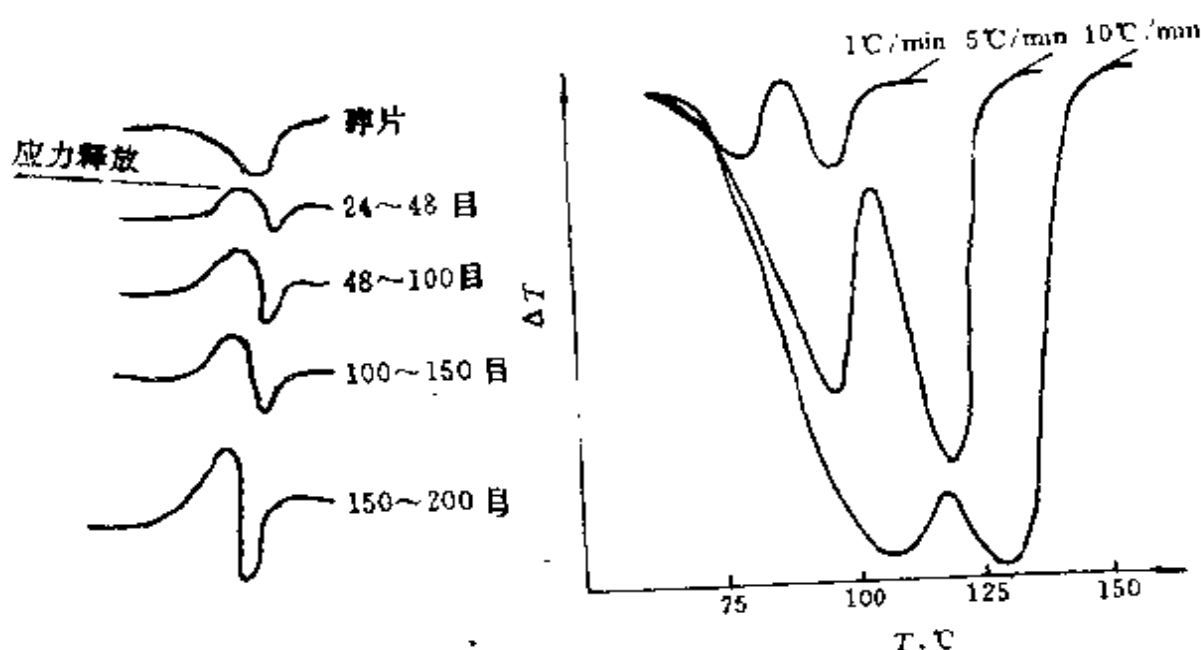


图 2-18 聚乙烯塑料的DTA曲线

图 2-19 加热速率对 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  DTA曲线的影响

的一个因素就是反应本身的特性。正是从这点出发，Kissinger 从理论上推导出了采用在不同加热速率下获得的DTA峰顶温度，以求取反应活化能的方法（见第四章）。另一方面，加热速率的提高使得峰高也相应增大，提高了“灵敏度”，但与此同时分辨率又会降低。上述两个方面的影响情况从图2-19中可以看出。

从直观效果上来看，加热速率的提高与试样量的加大对DTA曲线的影响大体相仿，因此可以利用这个特点使之造成相互补偿。例如对 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的脱水反应来说，若采用较小的加热速率，那么粒度变粗造成对DTA曲线的影响就要缓和得多。因为加热速率减小反应进行就要慢些，这样挥发性产物扩散到试样颗粒表面的速度对反应进程的影响也就会变小。另外，加热速率与其影响因素共同作用时，情况也有类似之处。

在实际中从各方面因素折衷考虑，在一般实验中约 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率是较为可取的。当然对有特殊要求和必需采取专门对策的实验，供选择使用的加热速率可在 $0 \sim 1000^\circ\text{C}/\text{min}$ 的范围之内。

#### （四）试样气氛的影响

试样周围气氛的种类和压力，一般都能对DTA曲线上的峰温和峰形发生影响。特别是当试样发生分解，而释放出来的气体又与它周围的气氛相同或是周围气氛中含有这种气体成份时，则这种影响就变得更加显著。在绝大多数热分解反应中，释放出来的气体的分压往往随着温度的升高而加大。当临界分解压力小于周围气氛中该分解气体的分压时，反应仍不会发生，只当温度继续升高到使上述两个压力相当时，反应才开始进行，因此在这种情况下，周围气氛中该分解气体的分压越大，那么试样的分解温度就增加得越高。

在不少实验中，气氛的选择原则都在于力图避免它和试样之间发生相互作用（专门研究在特定气氛中的气-固相反应情况除外）以及分解产物、降解产物或释放气体与它发生反应而干扰所要研究的过程。然而在一些场合也可反其道而用之，有意地选择某种“活性气氛”从而造成另外的反应过程的进行。例如改变分解气体在气氛中的分压强，延迟某个反应的发生等，以便达到鉴别反应类型，分离相挨或重叠的峰等目的。作为一个实例，从图2-20中可以看出：以 $\text{CO}_2$ 替代 $\text{N}_2$ 气之后，大大延迟了 $\text{CaCO}_3$ 分解反应的发生，从而加大了 $\text{MgCO}_3$ 与 $\text{CaCO}_3$ 两个分解反应分离的清晰

度。

另外，气氛的流速和是否干燥也都能影响DTA曲线。还有若在“真空”条件下进行实验，显然对一些诸如分解反应之类的过程将会起到加速、促进的作用（分解反应温度明显降低）。但与此同时，由于热量传递有明显的改变，使得炉子和试样间的温度差大大增加，最终温度变化的规律很可能明显地偏离预定的程序。

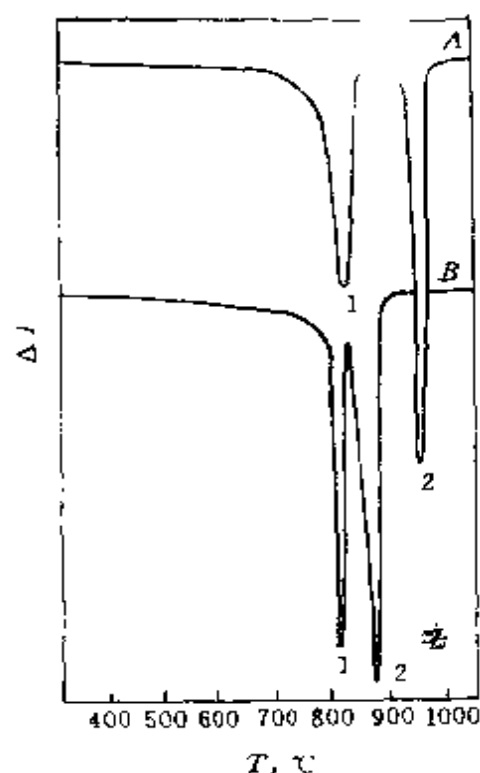


图 2-20  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  的 DTA 曲线

A— $1.0 \times 10^5 \text{ Pa CO}_2$  流动通过试样；

B— $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  柱  $\text{N}_2$  流动通过试样。

峰 1 反应为： $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2 \uparrow$

峰 2 反应为： $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

### (五) 试样填装情况的影响

填装试样的松疏密实程度直接决定试样内部的导热、试样和坩锅间的热阻以及分解产物（气体）排除难易程度，因此该因素一般也不容忽视。为了使实验结果能较好地重现，并对同一系列

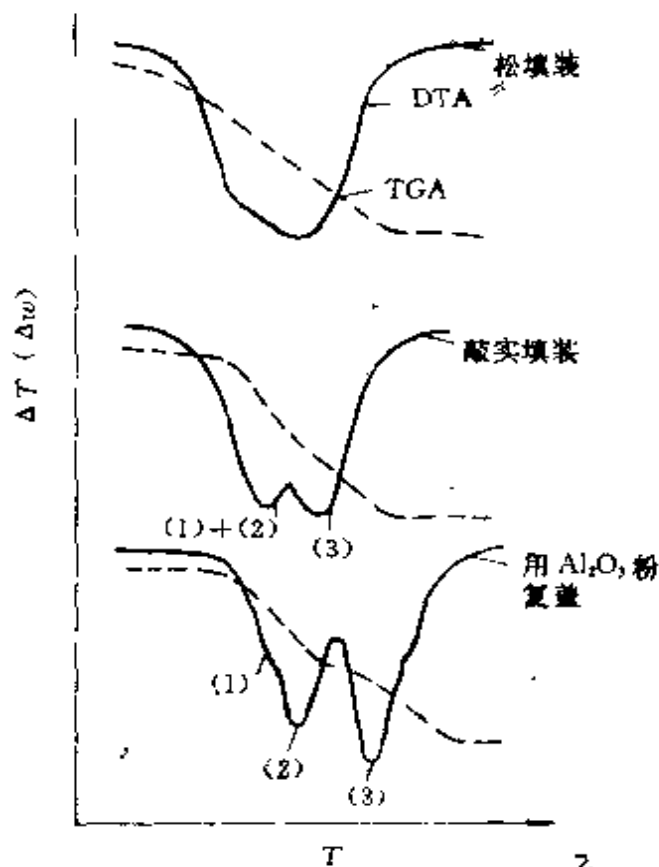


图 2-21 填装情况对

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  脱水 DTA

曲线的影响

不同次的实验结果能有效地进行比较和对比计算，应选择适宜的填装方法，而且每次实验中试样填装的程序、稀释程度都应严格保持一致，甚至每次填装时坩锅在工作台上轻敲振动的次数也应固定不变。

图2-21给出了不同填装密度时的影响情况。联系图2-17及其各峰所对应的反应可以看出：密装较之松装能使 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 开始脱水反应的(1)+(2)与(3)反应明显分开，采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉复盖试样后还能使(1)与(2)反应区别开。图2-22表示用参比物稀释和复盖试样对DTA曲线的影响。从图中峰间分离程度来看，稀释比不稀释分离程度加大，采用复盖比混合稀释的分离程度更大，当然从图中还可以看出，稀释后峰位相对地发生了移动。

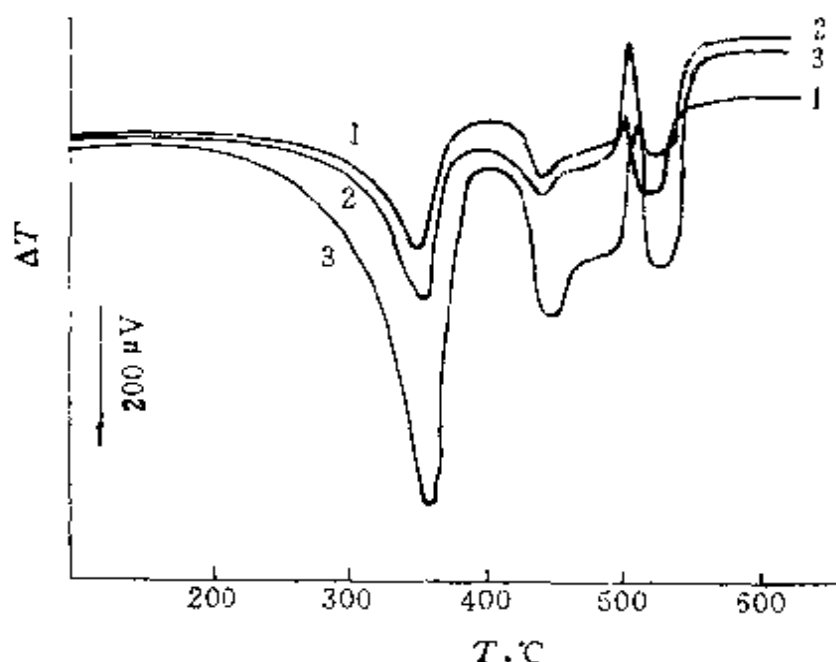


图 2-22 稀释情况对 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的DTA曲线的影响

- 1—纯试样25mg；
- 2—试样25mg加92mg $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉混合；
- 3—试样30mg加92mg $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉复盖

其它因素的具体影响情况在这里就不一一讨论了。总之：

(1) 要综合应用各因素，使能反映我们所需研究对象的差热峰明显地显示出来；

(2) 分析差热峰时要综合已知的化学反应、相转变等知识,以及实验中哪些因素影响和如何影响进行综合分析,还要应用其它测试手段所得的结果进行比较,最终得出正确的判断;

(3) 对于同一系列试样,每次实验要尽量保持相同的实验条件,以便最大限度排除由实验条件的变动造成“未察觉”的影响,使得到正确的比较结果。

## 第七节 差热分析的应用实例

### (一) 物理常数的测定

差热分析是测量试样物理性质随温度变化的规律,因此用热分析来测量一些物理常数是很方便的。对某些特性参数,虽然不能从热分析仪直接得到测量结果,但可以通过相关参量的测试经换算后最终获得,或者将仪器作少许变动(主要是试样安置和信号转换部份)便能方便地求得。由于热分析测量法较以往常规测量方法具有实验方便、迅速和动态的特点,因此近廿年来不少物理工作者越来越多地采用热分析法来测量物理常数。常见用差示扫描量热法(DSC)测取热传导率和热辐射率,用差热分析法来测取比热和热扩散率等。

#### 1. 比热(热容)的测定

试样在加热的DTA容器中,即使没有发生物理化学变化,DTA曲线仍然常常会偏离理论基线,这种现象主要是由于试样与参比物的热容不同和对炉温的滞后所引起,因此可以利用偏离温度的数值来估计试样的热容。测定过程如下:

(1) 用未放试样和参比物的两只空坩埚先测定一条空白基线 $\Delta T_1$ ,这条基线对于理论基线的偏离是由于仪器的缺陷所引起的。

(2) 在一只坩埚中加入试样,另一只坩埚仍然空着,在其它实验条件都不变的情况下进行反复实验。由于试样的存在使热容发生了变化,得到一条新的温度偏离曲线 $\Delta T_2$ ,如图2-23所示。

(3) 利用空白基线与试样基线之间的偏离差( $\Delta T_2 - \Delta T_1$ ),

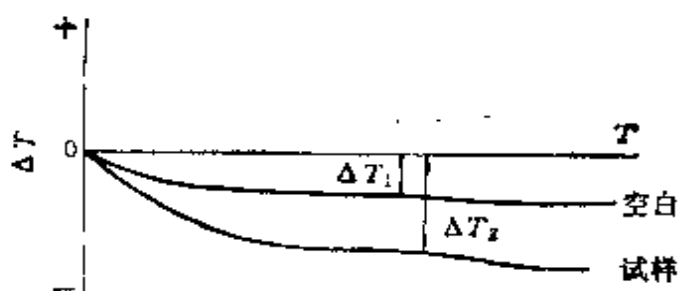


图 2-23 测定 $C_p$ 的DTA曲线

计算出被测物质在某一温度下的热容  $c_p$  (定压热容, 单位:  $J/g^{\circ}C$ ):

$$c_p = \frac{K'(\Delta T_2 - \Delta T_1)}{m\beta}$$

式中  $\Delta T_2$  和  $\Delta T_1$  分别表示试样存在和无试样时偏离理论基线的温度;  $m$  是试样质量;  $\beta$  是升温速率;  $K'$  是给定温度下的一个常数, 可以用一种已知热容的物质测得。

## 2. 热扩散率的测定

热扩散率是外部状态改变时试样温度的变化速度, 它表征了物质的热惯性特性, 热扩散率被定义为。

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho c}$$

式中  $\rho$  为试样的密度;  $c$  为比热;  $\lambda$  为热传导率,  $\alpha$  的量纲是  $cm^2/s$  或  $m^2/h$ 。

为了得到试样热扩散率对DTA曲线的影响规律, 根据傅立叶-克希荷夫热传导方程有:

$$\frac{\partial T}{\partial t} \vec{V} \cdot \text{gra} \cdot dT = \alpha (\Delta^2 T + \frac{q}{\lambda}) \quad (2-18)$$

若试样不发生任何反应或相转变 (此时  $\vec{V} = 0$ ,  $\frac{q}{\lambda} = 0$ ), 则该

方程式在直角坐标系中可表示为:

$$\alpha \left( \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \right) = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2-19)$$



为了求出 (2-19) 式的特解, 相应的一些初始条件和边界条件以及试样和参比物的几何形状都应给出。对于通常的DTA仪器可以认为:

(1) 试样和参比物都具有相同的圆柱体形状和相同的尺寸 (使三维改变成二维极坐标空间)。

(2) 在平面极坐标情况下初始条件可表示为:

$$\text{当 } t=0 \text{ 时, } T(\rho, t) = T(\rho, 0) = T_0 \quad (2-20)$$

$$\text{当 } t=t \text{ 时, } T(r, t) = T_0 + \beta t \quad (2-21)$$

其中  $\rho$  为坐标参数;  $r$  为圆柱体样品的半径;  $\beta$  为升温速率。

(3) 该温度场应该是对称的, 故有

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \rho} \right)_{\rho \rightarrow 0} = 0 \quad (2-22)$$

$$T(0, t) < \infty \quad (2-23)$$

在上述这些条件下, 方程 (2-19) 的特解可写为:

$$T = T(\rho, t) = T_0 + \beta t - \frac{\beta(r^2 - \rho^2)}{4\alpha} \quad (2-24)$$

对试样 (S) 和参比物 (R) 分别写出 (2-24) 式, 并相减得到:

$$\Delta T = (T_s - T_R) = \frac{\beta(r^2 - \rho^2)}{4} \left( \frac{1}{\alpha_R} - \frac{1}{\alpha_s} \right) \quad (2-25)$$

假如热电偶的端头位于圆柱体中心, 则  $\rho=0$ , 于是有:

$$\Delta T = \frac{\beta \cdot r^2}{4} \left( \frac{1}{\alpha_R} - \frac{1}{\alpha_s} \right) \quad (2-26)$$

由上面的坐标转变和数学分析中可以看出: 在满足“似稳定状态” (即试样中任意点的温度均为对时间的线性函数) 的情况下, 当参比物的热扩散率  $\alpha_R$  为已知时, 原则上可以从通常的DTA曲线上温度的偏离值  $\Delta T$ , 由 (2-26) 式计算出与该偏离值相对应的温度下的试样的热扩散率  $\alpha_s$  (有时又称导温系数)。

为了提高热散率的测量精确度, Boddington等人专门设计了两种类型的试样夹具, 以代替原差热分析仪中的样品支架而进行

直接测量，如图2-24和图2-25所示。图2-24给出的是进行较大尺寸试样测量时的夹具（试样约 $\phi 20 \times 70\text{mm}$ ）。图中A为均热块（剖为两段以方便夹试样）；L为上盖；S为被测试样；D为套热电偶用的氧化管；T为探测热电偶的端头；R为陶瓷四孔管，穿过的热电偶将检测到的信号输给DTA线路单元；C为支持陶瓷管。

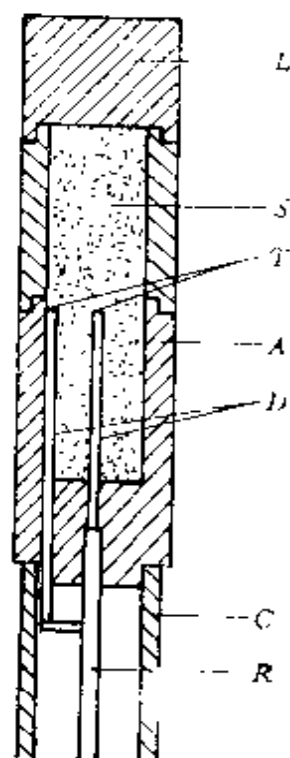


图 2-24 热扩散率测定时  
大试样夹具

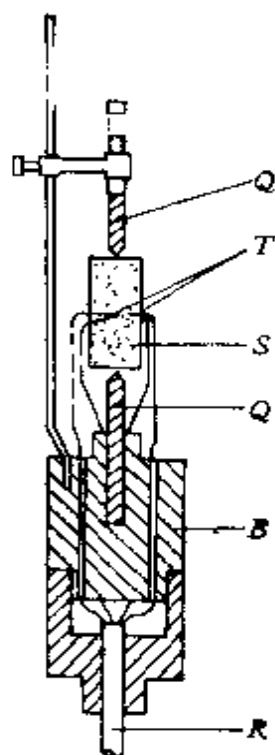


图 2-25 热扩散率测定时  
小试样夹具

图2-25中结构的主要意图是尽量减少热量从小试样两端面的传递，从而避免由此而引起探测点处温度场的明显畸变。图中Q为顶针；B为绝缘基座。试样尺寸约为 $\phi 10 \times 20\text{mm}$ 。采用这两种夹具，根据试样的种类特性不同，所测热扩散率的数据精度可达1~10%误差范围。

## （二）由差热曲线判断相转变和制作相图

图2-26给出了一个复杂的假设的二元相图以及各组分下特征的DTA曲线。这个相图是常见实用相图的组合，它代表有固液同组成和固液异组成熔融化合物，固溶体，低共熔体与液相反应都存在的二元体系。这个相图至少有七个特征的组分，对应组分下

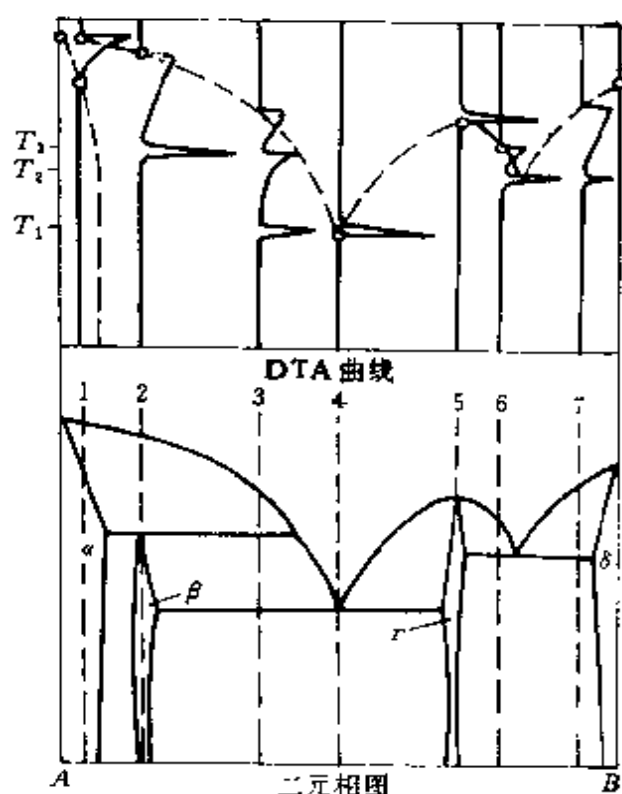


图 2-26 DTA曲线组与其相应的二元相图

典型的DTA曲线如图中所示。解释如下：

(1) 组分下DTA曲线表示 $\alpha$ 固溶体的熔融直到液化，“尖直峰”是这种组成试样从开始熔化到完全熔融的特征峰。熔化过程是吸热效应，所以是个吸热峰。

(2) 组分下DTA曲线，开始部分表示固液异组成化合物的升温，到达转熔温度时的试样进行等温分解，出现一个尖锐的吸热峰，在转熔温度以上继续吸热熔化直到完全转变为液相。

(3) 组分下DTA曲线是处在固液异组成的低共熔体一侧。当升温至由 $\beta$ 和 $\gamma$ 两相组成的低共熔化合物的同时熔化温度时，产生了第一个吸热反应峰。继续加热使 $\beta$ 相熔融直到 $\beta$ 相分解产生 $\alpha$ 相和液相(L)，这时产生第二个吸热峰。然后继续熔融直到完全转变为液相，此时产生第三个吸热的“尖直峰”。

(4) 组分下DTA曲线是低共熔组成的混合物升温至熔融温度时，产生的单个锐的吸热峰。

(5) 组分下DTA曲线是固液同组成化合物 $\gamma$ 升温至熔融温

度时，产生单个锐的吸热峰。

(6) 和 7 组分下的DTA曲线，都表示低共熔化合物升温至转化温度时出现第一个吸热峰，然后继续熔融，分别在不同的温度下完全转变为液相，出现第二个吸热峰。

8组分区域内的DTA曲线类似于组分1。

根据以上1~7组分下的DTA曲线可以绘制出该二元系的液相曲线，即把每条曲线上最高温度峰的温度点联结起来，并向两侧延伸分别连接纯组分A和B的熔融温度（A、B两纯组分的熔化温度必须测定），如图中虚线所示。在液相线温度以下有 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 三个等温点，表示该相图中应有三个等温过程，要划出这三条等温线以及确切划出液相线乃至整个相图，仅仅有这七（至九）个DTA数据是远远不够的，还必须精确配制几十甚至几百个组成的点进行差热分析。另外，为了获得一个正确的相图，通常还需配合以金相分析或X射线衍射分析的结果。取相变前后（即每个峰的峰前和峰后）试样进行相组成和相结构的分析，综合分析结果才能确定出各相界和等温线。

绘制相图时，相变点的确定多数以升温曲线为准，这样可以避免凝固时试样过冷度的影响。也有的情况下采用降温曲线，这取决于试样、体系的特性，具体地要通过探索性实验来选定。另外，为了使所测相变温度准确，一般选用较低的升温速率，如 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或更低一些。

### (三) 微量Zr对铸造镍基高温合金相转变温度的影响

为了比较A、B两个牌号合金，每种合金又分为加Zr和不加Zr两种。A(a)和B(a)两个样不加Zr；A(b)和B(b)两个样各加1%Zr。实验在日本岛津DT-2A型热分析仪上进行，参比物选用铂（Pt），升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，降温采用随炉冷却，冷却速率约为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，采用金相观察作为相分析，测定的四条DTA曲线如图2-27所示。分析和结果如下：

(1) 1%Zr对组成的影响。含1%Zr的A(b)和B(b)试样的DTA升温曲线上分别出现了 $1140\sim 1170^{\circ}\text{C}$ 和 $1140\sim 1165^{\circ}\text{C}$ 的

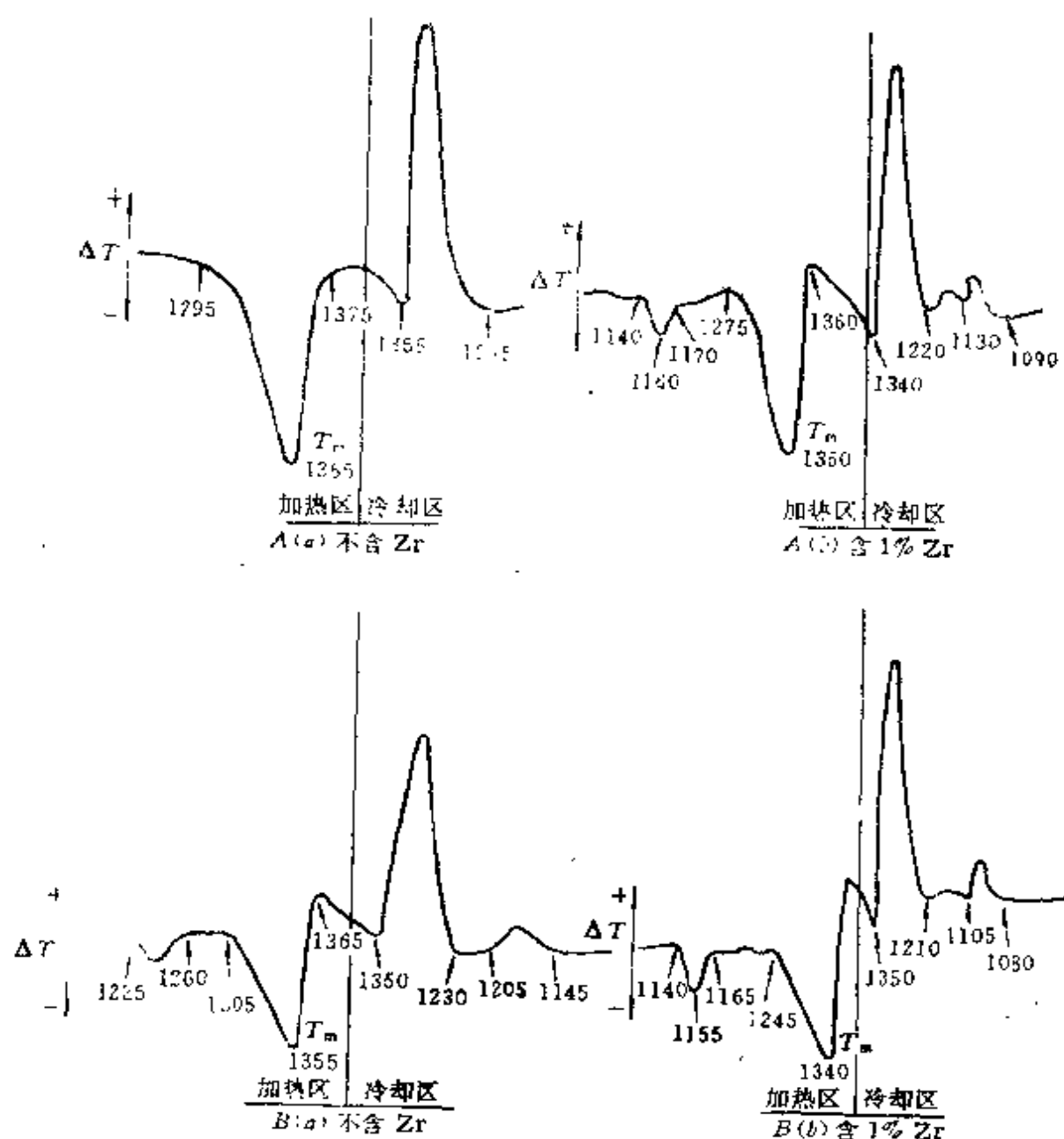


图 2-27 微量Zr对镍基高温合金影响的DTA曲线

吸热反应峰，而不含Zr的A(a)和B(a)曲线无此峰。根据专业知识和Ni-Zr二元相图可知：上述两个吸热峰可能是 $ZrNi_5$ 熔化峰。为了证实，对含1%Zr的A(b)合金以 $1160^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度空冷进行热处理，试样经金相观察证实了 $ZrNi_5$ 相已经熔化。这表明合金A加入1%Zr后发生了相组成的变化，出现了 $ZrNi_5$ 新相，其熔融温度在 $1140\sim 1170^{\circ}\text{C}$ 之间，这对研究合金的性能及应用都非常重要。

(2) 1%Zr对固相线的影响。将合金基体开始熔化的温度定为固相线温度,则图2-27中A(a)的1295℃、A(b)的1275℃、B(a)的1305℃和B(b)的1245℃分别是四种合金在固相线上的温度。可见,A合金加入1%Zr以后,固相线温度由1295℃降至1275℃;B合金由1305℃降至1245℃,固相线温度都降低了。

(3) 1%Zr对液相线的影响。对液相线的确定,在DTA技术有多种方法和理论,具体到不同类型的反应要采用不同的方法。C.J.Burton认为,合金全部熔化的液相线温度是 $T_m$ 点(在峰稍过峰顶高温侧的某一点),而不是回复至基线的点。对此选用纯Ni作了校核判断,图中四种合金A(a)、A(b)、B(a)、B(b)的液相线温度分别确定为1365℃、1350℃、1355℃和1340℃,因此A和B合金在加入1%Zr以后,不同程度上都降低了液相线的温度。

综上所述,1%Zr加入A、B合金后,改变了组成,出现了ZrNi<sub>5</sub>新相,并使固相线和液相线温度分别降低,这些变化都将直接影响合金的机械性能及它们的应用。

#### (四) 铁电转换的居里点的测定

居里点是晶体发生铁磁体转变成顺磁体时的温度,是晶体材料的一个重要的物理参数。经常用来测定这个温度的方法有介电常数测定法、磁性测定法、膨胀测定法、中子衍射和穆斯包尔光谱等方法。高灵敏度和重现性较好的DTA仪也可以用来测定居里点。虽然有些晶体铁电转换产生热容的变化很小,但在大多数情况下都有一个明显的焓变发生,在DTA曲线上出现了一个小峰,如图2-28所示。DTA法较其它测定方法具有试样用量少(几毫克至几十毫克),不需要制成单晶等优点,但是有许多晶体的居里点处于低温区,因此要求DTA仪带有低温装置。另外,居里点常常表现出温度滞后,因此要求采用尽可能慢的升温速率和升温-降温的循环过程。大多数情况下以5℃/min的升、降温速率,选用高纯Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉作参比物能获得满意的结果。

居里点( $T_c$ )温度的确定方法,如同DTA技术用于其它测定一样,要根据具体试样来选定。Loiacono用实验证明了采用外

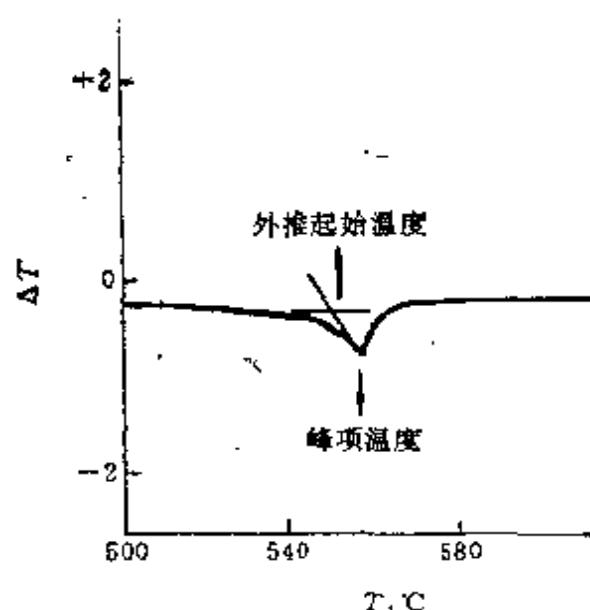


图 2-28 铌酸钡钠晶体在居里点附近的DTA曲线

推起始温度作为居里点的测定，其结果与文献值很相近。如表2-3所示，但是Abell等人在研究铌酸钡钠晶体时发现把峰顶温度作为居里点与文献值更为一致。

此外，差示扫描量热法（DSC）也可用于居里点的测定。图2-29是DSC法测定镍的居里点曲线。峰顶温度357℃就是所测镍的居里点，在居里点前后镍的比热发生了突变。

#### （五）DTA-TG联合法对镁水泥凝固初期胶凝相的检出

镁水泥是由 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 拌和，浇注成型，固化后具有高强度的特点，是一种正在开发的新型水泥。在 $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元相图中，有两种典型的晶体相，即 $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （简称5.1.8相）和 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ （简称3.1.8相），它们是镁水泥强度的主要结构相。按典型晶体相配制的水泥，在DTA-TG分析法中发现镁水泥在凝固初期随晶体相的形成过程中出现了胶凝相。这一发现对镁水泥凝固过程中，相结构和相组成转变的合理解释，提供了有力的依据。

##### 1. DTA-TG联合法对典型5.1.8和3.1.8相的测定

$\text{MgO}:\text{MgCl}_2:\text{H}_2\text{O}$  按摩尔比分别为5:1:13和3:1:11配制的5.1.8和3.1.8相水泥，固化后取样在PCT—1型差热天平上，用

表 2-3 用外推起始温度确定的 $T_c$ 与文献值的比较

晶 体	DTA 测定 $T_c$ , K	文献 $T_c$ , K
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	121.8	121.97
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$	142.1	147.1
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	148.5	149
$\text{CsH}_2\text{PO}_4$	149.3	159
$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$	219.2	220
$\text{CsH}_2\text{AsO}_4$	139.2	143.2
$\text{KD}_2\text{PO}_4$	226.3	220.6
$\text{RbD}_2\text{PO}_4$	227.2	226.4
$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$	237.9	235.1
$\text{CsD}_2\text{AsO}_4$	209.4	212.4
$\text{BaTiO}_3(a)$	398.2	393
(b)	284.9	300
(c)	180.6	193
$\text{LiTaO}_3$	903.7	891
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	853.5	833
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	429.5	432
TGS	323.2	322.1
TGFB	347.6	346
$\text{Sc}(\text{NH}_2)_2(a)$	167.9	169
硫脲 (Hriourea)	200.6	180
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(a)$	未 测	297
罗谢尔盐 (Rochelle Salt)	未 测	255
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	225.7	223.7

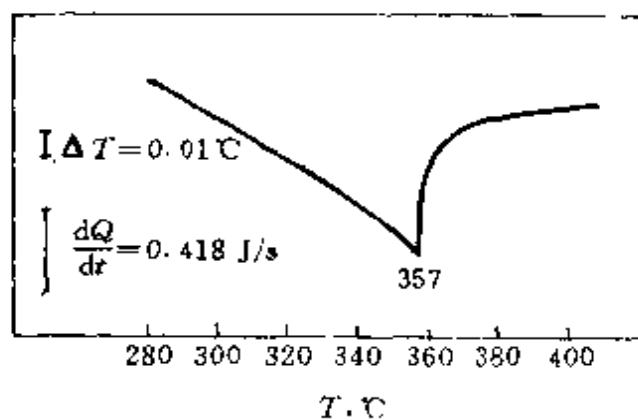


图 2-29 测定倏居里点的DSC曲线



$\text{Al}_2\text{O}_3$  作参比物，测得的 DTA-TG 曲线分别如图 2-30 和图 2-31 所示。从图 2-30 看出，TG 的第一个台阶失重 27%，与

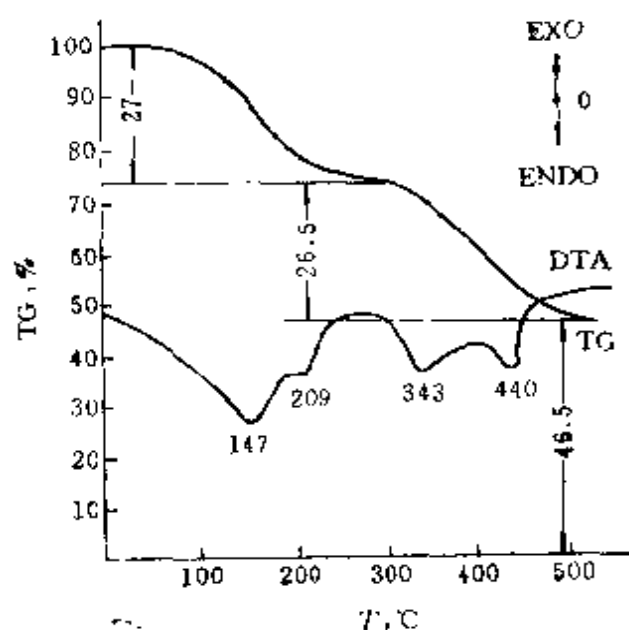


图 2-30 典型的 5.1.8 相 DTA-TG 曲线

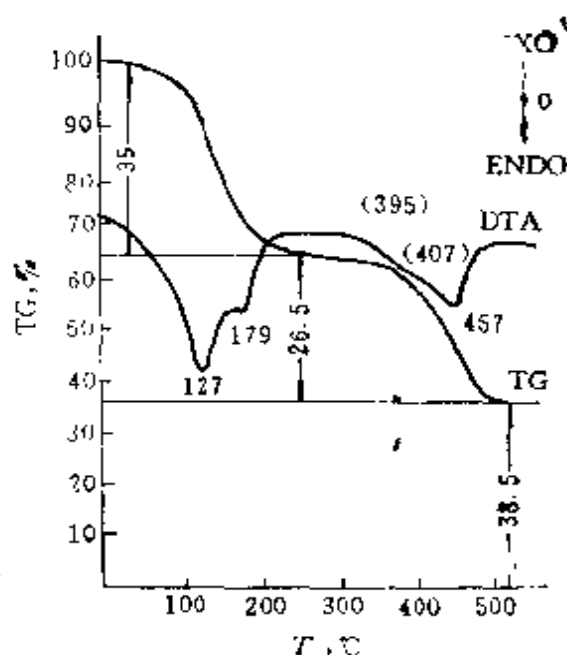


图 2-31 典型的 3.1.8 相 DTA-TG 曲线

$\frac{8\text{H}_2\text{O}}{5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = 27.2\%$  理论值吻合，表明与之

对应 DTA 曲线上的 147 °C 和 209 °C 峰为脱水峰。而 343 °C 和 440 °C 的两个分解峰是 5.1.8 相的另外两个特征峰。剩余物  $\text{MgO}$  质量为

46.5% 与  $\frac{6\text{MgO}}{5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}} \times 100\% = 45.4\%$  理论值也相

吻合。同理分析 3.1.8 相试样结果。DTA-TG 曲线分析结果表明试样配制无误，经 X 射线衍射物相检查，确实分别是 5.1.8 相和 3.1.8 相晶体。3.1.8 相除 127 °C 和 179 °C 两个脱水峰外，只在 457 °C 处出现了一个以“半波形”为特点的特征 DTA 峰。

## 2. DTA-TG 联合法对胶凝相的检出

图 2-32 是 3.1.8 相配比水泥强度发展过程中 DTA 曲线组。从图中比较看出：随着固化时间的延长，3.1.8 晶体相形成，三个特征峰逐渐清晰。但在 8 小时前的 DTA 曲线上，除了 3.1.8 相的

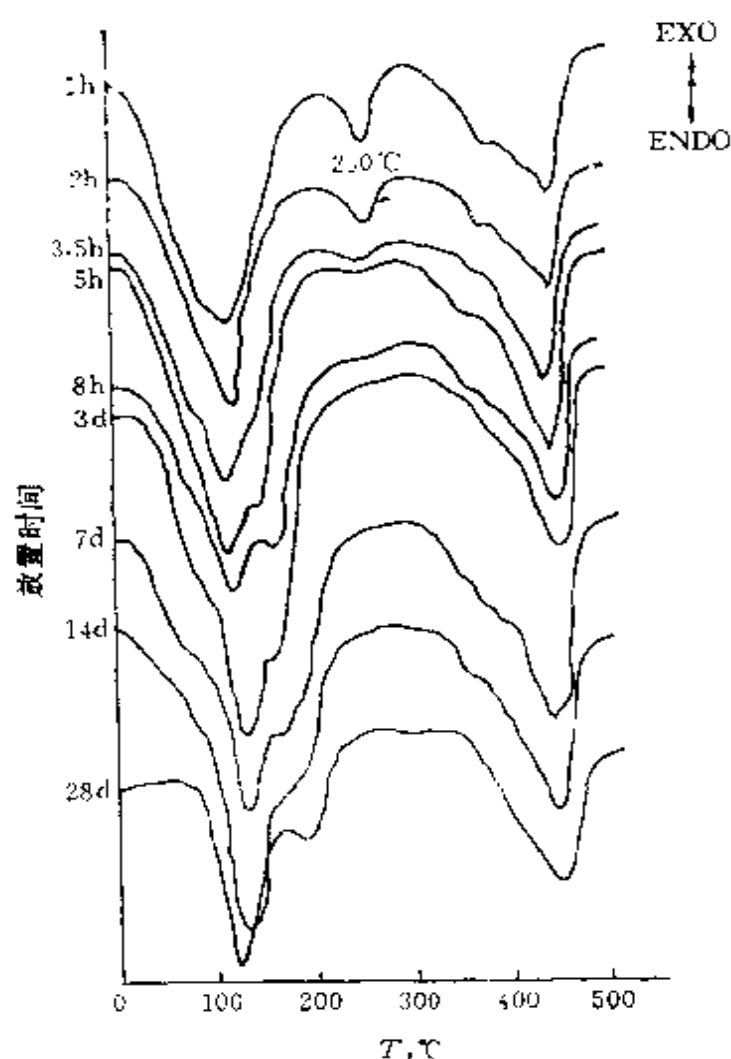


图 2-32 3.1.8相在不同凝固时间的DTA曲线

三个特征峰外，在 $260^{\circ}\text{C}$ 附近还出现了一个吸热峰，并且随着固化进展逐渐变小以至消失。根据相图分析，这峰可能是胶凝相物质。在对镁水泥的X射线衍射、红外光谱、扫描电镜等诸多研究方法中，DTA分析最早发现了此现象。由于胶凝相（GEL）属一种非晶体或微晶物质，在一般X光分析中不易被觉察，为证实这一点，特配制了一个含胶凝相量多的试样，物相分析发现除了典型晶体相的衍射峰外，在 $2\theta=20^{\circ}$ 附近出现了漫散峰（在X射线衍射物相分析中，一般认为它是非晶或微晶物质的特征）。

### 第三章 热重分析

热重分析是指在程序控制温度下测量物质的质量变化与温度关系的一种技术,通常又称之为热重法,测得的记录曲线称为热重曲线(TG曲线),其纵坐标为试样的质量,横坐标为试样的温度或时间。

同属于热重分析范围的还有等温质量变化测定、等压质量变化测定、逸出气体检测(EGD)、逸出气体分析(EGA)、放射性热分析(ETA)、热微粒分析(TPA)和微商热量法(DTG)及二阶微商热重法(DDTG)。这些方法都是在热重法(TG)基础上略加变动和控制而发展起来的。其中等温质量变化测定可以看作是热重法在控温程序为“恒温”时的一种特例,该法在进行等温动力学分析时经常被采用。等压质量变化测定是指在程序控制温度下,使挥发产物的分压保持一定,测量物质的平衡质量与温度之间关系的技术。与热重法相比就是增加了一个压力控制系统。微商热重法是指在程序控制温度下测量物质质量变化速率与温度之间关系的技术。从装置上看,它通常是在热重分析仪信号输出部分增加一个微商线路单元,可直接获得微商热重曲线(DTG曲线)。与TG曲线比较,在某些场合DTG曲线能更清楚地显示出试样质量随温度变化的情况。图3-1是 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在升温过程脱除结晶水,在DTG曲线上对应于TG曲线中的失重“台阶”的峰形,而且各个峰面积的大小正比于相应脱水阶段所发生的质量变化,峰顶温度表示了最大脱水速率所处的温度。DTG曲线在反应动力学分析中,不仅为数据处理带来了方便,而且还避免了由TG曲线采集数据来计算转变率时,由于相近数据差值精度较低而引入的计算误差。

本章重点来介绍热重分析(TG)。叙述常用热天平的构造、

工作原理，热重曲线的标定和影响热重分析曲线的因素，以及热重法的实际应用。

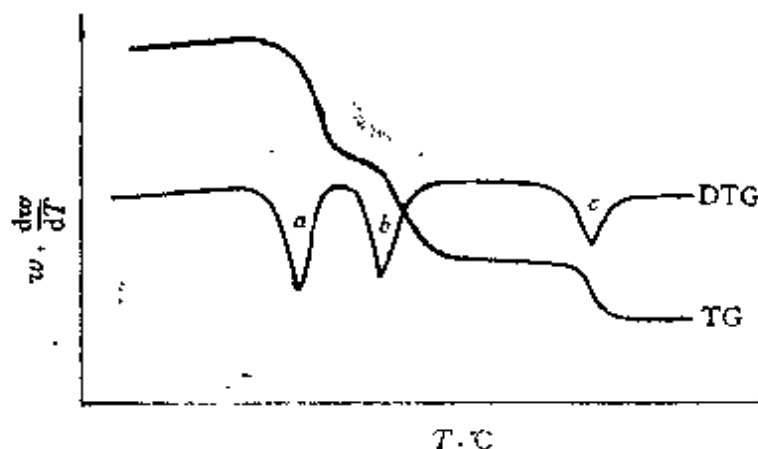


图 3-1  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱水的TG和DTG曲线

### 第一节 热天平的构造与工作原理

热天平的基本构造如图 3-2 所示，其中程序温度控制器、气氛调节系统等与上章差热分析仪相同。这里主要介绍一下热天平的类型和其中最关键的构件——称重变换器。

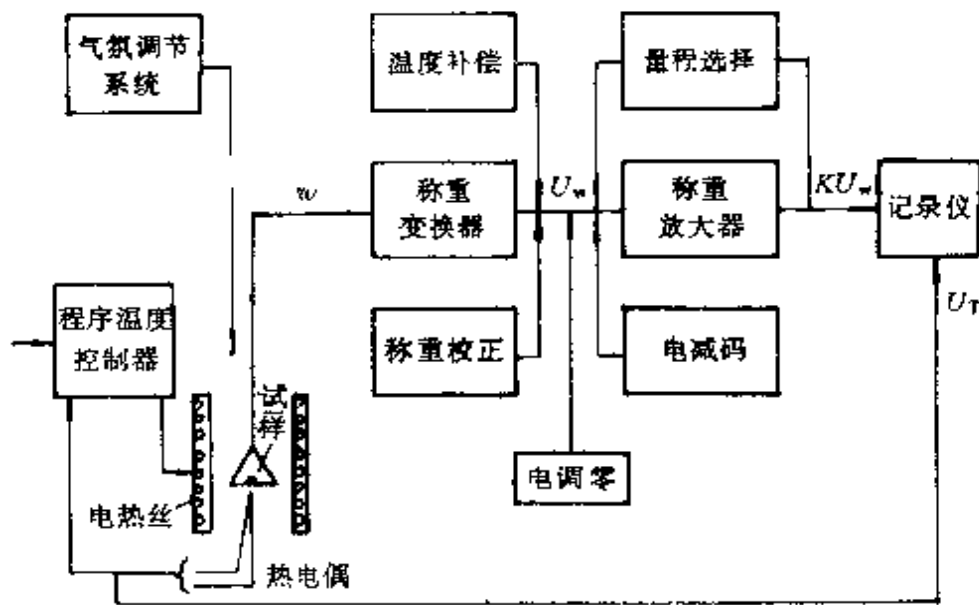


图 3-2 热天平的结构框图

热天平根据它的动作方式不同，基本上可分为两大类：指零型和偏转型。

偏转型热天平根据支撑点或承重点的不同，分为如图3-3中所示的几种：

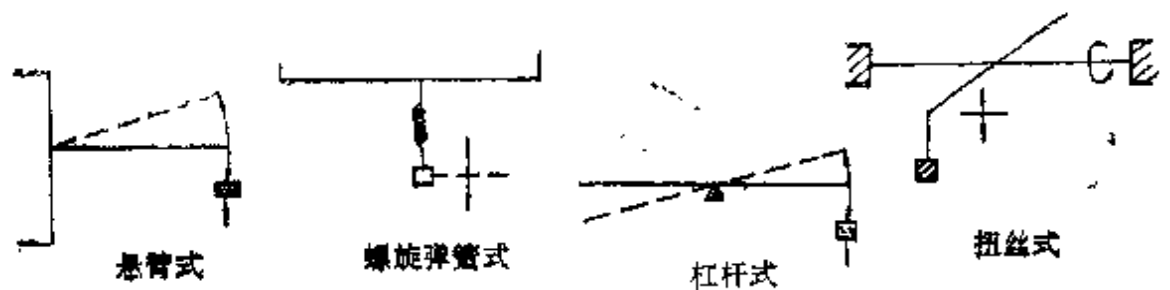


图 3-3 几种偏转型天平

(1) 悬臂式。这种天平一端固定，另一端为自由端，试样悬挂，质量的变化使悬臂产生偏转。

(2) 螺旋弹簧式。用弹簧的收缩和伸长检测试样质量的变化，再通过转换器记录出重量的变化。

(3) 杠杆式，这种天平是由试样质量变化使横梁偏离平衡位，再通过转换器使横梁偏离程度得到测量。

(4) 扭丝式，梁附在一根绷紧的金属细丝上作为支点，金属丝的两端固定，梁的偏转与试样质量变化和金属丝扭转特性成比例。

上述四种天平的共同点就是当质量发生变化时，试样相对于原来的平衡位置产生了位移或偏转，因此都要有一个称重变换器将质量或位移的变化检测出来并加以记录的装置——位移检测器。

在现代热天平中常用的检测器有两种。一种是基于电磁学原理的差动变压器，另一种是基于光学原理的光电位移检测器。差动变压器的构造与工作原理如图3-4所示，它由一个初级线圈和两个次级线圈组成，这两个次级线圈电感相等并反向连接，它们与初级线圈的互感量在铁心处于“平衡”位置时也都相等。当初级线圈流过交流电流时，在次级输出端并不产生交流电压；一旦磁性

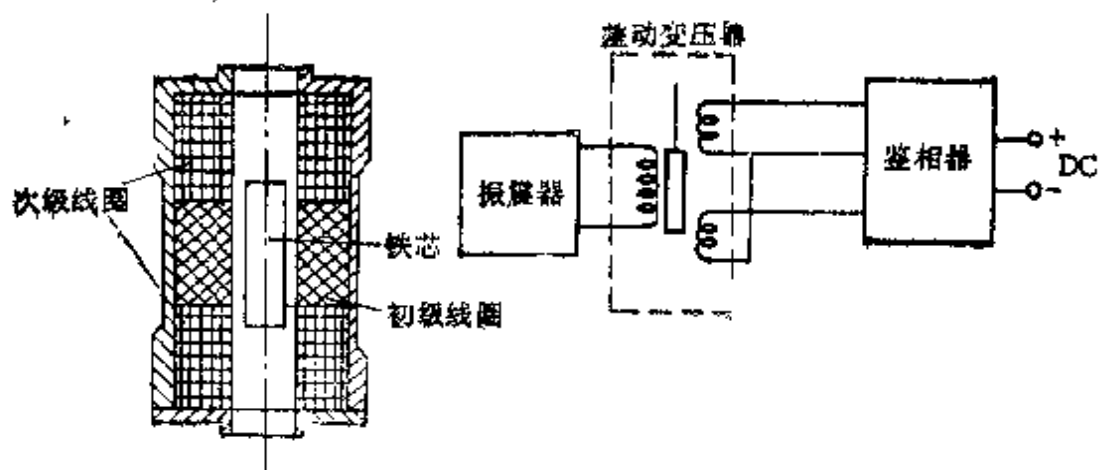


图 3-4 差动变压器的原理图

体在轴间发生位移，两个次级线圈和初级线圈之间的互感量就不再相等，两个次级线圈这时感应产生的交流电压也就不等，于是次级线圈上就有一个交流电压输出。在一定范围内，该输出电压正比于铁芯的轴向位移量。如果再将该交流输出电压经鉴相器转变为具有相应极性的直流电压，那么就可方便地进行测量和记录。由此看出，只要把铁芯与天平横梁相连接，此时横梁的偏转量就转变为铁芯在差动变压器中的轴向位移，那么试样质量的变化就可以被检测出。

根据天平平衡机构位置的不同，指零型热天平，分为卧式的杠杆型热天平和立式的电磁悬挂型热天平两种。图3-5是指零型热天平动作原理示意图。当试样质量发生变化时，首先由一只位移检测器检测出天平另一端的位移量。通常采用光电位移检测器来检

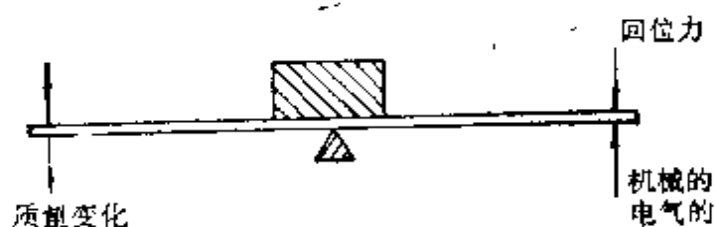


图 3-5 指零型热天平动作原理示意图

测位移并把这种机械位移信息转变为电信号，然后用一只磁力补偿器产生一个回位力使天平复回到原来的位置。回位力的大小与

试样质量的变化成正比，天平工作时始终处于平衡“零位”状态。

光电位移检测器有多种，图 3-6 给出的是一种光电位移检测器结构形式及其工作原理示意图。在天平横梁上固定连接着一块遮光板，当天平处于平衡零位时，调整遮光板的黑影，使其两只光电二极管被黑影遮盖的面积相等。由于两只光电二极管在桥式电路中分别位于两个对称的桥臂上，因此整个线路的输出等于零；当试样质量发生变化时，天平横梁将带动遮光板作上下位移，结果改变了两只光电二极管的光照面积，使桥路电位失去平衡，这样在线路的输出端便产生了一个正比于天平横梁位移量的直流电压讯号。将该讯号输给一只磁力补偿器，由它产生一个回位力使天平横梁回复到原位。

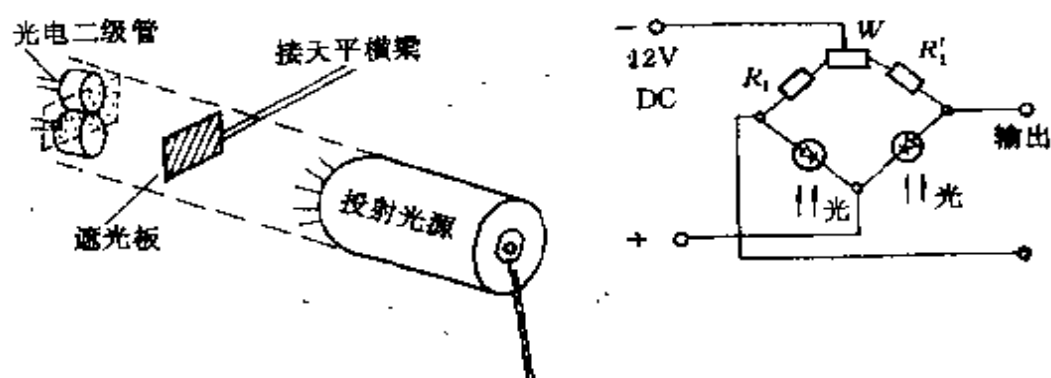


图 3-6 光电位移检测器结构与工作原理示意图

图 3-7 是磁力补偿器结构与工作原理示意图，它实际上就是一只带磁性铁芯的电磁线圈。当线圈中无电流通过时，铁芯静止不动，天平处于平衡零位。一旦试样质量发生改变，由位移检测器输出的讯号经放大器后，转变为相应的电流讯号流入磁力补偿线圈，则磁性铁芯将作上下移动，此时补偿器产生的补偿力作用于天平横梁后，使天平回复到原来平衡位置。由于所产生的补偿力的大小与试样质量的改变量相当，而补偿力的大小又与流过补偿线圈的电流强度成正比，因此通过测量和标定出该电流的大小，便可得出试样质量的变化量。

实际上，若将光电位移检测器检出的电讯号经放大后直接输

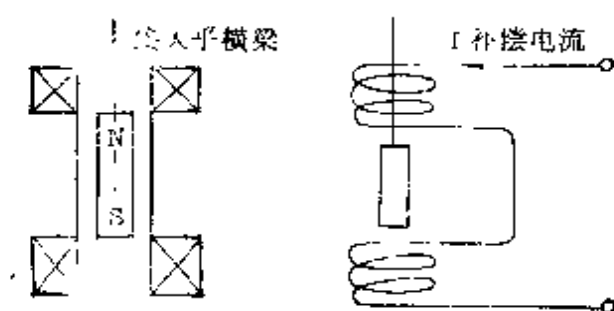


图 3-7 磁力补偿器结构与工作原理示意图

入磁力补偿器，那么在多数情况下天平横梁是不能理想地回复到原来的平衡零位的。为了改善讯号品质，提高仪器的精度和稳定性，在实际热天平的电子线路结构中，通常在位移检测器与补偿器之间加一只PID调节器。这样使磁力补偿器产生的补偿力既迅速、准确、平稳地跟上试样质量的变化，又精确地输出相应的变化讯号给记录仪。

热天平测重系统的结构与工作原理如图 3-8 所示。天平横梁首先感知到的试样质量变化，通过光电位移检测器变换为电讯号，然后经PID调节器输出补偿电流到补偿线圈，最后由补偿器产生的补偿力又返回作用到天平横梁上，这样就构成了一个包括

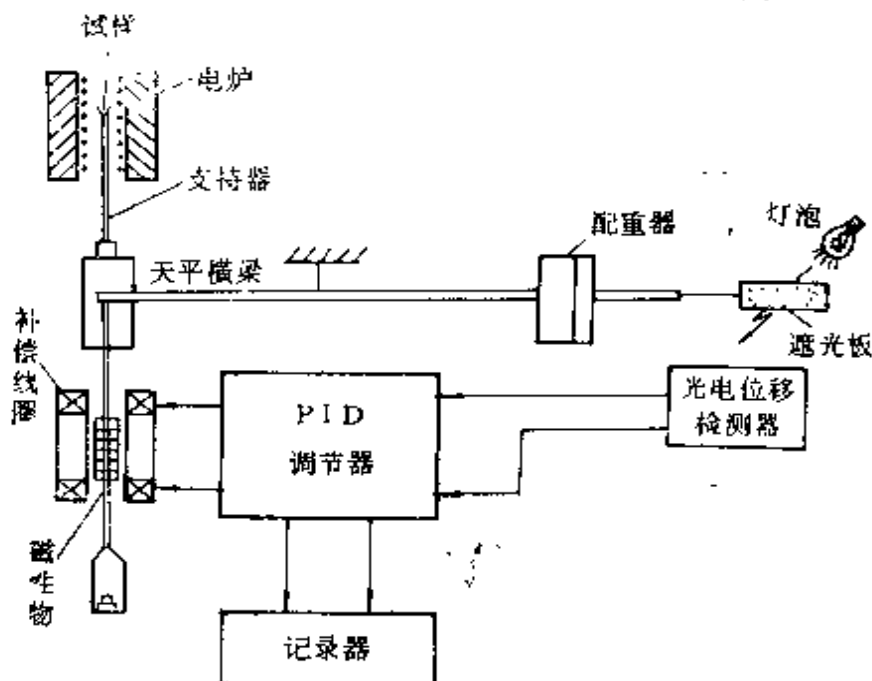


图 3-8 热天平测重系统原理示意图



机械反馈在内的闭环自动控制系统。在实验过程中，尽管试样的质量不断发生变化，但天平的横梁将始终自动保持零位，而试样质量的变化量正比于补偿电流的改变量。

还值得提出的是，目前各种商品热天平中几乎有二分之一的叫Cahn型电子天平，如图3-9所示，这是一种灵敏、准确、可靠、且操作方便的热天平。试样挂在D'Arsonval检流计的指针（作为天平梁）上，试样质量的变化使梁偏转，改变了光电管的电流，经放大后再把这变化的电流输入与天平梁相连接的线圈内。线圈置于磁场中，这个电流产生的磁力使天平梁回复到原平衡零位。还可以把整个天平放在密封玻璃罩内，抽真空后获得 $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 或更高的真空度。

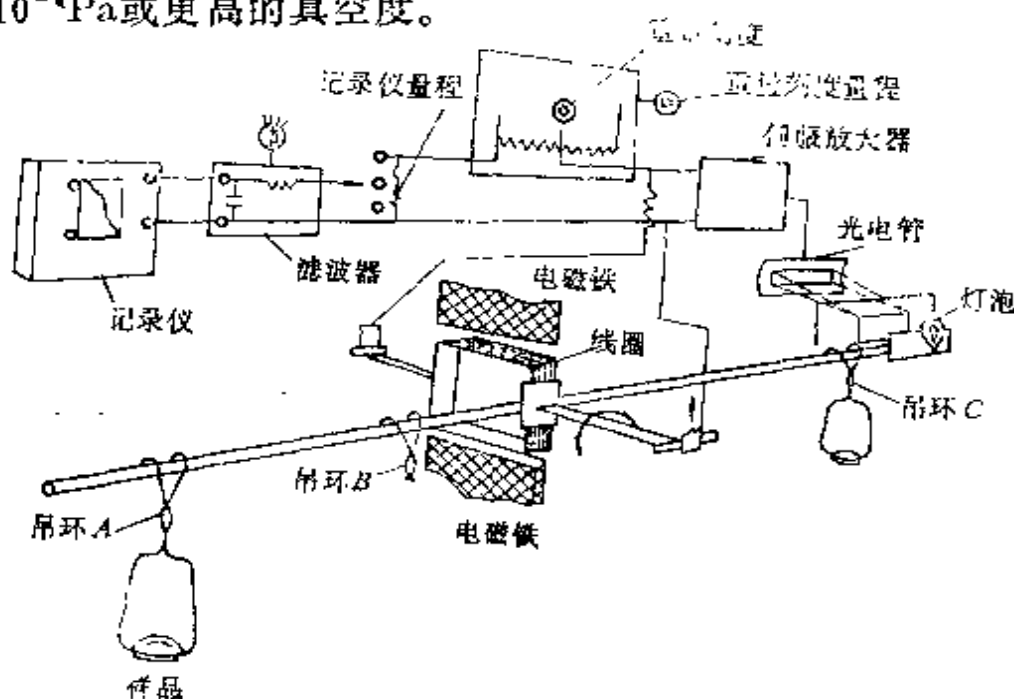


图 3-9 Cahn型电子天平结构与工作原理示意

## 第二节 热重曲线的分析与标定

由热重法测得的单步过程典型的TG曲线如图3-10所示。纵坐标为质量变化 $\Delta W$ 或质量 $W$ ，横坐标为温度 $T$ 或时间 $t$ 。图中AB段和CD段分别表示反应前和后质量基本不变的部分称为平台，两者之间部分称为台阶。B点及所对应的 $T_1$ 是指累积质量变化达到天平能检测程度时的温度，称之为反应起始温度。C点及所对应的 $T_2$

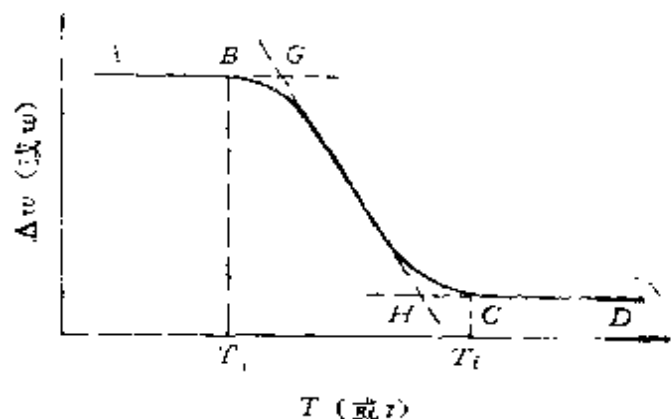


图 3-10 典型的TG曲线（单步过程）

是指累积质量变化达到最大时（亦即仪器发觉不了质量再继续变化时）的温度，称之为反应终止温度。起始温度 $T_i$ 和终止温度 $T_f$ 之间的温度间隔，称之为反应区间。多步反应过程看作是数个单步过程的连续进行或叠加的结果。

热重曲线上的平台通常表示试样此时为一稳定的化合物，或者是由一些稳定的组分组成的混合物。在研究一些简单的无机盐类时，从平台间高度差所对应的质量变化，可按化学计量配比确定出在相应反应过程中分解（裂解、释放等）出来的产物的构成。另外，与TG曲线上某些特征点对应的温度，还可作为一些试样的热特征参数和聚合物及某些有机化合物试样热稳定性范围的度量指标。

但是在实际应用中，无论是将热重法用于无机盐的吸附水、结晶水、试样组分的鉴定，或者是用于聚合物或有机化合物的氧化、热裂解、热老化、热稳定性的探讨，或者用于其它试样相应的各种物理化学反应（如金属的氧化）的考查等等，对热重分析曲线的正确解释都离不开对所研究的反应过程为已知这一先决条件。在很多情况下，只有当与其它分析方法所测得的结果，进行综合的分析才能得出确切的结果。

反应起始温度和终止温度的确定，这两个特征点不仅本身具有重要的物理意义，而且反应区间的确定也与之紧密相联。在实

际测定中，所采用的仪器的灵敏度的不同对该两点位置确定的影响很明显。而对于同一台仪器，由于实验条件的不同也将明显地影响到该两点数值的变化。在此前，许多作者基于各自研究的具体情况曾提出了许多确定“起始温度”的方法，归纳起来有下述几种：

(1) 以失重数值达到最终失重量的某一百分数时的温度值作为反应起始温度；

(2) 以失重速率达到某一规定数值时的温度（或再在此点的基础上往前提前一定的时间间隔）作为反应起始温度；

(3) 以反应到达某一预定点时质量变化曲线的切线（如失重曲线斜率最大点处的切线）与平台延伸线交点所对应的温度作为“外推反应起始温度”（图中G点）和“外推反应终止温度”（图中H点）；

(4) 以反应达到TG曲线上某两个预定点的连线（切割线）与平台延伸线交点所对应的温度作为反应的起始温度和反应终止温度。但是无论采用何种方法确定，都具有相应的特殊性和局限性，至今尚未得到一种公认的普遍适用的方法。

作为热重法一大应用领域——聚合物相对热稳定性的研究，Doyle 提出了所谓的微分程序分解温度和积分程序分解温度。这里所说的“微分程序分解温度”是指质量损失的速率达到 10%/h 所对应的试样温度。借用“程序”一词是在于强调该温度所表征的是整个热重法的分析结果，而不象基本动力学参数那样受到多种因素的影响。积分程序分解温度（在聚合物研究中经常被采用）用以下方法确定：将各种聚合物统一在 25~900℃ 温度范围内进行考查，则可以按下式先求得“特征挥发终止温度” $T_A$ ：

$$T_A = 875A + 25 \quad (^\circ\text{C}) \quad (3-1)$$

式中A的数值可由图3-11中的有关面积计算得：

$$A = \frac{\text{ADGKHEA面积}}{\text{ABCGKHEA面积}} \quad (3-2)$$

（根据图 3-11 计算得到的  $T_A$  约为 550℃，如图中所指温度

处。)

对于不同种类的聚合物，为了“等价”地进行对比，还引入一个所谓的聚合物炭化趋向因数 $K$ ，其值也可从图3-11中的有关面积计算得：

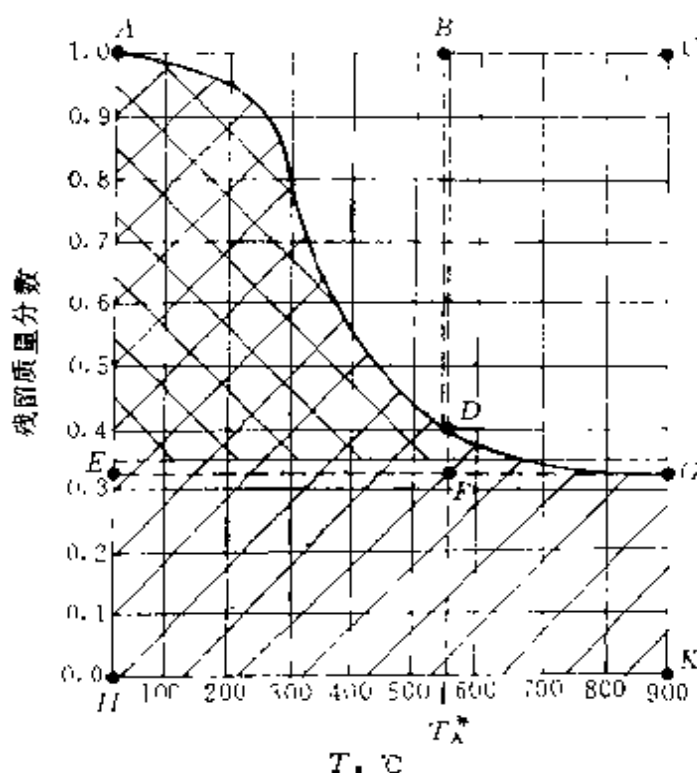


图 3-11 “积分程序分解温度”的求取

$$K = \frac{ADFEA \text{面积}}{ABDFEA \text{面积}} \quad (3-3)$$

这样可由下式得到：

$$\text{积分程序分解温度} = 875A \cdot K + 25 \quad (^\circ\text{C}) \quad (3-4)$$

由上看出：积分程序分解温度法虽然是通过数学计算得出聚合物的分解終了温度，但是这种处理法仍然是经验性的。

对于TG曲线的温度标定，Stewart归纳出了三种方法：

- (1) 用能指示出温度又具有重现性失重点的标准物质；
- (2) 用具有可逆转化温度且重现性好的物质；

(3) 用具有在固定温度下发生可逆磁性转变的物质，又称居里点标温法。

第一种方法最早采用，应用很广，它是以初始分解温度建立起热重法的温度标准的。这里的初始分解温度如前所说，是指失重速率达到某一预先规定值之前某一时刻试样的温度，因此所选用的标准物质应满足：①在分解温度前的温度区域里应有足够的稳定性；②初始分解温度应具有较好的重现性；③不同来源得到的同种标准物质，其初始分解温度应具有较小的差异。经筛选得到的标准物质列于表 3-1 中。这种标定方法受到试样用量、升温速率、填装情况以及炉内气氛性质和种类等因素的影响，常常不能得到满意的结果。

第二种方法所选用的标准物质是那些具有固<sub>1</sub>⇌固<sub>2</sub>或固⇌液可逆转变的物质，常被选用的有硝酸钾 KNO<sub>3</sub>（六方与三方晶系转变温度为 129.5℃，熔点为 333℃），铬酸钾（熔点为 665℃），锡（熔点为 231.9℃）等。这种方法的特点是同一试样在炉内可以升温-降温-升温反复测定。

第三种方法首先由美国 Perkin-Elmer 公司提出，后来得到了 Norem 等人的验证。标定方法是：先将具有已知居里温度的强磁性物质放入试样容器并置于炉内，再将一永久磁铁放在炉子外边，使试样明显处于磁场范围内，如 3-12 所示。当升温至磁性试样的居里点时，磁力消失，天平指示出与磁力等效的表观失重变化，最后与 TG 曲线上陡峭的“失重线”位置相应的温度，就是该铁磁性试样的居里温度。从室温标定到 1000℃，必须使用几种不同的铁磁试样，图 3-13 是用四种标准铁磁样品所测的典型标定曲线。测定必须在升温过程进行，因为冷却过程标样会出现磁滞现象而影响测定精度。升温速率对所测温度稍有影响，但在 5~20℃/min 范围内，这种影响很小。升温速率对观察到的初始磁性变化温度的影响可用下式表示：

$$T_{\text{实验值}} = T_{\text{等温}} + RC_s \beta$$

式中  $T_{\text{实验值}}$  为实验测得的居里温度； $T_{\text{等温}}$  为试样在等温条件测出的文献居里点温度； $R$  为试样和支持器的有效热阻； $C_s$  为试样和支持器的有效热容； $\beta$  为升温速率。参数  $RC_s$  是仪器的时间常数，

表 3-1 热重法中温度标定用的标准物质

物 质 名 称	分 子 式	初始分解温度, °C
十二水合硫酸铝铵	$(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50
八水合氢氧化钡	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	50
二水合草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
二水合醋酸锌	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
七水合硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50
十二水合硫酸铝钾	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50
五水合硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	52
二水合醋酸镉	$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80
四水合醋酸镁	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80
二水合草酸钾	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80
五水合硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	86
一水合草酸钾	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90
硼酸	$\text{H}_3\text{BO}_3$	100
草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	118
一水合醋酸铜	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120
磷酸二氢铵	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	185
酒石酸	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	180
蔗糖		205
五水合硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	235
七水合硫酸锌	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250
一水合酒石酸氢钠	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	240
酒石酸氢钾	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	260
邻苯二甲酸氢钾	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}_2\text{K})$	245
二水合醋酸镉	$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	250
四水合醋酸镁	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	320
邻苯二甲酸氢钾	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}_2\text{K})$	370
醋酸钡	$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	445
一水合酒石酸氢钠	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	545
邻苯二甲酸氢钾	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO}_2\text{K})$	565
一水合醋酸铜	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1055
五水合硫酸铜	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1055

注：表中所列物质的初始分解温度，有的是指脱水初始分解温度，如50°C是指 $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 开始脱水的温度；有的是指脱水后化合物开始分解的温度，如1055°C是指 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱除5 $\text{H}_2\text{O}$ 后开始分解的温度。

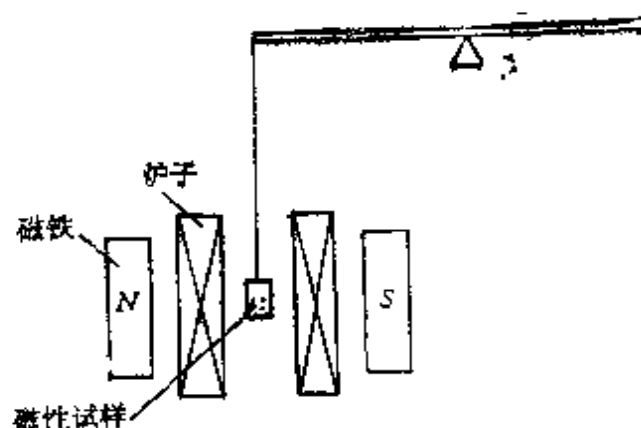


图 3-12 热天平测定居里点的装置示意图

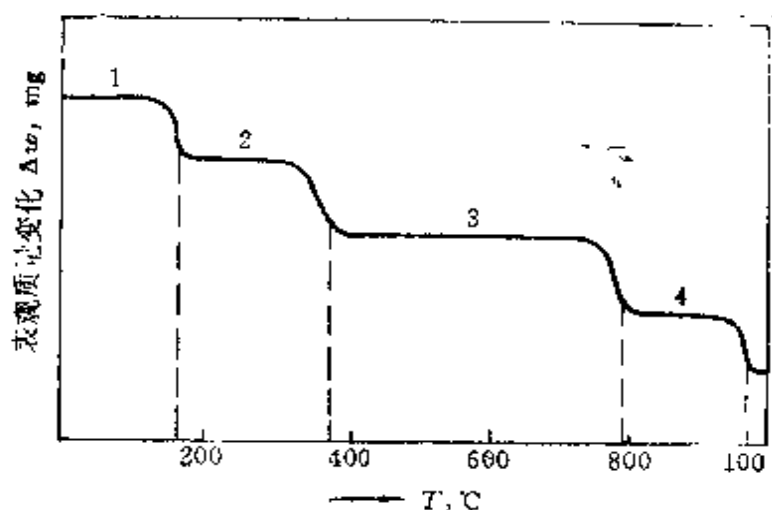


图 3-13 用居里点进行TG曲线的温度标定

1、2、3、4合金材料见表3-2中的2、3、7、8

是鉴定热天平仪器性能最重要的参数之一。

对于理想的标准铁磁材料应具有下列性质：

(1) 磁性转变过程必须迅速，也就是说在很小的温度范围内就能完成磁性转变，这样可以得到陡直的TG曲线或尖锐的DTG峰，

(2) 引起磁性转变需要的能量要小（因为在TG动态扫描中转变所形成的曲线陡度和峰的尖锐程度与转变过程需要的能量成反比）；

(3) 磁性转变温度应不受气氛的性质的影响，应与气氛压

力无关；

(4) 磁性转变过程应该是可逆的，这样试样能反复试验，直到把温度标定到最佳值为止；

(5) 每种样品的磁性转变过程不应受其它标样的影响，这样能同时试验几种样品，从而能在一次试验后得到多个标定数据；

(6) 标准样品量在毫克级应能明显地观察到转变过程，因为研究试样量通常大多为毫克级。

美国Perkin-Elmer公司推荐的铁磁性标准物质如表3-2所示。国际热分析协会推荐的经美国国家标准局(NBS)鉴定过的铁磁性标准物质如表3-3所示。

表 3-2 Perkin-Elmer公司推荐的铁磁性标准物质

序 号	材 料 名 称	居里温度, °C
1	Monel	65
2	Alumel (镍铝合金155)	163
3	Nickel (镍355)	354
4	MuMetal	393
5	Nicoseal Deep Draw	438
6	Perkalloy (599)	596
7	Iron (铁788)	780
8	Hisat 50 (1004)	1000

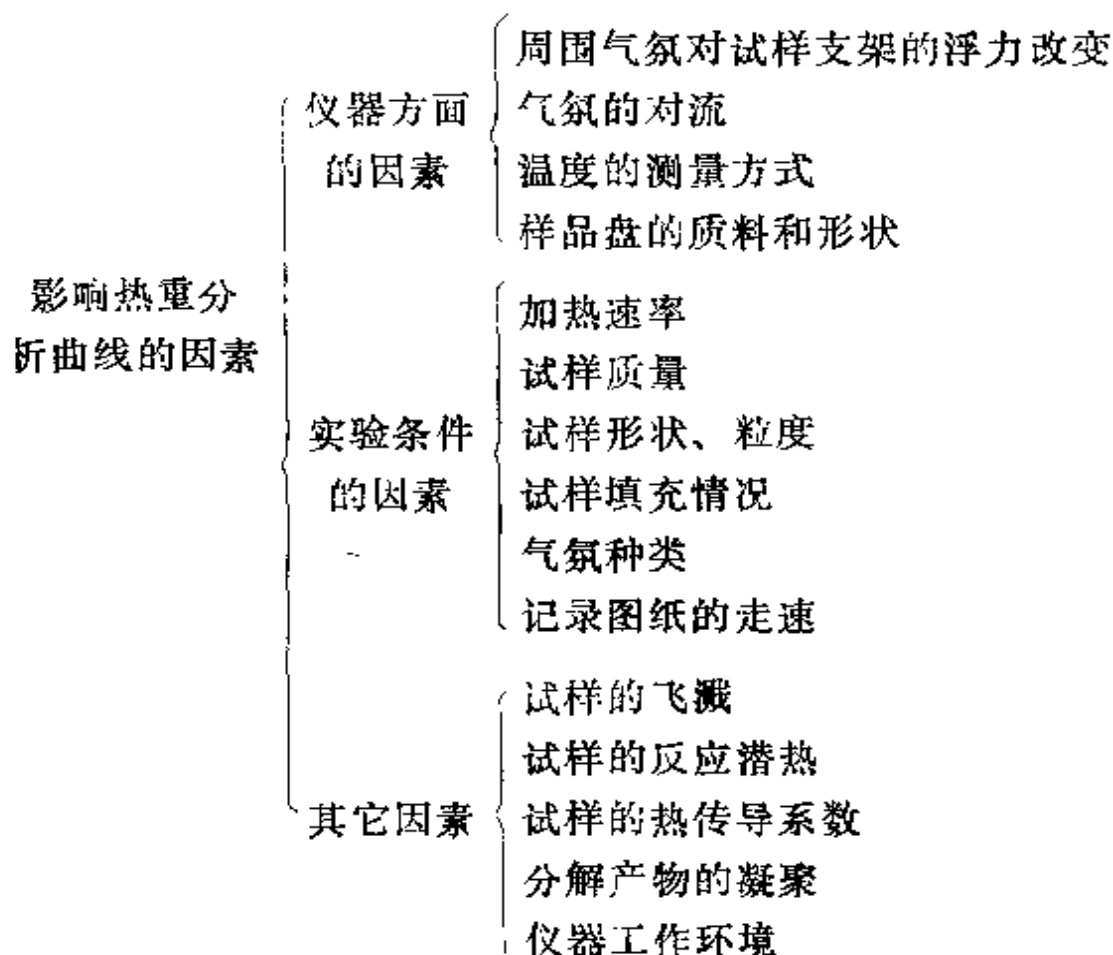
表 3-3 ICTA-NBS推荐的铁磁性标准物质

材 料 名 称	居里温度, °C
Permanorm 3	266.3±6.6
Nickel	354.4±5.4
Numetal	386.2±7.4
Permanorm 5	458.8±7.6
Trafoferm	753.8±10.2



### 第三节 影响热重分析曲线的因素

如同差热分析方法一样，热重分析的结果也要受到诸多因素的影响，加之热重曲线是在温度的动态特性和天平的平衡特性条件下测得的，因此所有影响因素都与这两种特性相密切联系。影响热重曲线的因素归纳如下：



下面讨论其中一些最主要的、常见的影响因素。

#### （一）仪器方面的影响因素

##### 1. 浮力变化的影响

当温度改变时，炉内试样周围的气氛密度也会随之变化。升温过程中，气体密度的减小将导致它对连接到天平横梁上的试样支架、试样盘等相应部分浮力的降低。在试样不发生任何反应的情况下，若不采取相应的补偿措施，就会表现出“表观增重”（俗

称假增重)现象,其表观增质量可由下式计算出:

$$\Delta w = v d \left( - \frac{273}{T} \right)$$

式中 $\Delta w$ 为表观增重值; $v$ 为试样支架、试样盘、试样的体积; $d$ 为周围气氛在273K时的密度; $T$ 为气氛本身的绝对温度值(K)。

Newkirk利用Chevenard热天平研究了在25~1000℃范围内,因几种气氛密度变化而造成的表观增重;对于氮气约为0.1mg;空气为1.4mg;氩气为1.9mg。

Simons等人在他们自己具体的装置上,作出了如图3-14所示的表观增重量随温度变化的关系曲线。从图中可看出:在室温~200℃范围内,表观增重的速率变化特别快,而在更高的温度下,关系曲线基本上按直线增加的规律。

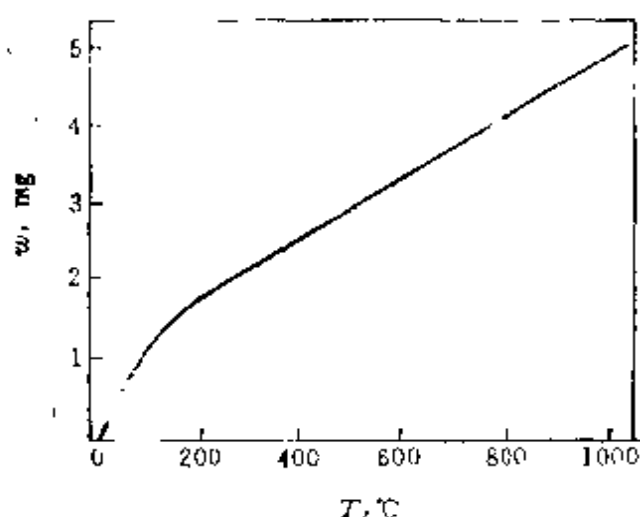


图 3-14 表观增重随温度的变化

## 2. 对流的影响

在立式电炉、试样系统情况下,试样周围的气体在受热之后发生的自然对流将导致“表观失重”现象,其失质量和大小将取决于试样容器和样品支架的大小和形状。湍流和各种气动效应的发生将造成表观质量无规律的涨落。

浮力的变化和对流的影响两者往往同时起作用。有人在几种不同条件下测量了表观质量的变化情况,结果表示在图3-15

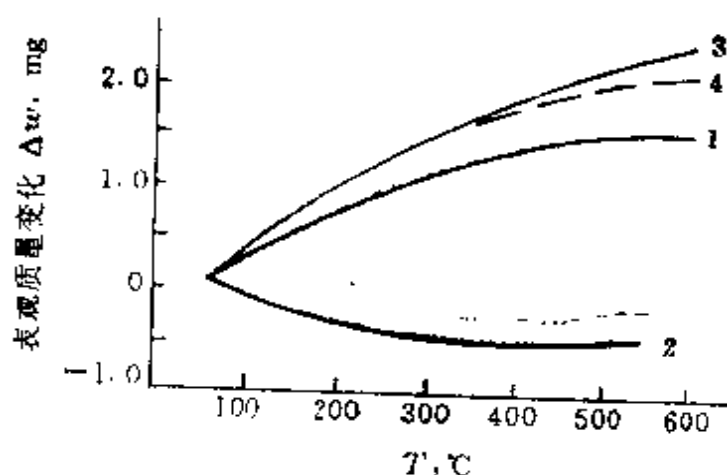


图 3-15 气流对天平称量的影响

- 1—自然对流时的曲线；
- 2—取下样品盘和支持杆时的曲线；
- 3—密封时的曲线；
- 4—由于空气浮力减小而质量增加的计算值

中，1 曲线为在自然对流情况下得到的表观质量变化，2 曲线为取走试样盘和支撑杆而其它条件与1相同情况下得到的结果；3 曲线为在密闭状况下测得的规律；虚线表示由于空气浮力减小导致“表观增重”的计算值规律。从图中可以看出：在升温情况下，自然对流和浮力变化对表观质量变化的贡献恰好相反。可以设想：假如控制自然对流的影响，是可以作到使它造成的表观失重和与此同时由于浮力改变而引起的表观增重刚好相抵消，尽管影响自然对流的因素来自很多方面。

事实上，自然对流程度的大小，可以通过在炉管上方轴线位置上设置一个可调孔径帽盖的方法来控制，图3-16 为测定的结果。从图中看出：除全敞开炉管外，其它情况下在 50~200℃的温区范围均有不同程度的表观增重，随后对于选择适当的孔径时，可以使表观质量不随温度升高而明显变化。

由于浮力和对流两方面的影响情况都直接取决于仪器装置的具体安置状况，也依赖于试样本身的体积、反应情形及其它多种因素，因此要想通过“校正曲线”的途径，从实验结果中扣除这些影响，其结果往往是不成功。另外，在真空条件下的实验，不但

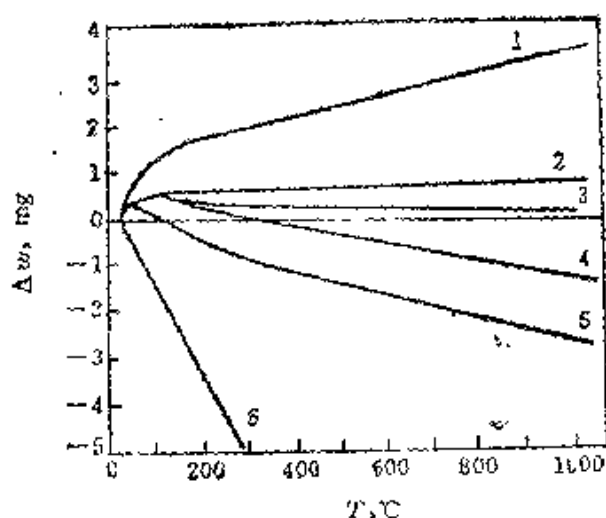


图 3-16 炉盖的开口大小对表观质量变化的影响  
(Chevenard热天平, 加热速率: 300 °C/h, 陶瓷坩埚4g)

- 1—盖没打开; 2—打开7mm;  
3—打开8mm; 4—打开9mm;  
5—打开10mm; 6—打开43mm(敞开)

明显地改变了反应的条件和反应的机制, 而且还会出现对 TG 曲线更为复杂的其它影响。因此在多数场合下还是选择了这样的途径: 通过种种渠道, 尽量减小这两种因素的影响效果, 以提高热天平的直接测量精度。相应的一些措施有: 气帘装置、隔热屏、气流导向管、多道气流环路等。日本理学电机公司近年来还设计了“差动热天平”, 采用对称的两套天平系统来最大限度地消除它们的影响, 提高了整套系统的灵敏度和稳定性。

### 3. 样品盘质料和形状的影响

样品盘和支撑杆组成了支持器。支持器的种类很多, 而且除了仪器附带的以外, 还可以根据试验的需要自行设计、加工或对原有支持器作某些必要的改动, 图3-17中给出了几种常用的支持器形状。支持器的质料有玻璃、石英、铝土、石墨、铂、铝、不锈钢等等。所盛试样量可以从1毫克到几百克, 常用的是5~100 mg。支撑器的质料, 几何形状和尺寸对TG曲线都有相当大的影响。

Newkirk等人曾发现碳酸钠在石英或陶瓷样品盘中的分解温度要低于在铂样品盘中的分解温度，原因就在于碳酸钠与石英或陶瓷中的硅酸盐在500℃附近发生反应，生成了硅酸钠和其它金属

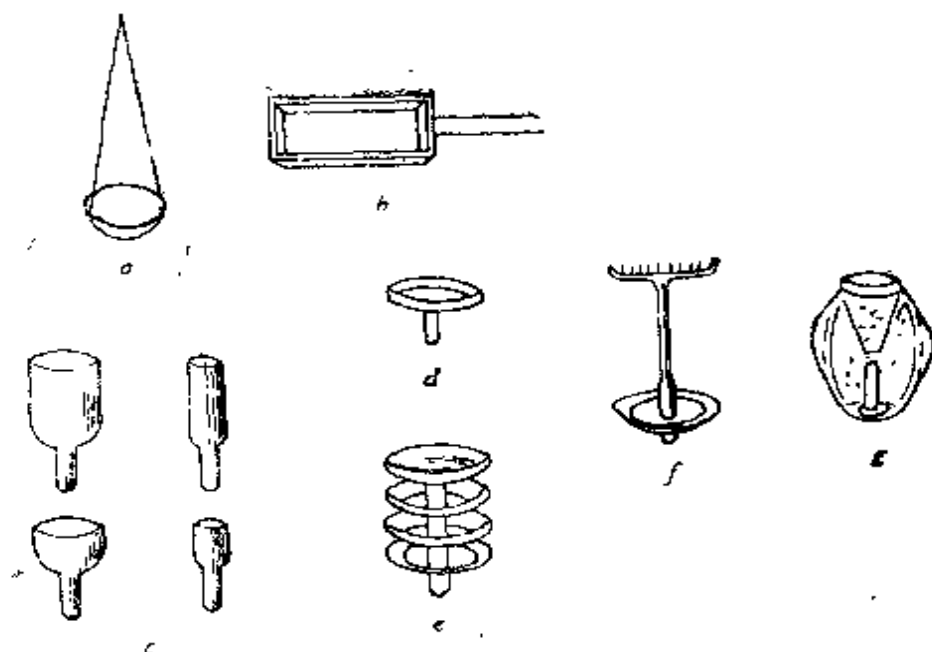


图 3-17 热重法中常用的支持器

- a—半球吊篮式；b—盒式；  
c—开口坩埚式；d—平板式；  
e—多盘式；f—多齿耙式；g—罐式

硅酸盐。类似的现象也常在聚合物热分析时发生，例如聚四氟乙烯或一些其它聚合物材料在一定条件下能与陶瓷或石英玻璃质料的样品盘发生化学反应，形成易挥发的含硅化合物。当然，铂样品盘也会受含磷、硫、卤素等元素的试样的浸蚀，在某些场合下还呈显出良好的催化剂作用。因此在实验前必须了解试样与其分解产物与所用样品盘质料之间的化学稳定性，只有当它们之间呈现良好的惰性时，实验结果才能可靠。

不论是试样受热分解出气体的固<sub>1</sub>→固<sub>2</sub>+气型反应，或者是试样与周围气体相互作用的固<sub>1</sub>+气→固<sub>2</sub>型反应，有关的气体都要通过试样表面逸出或渗入，都要通过试样颗粒之间的扩散。在试样量、试样颗粒度、填装松密度等实验条件都相同的情况下，样品盘的形状不同对TG曲线的影响如图3-18所示。从图看出：由于

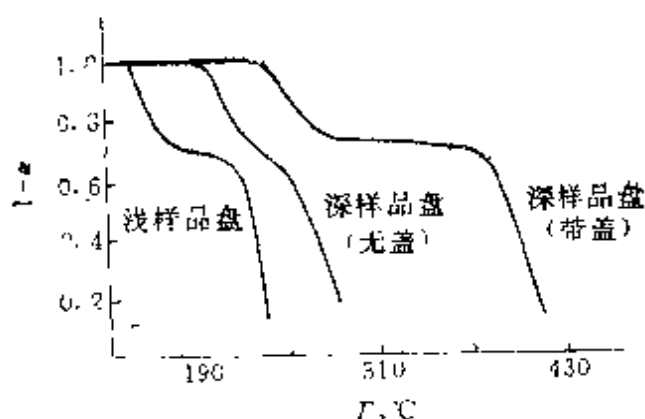


图 3-18 样品盘形状对水合草酸钴热解TG曲线的影响  
( $\alpha$ 为热分解转化率)

样品盘的加深或带盖，给气体的扩散增加了阻力，最终导致了反应的延迟和反应速率的降低。

## (二) 实验条件方面的影响因素

### 1. 加热速率的影响

随着加热速率的提高，TG曲线的位置一般向高温方向移动，如图3-19中 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的脱水和分解曲线所示。对于单一反应过程来讲，除了反应开始温度、反应终止温度相应有所增加，反应温度区间有所变化以外，其曲线的整个形状仍基本保持不变

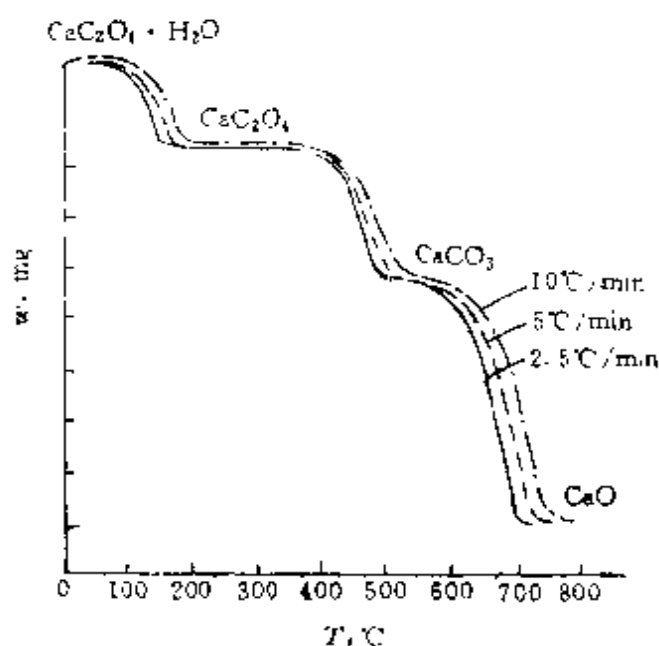


图 3-19 加热速率对 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解TG曲线的影响

(即不影响活化能的测定结果)。单一反应的连续失重过程中间产物是否能明显地从TG曲线上显示出来,取决于加热速率的快慢。在分析含较多结晶水的试样时,宜选用较低的加热速率。图3-20反应的中间过程示意图。

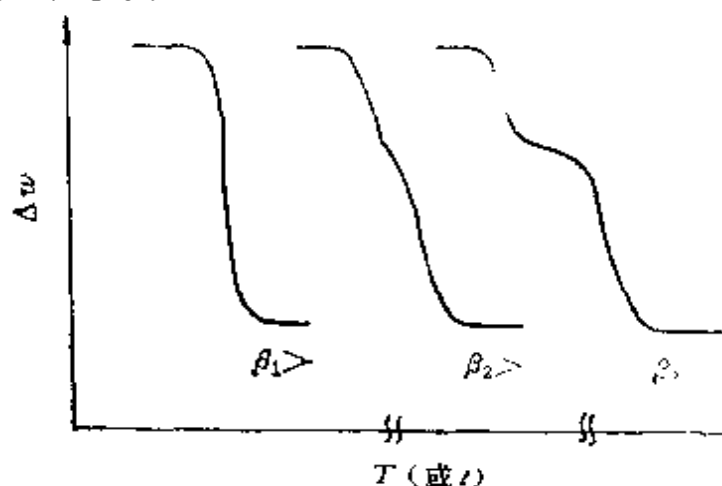


图 3-20 加热速率 ( $\beta$ ) 对中间产物的影响示意图

## 2. 试样量的影响

试样量对TG曲线的影响归纳起来有三点:

(1) 试样在升温过程中发生的吸热或放热效应,使试样温度偏离原先设定的线性程序温度,从而改变TG曲线的位置,试样量越大,这种影响也越大;

(2) 反应产生的气体通过试样粒子周围的空隙向外扩散的速率与试样量直接相联系。试样量越大,反应气体产物越不容易扩散出来;

(3) 试样量越大,整个试样内部的温度梯度就越大。当试样的导热性较差时,更是如此。

由图3-21可见:当试样量较少时,反应过程:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ , 由原来的折转点变成了一个分辨得很清楚的平台。

在研究试样量对反应开始温度  $T_i$  和反应终止温度  $T_f$  的影响时, Richer和Vallet发现:当试样量在0.25~1.00mg之间时,无论是在  $\text{N}_2$  还是在  $\text{CO}_2$  气氛中,  $\text{CaCO}_3$  的  $T_i$  实际上都相同,但  $T_f$  却不相同,这是因为当到达  $T_i$  时,分解反应虽然已经开始,但试样

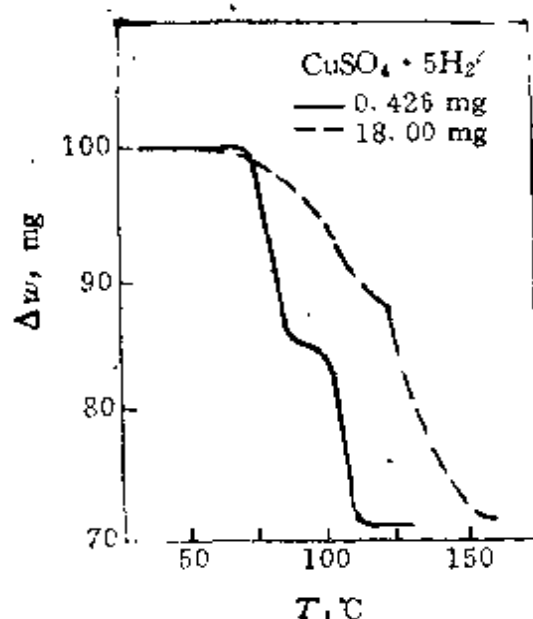


图 3-21 试样量对 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ TG曲线的影响  
升温速率为 $13^\circ\text{C}/\text{min}$ , 静态空气中

内部每个颗粒却不会同时都发生反应。由于试样是处在线性升温速率, 试样量的增加必须会使完成反应所需时间的延长, 这样 $T_f$ 值必然也会提高, 图3-22表明 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脱水和分解过程中, 试样量对TG曲线的影响和 $T_f$ 的变化规律, 图中第一和第三个平台的 $(T_f)_A$ 和 $(T_f)_C$ 值都随着试样量的增加明显地向高温方向偏移, 而第二个平台的 $(T_f)_B$ 值几乎不变, 这是由于反应 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow$

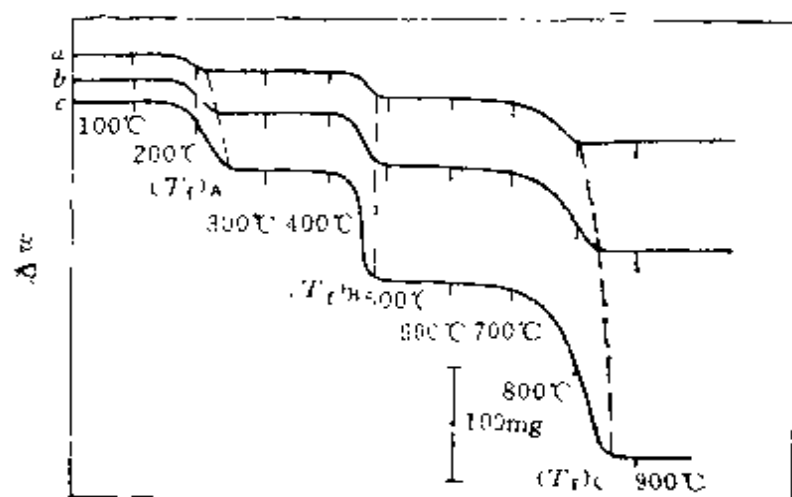


图 3-22 试样量对 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ TG曲线的影响  
静态气氛, 升温速率为 $300^\circ\text{C}/\text{h}$   
 $a$ —126mg;  $b$ —250mg;  $c$ —500mg



$\text{CaCO}_3$ 所产生的CO气体在空气中发生了 $2\text{CO} + \text{O}_2(\text{空气}) \rightarrow 2\text{CO}_2$ 的放热反应，放出的热量使试样温度比程序温度增加得更快，从而补偿（或部分补偿）了由于试样量的增加而使 $T_r$ 值向高温方向偏移的程度。

总之，试样量加大，试样内部温度梯度也加大，反应产生的气体产物的扩散速率降低，因而影响了TG曲线的位置和形状。这时所测得的TG曲线就不能确切表征随温度变化时反应进展的客观规律，特别是当进行反应动力学分析或从TG曲线上求取各种动力学参数时，上述的影响将导致明显的误差。因此在实际测试中，在仪器灵敏度允许的范围内，一般都应采用尽可能少的试样量来进行实验。

### 3. 试样形状、粒度的影响

试样的形状和颗粒度大小的不同，对气体产物扩散的影响也不同，它改变了反应速度，进而改变了TG曲线的形状。一般来讲，大片状试样的分解温度比颗粒状的要高，粗颗粒的试样比细颗粒的分解温度要高，如图3-23所示。Richer和Vallet比较了

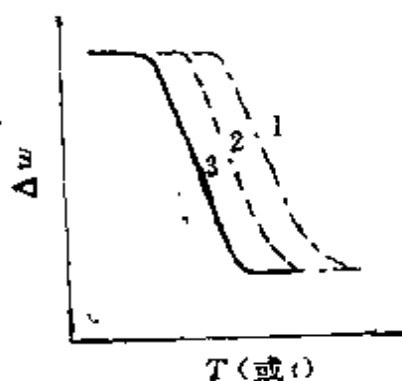


图 3-23 试样形状和粒度对TG曲线的影响

1—片状；2—粗粒；3—细粒

粉末态和块状方解石的热分解温度：粉末方解石的分解温度为 $802^\circ\text{C}$ ；一块质量为 $350\text{mg}$ 的立方方解石的分解温度为 $891^\circ\text{C}$ ，两者相差 $89^\circ\text{C}$ 。此外，某些大晶粒试样在加热过程产生烧爆现象，致使TG曲线上出现突然失重，这种情况应加以避免。

### 4. 试样填装情况的影响

试样的填装情况对TG曲线也有影响。一般试样填装越紧密，试样颗粒间接触好，热传导性越好，因而温度滞后现象越小。但是，这不利于气氛与试样颗粒间的接触，或者是阻碍了分解气体的扩散和逸出。因此通常把试样放入坩埚后，轻轻地敲一敲，铺成均匀的薄层，这样可以获得重现性较好的TG曲线。

## 5. 气氛的影响

气氛对试样的分解温度的影响很明显。一般来讲,对于固<sub>1</sub>→固<sub>2</sub>+气反应,抽真空会降低试样分解温度;而增加压力,特别是增加与反应所释放出的性质相同的气体压力时,会大大提高试样的分解温度,如图3-24和图3-25所示。此外,在某些情况下,分解出来的气体在固体试样中的吸附性会对TG曲线影响很大。处理这类试样时,通常采用无盖大口坩埚,薄层试样以及让惰性气体流经试样,以减小吸附物的浓度。当出现气氛与试样能直接反应时,则影响情况就更为复杂了。

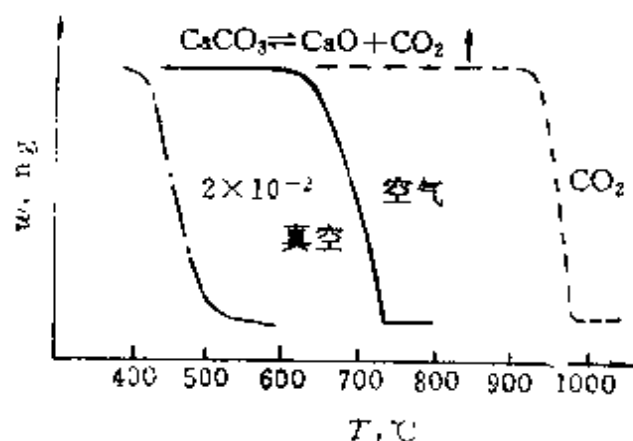


图 3-24 不同气氛对 $\text{CaCO}_3$ 分解TG曲线的影响

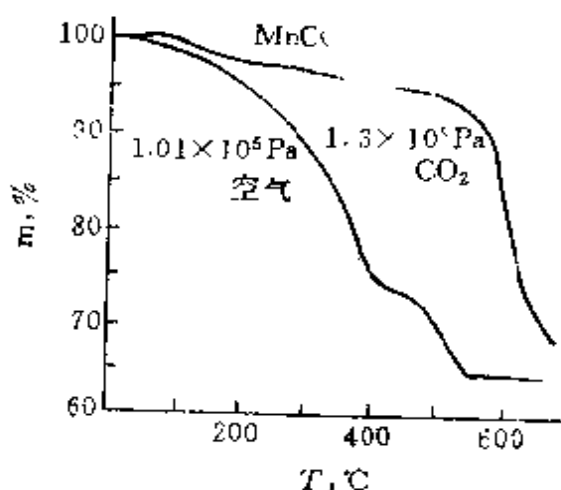


图 3-25 不同气氛与压力对 $\text{MnCO}_3$ 分解TG曲线的影响

## 6. 记录图纸走速的影响

图纸走速虽不能直接发生影响,但与所获得TG曲线的清晰度以及采用人工工作图方法从曲线上求取动力学参数时的精确度关系很大,多步反应过程连续进行时,在很慢的图纸走速得到的曲线上,即使只对各反应阶段作出判断,有时也会遇到困难。适宜的图纸走速应根据加热速率和试样反应的速率来进行选择,特别是当用来进行动力学分析时,最终以失重线与平台间的夹角 $\alpha$ 为 $45^\circ$ 左右为佳,如图3-26所示。

### (三) 其它因素的影响

试样的反应热、热导性、比热都对TG曲线有影响。反应热

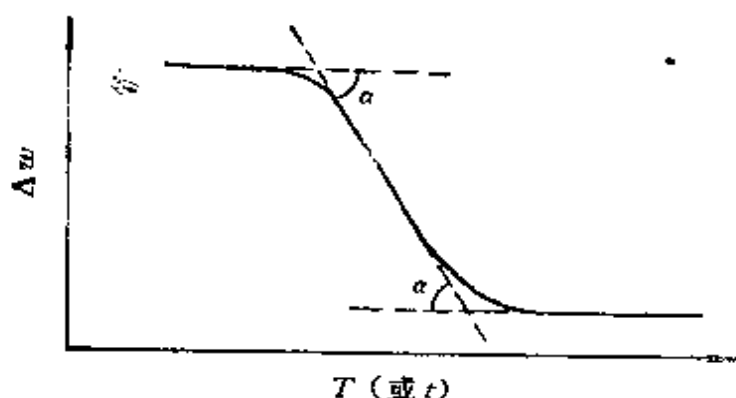


图 3-26 从热重曲线获得失重线夹角 $\alpha$

引起的试样温度高于或低于炉温，取决于试样是放热还是吸热。炉温和试样温度之间因热效应引起的温度相差可以达到 $30^{\circ}\text{C}$ 甚至更高，它对计算动力学参数带来严重误差，因此必须通过温度标定（或校正）来消除可能产生的误差。

试样分解产物在称重系统温度较低部位的凝聚，直接影响到失重量的准确测量，使表观质量损失比实际损失要小。非但如此，当温度继续升高时，这种凝聚物有可能又发生挥发，对 TG 曲线产生既复杂又不能重现的影响。为了减小这一影响并保护热天平有关部件免遭腐蚀，有的仪器在适当的部位装有“隔屏板”、“冷凝器”等附加装置。另外，适当加大试样周围气氛的流速，使分解挥发物随气流带走。关于仪器工作环境方面的要求，与通常的精密分析天平和差热分析仪情况相似，这里就不讨论了。

#### 第四节 微商热重分析

在热重法 (TG) 中，试样质量  $w$  作为温度或时间  $t$  的函数形式被连续地记录下来，即  $w=f(T \text{ 或 } t)$ 。在 TG 曲线上，两点的纵坐标与横坐标上差值之比  $\frac{\Delta w}{\Delta T}$  能确定出在该温度区间（或时间

间隔）内质量的平均变化速率，如图 3-27 所示。若要确定曲线上任意一点的质量变化速率，虽然可以通过对各点作切线方法进行计算得到，但非常麻烦，而且会由于人为的取点位置和几何切

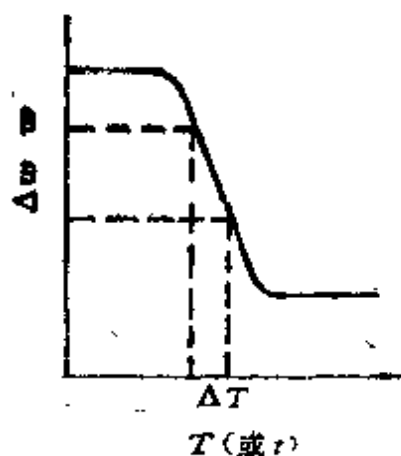


图 3-27 典型的单过程TG曲线

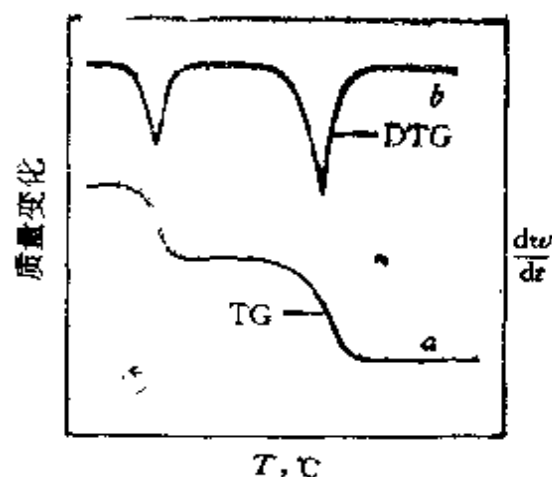


图 3-28 热重(TG)曲线(a)与微商热重(DTG)曲线(b)的比较

线的偏差，使得结果不准确。

微商热重分析（又称导数热重法）是记录热重曲线对温度或时间的导数的一种技术。目前使用最多的是一阶导数，即质量变化速率作为温度或时间的函数被连续地记录下来，即  $\frac{dw}{dt} = f(T)$  或  $\frac{dw}{dt} = f(t)$ 。实验得到的微商热重曲线，即 DTG 曲线，如图

3-28 中 b 所示。图中纵坐标为质量变化速率  $\frac{dw}{dt}$ ，自上向下表示减小，横坐标通常表示为温度  $T$  或时间  $t$ ，自左向右增大。

微商热重分析法是 Dekeyser 于 1953 年首先提出。一台普通热天平，只要附加一个微分线路单元或配上计算机进行图形转换处理，就可以同时记录和给出 TG 和 DTG 曲线，并且 DTG 曲线上出现的各个峰与 TG 曲线的各个质量变化台阶相一一对应，如图 3-28 中 a 与 b 所示。研究证明：DTG 曲线峰下的面积与试样对应的质量变化成正比，并且 DTG 曲线上峰顶位置对应于 TG 曲线上失重台阶变化速率最大处。

微商热重法不但在非等温固相反应动力学分析中和求取动力学各参数方面应用方便、广泛，而且在确定最大反应速率的温度

和测定某些混合物的组成中更具有简便性。图 3—29 是用微商热重法研究铁磁性物质Ni和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（铁酸镍）混合物组成时测得的DTG曲线组。将纯金属镍和铁酸镍按不同的配比混合，在外加磁场条件下进行DTG测定。可以看出：试样在外加磁场中，随着温度升高，立刻出现一个方向向上的正峰，相应于一个表观增重现象；接着是出现一个方向向下的负峰，它相应于温度在居里点 $T_c$ 处，表示试样从铁磁性相转变为顺磁性相的过程。图中从上到下表示出：不同混合比的试样，出现相对于Ni和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>不同的居里点和峰的大小。实验已经证明： $T_c$ 峰的大小与试样中存在磁性

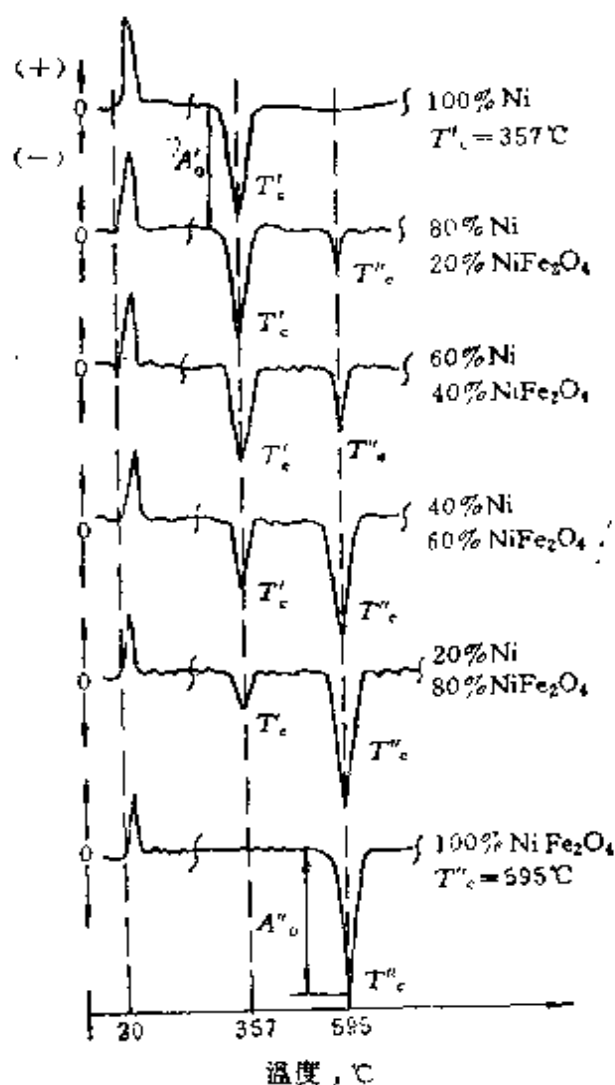


图 3-29 Ni和NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>混合物的DTG曲线  
空气磁场 $4.38 \times 10^3 \text{ A/m}$ ；50Hz；升温速率 $8^\circ\text{C/min}$

相的量有关，而且峰的高度可定义为： $A=sh$ 。其中  $s$  为DTG分析的灵敏度 ( $\mu V/mm$ )； $h$  为  $T_c$  峰的强度 ( $mm$ )。因此试样中磁性相

质量分数为： $w \frac{A}{A_0}$ ，式中  $A_0$  可以是 100%Ni 或 100%NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 时相对应的  $T_c$  峰面积，即  $A'_0$  或  $A''_0$ 。由上述关系可以从DTG曲线上求出各混合试样中不同磁性相物质的相对含量。

从实践中总结出微商热重法具有下列特点：

(1) 一次实验可同时得到TG和DTG两条曲线。

(2) DTG曲线与DTA曲线具有可比性，其特点是前者与质量变化有关且重现性好，后者与质量变化无关且不易重现。

(3) 对于某些反应过程中产生热量变化的试样，在DTA曲线上呈现出温区较宽。而在DTG曲线上却能精确地反映出反应起始温度，达到最大反应速率时的温度和反应终止的温度（因为在相同条件下，通常DTG峰较DTA更为明锐）。

(4) 在热重曲线(TG)上，当对应于整个变化过程中各阶段的变化出现互相衔接而不易区分开时，同样的变化过程在DTG曲线上能呈现出明显的最大值，因此可以从峰的最大值为界把各阶段划分开来，这是DTG法较TG和DTA法在区分重叠反应时最可取的地方。

(5) 由于DTG曲线峰的面积精确地对应着变化了的试样的质量，因此DTG能精确地进行定量分析。

(6) 有些试样，由于种种原因不能用DTA来分析时，却可以用DTG来研究。

(7) DTG能精确地显示出微小质量变化的起点，但此时必须使用高灵敏度的热天平，或者借助于计算机来求DTG曲线。

在微商热重法应用中还需注意：DTG的峰顶温度只表示在这个温度下试样质量变化速率最大，不能把它当成是试样的分解温度，也不是试样开始失重的温度。

## 第五节 热重分析的应用实例

作为热分析技术的三大支柱(DTA、TG和DSC法)之一的热重分析法在科学技术和工农业生产中的应用很广泛。50年代初主要在无机化学质量分析方面的应用,60年代伸展到聚合物化学方面,近二十年来在冶金、地质、陶瓷、食品、生物、有机等许多学科中都得到了广泛的应用。归纳它所研究过的过程可分为物理变化和化学变化两大类,升华、汽化、吸收、吸附和解吸都属于物理变化。化学变化过程又可分为:

- (1) 固体 $\rightarrow$ 气体;
- (2) 固体<sub>1</sub> $\rightarrow$ 固体<sub>2</sub>+ 气体;
- (3) 固体<sub>1</sub>+ 气体 $\rightarrow$ 固体<sub>2</sub>;
- (4) 固体<sub>1</sub>+ 固体<sub>2</sub> $\rightarrow$ 固体<sub>3</sub>+ 气体

### 例1 不锈钢的高温腐蚀

从图 3-30 看出: 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在空气中升温到 500℃ 时TG 曲线开始增重, 表示氧化腐蚀的开始。到900℃ 时, 测得腐蚀增重为0.8%。

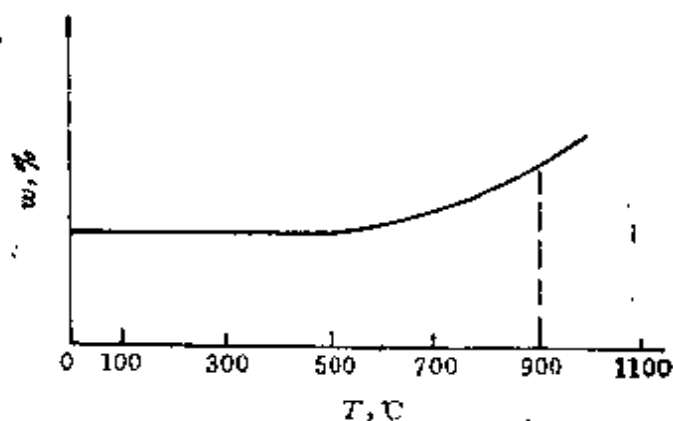


图 3-30 1Cr18Ni9Ti 不锈钢高温腐蚀时的TG 曲线

### 例2 木材组分的热分解

图 3-31 所示是对木材组成中五种主要组分分别进行热重分析的结果, 可以看出: 硫酸木质素的热稳定性最好, 其次是纤维素, 而半纤维素的热稳定性最差。

### 例3 碳酸钙镁混合沉淀物中Ca、Mg含量的测定

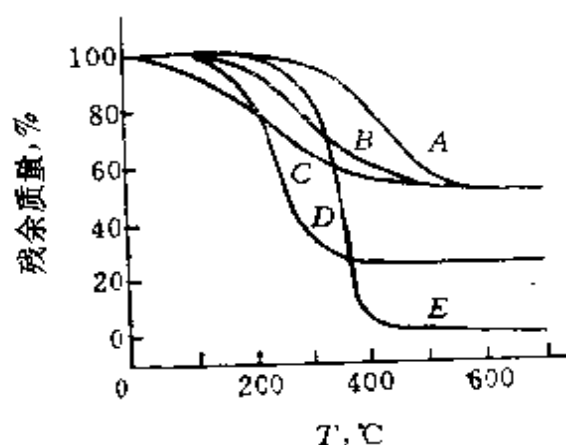


图 3-31 木材组分的热分解TG曲线

试样质量: 200mg; 升温速度: 4°C/min; 真空度:  $4.0 \sim 7.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ ; A—硫酸木质素, B—过碘酸木质素; C—葡萄糖多缩甘露糖;  
D—多缩木糖钾盐; E—微晶纤维素

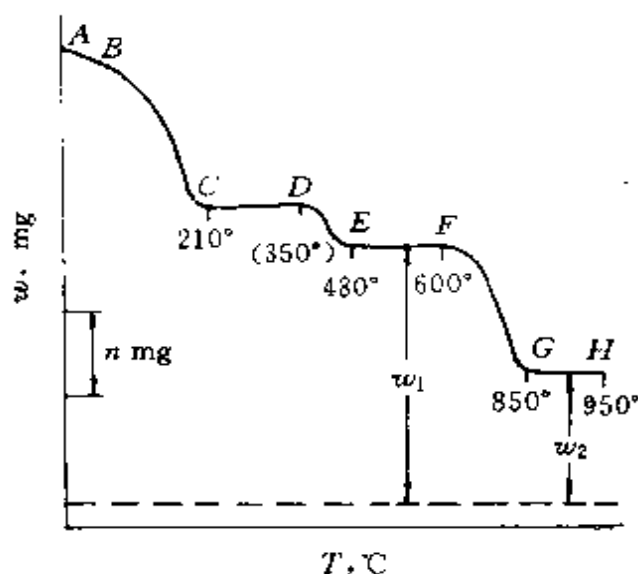


图 3-32 碳酸钙和碳酸镁沉淀混合物(湿)的TG曲线

图3-32是碳酸钙和碳酸镁沉淀混合物的TG曲线。根据白云石( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ )典型的TG曲线( $\text{MgCO}_3$ 比 $\text{CaCO}_3$ 优先分解),可知室温 $\sim 210^\circ\text{C}$ 为混合湿试样的脱除吸附水的失重,  $350 \sim 480^\circ\text{C}$ 为 $\text{MgCO}_3$ 的分解失重;  $480 \sim 600^\circ\text{C}$ 区间平台为( $\text{MgO} + \text{CaCO}_3$ )混合物;  $600 \sim 850^\circ\text{C}$ 的失重台阶为 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 的热分解失重, 由热重曲线测出的 $(w_1 - w_2)$ 值为所释放出 $\text{CO}_2$ 的



重量，850—950℃ 平台为 (MgO + CaO) 混合物。由分子量的比  
 $W(\text{CaO}):W(\text{CO}_2) = 56:44$ ，可以分别求出：

混合物中CaO质量

$$w(\text{CaO}) = \frac{56}{44} \cdot (w_1 - w_2) = 1.272(w_1 - w_2)$$

混合物中MgO质量

$$w(\text{MgO}) = w_2 - w(\text{CaO})$$

#### 例4 TG-DTA联合法对碳酸镁铵合成晶体的测定

图 3-33 表示 用差热天平分析用新工艺合成碳酸镁铵晶体的结果。测定过程中用 pH 试纸对逸出气体性质进行定性检验，合成晶体在  $\text{MgCl}_2\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  体系中进行，推测所得颗粒晶体的组成是  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，(该晶体目前无 JCPDS 卡值)。分解最后产物经 X-射线衍射分析为纯 MgO。从图中 T-TG DTA 联合曲线的测定实验值与理论计算值吻合得很好，可以初

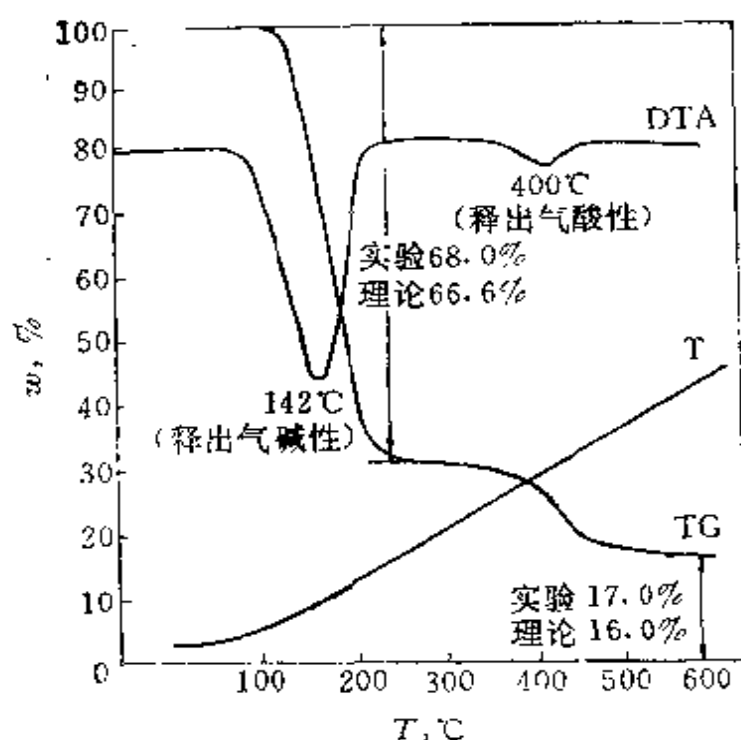
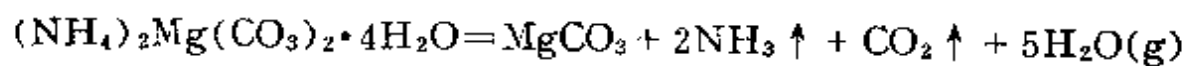


图 3-33 TG-DTA联合法测定  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  晶体的曲线

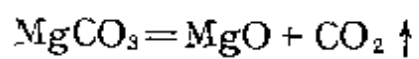
PCT-1型差热天平，镍铬-镍硅测温热电偶，升温速率10℃/min，  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 参比物，试样重25mg

步判定该晶体是碳酸镁铵，并且是按以下过程进行分解，

第一步分解反应：



第二步分解反应：



## 第四章 非等温过程固相 反应动力学研究

### 第一节 概 述

众所周知，化学热力学只解决了反应的可能性和反应进行的方向问题，而要探求反应进行的速率，了解各种因素（诸如浓度、温度、压力、介质、催化剂等）对反应速率的影响，以及进一步对反应机制作出判断，是反应动力学的基本内容和任务。从这两门学科的发展历史与水平来看，化学动力学比起化学热力学来讲要晚得多，由于动力学的研究要涉及物质的微观结构，问题比较复杂，因此至今动力学还没有形成象热力学那样一种较为系统的、完整的和指导具体实践较全面的理论。但是动力学的研究是涉及各个学科，并对社会生产力的发展起到直接的影响，因此它在各学科技术和国民经济中占有特殊重要的地位。

最初，化学动力学的基本理论是建立在等温过程和均相反应（例如气相反应和液相反应）基础之上的，然而由于热分析技术具有快速，方便的一系列优点，这就吸引了许多学者试图利用这种技术来获取动力学参数。最近几十年来，出现了许多将等温过程动力学理论推进到非等温过程；将均相反应的规律扩展到非均相反应的数学处理论文。Sharp等人对此还发表了不少的评论文章，Sestek还专题讨论了非等温过程动力学的有关问题。直到今天，非等温过程动力学的研究工作还继续朝着纵深方向发展。

从热分析这种实验技术角度来研究动力学问题，可以是热重分析中的质量，热机械分析中的体积或尺寸，动态量热中的热焓，热折射测量中的折射系数，高温衍射中的衍射强度，以及电

导率、磁化率、电势等等。就热重法来讲，用热天平研究反应过程动力学，可以采取两种基本的实验方式——等温过程实验和非等温过程实验，而热重法中等温过程实验和其它常规等温实验法在原则上没有什么根本的区别，在这里不作介绍，仅就最常用的非等温过程热重法，亦即动态热重法进行讨论。在热分析技术中，有时还常用差热分析法(DTA)和差示扫描量热法(DSC)来求取动力学参数，这两种方法从热量变化角度来研究动力学问题，这对于某些反应过程中无质量变化，而只有热量释放或吸收的场合，具有热重法无法代替的特点。

一般来讲，用非等温过程热重法研究动力学过程具有以下几个优点：

(1) 只需要少量的实验试样；

(2) 能在反应从开始到结束的整个温度区间内连续计算动力学参数；

(3) 等温法必须事先把试样升温到一定温度，并有明显的反应时才能进行测量，这样获得的结果往往令人怀疑（因为在出现明显的反应之前，可能试样早已有了反应），而非等温法则无此问题；

(4) 只需要一个试样或若干个试样；

(5) 节省时间并可以同时获得几种信息。

## 第二节 反应动力学的

### 基本参数

经典的化学动力学的基本理论是建立在等温过程和均相反应基础上的。对于均相反应，若假设物质的转变分数为 $\alpha$ ，则从反应开始到结束的整个期间内， $\alpha$ 的数值就在0~1的范围之内作单调的变化。当转变分数为 $\alpha$ 时，反应物的相对浓度应为 $(1-\alpha)$ 。若该反应为基元反应（即由分子间碰撞一步就实现的反应，其中不经过中间产物阶段），则反应速率方程通常遵循以下速率公式：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (4-1)$$

式中  $\frac{d\alpha}{dt}$  为反应速率； $k$  为速率常数； $n$  称为反应级数，可取值为 0、1、2……但目前尚未发现  $n \geq 4$  的基元反应。

对于复杂反应，也可以用(4-1)式表示反应速率，然而其中的  $n$  值就不一定是正整数了，它可以是分数也可以是负数。 $n$  值越大，表示反应物浓度的变化对反应速率的影响就越显著； $n$  值为负数时，则表示反应物浓度的增加反而抑制、减缓了反应过程的进行，使反应速率下降。

在很多情况下，温度的增加可以使反应的速率加大，这时候速率常数  $k$  随温度的变化规律可以用 Arrhenius 方程表示：

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4-2)$$

式中  $A$  为频率因子（或称指前因子）； $E$  为反应活化能； $R$  为气体常数； $T$  为反应时的绝对温度。

(4-2) 式也适用于非基元的复杂反应。为了区别起见，常常在  $A$  和  $E$  的名称之前冠以“表观”二字，称之为表观频率因子和表观活化能。

从 (4-2) 式可以看出：活化能  $E$  越小，反应进行的速率就越大。这一规律的物理意义就在于：任何反应的发生都要通过反应物分子间的碰撞才能得以实现；但是实际上并非所有发生的碰撞都有效，只有当少数能量较大的分子相碰撞后才能引起反应发生。所谓活化能，就是使寻常的分子（能量为其平均值的分子）变成活化态的分子（在能量上具有发生有效碰撞的分子）所需要的最小能量。（关于活化能还有其它的定义法，目前在学术上尚未完全统一）

关于频率因子  $A$ ，已经从碰撞理论和过渡状态理论出发推导出：

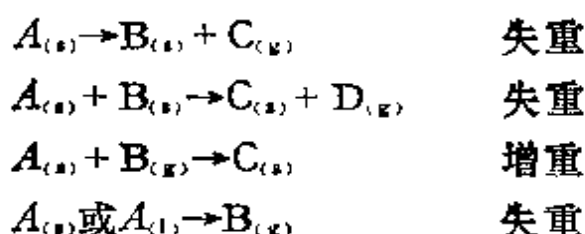
$$A = \frac{\bar{N}}{10^3 \cdot N^2} \cdot Z \quad (4-3)$$

式中 $\bar{N}$ 为阿佛伽德罗常数， $N$ 为单位体积中的分子数， $Z$ 为单位体积中每秒发生碰撞的分子总数。可以看出，频率因子 $A$ 是和碰撞频率 $Z$ 直接相联系的，这就是它的物理实质。

由上可知，反应动力学的基本参量有活化能 $E$ 、反应级数 $n$ 和频率因子 $A$ 。

### 第三节 非等温热重法研究反应动力学的最基本公式

采用热重分析研究反应动力学的过程，通常涉及的反应类型有以下几种：



在反应中的某一时刻 $t$ ，其转变分数 $\alpha$ 可由下式求得：

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (4-4)$$

式中 $w_0$ 为试样在反应前的初始质量；

$w_t$ 为反应进行到 $t$ 时刻的试样质量；

$w_\infty$ 为反应结束后残留物的质量。

对于非等温热重实验，反应是在程序控制升温速率下进行的，有

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (4-5)$$

式中 $\beta$ 为升温速率

合并(4-1)、(4-2)、(4-5)式，并考虑到(4-4)式所表达的 $\alpha$ 含义，便可以得到：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (4-6)$$

上式中加进了设令： $(1-\alpha)^n = f(\alpha)$ ，这是考虑到在固相热分

解反应中，变化速率  $\frac{d\alpha}{dT}$  与转变分数  $\alpha$  之间有更为复杂的函数关系。(4-6) 式就是用非等温热重法研究反应动力学的最基本的公式，以下的讨论都是围绕如何确定符合或接近于实际反应体系的  $f(\alpha)$  的函数形式，以及现实地解出这一体系的反应动力学参数，

Elynn 和 Wall 根据式(4-6)，把从实验数据求取动力学参数的方法分为：微分法、积分法、差减微分法、多个升温速率法、最大速率法以及初始速率法等。但从数学处理方式来看，实际上只有微分法和积分法两大类，下面就其中主要的方法介绍如下，

### (一) 微分法

#### 1. 差减微分法

这个方法是 Freeman 和 Carroll 于 1958 年提出的，所以又称之为 Freeman-Carroll 法，这是一种应用较广泛的方法。

$$\text{由} \quad \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n \quad (4-6)$$

对上式两边取对数得：

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \left( \frac{A}{\beta} \right) + n \ln(1-\alpha) - \frac{E}{RT}$$

对于给出的同一条 TG (或 DTG) 曲线上，取若干个离散点，依两两接近的点 (如  $a$ 、 $b$  点，各点先用三角形法取数分值；

对 DTG 曲线则直接从纵坐标上读取  $\frac{d\alpha}{dT}$  值) 分别写出它们的差减

式，如图 4-1 所示，则对整条曲线应有：

$$\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT} = n \cdot \Delta \ln(1-\alpha) - \frac{E}{R} \cdot \Delta \left( \frac{1}{T} \right)$$

对上式移项变换得：

$$\frac{\Delta \ln \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \quad (4-7)$$

将这样得到的一组数据，作  $\frac{\Delta \ln\left(-\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$  对  $\frac{\Delta\left(-\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$  的关系

图，则从所得直线的斜率便可计算出表观活化能  $E$ ，直线的截距就是反应级数  $n$ ，最后再将  $E$  和  $n$  值代入 (4-6) 式便可求得表观频率因子  $A$ 。

差减微分法的优点是，只要从一条热分析曲线上便可求出全部的动力学参数，并能从中反映出这些参数在整个反应过程中的变化情况，缺点是计算较繁。当采用 DTG 曲线并使用计算机处理时，便能得到快速、满意的结果。这个方法的适用范围，仅限于直接测定由于反应而发生质量变化的  $\alpha$  值及其变化速率  $\frac{d\alpha}{dT}$  的情况，而对于用 TG 曲线测定高分子主链的无规则裂解动力学参数和对于扩散为控制环节的固相反应，以及以相界面为控制环节的反应都是不适用的。因为这些反应的反应速率与反应物面积所成比例，不再遵循 (4-6) 式设定的  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$  的函数关系。对此可以采用下述的积分法中提出的试凑法求解。

## 2. 多个升温速率法

在 Freeman-Carroll 方法中，函数式  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$  是假设的，若用几个不同的升温速率获得的 TG (或 DTG) 曲线，则可以不必作这样具体的假设就可以求解出动力学参数活化能  $E$  的值。

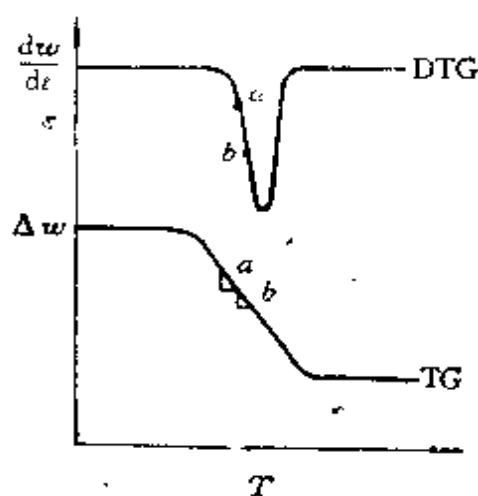


图 4-1 差减微分法  
求取动力学参数示意图

对 (4-6) 式  $\left(\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha)\right)$  移项并两边取自然对数得：

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4-8)$$



由上式看出： $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)$  与  $\frac{1}{T}$  的关系是一直线方程，从直线的斜率便可求得活化能  $E$ ，而与  $f(\alpha)$  的具体形式无关，这样，实验时只要对同一种试样在几种不同的加热速率  $\beta$  ( $\beta = \beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots$ ) 下测得若干条 TG (或 DTG) 曲线，对每一条曲线都取  $\alpha$  值相等点所对应的  $\frac{d\alpha}{dT}$  和  $T$  的数值，作  $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) \sim \frac{1}{T}$  关系，如图 4-2 所示：便可由斜率  $\left(-\frac{E}{R}\right)$  求出  $E$ 。

假如还要进一步求出该反应级数  $n$  和频率因子  $A$  时，则仍需对函数  $f(\alpha)$  设定一个具体的数学形式，如  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ ，则上式中截距  $\ln[A \cdot f(\alpha)]$  就变成  $\ln[A \cdot (1-\alpha)^n]$  形式，展开后有：

$\ln[A(1-\alpha)^n] = \ln A + n \ln(1-\alpha)$ ，该式表明  $\ln[A(1-\alpha)^n]$  与  $\ln(1-\alpha)$  呈直线关系，这条直线的斜率便是反应的级数  $n$  由截距  $\ln A$  可

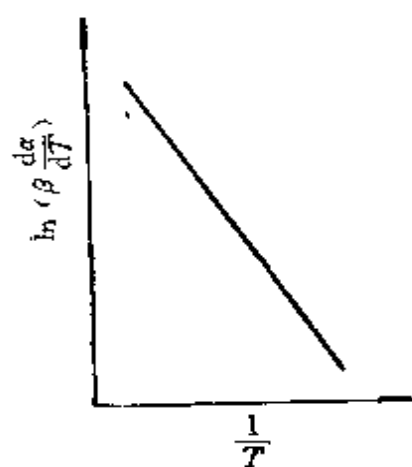


图 4-2  $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) \sim \frac{1}{T}$  关系图

求得频率因子  $A$ 。这样，对上述实验曲线要作如下处理：先对每一条曲线取若干个  $\alpha$  值，测得对应的  $\frac{d\alpha}{dT}$  和  $T$  数据，在  $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) \sim$

$\frac{1}{T}$  图上作若干条直线。然后取

每条直线的截距  $\ln[A(1-\alpha)^n]$  值作为纵坐标，以  $\ln(1-\alpha)$  值（对若干条曲线都取相同  $T_1$  时对应的  $(1-\alpha)$  值）为横坐标，作

$\ln[A(1-\alpha)^n] \sim \ln(1-\alpha)$  图，便可求得该反应在设定  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$  形式下的  $n$  和  $A$ 。

### 3. 最大速率法

利用 DTG 曲线峰顶处的反应速率  $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{max}$  值以及相对应的  $(1-\alpha)$  和温度  $T$  数值，求取反应动力学参数的方法叫做最大速

率法，显然，在DTG曲线的峰顶处反应速率为最大，并且有：

$$\left. \frac{d^2\alpha}{dT^2} \right|_{T=T_p} = 0$$

对(4-6)式两边取自然对数，并在 $T=T_p$ 处对温度 $T$ 求导数，经整理便得：

$$\frac{E}{n} = -\frac{RT_p^2}{(1-\alpha)_p} \cdot \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\max} \quad (4-9)$$

式中角标 $P$ 表示在DTG曲线峰顶处所取的数。由(4-9)式看出：

采用一条DTG曲线峰顶处各数据，便可求出 $\frac{E}{n}$ 值，若已经知道该反应的参数 $n$ 或用其它方法求得，便可算出活化能 $E$ 。

## (二) 积分法

积分法最初是由 Dolye 于 1961 年提出的。用积分法求动力学参数时，也有多种方法，有的只需一条 TG 曲线（单曲线法），有的则需几条 TG 曲线（多曲线法）。但当要求取反应级数 $n$ 时，都需要对 $f(\alpha)$ 设定一个具体的函数形式，例如 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ 。

积分法所使用的最基本公式仍然是方程式

$$\frac{d\alpha}{dT} = -\frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (4-6)$$

对(4-6)式移项后两边进行积分得：

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (4-10)$$

式中 $T_0$ 为开始反应的温度， $\alpha=0$ 是开始反应状态。

目前已经研究过的，也是下面要介绍的 $f(\alpha)$ 的形式，主要还都限于 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ 的形式，其中 $n$ 为可变。为了讨论的方便，令

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha$$

则(4-10)式具有以下形式：

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = -\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (4-11)$$

(4-11)式左边积分得:

$$F(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \begin{cases} -\ln(1-\alpha) & (\text{当 } n=1 \text{ 时}) \\ \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} & (\text{当 } n \neq 1 \text{ 时}) \end{cases}$$

(4-11)式右边为--指数积分, 其结果不能用解析式精确地直接表示, 可以写为:

$$\begin{aligned} \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT &= \frac{AE}{\beta R} \left[ \left( -\frac{e^X}{X} + \int_{-\infty}^X \frac{e^X}{X} dX \right) \right. \\ &\quad \left. - \left( -\frac{e^{X_0}}{X_0} + \int_{-\infty}^{X_0} \frac{e^X}{X} dX \right) \right] \end{aligned}$$

其中  $X = -\frac{E}{RT}$ ,  $X_0 = -\frac{E}{RT_0}$ 。在大多数实际场合下,  $E$  都充分大到可以使包括“0”角标的各项忽略的地步, 因此可取近似式:

$$\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \approx \frac{AE}{\beta R} \left[ -\frac{e^X}{X} + \int_{-\infty}^X \frac{e^X}{X} dX \right] = \frac{AE}{\beta R} P(X)$$

综合(4-11)式左右两边积分结果得到:

$$F(\alpha) = \begin{cases} -\ln(1-\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \cdot P(X) & (\text{当 } n=1 \text{ 时}) \\ \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} = \frac{AE}{\beta R} \cdot P(X) & (\text{当 } n \neq 1 \text{ 时}) \end{cases} \quad (4-12)$$

对于函数  $P(x)$  的近似表达式, 许多学者根据各自的具体情况作出了各式各样的处理, 下面例举一种常见的处理方法加以说明。

### 1. 单曲线处理方式

Doyle对  $P(X)$  函数提出了以下的近似表达式:

$$\ln P(X) = -2.315 + 0.4567X, \text{ 式中 } X = -\frac{E}{RT} \quad (4-13)$$

把(4-13)式代入到(4-12)式, 两边取对数后得:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln \frac{AE}{\beta R} - 2.315$$

$$-0.4567 \frac{E}{RT} \quad (\text{当 } n=1 \text{ 时}) \quad (4-14)$$

$$\ln \left[ \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \right] = \ln \frac{AE}{\beta R} - 2.315$$

$$-0.4567 \frac{E}{RT} \quad (\text{当 } n \neq 1 \text{ 时}) \quad (4-15)$$

可以看出：(4-14)和(4-15)式左边项都与  $\frac{1}{T}$  呈线性关系。下面分两种情况讨论：

(1) 当  $n$  为已知时。在测得的TG曲线上，先用下式关系：

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty}$$

求出一系列温度  $T$  下（即  $t$  时刻）对应的转变分数  $\alpha$  值，

代入(4-14)或(4-15)式计算后作  $\ln[-\ln(1-\alpha)] \sim \frac{1}{T}$  图或

$\ln \left[ \frac{(1-\alpha)^{1-n} - 1}{n-1} \right] \sim \frac{1}{T}$  图。如果事先  $n$  值的选定是正确的话，那么

关系图中应该是一条直线，由直线的斜率可求出  $E$ ，由截距求出  $A$ 。

(2) 当  $n$  为未知时。若不知道该反应的级数或者上述求出的关系图不是一条直线时，那么可以采用“试凑法”，就是在预先假设的一个  $n$  值下进行计算并作图。若得到的关系图不呈直线或线性不好，那么需调整  $n$  值并重复计算和作图过程，反复试凑直至获得一条线性很好的直线。

实践证明：上述单曲线法，当反应级数是简单整数时，一般都能得到满意的结果，当  $n$  为小数或分数时，“试凑法”需花费较多时间，并且有时很难确定  $n$  等于哪一个数更好；特别是当  $\alpha$  的变化范围较小时，更是难以确定。

## 2. 多曲线处理方式

对(4-12)式移项并取对数得(4-16)式：

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} P(X)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{A \cdot E}{R \cdot F(\alpha)} + \ln P(X) \quad (4-16)$$

将(4-13)式代入(4-16)式得:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{RF(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4-17)$$

式中 $T$ 为升温速率为 $\beta$ 时, TG曲线上转变分数 $\alpha$ 到达一恒定值时所对应的绝对温度。

对在不同升温速率 $\beta$ 下得到的若干条TG曲线, 都取转变分数 $\alpha$ 到达某一值时所对应的 $T$ , 如图4-3所示, 作 $\ln \beta \sim \frac{1}{T}$ 关系图, 便可由直线斜率求得活化能 $E$ 值。

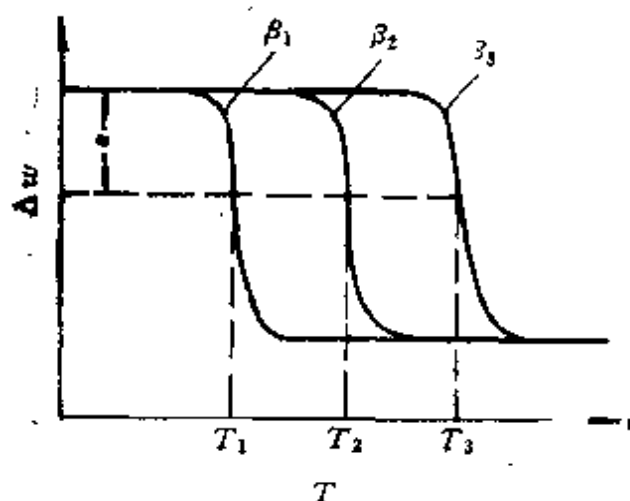


图 4-3 同一种试样不同 $\beta$ 下测得TG曲线  
( $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$ )

利用上述方法求取 $E$ 时, 完全没有迁涉到 $F(\alpha)$ 函数的具体形式和反应级数 $n$ 的数值。但这一方法本身在测得若干条TG曲线实验时, 除 $\beta$ 可变动外, 其它实验条件要求完全一致, 否则原数据就不准确, 使得处理结果不可靠。

积分法与微分法相比, 积分法比较简单、迅速, 因为它不需要计算微分。当反应级数是简单整数时, 一般采用积分法都能获得较好的结果。积分法所求得的动力学参数是在一个反应区间的, 对于某些初期动力学不规则的反应(例如聚合物的分解), 积分

法所得结果可能不准,这时采用微分法较好,因为微分法是基于质量变化速率与温度的关系,也就是说,它是由瞬时值求出的参数。但是不论采用哪种方法,所求取的动力学参数是否符合或接近真实反应,都取决于所选择的函数形式,对于微分法是 $f(\alpha)$ ;对于积分法是 $P(X)$  (确切讲是 $F(\alpha)$ 形式)。

对于所求动力学参数 $E$ 、 $A$ 、 $n$ 的检查,由上看出,不论是哪种方法,最后都是作一条直线关系图。直线关系好的,即直线是很直的,则所求参数为可靠,否则就需修改或另外选择 $f(\alpha)$ 形式或 $F(\alpha)$ 形式,重新计算与作图,直至线性关系好为止,这就是上述的“试凑法”。当然也可以由所求得的动力学参数 $E$ 、 $n$ 、 $A$ 代入原方程中,通过计算绘制出一条曲线(这一步最好由计算机来做),与实验测得的TG曲线比较,吻合得好的,说明 $f(\alpha)$ 或 $F(\alpha)$ 选择是正确的,否则重新选择直至吻合,这就是通常所说的“拟合法”,其实这两种方法是一致的。

#### 第四节 由DTA或DSC曲线 求取动力学参数

在反应过程中,试样的质量不变而有热效应产生时,则可以通过差热分析(DTA)或差示扫描量热法(DSC)的实验曲线,求取反应动力学各参数。

由DTA或DSC曲线求取反应动力学参数的最重要的理论是Borchardt和Daniels于1957年提出的。他们当时考虑的对象是可以进行搅拌的溶液,并且同时还假设:(1)试样和参比物内部的温度各自是均匀的;(2)试样支架和参比物支架的热转移系数相等,并且热量的转移仅仅只是通过热传导来实现的;(3)试样热容在反应前后和反应过程中始终保持不变;(4)在反应过程中任何时刻所释放或吸收的热量数值正比于该时刻的转变分数,在上述假设条件下,对于DTA曲线他们推导出:

$$\alpha = \frac{dH}{\lambda F} = \frac{1}{\lambda F} \int_{T_0}^T [c_p \frac{d(\Delta T)}{dt} + \lambda' \Delta T] dT \quad (4-18)$$

式中,  $\alpha$  为反应过程中的转变分数;  $dH$  为在温度  $T$  时与转变分数  $\alpha$  相对应的释放或吸收的热量;  $\lambda$  为综合传热系数, 其大小取决于坩埚的形状、尺寸、导热率以及试样的特性;  $c_p$  为坩埚和试样的总热容量;  $F$  为 DTA 曲线的整个峰面积;  $\Delta T$  为 DTA 曲线上纵坐标的(高度)值;  $T_0$  为反应开始发生时的温度;  $T$  为反应进行到  $t$  时刻, 转变分数为  $\alpha$  时与之对应的绝对温度。在一般情况下,  $\lambda \cdot \Delta T \gg c_p \frac{d(\Delta T)}{dt}$ , 因此上式可近似为:

$$\alpha = \frac{1}{F} \int_{T_0}^T \Delta T dT = \frac{S}{F} \quad (4-19)$$

式中  $S$  为与  $\alpha$  值相对应的点之前的那部分峰的积分面积, 如图 4-4 所示。

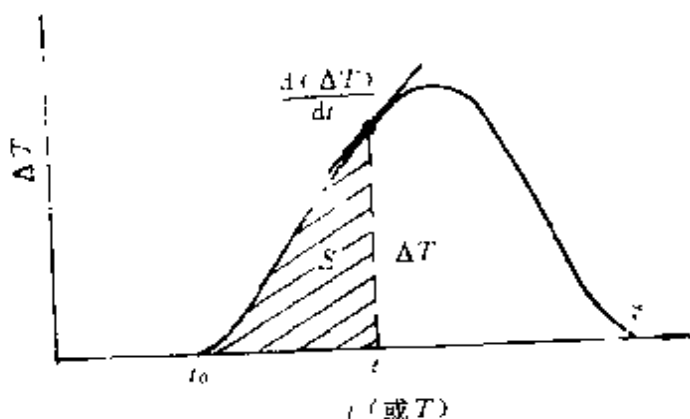


图 4-4 DTA 曲线的逐步积分峰面积

根据 (4-19) 式, 从实验测得的 DTA 曲线上可以得到一系列相对应的转变分数  $\alpha$  和温度  $T$  的数值 (在必要时当然也可以求得  $\frac{d\alpha}{dT}$  等数据), 然后可直接采用前面在热重法求取各种反应动力学参数中所采用的各种方法求得有关动力学参数。为了应用方便, 下面列举出一些作者的处理方式。

#### (一) Kissinger 方法

假设 DTA 峰顶处为最大反应速率发生的位置, 与之相对应的温度为  $T_p$ , 则根据 (4-6) 式, 并设  $\eta = 1$ , 在  $T_p$  处对温度取一阶导

数并令  $\frac{d^2\alpha}{dT^2}=0$ , 则

$$\frac{E}{RT^2} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}}$$

将上式移项后取对数得

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT}$$

上式两边再对  $\frac{1}{T_p}$  微分便得

$$\frac{d\left(\ln \frac{\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (4-20)$$

这就是说, 若对同一试样在不同的升温速率 $\beta$ 下进行差热实验, 便可得到若干条DTA曲线, 然后确定出与各 $\beta$ 值相对应的峰顶温度 $T_p$ 和计算得 $\frac{1}{T_p}, \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ 各数值, 最后绘制 $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \sim \frac{1}{T_p}$ 关系图, 那么从所得直线的斜率, 根据(4-20)式算出反应活化能 $E$ , 其中 $R$ 为气体常数(取值为 $8.314\text{J/mol}\cdot\text{k}$ ).

此外, Kissinger还采用DTA峰前后缘拐点处切线与平行于横坐标的任意直线构成的三角形中, 底边被高所截成两段之间的比例作为该峰的“峰形指数” $\delta$ , 如图4-5所示, 并提出反应级

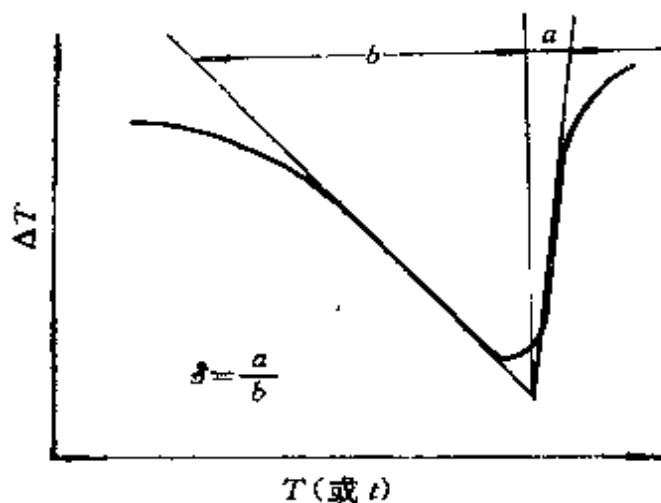


图 4-5 DTA曲线的峰形指数的确定



数  $n$  可由峰形指数  $\delta$  计算得 (峰形指数是一个峰的非对称性的指标):

$$n = 1.26\delta^{\frac{1}{2}} \quad (4-21)$$

Kissinger的方法虽 然在实际工作中得到了较为广泛的应用, 但是有人从数学角度指出: 反应的最大速率点并不一定在峰顶位置, 一律按在峰顶位置处理将会造成较大的误差。

## (二) Freeman-Carroll方法

根据式(4-19), 又因为

$$S = \int_{T_0}^T \Delta T dT \text{ 和 } \beta = \frac{dT}{dt} \text{ 有}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx \frac{\Delta T}{F} \quad (4-22)$$

将(4-22) 式和  $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt}$  关系 (并设  $\beta=1$ ) 代入到:

$$\frac{\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = n - \frac{E}{R} \cdot \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \ln(1-\alpha)} \quad (4-7)$$

式中, 便可得到:

$$\Delta \ln(\Delta T) = n \Delta \ln(F - S) - \frac{E}{R} \cdot \Delta\left(\frac{1}{T}\right) \quad (4-23)$$

因此, 对于一条DTA曲线来讲, 只要求出曲线上一些离散点对应的一系列  $\Delta T$ 、 $T$  和  $S$  以及  $F$  (整个峰的面积) 值, 那么便可作  $\Delta \ln(\Delta T) \sim \Delta \frac{1}{T}$  关系图, 由直线的斜率算得活化能  $E$ , 再作  $\Delta \ln(\Delta T) - \Delta \ln(F - S)$  关系图, 则该直线斜率就是反应级数  $n$ 。最后把求得的  $E$  和  $n$  代入 (4-6) 和 (4-2) 式中便求得频率因子  $A$  和反应速率常数  $k$ 。

## (三) Piloyan方法

将 (4-22) 式代入 (4-6) 式中, 并且两边取对数得:

$$\ln(\Delta T) = c + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad (4-24)$$

式中  $c = \ln K + \ln A$ 。在通常使用的升温速率（例如  $10 \sim 40$  K/min）下，在DTA峰的前半部分，温度  $T$  变化对  $\Delta T$  造成的影响，要比  $\alpha$  变化对它造成的影响更大一些，因此将  $\ln f(\alpha)$  项忽略后得到：

$$\ln(\Delta T) = C - \frac{E}{RT} \quad (4-25)$$

对于既定的一条DTA曲线来讲，（4-25）式中的  $C$  为一常数， $\Delta T$  仅只随  $T$  的变化而改变，这时在峰的前半部分，只要根据对应的一组数据，作出  $\ln(\Delta T) \sim \frac{1}{T}$  关系曲线，那么便可以从得到的直线斜率并根据（4-25）式求出反应活化能  $E$ 。

#### （四）Reich方法

如果在一条DTA曲线峰的两侧，选择  $\Delta T$  值相等的两个点来考虑，此时（4-23）式左侧  $\Delta \ln(\Delta T) = 0$ ，于是有关系式：

$$n = \frac{\frac{E}{R} \cdot \Delta \left( \frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln(F - S)} \quad (4-26)$$

根据上式便可方便的求得反应级数  $n$ 。该法对于DTA的峰对称性好，并且比较平滑的情况下，求得的数值较为可靠。

采用DSC曲线求取动力学参数的方法完全类同于DTA的有关方法。由于差示扫描量热法本身的特长以及DSC仪器结构的特点，使得曲线峰上任意点处的转变分数  $\alpha$  与其对应的部分峰面积之间建立起了更为准确、可靠的一一对应关系，因此一般来讲，采用差示扫描量热法求得的反应动力学参数，相较差热分析法有较高的精确度。但是目前商品化的DSC仪器的最高工作温度只有  $800^\circ\text{C}$ ，因此对于高于  $800^\circ\text{C}$  而又没有质量变化的反应体系，也只有选用DTA或其它热分析技术来进行反应动力学的研究。

上述讨论的内容均属非等温过程，并且大多是在升温条件下

(这样可以避免仪器的热惰性和试样的过冷度等因素的影响)求取动力学参数的。当然利用热分析技术也可以在恒温过程进行等温反应动力学参数的测定,这时对反应动力学参数的求取以及反应动力学方程的确定就变得更加容易。具体的求取方法和确定步骤可参见有关文献。

## 第五节 固态反应机制的判断

### (一) 固态反应机制的类型

在整个反应动力学领域中,研究固态反应的机制相较气态、液态情况更为复杂。在以前的讨论中都是基于一个最基本的前提,这就是反应速率应满足于方程(4-1)的关系:

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(1-\alpha)^n \quad (4-1)$$

在引入Arrhenius方程和控温速率 $\beta = \frac{dT}{dt}$ 之后,变换成方程式(4-6):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (4-6)$$

(4-1)式对于在气相和液相溶液中的反应来说,这一方程几乎是普遍正确的。然而对于固相反应来说,它就显示出很大的局限性。很多人的研究指出:当 $n=0$ 时,(4-1)式能与固态的熔化过程或含有较高程度表面吸附作用的反应相吻合;当 $n = \frac{1}{2}$

时,描述了二维反应界面移动造成的反应;当 $n = \frac{2}{3}$ 时,描述了三维

反应界面移动造成的反应;当 $n=1$ 时,与随机形核控制作用反应中的一种情况相符合。但是当 $n$ 为其它的数值时,其 $n$ 的值作为反应级数就没有明显的物理意义。与此同时,在固态反应中有相当一部分反应,诸如大多数金属的氧化过程,这一类以扩散为控制性环节的反应,往往不能用一个恒定的反应级数 $n$ 值来概括整个

过程的规律性。为此，人们又从 (4-6) 式出发，力图寻找一个最合适的  $f(\alpha)$  函数式以与实际过程相吻合。这也就是迄今为止，讨论反应动力学问题中一个最主要的问题。

经过许多人的研究，就目前的认识水平来看，人们通常将固态的反应机制分为以下几大类：

- (1) 扩散控制型；
- (2) 相界反应型；
- (3) 形核长大型；
- (4) 幂定律型；
- (5) 自催化型；
- (6) 化学反应型。

在上述分类中又分为若干种具体的形式与过程。Sestak 等人还研究了反应动力学过程与各种反应机制之间的关系。表4-1列出了常见的一些固态反应机制以及它们的动力学函数，其中微分形式就是 (4-6) 式中的  $f(\alpha)$ ；积分形式就是 (4-11) 式中设令的  $F(\alpha)$ 。

## (二) 固态反应机制的判断依据与一般过程

用非等温过程求取动力学参数后，来进一步判断反应机制问题。Satava 认为：假设在无限小的时间间隔内，非等温过程可以看成是等温过程，这样，反应速率就有理由用等温过程的通式来表示：

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (4-27)$$

式中  $\alpha$  是转变分数， $f(\alpha)$  是一个与具体反应机制有关的函数。实验是在等速率升温下进行的，引入升温速率  $\beta = \frac{dT}{dt} = \text{常数}$ ，则上式就变成：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (4-6)$$

同前述，对 (4-6) 式移项后两边分别积分便有：

表 4-1 各种类型的固态反应及其对应的反应动力学函数

序号	符号	函数名称	机 制	积分形式 $F(\alpha)$	微分形式 $f(\alpha)$
1	D <sub>1</sub>	抛物线定律	一维扩散	$\alpha^2$	$\frac{1}{2} \alpha^{-1}$
2	D <sub>2</sub>	Valensi (Barrer) 方程	二维扩散 (圆柱形对称)	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$	$(-\ln(1-\alpha))^{-1}$
3	D <sub>3</sub>	Jander 方程	三维扩散 (球形对称)	$(1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^2$	$-\frac{3}{2} (1-\alpha)^{-\frac{2}{3}} (1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}})^{-1}$
4	D <sub>4</sub>	Ginstling-Brounshstein 方程	三维扩散 (球形对称)	$(1-\frac{2}{3}\alpha) - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$	$-\frac{3}{2} ((1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1)^{-1}$
5	D <sub>5</sub>	逆式 Jander 方程	三维扩散	$\left\{ (1+\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\}^2$	$-\frac{3}{2} (1+\alpha)^{-\frac{2}{3}} ((1+\alpha)^{\frac{1}{3}} - 1)^{-1}$
6	D <sub>6</sub>	Z-L-T 方程	三维扩散	$\left\{ \left( \frac{1}{1-\alpha} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right\}^2$	$\frac{3}{2} (1-\alpha)^{-\frac{2}{3}} \left\{ (1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right\}^{-1}$
7	A <sub>1</sub>	Aursami-Erofeev 方程	形核、长大 ( $n=1$ )	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$

续表 4-1

序号	符号	函数名称	机制	积分形式 $F(a)$	微分形式 $f(a)$
8	$A_{1.5}$	同上	形核、长大 ( $n=1.5$ )	$[-\ln(1-a)]^{1/1.5}$	$\frac{3}{2}(1-a)[- \ln(-a)]^{\frac{1}{2}}$
9	$A_2$	同上	形核、长大 ( $n=2$ )	$[-\ln(1-a)]^{\frac{1}{2}}$	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{\frac{1}{2}}$
10	$A_3$	同上	形核、长大 ( $n=3$ )	$[-\ln(1-a)]^{\frac{1}{3}}$	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{\frac{2}{3}}$
11	$A_4$	Aurami- Erofecv 方程	形核、长大 ( $n=4$ )	$[-\ln(1-a)]^{\frac{1}{4}}$	$4(1-a)[- \ln(1-a)]^{\frac{3}{4}}$
12	$R_2$		相界反应 (圆柱形对称)	$1-(1-a)^{\frac{1}{2}}$	$2(1-a)^{\frac{1}{2}}$
13	$R_2$		相界反应 (球形对称)	$1-(1-a)^{\frac{1}{3}}$	$3(1-a)^{\frac{2}{3}}$
14	$P_1$	Mampel哥定律		$a$	1

续表 4-1

序号	符号	函数名称	机 制	积分形式 $F(a)$	微分形式 $f(a)$
15	$P_2$	Mampel 幂定律		$a^{\frac{1}{2}}$	$2a^{-\frac{1}{2}}$
16	$P_2$	Mampel 幂定律		$a^{\frac{2}{3}}$	$3a^{-\frac{1}{3}}$
17	$P_4$	Mampel 幂定律		$a^{\frac{1}{4}}$	$4a^{-\frac{3}{4}}$
18	$A_{u,1}$		自催化反应	$\ln \frac{a}{1-a}$	$a(1-a)$
19	$C_{1.5}$	一 阶 半	化学反应	$(1-a)^{-\frac{1}{2}}$	$2(1-a)^{-\frac{3}{2}}$
20	$C_2$	二 阶	化学反应	$(1-a)^{-1-1}$	$(1-a)^2$

注：序号7~11机制项括号内的 $n=1, 1.5, 2, 3, 4$ 值不是 $(1-a)^n$ 式中的 $n$ 。

$$F(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} P(X) \quad (4-12)$$

其中  $P(X)$  形式同前:

$$P(X) = \left[ \left( -\frac{e^x}{X} + \int_{-\infty}^x \frac{e^x}{X} dx \right) - \left( -\frac{e^{x_0}}{x_0} + \int_{-\infty}^{x_0} \frac{e^x}{X} dx \right) \right],$$

$$X = -\frac{E}{RT}, \quad X_0 = -\frac{E}{RT_0}$$

对 (4-12) 式两边取对数并移项得:

$$\ln F(\alpha) - \ln P(X) = \ln \frac{AE}{\beta R} \quad (4-28)$$

不难看出上式右边项是与温度无关的 (这里把活化能  $E$  看作是与温度无关的常数), 而左边两项都与温度有关。

当选定一个合适的  $P(X)$  近似式是  $\frac{1}{T}$  的线性函数时, 譬如当

$X = -\frac{E}{RT}$  的绝对值足够大时, 选取:  $\ln P(X) = -2.315 - 0.4567$

$\frac{E}{RT}$ , 则  $\ln F(\alpha)$  也必定是  $\frac{1}{T}$  的线性函数 (因为只有当两个函数分

别都是  $\frac{1}{T}$  的线性函数时, 其差值才能是一个常数)。因此, 只要从实验曲线上取一系列  $\alpha$  与  $T$  的对应值, 并将由选定的函数求取的动力学参数  $E$  一并代入, 分别作  $\ln P(X) \sim \frac{1}{T}$  和  $\ln F(\alpha) \sim \frac{1}{T}$  关系图, 如图 4-6 所示。如果函数选择得合适, 便可得到一条线性很好的直线, 如图 4-6 中  $F_1$  线, 此时所选函数就是能反映具体反应机制的函数  $F(\alpha)$  或  $f(\alpha)$ 。否则就需如前述, 采用试凑法重新选择函数形式并求取动力学参数与作图, 直至合适为止。反应机制可由选用的机制函数  $F(\alpha)$  或  $f(\alpha)$  对照表 4-1 中找出。例如直线  $F_1$  (即表 4-1 中序号 7、符号  $A_1$ ) 所对应的反应机制是随机形核、长大 ( $n=1$ ), 机制函数表达式是  $F(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$  或  $f(\alpha)$



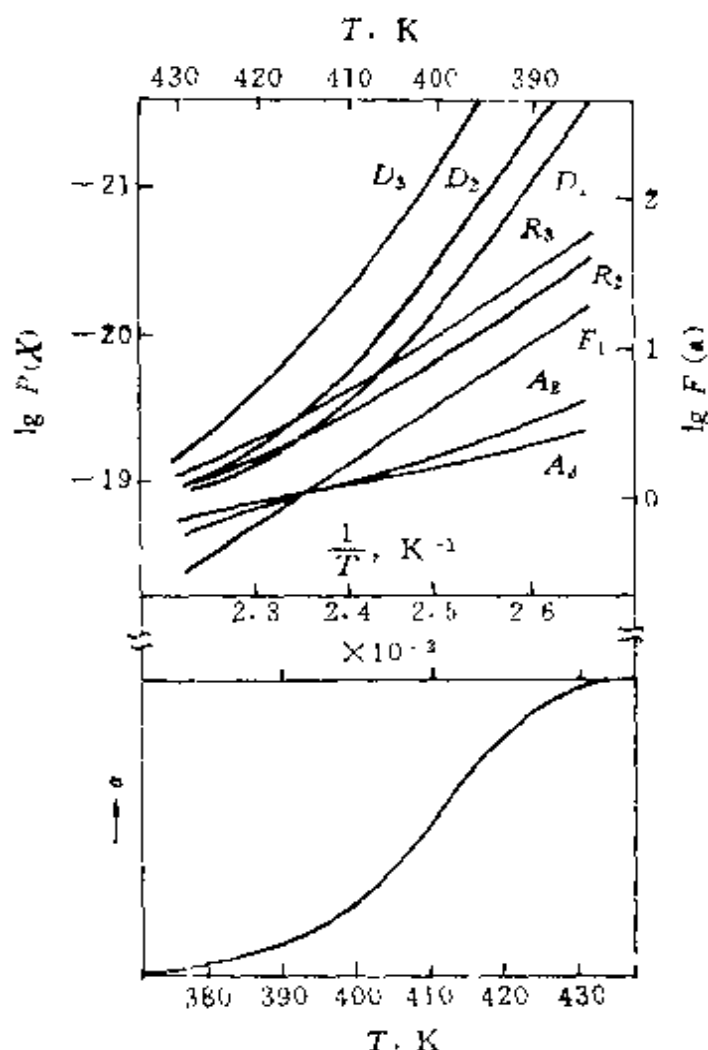


图 4-6 由TG曲线确定反应机制的过程  
上图中各条曲线是对不同动力学方程由实验TG  
曲线数据计算而得的 $\lg F(\alpha) \sim \frac{1}{T}$ —图象，其中

对动力学方程  $F_1$  的 $-\lg P(X) \sim \frac{1}{T}$ —图恰好为  
一直线，活化能为 $125.5 \text{ kJ/mol}$ 。下图的曲线符  
合动力学方程  $F_1$ ，且与 $\beta=1^\circ\text{C/min}$ 时的实验TG  
曲线吻合，其中 $E=125.5 \text{ kJ/mol}$ ，  
 $A=10^{14} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$=1-\alpha。$$

由上看出：要判断一个反应机制是一种工作量很大的事情。  
一些人为了方便、迅速地获得结果，特编制了不少表格，例如：  
 $f(\alpha) \sim \alpha$ ， $F(\alpha) \sim \alpha$ ， $\ln F(\alpha) \sim \alpha$ 等函数关系数值表，它们都具有

很实用的价值。近些年来，一些人采用计算机处理：先将实验数据与各种选定的反应模式（机制函数）进行拟合，由最小二乘法规则判断出与之符合得最好的反应机制函数，最后再在选出的函数基础上求出有关动力学各参数，这就大大提高了所求动力学参数的精度和所确定的机制函数的准确性。

### （三）所确定机制准确性的讨论

上面着重介绍了从非等温热重法获得动力学参数的方法，并进一步推测与判断其反应机制。应当注意，这种判断及所给出的动力学模型是粗略的，或者说这是一种可行的、可能的方法，但是它所给出的结果不是唯一的，更不能认为它是确切无疑的。这里只要指出两点就足以说明：

（1）非等温热重法，也包括其它的动态热分析方法所获得的动力学参数，虽然也经过了严密的数学推导，但仍然都是经验值，因为所有的动态法都要受到实验条件的影响。

（2）要对于一个反应或转变过程确定其反应机制，一般来讲，所需要获取的信息是很多的，譬如反应时间、反应温度、适宜于反应发生的分子数、试样的比表面、密度、试样颗粒的几何因子、气体产物的压强等等。另外还应了解有无逆反应或其它可能的复杂反应的存在，反应过程中主反应是均相还是多相反应，副反应是什么，有无中间产物及中间产物是什么等。即使已经初步判断出一个反应机制，最后也还应对所提出的机制进行多方面的考核，必要时采取一些特殊的其它技术对反应各步进行单独的实验验证与判断。

以上这些问题，一方面是基于固态反应本身的复杂性，另一方面是由于热分析方法只是研究物质的宏观变化。它既不象电子扫描显微镜技术那样能直接观察物质的显微结构，也没有发展到象X射线衍射技术那样，由布拉格公式： $2d\sin\theta = n\lambda$ ，把宏观衍射角 $\theta$ 的测定与晶体微观的晶面间距 $d$ 直接联系起来，因此由单一热谱图来判断、确定一种微观机制，还只能说是一种揣测。

## 第六节 热分析动力学中的若干问题

上面主要介绍了非等温热重法，热分析技术中还有其它许多方法也都可以用来研究反应动力学问题。这些方法的主要特点与处理方法也同热重法相似，有人把用热分析方法进行反应动力学的研究统称为热分析动力学。这个方法很明显的一个特点是方便、迅速。然而不能不清楚地认识到这种方法本身存在的缺点，至少是存在一些有待解决的问题。

### (一) 速率常数 $k$ 对温度的依赖关系

前面所讨论的问题都基于这么一个假设上，即速率常数 $k$ 随温度的变化遵循所谓的Arrhenius方程，

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4-2)$$

并且认为其中的频率因子 $A$ 是一个不随温度变化的常数。然而Arrhenius方程严格来讲，只当在恒定温度情况下才能成立，而 $A$ 值在一般非等温过程中也并非就是一个与温度无关的常数。尽管在大多数情况下， $A$ 随温度的变化与后面指数项随温度的改变相比较要小得多，但它毕竟还是存在的一个问题。

此外，当在不同的升温速率下进行实验，通过由(4-2)和(4-6)式求取动力学参数时发现：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} (1-\alpha)^n = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (4-6)$$

随着升温速率 $\beta$ 的增加，几乎在各系统中，表观活化能 $E$ 和频率因子 $A$ 数值都将减少，而且两者的变化可以用下面的关系式联系起来：

$$\ln A = aE + b;$$

式中 $a$ 、 $b$ 为两个经验常数。这个关系式表明 $A$ 和 $E$ 的同步变化与热分析曲线位置间的联系，如图4-7所示。 $A$ 值减小相当于TG曲线向高温方向移动， $E$ 值减小相当于曲线向低温方向移动，两者的共同作用使之相互得以补偿，故称之为动力学中的补偿效应。

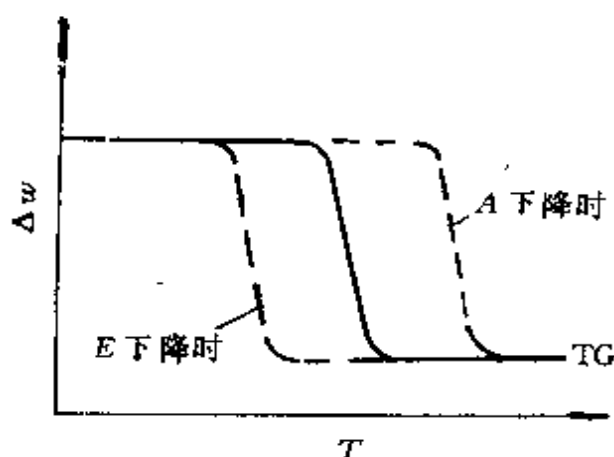


图 4-7 非等温动力学中“补偿效应”示意图

## (二) 等温条件和非等温条件的问题

方程式 (4-1) 和 (4-2) 是反应动力学的最基本公式，它们是建立在等温反应条件之上的。但是在热分析动力学中，多数情况又是非等温条件，那么由等温条件下推导出一系列表达式，在什么样的一些附加条件下才能推广到非等温反应中去呢？Sestak 提出下面的见解：

在非等温过程情况下，为了将反应物（或生成物）分子数的改变和所选择进行测量的物理量的变化都明显地表示出来，引入一个内函量——过程的推进量  $\lambda$ ：

$$\lambda = \frac{N_{Af} - N_{A0}}{N_{Af} - N_{A\infty}} = \frac{Z_f - Z_0}{Z_{\infty} - Z_0} \quad (4-29)$$

式中  $N_A$  为反应物分子数； $Z$  为被测试的物理量。角标 0 为反应开始时的数值； $f$  为反应终了时的数值；角标  $t$  为反应进行到  $t$  时刻的数值。于是系统对于初始或终了态的偏离程度就可以用  $\lambda$  量进行度量。自然，对于在等温过程则有：

$$\alpha = \frac{Z_t - Z_0}{Z_{\infty} - Z_0} \quad (4-30)$$

对比上面两式，如果把  $\alpha$  理解为等温过程的转变分数。则  $\lambda$  便可理解为非等温过程中的转变分数。将它们的比值  $\frac{\lambda}{\alpha}$  定义为过程的平衡推进量  $\lambda_{eq}$ ：

$$\lambda_{eq} = \frac{\lambda}{\alpha} = \frac{Z_{\infty} - Z_0}{Z_f - Z_0} \quad (4-31)$$

式中角标 $\infty$ 表示在等温加热无限长时间后得到的数值。显然，在一般情况下 $Z_{\infty} \neq Z_f$ ，而且 $|Z_{\infty} - Z_0| \geq |Z_f - Z_0|$ ，因此： $\lambda \geq \alpha$

$$(4-32)$$

根据 $\lambda_{eq}$ 对温度的依赖关系，可以将反应过程分为单变量型和不变量型两类，如图4-8所示。

在单变量型中，系统的平衡状态在反应过程中将被改变，并且在大多数情况下，这种改变是在 $T_0$ 开始到 $T_f$ 終了的一个特定温

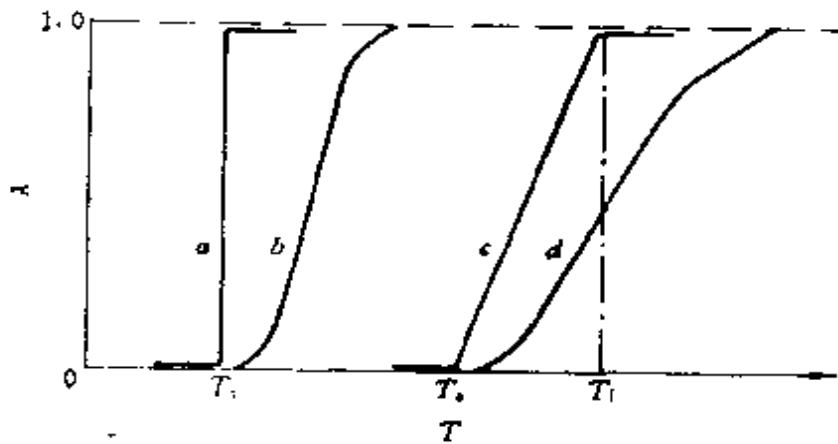


图 4-8 单变量型和不变量型过程的示意图

a—不变量型平衡推进量的理想状态，此时 $\lambda_{eq} = \text{常数}$ ；

b—不变量型真实反应过程，此时 $\frac{d\lambda}{dt} = k f(\lambda)$ ；

c—单变量型平衡推进量的理想状态，此时 $\lambda_{eq} = f(T)$ ；

d—单变量型真实反应过程，此时 $\frac{d\lambda}{dt} = \beta \cdot \frac{d(\ln \lambda_{eq})}{dT} = k \cdot f\left(\frac{\lambda}{\lambda_{eq}}\right)$ 。

度间隔内连续进行的，例如挥发过程、熔融分解过程、固溶体的熔化等都是这一类反应。显然，对于这一类过程，动力学的评价由于需要确定 $\lambda_{eq}$ 对 $T$ 的依赖关系，因而使问题的解决存在着较大的困难，而且这种依赖关系还会随着实验条件的改变而变化。

在不变量型过程中，系统的平衡状态是在一个特定的温度 $T_i$ 下发生突变，大多数的热分析研究涉及的反应都是属于这类过程，例如相转变过程、同成分熔化、结晶过程以及简单的分解过程

等。在不变量型过程中有：

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \text{ 或 } \frac{d\lambda}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\lambda) \quad (4-33)$$

式中 $k$ 为非等温过程中的转变分数 $\lambda$ 的速率常数。

可以看出，不变量型反应动力学的基本方程式就完全类同于等温过程的方程（4-6）形式。

当然，如果在单变量型反应中，设法求出了平衡推进量 $\lambda_{eq}$ 对 $T$ 的依赖关系，那么也可以从下式求取有关的动力学参数：

$$\frac{\left( \frac{d\lambda}{dt} - \beta \frac{d(\ln \lambda_{eq})}{dT} \right)}{\lambda_{eq}} = k \cdot f\left(\frac{\lambda}{\lambda_{eq}}\right) \quad (4-34)$$

可以看出（4-33）就是在 $\lambda_{eq}=1$ 时的一个特殊情况。

### （三）固态反应动力学理论方面的问题

反应动力学的基本方程，包括 Arrhenius 方程式在内，最初都是从气相基元反应总结出来的，以后发现对于液相中进行的简单反应也适用。现在将这些方程式推广到固态反应中会出现一些问题？各种参数的物理意义又是什么？

（1）在固态中，反应物分子不能象在气相或液相中作自由移动，在气相或液相中化学反应是由原子间或分子间的碰撞而引起，反应速率明显地受到粒子间有效碰撞的制约。而在固相中，往往是每一个原子是采取扩散或渗透的方式进入到另一个原子的范围，这样原子或分子间的空间配位分布就成了一种反应进程的制约环节。

（2）在简单的单相体系中，特别是气相反应，总的反应速率不会受到质量和热量转移的强烈影响，而在固相反应中，就不能忽略物质和能量通过固体粒子层较缓慢地输运到反应区域的过程。

（3）在固相反应中，参加反应的组分往往不是均匀地弥散开来，这样固体试样的物理特性将从根本上取决于结构的不完整性（如各种类型的缺陷），以及固体试样的表观特性（如表面状

况、疏松度等)。此外,试样在进行热动力学实验之前所经历的热学或力学方面的处理情况也将明显地影响其反应动力学行为。

(4) 尽管目前人们对固态反应已经提出了扩散控制、相界反应、随机形核等各种类型的反应机制及相应的机制函数(如表4-1中所列),但是,各种参数的物理意义在这些机制或函数中却是十分模糊的。表观活化能 $E$ ,通常是由实验曲线经处理后作 $\lg k \sim \frac{1}{T}$ 图,从直线斜率算得 $E$ 值(kJ/mol)。对某些固态反应

(例如纤维素的热降解)来讲,“每摩尔”究竟有多大程度的真实性和价值就很难说清。因此,Anderson把固态反应动力学参数( $E$ 、 $A$ 、 $n$ )看作是描述化学反应的数学参数,具有经验意义而不具有理论意义。

(5) 随着测量转变分数 $\alpha$ 时存在着各种误差,有时候按前述方法选择而得到的反应机制方程式就不一定完全一致(存在几个 $f(\alpha)$ ,而不是唯一的一个 $f(\alpha)$ 形式)。又由于各个数学表达式之间存在的差异不是很大,因此在区分两个甚至更多个曲线拟合情况时,而要在其中进行取舍往往很困难。

总而言之,直到目前为止,固态反应动力学的理论还不能说是完善地建立了,很多问题还有待于较成熟的理论来进行概括。

#### (四) 实验条件和其它因素方面的问题

在热分析实验中,许多因素,譬如试样颗粒的大小,料在试样盘中填充的体积与深度,试样的均一性,坩埚形状,周围气氛以及分压的大小等等,对动力学参数测定的影响要比利用热分析方法测量其它物理量大得多。即使在严格控制种种实验条件的情况下,采用不同的方法处理实验数据,最终得到的活化能 $E$ 数值仍然相差20%之多。

在测定动力学参数的各种方法中,都不言而喻的假设试样的温度在任何时刻都是均一的。事实上在温度连续不断地变化的热分析实验中,试样内部始终存在着温度梯度,并且当升温速率越大时,这个梯度就越大。在试样内部一旦出现温度差别,尽管这

个差别很小，也会导致反应速率的明显改变。更何况在反应发生热效应时，反应界面和周围环境之间温度能出现很大的差别。为此，减少试样中温度梯度的一个直接方法，就是采用尽可能少的试样和选择较低的升温速率，然而这样做又降低了测试的灵敏度，所以采用高灵敏度的设备，选用适当少量的试样进行实验是可取的方案。

采用DTA和DSC法作动力学分析时，还引入了另一个假设，这就是设定试样和参比物的热容在整个反应过程中保持不变。显然在溶液情况下，可以采用稀溶液的办法来近似满足上述要求。而在固态反应中试样往往发生许多变化，如质量变化、相转变以及烧结、爆裂等情况，都不可避免地要引起试样热容量的改变。这一点从有关的热分析曲线的基线斜率的改变，就可以看出真实情况相对于假设条件的偏离程度。由此可见，就动力学分析而言，一般采用TG法往往要比采用DTA或DSC法能得到更接近实际的结果。

可见，在许多情况下，反应的动力学参数不能看成是试样（或材料）的一类特性参量，进行热分析动力学分析不应单纯是为了求得动力学参数的具体数值，还应与反应过程、材料结构因素、工艺条件等等紧密结合起来进行综合分析与研究。由非等温过程实验获得的动力学各参数，暂且不涉及理论方面的意义如何，至少从形式上它们表示了一个反应速率与温度之间的依赖关系。非等温过程反应动力学研究方法，特别对于同一系列而结构上稍有差异的各种材料的研究中，其所测得的各动力学参数能够起到相互比较和区别的作用。

## 第七节 非等温热重法研究固态 反应动力学应用实例

### 例1 差热-热重联合法测定 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分解

#### 1. 实验

实验在PCT-1型差热天平上进行，选用 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率，



热重量程 10mg, % 档,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉为参比物, 分析纯  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  试样, 大气中, 热天平事先经温度和热重标准物校正。

## 2. 结果与讨论

所测 DTA-TG 曲线如图 4-9 所示。在 DTA 曲线上分别测定各峰的外推起始温度和峰顶温度。在 TG 曲线上测定各失重台阶对应的百分质量。在 TG 曲线各失重台阶上取若干  $\alpha$  (即  $w, \%$ ) 点和对应的  $T$  点值 (注意笔距修正)。在各  $\alpha$  点作失重圆弧线的切线,

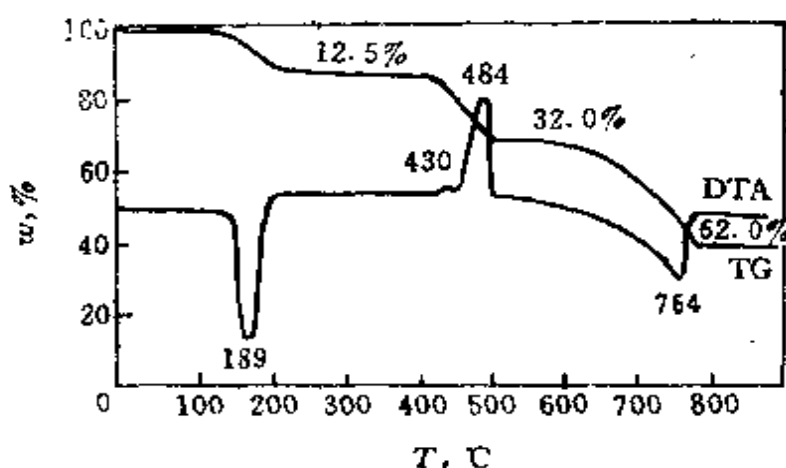


图 4-9  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  热分解的 DTA-TG 曲线

并用三角形法求取各点的  $\frac{d\alpha}{dT}$  值, 计算出两两相邻的  $\Delta \lg \frac{d\alpha}{dT}$ 、

$\Delta \lg(1-\alpha)$  和  $\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$  值。以  $\frac{\Delta \lg \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \lg(1-\alpha)}$  为纵坐标,  $\frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \lg(1-\alpha)}$

为横坐标作图, 如图 4-10 所示。由差减微分法公式:

$$\frac{\Delta \lg \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \lg(1-\alpha)} = n - \frac{E}{2.3R} \cdot \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \lg(1-\alpha)} \quad (4-7)$$

看出, 图中应为一一直线。由直线的斜率计算出表观活化能  $E$  值,

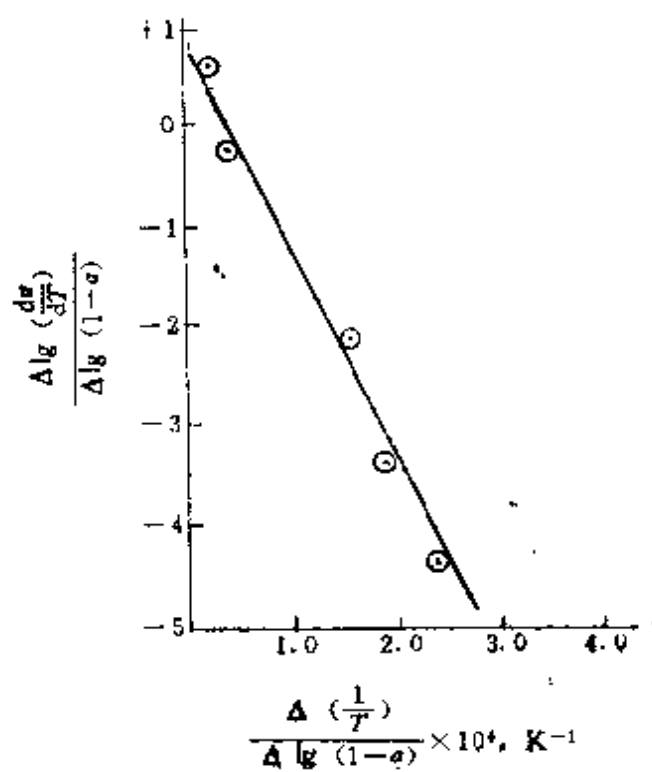


图 4-10  $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$  分解中的

$$\frac{\Delta \lg \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \lg(1-\alpha)} - \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \lg(1-\alpha)} \text{ 关系图}$$

结果见表4-2。

表 4-2  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  热分解由DTA-TG  
曲线所求得各数据

分解反应	DTA 确定的分解温度, °C		TG 失重量, %		测得的表 观活化能 kJ/mol
	外推起始温度	峰顶温度	实验值	理论值	
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (吸)	140	189	12.5	12.3	126.9
$\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{空气}) = \text{CO}_2$ (放)	452	484	32.0	31.6	300.2
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ (吸)	621	764	62.0	61.7	215.5

表中  $E$  值是分别在三个失重台阶上, 各取五个实验点手工处理计算的结果。由 DTA 曲线的结果看出: 整个热分解为吸热-放热-吸热三个过程。

从 TG 曲线上获得的各阶段反应失重量与理论值吻合得很好。

### 3. 问题

(1) 用手工计算测得的  $E$  值重复性不好, 彼此间约相差 50%。

(2) 多次实验,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  试样在 DTA 曲线上  $\sim 130^\circ\text{C}$  处都出现一个小的放热峰, 不知何故。

## 例2 碳酸锰热分解动力学研究

### 1. 研究内容与目的

采用非等温热重-差热联合法测定  $\text{MnCO}_3$  在干、湿空气, 干、湿氢气四种气氛的 TG-DTA 曲线, 经数据处理分别获得四种条件下热分解反应的  $E$ 、 $A$  动力学参数和相应的反应机制。目的在于探索不同气氛对  $\text{MnCO}_3$  热分解机制的影响。

### 2. 试样制备与预处理

用试剂纯  $\text{MnSO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  经沉淀反应制备  $\text{MnCO}_3$ 。充分洗涤后于  $115^\circ\text{C}$  烘干, 经  $-200 \sim +300$  目筛选作试样, 化学分析测定  $\text{SO}_4^{2-}$  为 0.90%。

### 3. 热分析仪性能与校正

实验在 PCT-1 型差热天平上进行, 仪器热重分析感量为 0.05mg, 差热分析灵敏度为  $1\mu\text{V}$ , 工作温度为室温至  $1100^\circ\text{C}$ 。配置了气氛控制单元与主机联用。用 ICTA 推荐的标准  $\text{In}$ 、 $\text{Sn}$  和  $\text{SiO}_2$  样对温度进行了分区校正。以参比物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  光谱纯粉, 在 50mg 热重量程, % 档, 在四种气氛下, 各以 20ml/min 流速, 采用炉子上口进反应气、下口进保护气  $\text{Ar}$ , 中间口出气方式 (以下测试样实验相同), 选用  $\beta = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ , 进行空白基线的测定, 表明有 0.25~0.50mg 的漂移, 在数据取值中均加以扣除。

### 4. 实验过程与所测曲线

每次实验, 精确称取  $(45.00 \pm 0.05)\text{mg}$  试样, 等仪器预烧

稳定后开始测定, 尽量保持坩埚位置相同等实验条件, 重复测定, 所得TG—DTA曲线见图4-11、4-12、4-13和4-14所示。

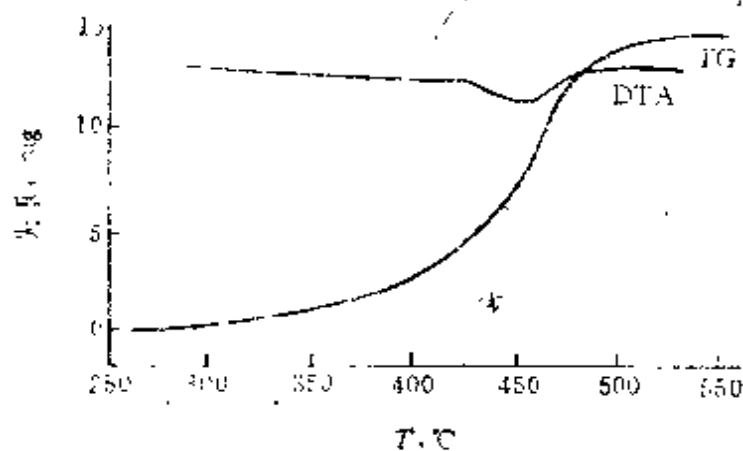


图 4-11  $\text{MnCO}_3$ 在干空气中分解的  
DTA和TG曲线

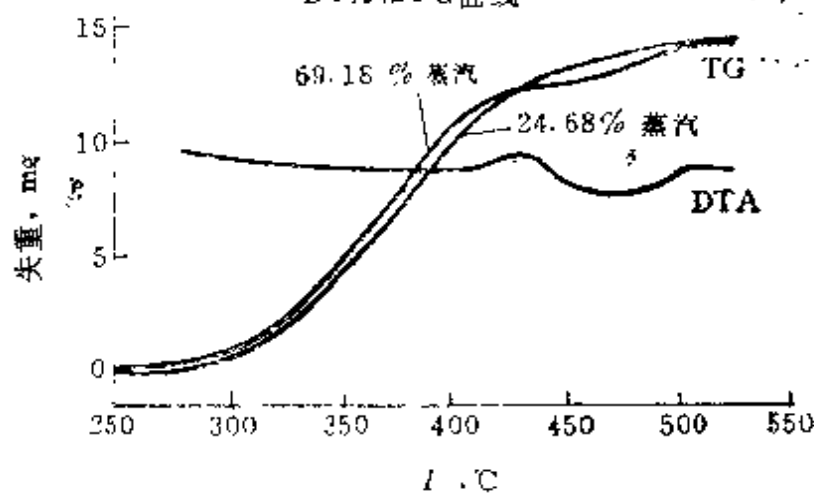


图 4-12  $\text{MnCO}_3$ 在湿空气中分解的  
DTA曲线和TG曲线

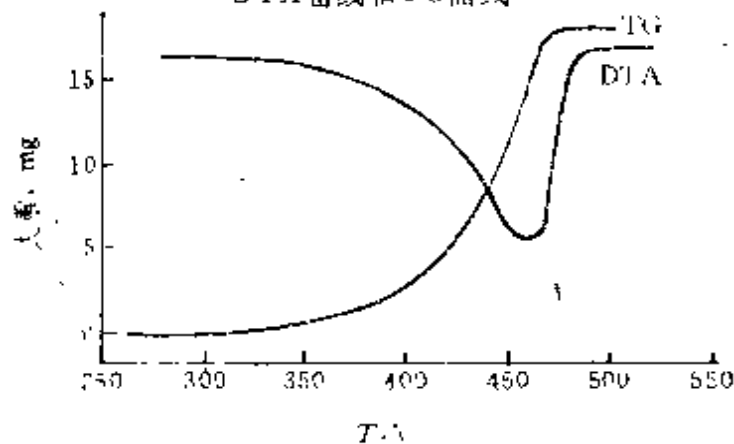


图 4-13  $\text{MnCO}_3$ 在干氢气中分解  
的DTA和TG曲线

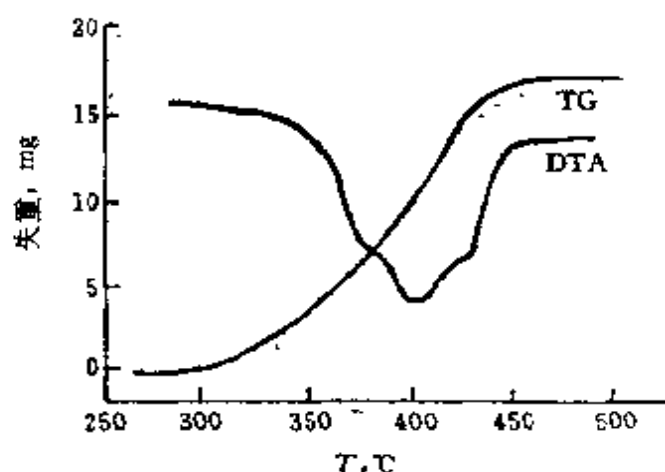


图 4-14  $\text{MnCO}_3$ 在湿氢气中分解的  
DTA和TG曲线

## 5. 实验数据的处理

根据非等温热重法动力学公式有,

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (4-1)$$

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4-2)$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (4-5)$$

$f(\alpha)$ 函数形式, 采用Sestak等人提出的对各种 $f(\alpha)$ 模型进行归纳后的形式:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p \quad (4-35)$$

将以上四式汇总后, 最后得到的是目前非等温过程动力学速率方程的最一般通式:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p \quad (4-36)$$

式中 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 组合情况与反应机制的关系, 见表 4-3 所示, 根据Sestak等人对 $f(\alpha)$ 的推导, 式中 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 在同一反应中只能两两出现,  $m$ 、 $n$ 、 $p$ 均出现的方程暂无明确的物现意义, 同时 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 的数值绝对值一般均小于 1。以下都按此处理。

表 4-3 式 (4-35) 中  $m$ 、 $n$ 、 $p$  的  
不同组合所表示的反应机理 (部分)

机理代号	$f(\alpha)$	$m$	$n$	$p$
$R_1$	$\alpha^n$	$\times$	$\times$	$\times$
$R_2$	$(1-\alpha)^{1/2}$	$\times$	$\triangle$	$\times$
$R_3$	$(1-\alpha)^{2/3}$	$\times$	$\triangle$	$\times$
$D_1$	$\alpha^{-1}$	$\triangle$	$\times$	$\times$
$D_2$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\times$	$\times$	$\triangle$
$D_3$	$(1-\alpha)^{1/3}[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\times$	$\triangle$	$\triangle$
$F_1$	$(1-\alpha)$	$\times$	$\triangle$	$\times$
$F_2$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$\times$	$\triangle$	$\triangle$
$F_3$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$\times$	$\triangle$	$\triangle$

(注):  $R$ —相界面控制;  $D$ —扩散控制;

$F$ —形核控制;  $\times$ —方程式 (4-36) 中该符号为零;

$\triangle$ —方程式 (4-36) 中该符号不为零

$D_3$  的  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{1/3}[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$  与  $f(\alpha) = (1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$  相近似。

### 数据处理步骤:

(1) 将 (4-36) 式移项、整理并改写成求残差平方和  $R$  形式:

$$R = \sum_{i=1}^k \left\{ \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_i - \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} \alpha_i^m (1-\alpha_i)^n [-\ln(1-\alpha_i)]^p \right\}^2 \quad (4-37)$$

(2) 对于同一条实验曲线取  $K$  组实验数据:  $T_i, \alpha_i, \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_i$ ,

并根据反应体系的实际情况及有关  $\text{MnCO}_3$  热分解资料, 选定一组或几组  $E$ 、 $A$  值代入上式, 同时选定  $m$ 、 $n$ 、 $p$  三个数的取值范围 ( $-1$  到  $+1$  之间), 使三者中只两两出现。由上式计算, 原则上以求得残差平方和  $R$  值为极小值时的一组 (往往有相近的几组)  $A$ 、 $E$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$  值。

(3) 为了计算方便, 在每条 TG 曲线上取出  $T_i, \alpha_i$  和对应的

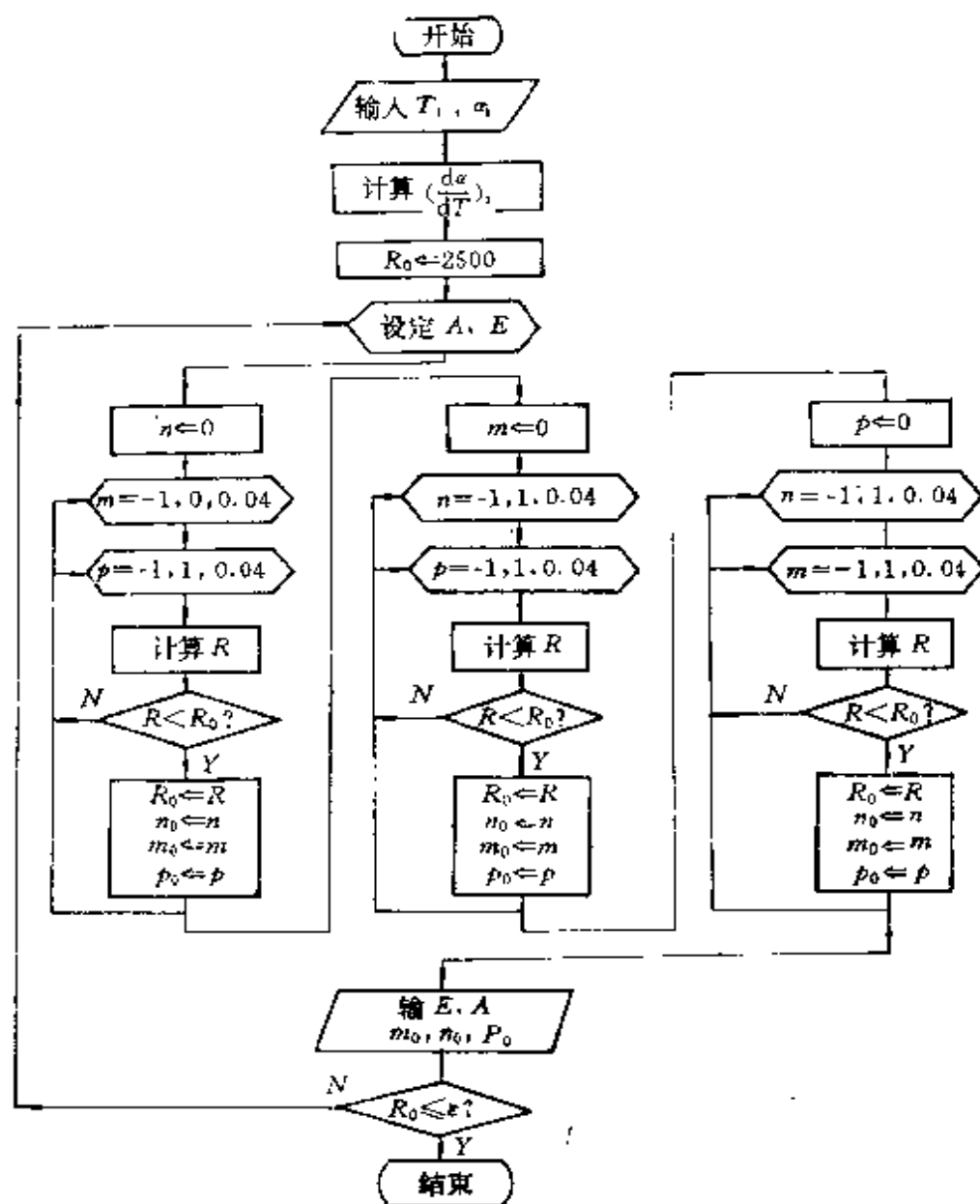


图 4-15 五参数搜寻程序框图

$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$  组数据后，将  $A$ 、 $E$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$  五个参量取值范围选定，用

Fortrum 语言编制了一套确定  $R$  值为最小的搜寻程序，见图 4-15 框图（具体程序略）。要使计算机按所需目标搜寻，需预先确定  $R$  小于某一  $\delta$  值，本程序中取值为万分之一。例如湿空气  $\text{MnCO}_3$

热分解 TG 曲线上所取数据见表4-4，程序中 $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$ 的计算是按三次样条函数插值求出的（其它三种气氛下数据表略）。

（4）经计算机搜寻后便可获得一组或几组对于 $R$ 为很小时（ $R < \delta$ ）的 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 值，由此可以初步确定出一种或几种可能的机制函数 $f(\alpha)$ 形式，例如在湿空气中 $\text{MnCO}_3$ 分解计算机搜寻结果见表4-5。表中 $R = 0.840 \times 10^{-3}$ 、 $0.189 \times 10^{-2}$ 、 $0.530 \times 10^{-4}$ 所对应表4-3中的 $D_3$ 、 $F_2$ 、 $F_3$ 就是可能的机制和机制函数。

表 4-4 湿空气中分解 $\text{MnCO}_3$  试验数据

（水汽含量：69.18%，反应总失重率27.78%

起始温度：550K，结束温度：705K，升温速率：2K/min）

$T, K$	553	557	561	565	569	572	575	578	581	584
$\alpha$	0.0083	0.0163	0.0204	0.0306	0.0408	0.0490	0.0571	0.0653	0.0796	0.0959
$T, K$	587	590	593	596	599	602	605	608	611	614
$\alpha$	0.1122	0.1224	0.1408	0.1592	0.1776	0.1918	0.2184	0.2490	0.2694	0.2878
$T, K$	617	620	623	626	629	632	635	638	641	644
$\alpha$	0.3122	0.3388	0.3673	0.3898	0.4265	0.4490	0.4837	0.5102	0.5367	0.5673
$T, K$	647	650	653	656	659	662	665	668	671	674
$\alpha$	0.6020	0.6306	0.6531	0.6980	0.7224	0.7510	0.7755	0.8000	0.8204	0.8388
$T, K$	677	680	683	686	689	692	695	698	701	705
$\alpha$	0.8714	0.8959	0.9245	0.9429	0.9592	0.9755	0.9857	0.9959	0.9980	1.0000

（5）对（4-36）式移项、整理并两边取对数得：



表 4-5 湿空气中分解 $\text{MnCO}_3$ 反应机理计算结果

$A$	$E, \text{kJ/mol}$	$m$	$n$	$p$	$R$
$0.26 \times 10^{13}$	135.1	0	1	-0.12	$0.8404 \times 10^{-3}$
$0.26 \times 10^{12}$	135.1	0	1	-0.12	$0.816 \times 10^{-1}$
$0.26 \times 10^{11}$	135.1	0	1	-0.16	$0.589 \times 10^{-1}$
$0.565 \times 10^8$	105.5	1	1	0	$0.3217 \times 10^{-2}$
$0.565 \times 10^8$	135.1	0	-0.96	-0.96	$0.189 \times 10^{-2}$
$0.26 \times 10^{10}$	136.9	0	0.36	-0.96	$0.530 \times 10^{-4}$

$$\ln \left\{ \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_i \alpha_i^{-m} (1 - \alpha_i)^{-n} [-\ln(1 - \alpha_i)]^{-p} \right\} = \ln \left( \frac{A}{\beta} \right) - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (4-38)$$

再将搜寻得到的一组或几组 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 值所对应的机制函数具体形式（此时、具体函数式中 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 值与上述搜寻得 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 值不完全一致，这不影响分析，因为搜寻只定性地了解 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 大小和组合情况；亦即下述回归分析时要将具体 $f(\alpha)$ 函数连同 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 代入运算）和所取的实验数据 $T_i$ 、 $\alpha_i$ 和 $\left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_i$ ——代入到

(4-38) 式作线性回归分析，并从分析结果中找出相关系数 $r$ 绝对值为最大的一组数据来，按方程 (4-38) 式作  $\ln \left\{ \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_i \alpha_i^{-m} (1 - \alpha_i)^{-n} [-\ln(1 - \alpha_i)]^{-p} \right\} \sim \frac{1}{T}$  图。从直线斜率求出  $E$ ，截距求出  $A$ 。例如在湿空气中 $\text{MnCO}_3$ 分解反应回归分析见表4-6，表中 $r = |-0.996|$ 为最大。

## 6. 结果与讨论

从表 4-6 看出，在湿空气中  $\text{MnCO}_3$  热分解的反应机制为三维扩散传输过程( $D_3$ )，机制函数为 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} [(1 - \alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]^{-1}$ ，表观活化能  $E = 154.9 \text{ kJ/mol}$ ，表观频率因子  $A = 0.306$

表 4-6 湿空气中分解 $\text{MnCO}_3$  反应回归分析结果

机理方程简记	$f(\alpha)$	$E$ kJ/mol	$A$	相关系数 $r$
$D_3$	$(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	154.9	$0.306 \times 10^{11}$	-0.996
$F_2$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	40.8	$0.1179 \times 10^5$	-0.906
$F_3$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	23.6	$0.488 \times 10^1$	-0.780

表 4-7 不同气氛下碳酸锰热分析动力学结果

气 氛	机理代号	$f(\alpha)$	$E, \text{kJ/mol}$	$A$
干空气	$D_3$	$(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	173.7	$0.2435 \times 10^{11}$
湿空气	$D_3$	$(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	154.9	$0.3060 \times 10^{11}$
干氢气	$D_1$	$\alpha^{-1}$	211.9	$0.4208 \times 10^{14}$
湿氢气	$D_3$	$(1-\alpha)^{1/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	173.7	$0.2986 \times 10^{12}$

$\times 10^{11}$ , 速率方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \times 0.306 \times 10^{11} \cdot e^{-\frac{154900}{RT}} (1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} [(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}} - 1]^{-1} \quad (4-39)$$

同理,可以求得其它三种气氛下的动力学结果,见表4-7所示。

比较表4-7中各气氛下的结果看出:无论在空气还是在氢气中进行碳酸锰的热分解,引入水汽都能使反应表观活化能降低(在TG-DTA曲线上,分解温度向低温方向移动),因此可以认为:在空气或氢气中焙烧碳酸锰时,引入适量的水蒸气主要是催化碳酸锰分解为氧化亚锰和二氧化碳的反应。

本实验还用X射线衍射测定了所制 $\text{MnO}_2$ 的晶体物相,水蒸汽下分解得到的 $\text{MnO}_2$ 具有 $\rho$ 和 $\gamma$ 晶型。经电化学测试,其放电性能综合指标最优,达到并超过了比利时产电池用 $\text{MnO}_2$ ,由此可以得出对工艺有指导性的结论:在水蒸汽下焙烧分解 $\text{MnCO}_3$ ,能耗较低并能获得电学性能优良的 $\text{MnO}_2$ 产品。



## 附录一 ICTA对各类热分析技术的定义

**热重法 (TG)** (Thermogravimetry) 是在程序控制温度下, 测量物质的质量与温度关系的一种技术。所记录的是热重曲线(或TG曲线), 以质量作纵坐标由上向下减少, 温度( $T$ )或时间( $t$ )作横坐标自左向右增加。

**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与温度关系一种技术。所记录的是等压质量变化曲线, 以质量作纵坐标自上向下减少, 温度作横坐标自左向右增加。

**逸出气体检验 (EGD)** (Evolved gas-detection) 是在程序控制温度下, 测量自物质中逸出的挥发物与温度关系的一种技术。

**逸出气体分析 (EGA)** (Evolved gas analysis) 是在程序控制温度下, 测量自物质放出的一种(或数种)挥发物的类别及(或)分量与温度关系的一种技术。对于这种分析, 所用仪器和分析法必须加以明确说明。

**放射热分析(ETA)** (Emanation thermal analysis) 是在程序控制温度下, 测量自物质中放出的放射性物质与温度关系的一种技术。

**热微粒分析(TPA)** (Thermoparticulate analysis) 是在程序控制下温度, 测量物质所放出的微粒物质与温度关系的一种技术。

**加热曲线测定** (Heating-Curve determination) 是在加热型的程序控制温度下, 测量物质的温度与程序温度关系的一种技术。应以试样的温度为纵坐标自下向上表示增加, 程序温度或时间作横坐标自左向右增加。

从这种技术可以得到两种导数曲线: 升温速率曲线(Heating-rate curve) (以 $dT/dt$ 对 $T$ 或 $t$ 作图) 及升温速率倒数曲线 (Inve-

rise heating-rate curves)(以 $dt/dT$ 对 $T$ 或 $t$ 作图)。

当程序降温时,则测得分别为降温速率曲线(Cooling-rate Curve)和降温速率倒数曲线(Inverse cooling-rate curve)。

**差热分析(DTA)**(Differential thermal analysis)是在程序控制温度下,测量物质与参比物之间温度差与温度关系的一种技术。所记录的是差热分析曲线(或DTA曲线);应以温度差( $\Delta T$ )作纵坐标,放热效应向上,吸热效应向下,温度或时间作横坐标,自左向右增加。

**定量差热分析(定量DTA)**(Quantitative differential thermal analysis)。这个名词包括将DTA的装置设计为既可直接测量能量变化又可测量任何其他物理参数定量结果的各种应用。

**差示扫描量热法(DSC)**(Differential scanning calorimetry)是在程序控制温度下,测量输给试样与参比物的功率差与温度关系的一种技术。

依照所用测量方法,这种技术又可分为功率补偿式差示扫描量热法(功率补偿DSC)(Power compensation differential scanning calorimetry)以及热流式差示扫描量热法(热流式DSC)(Heat-flux differential scanning calorimetry)。

**热膨胀法(Thermodilatometry)**是在程序控制温度下,测量物质在可忽略的负荷下尺度与温度关系的一种技术。

依照所测量的尺度,这种技术又可分为线性热膨胀法(Linear thermodilatometry)及体积热膨胀法(Volume thermodilatometry)。

**热机械分析(TMA)**(Thermomechanical analysis)是在程序控制温度下,测量物质在受非振荡性的负荷下所产生的形变与温度关系的一种技术。

这种技术的各种型式由施加应力的种类(如压力,张力,弯力或扭力等)而定,必须加以说明。

**动态热机械法(Dynamic thermomechanometry)**是在程序控制温度下,测量物质在受振荡性的负荷下动态模数及

(或) 阻尼与温度关系的一种技术。

**扭辫分析** (Torsional braid analysis) 是动态热机械法的一种特殊情形, 实验时物料放在一条金属辫带上。

**热发声法** (Thermosonimetry) 是在程序控制温度下, 测量物质的声发射与温度关系的一种技术。

**热传声法** (Thermoacoustimetry) 是在程序控制温度下, 测量通过物质的声波的特性与温度关系的一种技术。

**热光学法** (Thermoptometry) 是在程序控制温度下, 测量物质的光学特性与温度关系的一种技术。

这里测量物质的光学特性又可细分为: 测量总光度时称为**热光度法** (Thermophotometry); 测量某一特殊波长的光度时称为**热光谱法** (Thermospectrometry); 测量折射率时称为**热折射法** (Thermorefractometry); 测量物质发出光的光度时称为**热发光法** (Thermoluminescence); 若用显微镜观察物质的光特性时称为**热微镜法** (Thermomicroscopy)。

**热电学法** (Thermoelectrometry) 是在程序控制温度下, 测量物质的电学特性与温度关系的一种技术, 这里的电学特性是指物质的电阻, 电容, 电导等。

**热磁学法** (Thermomagnetometry) 是在程序控制温度下, 测量物质的磁化率与温度关系的一种技术。

## 附录二 DTA、DSC、TG、DTG术语 及说明(GB6425-86)

中文名称	英文缩写	英文名称	备 注
试 样	S	Sample	实际研究的材料, 即被测定的物质(不论稀释与否)
参 比 物	R	Reference material	通常在实验温度范围内热惰性物质
样 品		Specimens	试样与参比物

续表

中文名称	英文缩写	英文名称	备 注
试样温度	T <sub>s</sub>	Temperature of the sample	
参比物温度	T <sub>r</sub>	Temperature of the reference material	
试样支持器		Sample holder	放试样的容器及支架
参比物支持器		Reference holder	放参比物的容器及支架
样品支架组件		Specimen-holder assembly	放置样品的整套组件。当热源或冷源与支持器合为一体时,则此热源或冷源亦视为组件的一部分
均温块体		Block	样品或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
热天平		Thermobalance	在程序温度下,连续称量试样质量的仪器
试样质量	m <sub>s</sub>	Mass of the sample	
质 量	m	Mass	
重 量	w	Weight	其性质与力相同,即质量与重力加速度之积
反应分数	$\alpha$	Fraction reacted	(1)指已反应的分数;(2) $T_{0.5}$ :反应分数为0.5时的温度;(3) $t_{0.3}$ :反应分数为0.3时的时间
差热偶偶 ( $\Delta T$ 热电偶)		Differential thermocouple( $\Delta T$ thermocouple)	测量温度差用的热电偶系统
测温热电偶 (T热电偶)		Temperature thermocouple(T thermocouple)	测量温度用的热电偶系统
DTA曲线			所有定义均指单峰而言,多峰系统可视为各单峰叠加的结果(图1为吸热时的典型DTA曲线;图2为放热时的典型DTA曲线)

续表

中文名称	英文缩写	英文名称	备 注
基 线		Base line	DTA曲线上相应 $\Delta T$ 近似于零的部分(如图1中 <i>AB</i> 和 <i>DE</i> )
峰		Peak	DTA曲线从基线上先离开而后再回到基线的部分(如图1中 <i>BCD</i> )
吸 热 峰		Endothermic peak	试样温度低于参比物温度的峰,即在差热曲线上 $\Delta T$ 为负值的峰(如图3中1峰)
吸 热		Endotherm	
放 热 峰		Exothermic peak	试样温度高于参比物温度的峰,即在差热曲线上 $\Delta T$ 为正值的峰(如图3中2峰)
放 热		Exotherm	
峰 宽		Peak width	离开基线点至回到基线点间的温度或时间的间隔(如图1中 <i>B'D'</i> )
峰 高		Peak height	垂直于温度轴或时间轴自峰顶( <i>C</i> )至内插基线的距离(如图1中的 <i>CF</i> )
峰 面 积		Peak area	峰和内插基线所包围的面积(如图1中的 <i>BCDB</i> )
外推始点		Extrapolated onset	在峰的前沿最大斜率点的切线与外推基线的交点(如图1中的 <i>G</i> 点)
起始温度	Ti	Initial temperature	指峰顶的温度
终止温度	Tf	Final temperature	
峰 温	Tp	Temperature of the peak	
外推起始温度	Te	Temperature of the extrapolated onset	



续表

中文名称	英文缩写	英文名称	备 注
玻璃化温度	T <sub>g</sub>	Glass transition temperature	指玻璃化转变温度
结晶温度	T <sub>c</sub>	Temperature of crystallization	
熔融温度	T <sub>m</sub>	Temperature of melting	
固态转变温度	T <sub>σ</sub>	Temperature of a Solid-state transition	
TG曲线			所有定义均指单步(或单台阶)过程而言(如图4所示)。多步(或多台阶)过程可视为一系列单步过程叠加的结果
平 台		Plateau	TG曲线上质量基本不变的部分(如图4中AB和CD,图4为横坐标为温度或时间时的典型TG曲线)
起始温度	T <sub>i</sub>	Initial temperature	质量变化累积到热天平可以检测时的温度
终止温度	T <sub>f</sub>	Final temperature	质量变化累积达到最大值时的温度
反应区间		Reaction interval	起始温度与终止温度的温度间隔(如图5中T <sub>i</sub> ~T <sub>f</sub> ,图5横坐标为温度)

主: DSC曲线、DTG曲线与DTA曲线相似,其区别只是纵坐标的物理量不同。

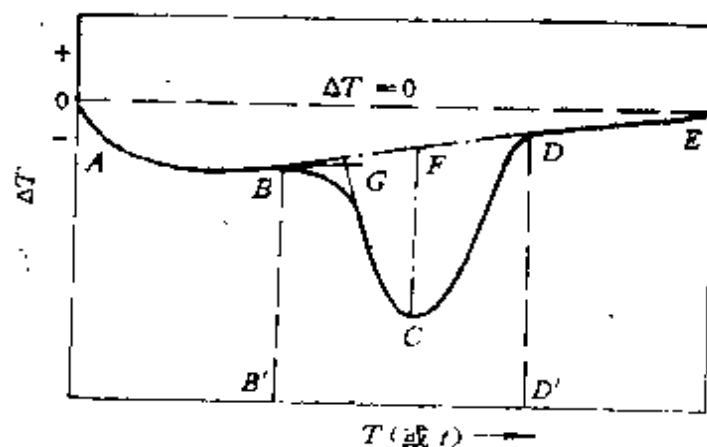


图 1 吸热时典型DTA曲线

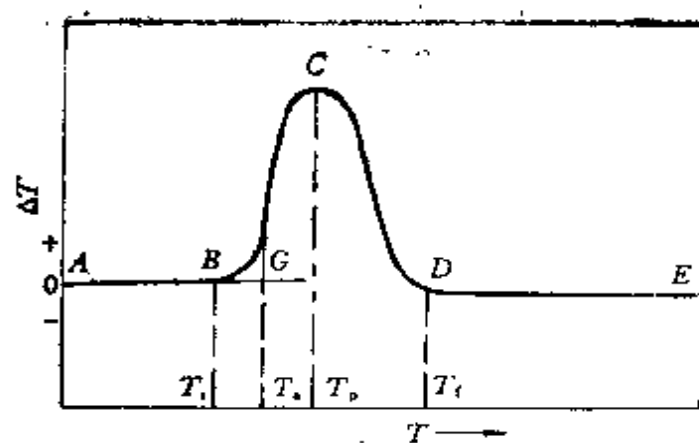


图 2 放热时典型DTA曲线

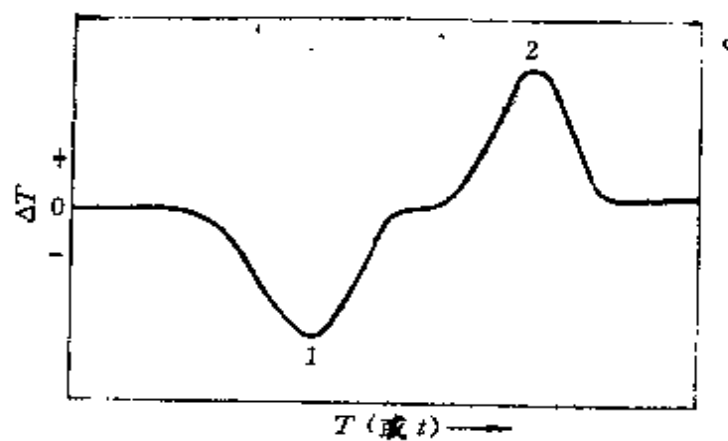


图 3 典型吸热峰和放热峰

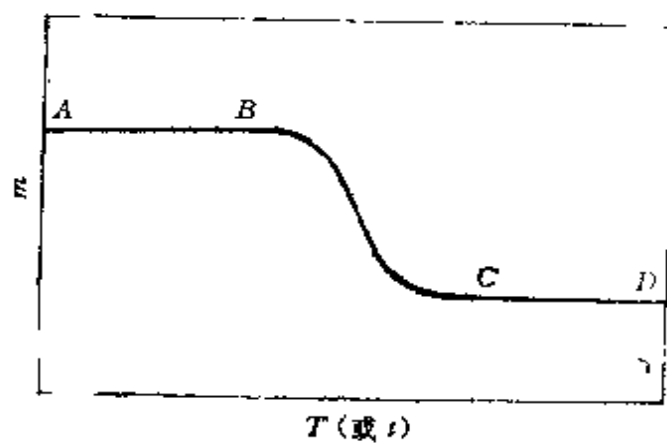


图 4 典型TG曲线

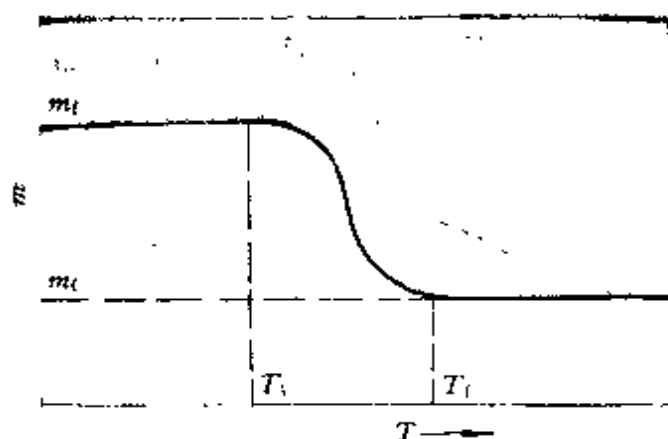


图 5 典型TG曲线

### 附录三 ICTA推荐的记录热分析数据方法

DTA、TG、ECA、EGD或TMA数据应附下列各项说明：

(1) 所有物质(试样, 参比物, 稀释剂)的标志, 都应用明确的名称、化学式或等价的组分数据予以标明。

(2) 所有物质的来源、历史、预处理及化学纯度应尽可能详细说明。

(3) 在发生重要现象的温度范围内, 平均线性温度速率的变化应加以说明, 非线性温度程序也应详细说明。

(4) 试样气氛应说明压力、组分和纯度, 是否静态, 自发气氛或动态通过试样, 或笼罩于试样之上等也要加以说明, 以及环境空气压力和湿度说明。如果压力不是大气压则应说明控制方法。

(5) 对试样支持器尺寸、几何形状和材料应加以说明。

(6) 应说明加载方法(准静态或动态)。

(7) 用时间或温度标明横坐标的刻度。作图时, 时间或温度应自左向右增加。

(8) 应说明鉴定中间产物或最终产物的方法。

(9) 全部原始记录应如实重复。

(10) 对所用仪器型号和(或)商品名称, 以及测温热电偶

位置等应加说明。

报道DTA数据附加下列说明：

(1) 尽可能鉴定每一个热效应和提出支持论据的补充说明。

(2) 试样的重量及稀释度应加以说明。

(3) 热电偶的几何形状和材料，差示热电偶和测温热电偶的位置都应说明。

(4) 纵坐标刻度在一定温度下每一度(℃)的偏移。作图时向上的偏移表示相对于参比物的正温差，向下偏移为负温差，例外者应加以说明。

报道TG数据应加下列说明：

(1) 说明试样的重量和纵坐标质量刻度，质量曲线以向下表示失重趋势，例外者应加以说明，如有需要可附加刻度(如分解百分比，分子组分)作纵坐标。

(2) 用微商热重法，应说明微商方法和纵坐标单位。

报道EGA或EGD记录应附加下列说明：

(1) 明确说明反应时试样的环境温度。

(2) 应尽可能用专门术语说明纵坐标刻度。一般逸出气体的浓度增加用曲线向上表示，对气体密长增加，也用曲线向上表示，例外者应加以说明。

(3) 试样与检测器之间的系统流速，总体积，结构和温度，连同系统内时间滞后都应加以说明。

(4) 试样加热和逸出气体检测与测量系统之间连接界面的位置应加以说明。

(5) 在EGA情况，如未用确切的单位，则应对被测物质的浓度与信号大小的关系加以说明。例如火焰离子化信号对碳原子数与它们的键合以及浓度的依赖关系应加以说明。

报道TMA记录应附加下列说明：

(1) 样试的环境温度应说明。

(2) 形变类型(拉伸，扭转，弯曲)和加载物的尺寸，几

何形状和材料应加以说明。

(3) 纵坐标的标明应尽可能用专门术语。对于静态法, 增大膨胀, 伸长率或伸长, 以及扭转的位移都用曲线向上表示。增加锥入度或弯曲形变则以曲线向下表示。对于动态机械方法, 用曲线向上表示相对模量和 (或) 机械损耗, 例外者应加以说明。

#### 附录四 ICTA 已确定的温度标准物质

种 类	化 合 物	标准温度	提供的克数(毫升数)
GM754	聚苯乙烯	105℃	10g
GM757	1,2-二氯乙烷	-32℃	4mL
	环己烷	转变-83℃; 熔点7℃	4mL
	二苯醚	30℃	4mL
	邻-联三苯	58℃	5g
GM758	KNO <sub>3</sub>	128℃	10g
	In	157℃	3g
	Sn	232℃	3g
	KClO <sub>4</sub>	300℃	10g
	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	430℃	3g
GM759	KClO <sub>4</sub>	300℃	10g
	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	430℃	3g
	石英	573℃	3g
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	583℃	10g
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665℃	10g
GM760	石英	573℃	3g
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	583℃	10g
	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	665℃	10g
	BaCO <sub>3</sub>	810℃	10g
	SrCO <sub>3</sub>	925℃	10g

注, 出售的GM758、GM759、GM760三种标准物质中, 含有重复的物质样品、

# 附录五 热分析技术中几种常用热电偶 的温度-热电势对照表

## (一) 铂铑10-铂热电偶分度表

分度号: S

(参考端温度为0℃)

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
-50	-0.236									
-40	-0.194	-0.199	-0.203	-0.207	-0.211	-0.215	-0.220	-0.224	-0.228	-0.232
-30	-0.150	-0.155	-0.159	-0.164	-0.168	-0.173	-0.177	-0.181	-0.186	-0.190
-20	-0.103	-0.108	-0.112	-0.117	-0.122	-0.127	-0.132	-0.136	-0.141	-0.145
-10	-0.053	-0.058	-0.063	-0.068	-0.073	-0.078	-0.083	-0.088	-0.093	-0.098
0	-0.000	-0.005	-0.011	-0.016	-0.021	-0.027	-0.032	-0.037	-0.042	-0.048
0	0.000	0.005	0.011	0.016	0.022	0.027	0.033	0.038	0.044	0.050
10	0.055	0.061	0.067	0.072	0.078	0.084	0.090	0.095	0.101	0.107
20	0.113	0.119	0.125	0.131	0.137	0.142	0.148	0.154	0.161	0.167
30	0.173	0.179	0.185	0.191	0.197	0.203	0.210	0.216	0.222	0.228
40	0.235	0.241	0.247	0.254	0.260	0.266	0.273	0.279	0.286	0.292
50	0.299	0.305	0.312	0.318	0.325	0.331	0.338	0.345	0.351	0.358
60	0.365	0.371	0.378	0.385	0.391	0.398	0.405	0.412	0.419	0.425
70	0.432	0.439	0.446	0.453	0.460	0.467	0.474	0.481	0.488	0.495
80	0.502	0.509	0.516	0.523	0.530	0.537	0.544	0.551	0.558	0.566
90	0.573	0.580	0.587	0.594	0.602	0.609	0.616	0.623	0.631	0.638
100	0.645	0.653	0.660	0.667	0.675	0.682	0.690	0.697	0.704	0.712
110	0.719	0.727	0.734	0.742	0.749	0.757	0.764	0.772	0.780	0.787
120	0.795	0.802	0.810	0.818	0.825	0.833	0.841	0.848	0.856	0.864
130	0.872	0.879	0.887	0.895	0.903	0.910	0.918	0.926	0.934	0.942
140	0.950	0.957	0.965	0.973	0.981	0.989	0.997	1.005	1.013	1.021
150	1.029	1.037	1.045	1.053	1.061	1.069	1.077	1.085	1.093	1.101
160	1.109	1.117	1.125	1.133	1.141	1.149	1.158	1.166	0.174	1.182
170	1.190	1.198	1.207	1.215	1.223	1.231	1.240	1.248	1.256	1.264
180	1.273	1.281	1.289	1.297	1.306	1.314	1.322	1.331	1.339	1.347
190	1.356	1.364	1.373	1.381	1.389	1.398	1.406	1.415	1.423	1.432
200	1.440	1.448	1.457	1.465	1.474	1.482	1.491	1.499	1.508	1.516

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
210	1.525	1.534	1.542	1.551	1.559	1.568	1.576	1.585	1.594	1.602
220	1.611	1.620	1.628	1.637	1.645	1.654	1.663	1.671	1.680	1.689
230	1.698	1.706	1.715	1.724	1.732	1.741	1.750	1.759	1.767	1.776
240	1.785	1.794	1.802	1.811	1.820	1.829	1.838	1.846	1.855	1.864
250	1.873	1.882	1.891	1.899	1.908	1.917	1.926	1.935	1.944	1.953
260	1.962	1.971	1.979	1.988	1.997	2.006	2.015	2.024	2.033	2.042
270	2.051	2.060	2.069	2.078	2.087	2.096	2.105	2.114	2.123	2.132
280	2.141	2.150	2.159	2.168	2.177	2.186	2.195	2.204	2.213	2.222
290	2.232	2.241	2.250	2.259	2.268	2.277	2.286	2.295	2.304	2.314
300	2.323	2.332	2.341	2.350	2.359	2.368	2.378	2.387	2.396	2.405
310	2.414	2.424	2.433	2.442	2.451	2.460	2.470	2.479	2.488	2.497
320	2.506	2.516	2.525	2.534	2.543	2.553	2.562	2.571	2.581	2.590
330	2.599	2.608	2.618	2.627	2.636	2.646	2.655	2.664	2.674	2.683
340	2.692	2.702	2.711	2.720	2.730	2.739	2.748	2.758	2.767	2.776
350	2.786	2.795	2.805	2.814	2.823	2.833	2.842	2.852	2.861	2.870
360	2.880	2.889	2.899	2.908	2.917	2.927	2.936	2.946	2.955	2.965
370	2.974	2.984	2.993	3.003	3.012	3.022	3.031	3.041	3.050	3.059
380	3.069	3.078	3.088	3.097	3.107	3.117	3.126	3.136	3.145	3.155
390	3.164	3.174	3.183	3.193	3.202	3.212	3.221	3.231	3.241	3.250
400	3.260	3.269	3.279	3.288	3.298	3.308	3.317	3.327	3.336	3.346
410	3.356	3.365	3.375	3.384	3.394	3.404	3.413	3.423	3.433	3.442
420	3.452	3.462	3.471	3.481	3.491	3.500	3.510	3.520	3.529	3.539
430	3.549	3.558	3.568	3.578	3.587	3.597	3.607	3.616	3.626	3.636
440	3.645	3.655	3.665	3.675	3.684	3.694	3.704	3.714	3.723	3.733
450	3.743	3.752	3.762	3.772	3.782	3.791	3.801	3.811	3.821	3.831
460	3.840	3.850	3.860	3.870	3.879	3.889	3.899	3.909	3.919	3.928
470	3.938	3.948	3.958	3.968	3.977	3.987	3.997	4.007	4.017	4.027
480	4.036	4.046	4.056	4.066	4.076	4.086	4.095	4.105	4.115	4.125
490	4.135	4.145	4.155	4.164	4.174	4.184	4.194	4.204	4.214	4.224
500	4.234	4.243	4.253	4.263	4.273	4.283	4.293	4.303	4.313	4.323
510	4.333	4.343	4.352	4.362	4.372	4.382	4.392	4.402	4.412	4.422
520	4.432	4.442	4.452	4.462	4.472	4.482	4.492	4.502	4.512	4.522
530	4.532	4.542	4.552	4.562	4.572	4.582	4.592	4.602	4.612	4.622
540	4.632	4.642	4.652	4.662	4.672	4.682	4.692	4.702	4.712	4.722

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
550	4.732	4.742	4.752	4.762	4.772	4.782	4.792	4.802	4.812	4.822
560	4.832	4.842	4.852	4.862	4.873	4.883	4.893	4.903	4.913	4.923
570	4.933	4.943	4.953	4.963	4.973	4.984	4.994	5.004	5.014	5.024
580	5.034	5.044	5.054	5.065	5.075	5.085	5.095	5.105	5.115	5.125
590	5.136	5.146	5.156	5.166	5.176	5.186	5.197	5.207	5.217	5.227
600	5.237	5.247	5.258	5.268	5.278	5.288	5.298	5.309	5.319	5.329
610	5.339	5.350	5.360	5.370	5.380	5.391	5.401	5.411	5.421	5.431
620	5.442	5.452	5.462	5.473	5.483	5.493	5.503	5.514	5.524	5.534
630	5.544	5.555	5.565	5.575	5.586	5.596	5.606	5.617	5.627	5.637
640	5.648	5.658	5.668	5.679	5.689	5.700	5.710	5.720	5.731	5.741
650	5.751	5.762	5.772	5.782	5.793	5.803	5.814	5.824	5.834	5.845
660	5.855	5.866	5.876	5.887	5.897	5.907	5.918	5.928	5.939	5.949
670	5.960	5.970	5.980	5.991	6.001	6.012	6.022	6.033	6.043	6.054
680	6.064	6.075	6.085	6.096	6.106	6.117	6.127	6.138	6.148	6.159
690	6.169	6.180	6.190	6.201	6.211	6.222	6.232	6.243	6.253	6.264
700	6.274	6.285	6.295	6.306	6.316	6.327	6.338	6.348	6.359	6.369
710	6.380	6.390	6.401	6.412	6.422	6.433	6.443	6.454	6.465	6.475
720	6.486	6.496	6.507	6.518	6.528	6.539	6.549	6.560	6.571	6.581
730	6.592	6.603	6.613	6.624	6.635	6.645	6.656	6.667	6.677	6.688
740	6.699	6.709	6.720	6.731	6.741	6.752	6.763	6.773	6.784	6.795
750	6.805	6.816	6.827	6.838	6.848	6.859	6.870	6.880	6.891	6.902
760	6.913	6.923	6.934	6.945	6.956	6.966	6.977	6.988	6.999	7.009
770	7.020	7.031	7.042	7.053	7.063	7.074	7.085	7.096	7.107	7.117
780	7.128	7.139	7.150	7.161	7.171	7.182	7.193	7.204	7.215	7.225
790	7.236	7.247	7.258	7.269	7.280	7.291	7.301	7.312	7.323	7.334
800	7.345	7.356	7.367	7.377	7.388	7.399	7.410	7.421	7.432	7.443
810	7.454	7.465	7.476	7.486	7.497	7.508	7.519	7.530	7.541	7.552
820	7.563	7.574	7.585	7.596	7.607	7.618	7.629	7.640	7.651	7.661
830	7.672	7.683	7.694	7.705	7.716	7.727	7.738	7.749	7.760	7.771
840	7.782	7.793	7.804	7.815	7.826	7.837	7.848	7.859	7.870	7.881
850	7.892	7.904	7.915	7.926	7.937	7.948	7.959	7.970	7.981	7.992
860	8.003	8.014	8.025	8.036	8.047	8.058	8.069	8.081	8.092	8.103
870	8.114	8.125	8.136	8.147	8.158	8.169	8.180	8.192	8.203	8.214
880	8.225	8.236	8.247	8.258	8.270	8.281	8.292	8.303	8.314	8.325



续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
890	8.336	8.348	8.359	8.370	8.381	8.392	8.404	8.415	8.426	8.437
900	8.448	8.460	8.471	8.482	8.493	8.504	8.516	8.527	8.538	8.549
910	8.560	8.572	8.583	8.594	8.605	8.617	8.628	8.639	8.650	8.662
920	8.673	8.684	8.695	8.707	8.718	8.729	8.741	8.752	8.763	8.774
930	8.786	8.797	8.808	8.820	8.831	8.842	8.854	8.865	8.876	8.888
940	8.899	8.910	8.922	8.933	8.944	8.956	8.967	8.978	8.990	9.001
950	9.012	9.024	9.035	9.047	9.058	9.069	9.081	9.092	9.103	9.115
960	9.126	9.138	9.149	9.160	9.172	9.183	9.195	9.206	9.217	9.229
970	9.240	9.252	9.263	9.275	9.282	9.298	9.309	9.320	9.332	9.343
980	9.355	9.366	9.378	9.389	9.401	9.412	9.424	9.435	9.447	9.458
990	9.470	9.481	9.493	9.504	9.516	9.527	9.539	9.550	9.562	9.573
1000	9.585	9.596	9.608	9.619	9.631	9.642	9.654	9.665	9.677	9.689
1010	9.700	9.712	9.723	9.735	9.746	9.758	9.770	9.781	9.793	9.804
1020	9.816	9.828	9.839	9.851	9.862	9.874	9.886	9.897	9.909	9.920
1030	9.932	9.944	9.955	9.967	9.979	9.990	10.002	10.013	10.025	10.037
1040	10.048	10.060	10.072	10.083	10.095	10.107	10.118	10.130	10.142	10.154
1050	10.165	10.177	10.189	10.200	10.212	10.224	10.235	10.247	10.259	10.271
1060	10.282	10.294	10.306	10.318	10.329	10.341	10.353	10.364	10.376	10.388
1070	10.400	10.411	10.423	10.435	10.447	10.459	10.470	10.482	10.494	10.506
1080	10.517	10.529	10.541	10.553	10.565	10.576	10.588	10.600	10.612	10.624
1090	10.635	10.647	10.659	10.671	10.683	10.694	10.706	10.718	10.730	10.742
1100	10.754	10.765	10.777	10.789	10.801	10.813	10.825	10.836	10.848	10.860
1110	10.872	10.884	10.896	10.908	10.919	10.931	10.943	10.955	10.967	10.979
1120	10.991	11.003	11.014	11.026	11.038	11.050	11.062	11.074	11.086	11.098
1130	11.110	11.121	11.133	11.145	11.157	11.169	11.181	11.193	11.205	11.217
1140	11.229	11.241	11.252	11.264	11.276	11.288	11.300	11.312	11.324	11.336
1150	11.348	11.360	11.372	11.384	11.396	11.408	11.420	11.432	11.443	11.455
1160	11.467	11.479	11.491	11.503	11.515	11.527	11.539	11.551	11.563	11.575
1170	11.587	11.599	11.611	11.623	11.635	11.647	11.659	11.671	11.683	11.695
1180	11.707	11.719	11.731	11.743	11.755	11.767	11.779	11.791	11.803	11.815
1190	11.827	11.839	11.851	11.863	11.875	11.887	11.899	11.911	11.923	11.935
1200	11.947	11.959	11.971	11.983	11.995	12.007	12.019	12.031	12.043	12.055
1210	12.067	12.079	12.091	12.103	12.116	12.128	12.140	12.152	12.164	12.176
1220	12.188	12.200	12.212	12.224	12.236	12.248	12.260	12.272	12.284	12.296

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
1230	12.308	12.320	12.332	12.345	12.357	12.369	12.381	12.393	12.405	12.417
1240	12.429	12.441	12.453	12.465	12.477	12.489	12.501	12.514	12.526	12.538
1250	12.550	12.562	12.574	12.586	12.598	12.610	12.622	12.634	12.647	12.659
1260	12.671	12.683	12.695	12.707	12.719	12.731	12.743	12.755	12.767	12.780
1270	12.792	12.804	12.816	12.828	12.840	12.852	12.864	12.876	12.888	12.901
1280	12.913	12.925	12.937	12.949	12.961	12.973	12.985	12.997	13.010	13.022
1290	13.034	13.046	13.058	13.070	13.082	13.094	13.107	13.119	13.131	13.143
1300	13.155	13.167	13.179	13.191	13.203	13.216	13.228	13.240	13.252	13.264
1310	13.276	13.288	13.300	13.313	13.325	13.337	13.349	13.361	13.373	13.385
1320	13.397	13.410	13.422	13.434	13.446	13.458	13.470	13.482	13.495	13.507
1330	13.519	13.531	13.543	13.555	13.567	13.579	13.592	13.604	13.616	13.628
1340	13.640	13.652	13.664	13.677	13.689	13.701	13.713	13.725	13.737	13.749
1350	13.761	13.774	13.786	13.798	13.810	13.822	13.834	13.846	13.859	13.871
1360	13.883	13.895	13.907	13.919	13.931	13.942	13.956	13.968	13.980	13.992
1370	14.004	14.016	14.028	14.040	14.053	14.065	14.077	14.089	14.101	14.113
1380	14.125	14.138	14.150	14.162	14.174	14.186	14.198	14.210	14.222	14.235
1390	14.247	14.259	14.271	14.283	14.295	14.307	14.319	14.332	14.344	14.356
1400	14.368	14.380	14.392	14.404	14.416	14.429	14.441	14.453	14.465	14.477
1410	14.489	14.501	14.513	14.526	14.538	14.550	14.562	14.574	14.586	14.598
1420	14.610	14.622	14.635	14.647	14.659	14.671	14.683	14.695	14.707	14.719
1430	14.731	14.744	14.756	14.768	14.780	14.792	14.804	14.816	14.828	14.840
1440	14.852	14.865	14.877	14.889	14.901	14.913	14.925	14.937	14.949	14.961
1450	14.973	14.985	14.998	15.010	15.022	15.034	15.046	15.058	15.070	15.082
1460	15.094	15.106	15.118	15.130	15.143	15.155	15.167	15.179	15.191	15.203
1470	15.215	15.227	15.239	15.251	15.263	15.275	15.287	15.299	15.311	15.324
1480	15.336	15.348	15.360	15.372	15.384	15.396	15.408	15.420	15.432	15.444
1490	15.456	15.468	15.480	15.492	15.504	15.516	15.528	15.540	15.552	15.564
1500	15.576	15.589	15.601	15.613	15.625	15.637	15.649	15.661	15.673	15.685
1510	15.697	15.709	15.721	15.733	15.745	15.757	15.769	15.781	15.793	15.805
1520	15.817	15.829	15.841	15.853	15.865	15.877	15.889	15.901	15.913	15.925
1530	15.937	15.949	15.961	15.973	15.985	15.997	16.009	16.021	16.033	16.045
1540	16.057	16.069	16.080	16.092	16.104	16.116	16.128	16.140	16.152	16.164
1550	16.176	16.188	16.200	16.212	16.224	16.236	16.248	16.260	16.272	16.284
1560	16.296	16.308	16.319	16.331	16.343	16.355	16.367	16.379	16.391	16.403

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
1570	16.415	16.427	16.439	16.451	16.462	16.474	16.486	16.498	16.510	16.522
1580	16.534	16.546	16.558	16.569	16.581	16.593	16.605	16.617	16.629	16.641
1590	16.653	16.664	16.676	16.688	16.700	16.712	16.724	16.736	16.747	16.759
1600	16.771	16.783	16.795	16.807	16.819	16.830	16.842	16.854	16.866	16.878
1610	16.890	16.901	16.913	16.925	16.937	16.949	16.960	16.972	16.984	16.996
1620	17.008	17.019	17.031	17.043	17.055	17.067	17.078	17.090	17.102	17.114
1630	17.125	17.137	17.149	17.161	17.173	17.184	17.196	17.208	17.220	17.231
1640	17.243	17.255	17.267	17.278	17.290	17.302	17.313	17.325	17.337	17.349
1650	17.360	17.372	17.384	17.396	17.407	17.419	17.431	17.442	17.454	17.466
1660	17.477	17.489	17.501	17.512	17.524	17.536	17.548	17.559	17.571	17.583
1670	17.594	17.606	17.617	17.629	17.641	17.652	17.664	17.676	17.687	17.699
1680	17.711	17.722	17.734	17.745	17.757	17.769	17.780	17.792	17.803	17.815
1690	17.826	17.838	17.850	17.861	17.873	17.884	17.896	17.907	17.919	17.930
1700	17.942	17.953	17.965	17.976	17.988	17.999	18.010	18.022	18.033	18.045
1710	18.056	18.068	18.079	18.090	18.102	18.113	18.124	18.136	18.147	18.158
1720	18.170	18.181	18.192	18.204	18.215	18.226	18.237	18.249	18.260	18.271
1730	18.282	18.293	18.305	18.316	18.327	18.338	18.349	18.360	18.372	18.383
1740	18.394	18.405	18.416	18.427	18.438	18.449	18.460	18.471	18.482	18.493
1750	18.504	18.515	18.526	18.536	18.547	18.558	18.569	18.580	18.591	18.602
1760	18.612	18.623	18.634	18.645	18.655	18.666	18.677	18.687	18.698	18.709

## (二) 铂铑30-铂铑6热电偶分度表

分度号: B

(参考端温度为0℃)

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
0	-0.000	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.002	-0.002
10	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.003	-0.003
20	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002
30	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.002	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
40	-0.000	-0.000	-0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002
50	0.002	0.003	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.005	0.005	0.006
60	0.006	0.007	0.007	0.008	0.008	0.009	0.009	0.010	0.010	0.011

续表

温度 ℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热 电 动 势 mV									
70	0.011	0.012	0.012	0.013	0.014	0.014	0.015	0.015	0.016	0.017
80	0.017	0.018	0.019	0.020	0.020	0.021	0.022	0.022	0.023	0.024
90	0.025	0.026	0.026	0.027	0.028	0.029	0.030	0.031	0.031	0.032
100	0.033	0.034	0.035	0.036	0.037	0.038	0.039	0.040	0.041	0.042
110	0.043	0.044	0.045	0.046	0.047	0.048	0.049	0.050	0.051	0.052
120	0.053	0.055	0.056	0.057	0.058	0.059	0.060	0.062	0.063	0.064
130	0.065	0.066	0.068	0.069	0.070	0.071	0.073	0.074	0.075	0.077
140	0.078	0.079	0.081	0.082	0.083	0.085	0.086	0.088	0.089	0.091
150	0.092	0.093	0.095	0.096	0.098	0.099	0.101	0.102	0.104	0.106
160	0.107	0.109	0.110	0.112	0.113	0.115	0.117	0.118	0.120	0.122
170	0.123	0.125	0.127	0.128	0.130	0.132	0.133	0.135	0.137	0.139
180	0.140	0.142	0.144	0.146	0.148	0.149	0.151	0.153	0.155	0.157
190	0.159	0.161	0.163	0.164	0.166	0.168	0.170	0.172	0.174	0.176
200	0.178	0.180	0.182	0.184	0.186	0.188	0.190	0.192	0.194	0.197
210	0.199	0.201	0.203	0.205	0.207	0.209	0.211	0.214	0.216	0.218
220	0.220	0.222	0.225	0.227	0.229	0.231	0.234	0.236	0.238	0.240
230	0.243	0.245	0.247	0.250	0.252	0.254	0.257	0.259	0.262	0.264
240	0.266	0.269	0.271	0.274	0.276	0.279	0.281	0.284	0.286	0.289
250	0.291	0.294	0.296	0.299	0.301	0.304	0.307	0.309	0.312	0.314
260	0.317	0.320	0.322	0.325	0.328	0.330	0.333	0.336	0.338	0.341
270	0.344	0.347	0.349	0.352	0.355	0.358	0.360	0.363	0.366	0.369
280	0.372	0.375	0.377	0.380	0.383	0.386	0.389	0.392	0.395	0.398
290	0.401	0.404	0.406	0.409	0.412	0.415	0.418	0.421	0.424	0.427
300	0.431	0.434	0.437	0.440	0.443	0.446	0.449	0.452	0.455	0.458
310	0.462	0.465	0.468	0.471	0.474	0.477	0.481	0.484	0.487	0.490
320	0.494	0.497	0.500	0.503	0.507	0.510	0.513	0.517	0.520	0.523
330	0.527	0.530	0.533	0.537	0.540	0.544	0.547	0.550	0.554	0.557
340	0.561	0.564	0.568	0.571	0.575	0.578	0.582	0.585	0.589	0.592
350	0.596	0.599	0.603	0.606	0.610	0.614	0.617	0.621	0.625	0.628
360	0.632	0.636	0.639	0.643	0.647	0.650	0.654	0.658	0.661	0.665
370	0.669	0.673	0.677	0.680	0.684	0.688	0.692	0.696	0.699	0.703
380	0.707	0.711	0.715	0.719	0.723	0.727	0.730	0.734	0.738	0.742
390	0.746	0.750	0.754	0.758	0.762	0.766	0.770	0.774	0.778	0.782
400	0.786	0.790	0.794	0.799	0.803	0.807	0.811	0.815	0.819	0.823

续表

温度 ℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热 电 动 势 mV									
410	0.827	0.832	0.836	0.840	0.844	0.848	0.853	0.857	0.861	0.865
420	0.870	0.874	0.878	0.882	0.887	0.891	0.895	0.900	0.904	0.908
430	0.913	0.917	0.921	0.926	0.930	0.935	0.939	0.943	0.948	0.952
440	0.957	0.961	0.966	0.970	0.975	0.979	0.984	0.988	0.993	0.997
450	1.002	1.006	1.011	1.015	1.020	1.025	1.029	1.034	1.039	1.043
460	1.048	1.052	1.057	1.062	1.066	1.071	1.076	1.081	1.085	1.090
470	1.095	1.100	1.104	1.109	1.114	1.119	1.123	1.128	1.133	1.138
480	1.143	1.148	1.152	1.157	1.162	1.167	1.172	1.177	1.182	1.187
490	1.192	1.197	1.202	1.206	1.211	1.216	1.221	1.226	1.231	1.236
500	1.241	1.246	1.252	1.257	1.262	1.267	1.272	1.277	1.282	1.287
510	1.292	1.297	1.303	1.308	1.313	1.318	1.323	1.328	1.334	1.339
520	1.344	1.349	1.354	1.360	1.365	1.370	1.375	1.381	1.386	1.391
530	1.397	1.402	1.407	1.413	1.418	1.423	1.429	1.434	1.439	1.445
540	1.450	1.456	1.461	1.467	1.472	1.477	1.483	1.488	1.494	1.499
550	1.505	1.510	1.516	1.521	1.527	1.532	1.538	1.544	1.549	1.555
560	1.560	1.566	1.571	1.577	1.583	1.588	1.594	1.600	1.605	1.611
570	1.617	1.622	1.628	1.634	1.639	1.645	1.651	1.657	1.662	1.668
580	1.674	1.680	1.685	1.691	1.697	1.703	1.709	1.715	1.720	1.726
590	1.732	1.738	1.744	1.750	1.756	1.762	1.767	1.773	1.779	1.785
600	1.791	1.797	1.803	1.809	1.815	1.821	1.827	1.833	1.839	1.845
610	1.851	1.857	1.863	1.869	1.875	1.882	1.888	1.894	1.900	1.906
620	1.912	1.918	1.924	1.931	1.937	1.943	1.949	1.955	1.961	1.968
630	1.974	1.980	1.986	1.993	1.999	2.005	2.011	2.018	2.024	2.030
640	2.036	2.043	2.049	2.055	2.062	2.068	2.074	2.081	2.087	2.094
650	2.100	2.106	2.113	2.119	2.126	2.132	2.139	2.145	2.151	2.158
660	2.164	2.171	2.177	2.184	2.190	2.197	2.203	2.210	2.216	2.223
670	2.230	2.236	2.243	2.249	2.256	2.263	2.269	2.276	2.282	2.289
680	2.296	2.302	2.309	2.316	2.322	2.329	2.336	2.343	2.349	2.356
690	2.363	2.369	2.376	2.383	2.390	2.396	2.403	2.410	2.417	2.424
700	2.430	2.437	2.444	2.451	2.458	2.465	2.472	2.478	2.485	2.492
710	2.499	2.506	2.513	2.520	2.527	2.534	2.541	2.548	2.555	2.562
720	2.569	2.576	2.583	2.590	2.597	2.604	2.611	2.618	2.625	2.632
730	2.639	2.646	2.653	2.660	2.667	2.674	2.682	2.689	2.696	2.703
740	2.710	2.717	2.724	2.732	2.739	2.746	2.753	2.760	2.768	2.775

续表

温度 °C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热 电 动 势 mV									
750	2.782	2.789	2.797	2.804	2.811	2.818	2.826	2.833	2.840	2.848
760	2.855	2.862	2.869	2.877	2.884	2.892	2.899	2.906	2.914	2.921
770	2.928	2.936	2.943	2.951	2.958	2.966	2.973	2.980	2.988	2.995
780	3.003	3.010	3.018	3.025	3.033	3.040	3.048	3.055	3.063	3.070
790	3.078	3.086	3.093	3.101	3.108	3.116	3.124	3.131	3.139	3.146
800	3.154	3.162	3.169	3.177	3.185	3.192	3.200	3.208	3.216	3.223
810	3.231	3.239	3.246	3.254	3.262	3.269	3.277	3.285	3.293	3.301
820	3.308	3.316	3.324	3.332	3.340	3.347	3.355	3.363	3.371	3.379
830	3.387	3.395	3.402	3.410	3.418	3.426	3.434	3.442	3.450	3.458
840	3.466	3.474	3.482	3.490	3.498	3.506	3.514	3.522	3.530	3.538
850	3.546	3.554	3.562	3.570	3.578	3.586	3.594	3.602	3.610	3.618
860	3.626	3.634	3.643	3.651	3.659	3.667	3.675	3.683	3.691	3.700
870	3.708	3.716	3.724	3.732	3.741	3.749	3.757	3.765	3.713	3.782
880	3.790	3.798	3.806	3.815	3.823	3.831	3.840	3.848	3.856	3.865
890	3.873	3.881	3.890	3.898	3.906	3.915	3.923	3.931	3.940	3.948
900	3.957	3.965	3.973	3.982	3.990	3.999	4.007	4.016	4.024	4.032
910	4.041	4.049	4.058	4.066	4.075	4.083	4.092	4.100	4.109	4.117
920	4.126	4.135	4.143	4.152	4.160	4.169	4.177	4.186	4.195	4.203
930	4.212	4.220	4.229	4.238	4.246	4.255	4.264	4.272	4.281	4.290
940	4.298	4.307	4.316	4.325	4.333	4.342	4.351	4.359	4.368	4.377
950	4.386	4.394	4.403	4.412	4.421	4.430	4.438	4.447	4.456	4.465
960	4.474	4.483	4.491	4.500	4.509	4.518	4.527	4.536	4.545	4.553
970	4.562	4.571	4.580	4.589	4.598	4.607	4.616	4.625	4.634	4.643
980	4.652	4.661	4.670	4.679	4.688	4.697	4.706	4.715	4.724	4.733
990	4.742	4.751	4.760	4.769	4.778	4.787	4.796	4.805	4.814	4.824
1000	4.833	4.842	4.851	4.860	4.869	4.878	4.887	4.897	4.906	4.915
1010	4.924	4.933	4.942	4.952	4.961	4.970	4.979	4.989	4.998	5.007
1020	5.016	5.025	5.035	5.044	5.053	5.063	5.072	5.081	5.090	5.100
1030	5.109	5.118	5.128	5.137	5.146	5.156	5.165	5.174	5.184	5.193
1040	5.202	5.212	5.221	5.231	5.240	5.249	5.259	5.268	5.278	5.287
1050	5.297	5.306	5.316	5.325	5.334	5.344	5.353	5.363	5.372	5.382
1060	5.391	5.401	5.410	5.420	5.429	5.439	5.449	5.458	5.468	5.477
1070	5.487	5.496	5.506	5.516	5.525	5.535	5.544	5.554	5.564	5.573
1080	5.583	5.593	5.602	5.612	5.621	5.631	5.641	5.651	5.660	5.670

续表

温度 °C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热 电 动 势 mV									
1090	5.680	5.689	5.699	5.709	5.718	5.728	5.738	5.748	5.757	5.767
1100	5.777	5.787	5.796	5.806	5.816	5.826	5.836	5.845	5.855	5.865
1110	5.875	5.885	5.895	5.904	5.914	5.924	5.934	5.944	5.954	5.964
1120	5.973	5.983	5.993	6.003	6.013	6.023	6.033	6.043	6.053	6.063
1130	6.073	6.083	6.093	6.102	6.112	6.122	6.132	6.142	6.152	6.162
1140	6.172	6.182	6.192	6.202	6.212	6.223	6.233	6.243	6.253	6.263
1150	6.273	6.283	6.293	6.303	6.313	6.323	6.333	6.343	6.353	6.364
1160	6.374	6.384	6.394	6.404	6.414	6.424	6.435	6.445	6.455	6.465
1170	6.475	6.485	6.496	6.506	6.516	6.526	6.536	6.547	6.557	6.567
1180	6.577	6.588	6.598	6.608	6.618	6.629	6.639	6.649	6.659	6.670
1190	6.680	6.690	6.701	6.711	6.721	6.732	6.742	6.752	6.763	6.773
1200	6.783	6.794	6.804	6.814	6.825	6.835	6.846	6.856	6.866	6.877
1210	6.887	6.898	6.908	6.918	6.929	6.939	6.950	6.960	6.971	6.981
1220	6.991	7.002	7.012	7.023	7.033	7.044	7.054	7.065	7.075	7.086
1230	7.096	7.107	7.117	7.128	7.138	7.149	7.159	7.170	7.181	7.191
1240	7.202	7.212	7.223	7.233	7.244	7.255	7.265	7.276	7.286	7.297
1250	7.308	7.318	7.329	7.339	7.350	7.361	7.371	7.382	7.393	7.403
1260	7.414	7.425	7.435	7.445	7.457	7.467	7.478	7.489	7.500	7.510
1270	7.521	7.532	7.542	7.553	7.564	7.575	7.585	7.596	7.607	7.618
1280	7.628	7.639	7.650	7.661	7.671	7.682	7.693	7.704	7.715	7.725
1290	7.736	7.747	7.758	7.769	7.780	7.790	7.801	7.812	7.823	7.834
1300	7.845	7.855	7.866	7.877	7.888	7.899	7.910	7.921	7.932	7.943
1310	7.953	7.964	7.975	7.986	7.997	8.008	8.019	8.030	8.041	8.052
1320	8.063	8.074	8.085	8.096	8.107	8.118	8.128	8.139	8.150	8.161
1330	8.172	8.183	8.194	8.205	8.216	8.227	8.238	8.249	8.261	8.272
1340	8.283	8.294	8.305	8.316	8.327	8.338	8.349	8.360	8.371	8.382
1350	8.393	8.404	8.415	8.426	8.437	8.449	8.460	8.471	8.482	8.493
1360	8.504	8.515	8.526	8.538	8.549	8.560	8.571	8.582	8.593	8.604
1370	8.616	8.627	8.638	8.649	8.660	8.671	8.683	8.694	8.705	8.716
1380	8.727	8.738	8.750	8.761	8.772	8.783	8.795	8.806	8.817	8.828
1390	8.839	8.851	8.862	8.873	8.884	8.896	8.907	8.918	8.929	8.941
1400	8.952	8.963	8.974	8.986	8.997	9.008	9.020	9.031	9.042	9.053
1410	9.065	9.076	9.087	9.099	9.110	9.121	9.133	9.144	9.155	9.167
1420	9.178	9.189	9.201	9.212	9.223	9.235	9.246	9.257	9.269	9.280

续表

温度 ℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热 电 动 势 mV									
1430	9.291	9.303	9.314	9.326	9.337	9.348	9.360	9.371	9.382	9.394
1440	9.405	9.417	9.428	9.439	9.451	9.462	9.474	9.485	9.497	9.508
1450	9.519	9.531	9.542	9.554	9.565	9.577	9.588	9.599	9.611	9.622
1460	9.634	9.645	9.657	9.668	9.680	9.691	9.703	9.714	9.726	9.737
1470	9.748	9.760	9.771	9.783	9.794	9.806	9.817	9.829	9.840	9.852
1480	9.863	9.875	9.886	9.898	9.909	9.921	9.933	9.944	9.956	9.967
1490	9.979	9.990	10.002	10.013	10.025	10.036	10.048	10.059	10.071	10.082
1500	10.094	10.106	10.117	10.129	10.140	10.152	10.163	10.175	10.187	10.198
1510	10.210	10.221	10.233	10.244	10.256	10.268	10.279	10.291	10.302	10.314
1520	10.325	10.337	10.349	10.360	10.372	10.383	10.395	10.407	10.418	10.430
1530	10.441	10.453	10.465	10.476	10.488	10.500	10.511	10.523	10.534	10.546
1540	10.558	10.569	10.581	10.593	10.604	10.616	10.627	10.639	10.651	10.662
1550	10.674	10.686	10.697	10.709	10.721	10.732	10.744	10.756	10.767	10.779
1560	10.790	10.802	10.814	10.825	10.837	10.849	10.860	10.872	10.884	10.895
1570	10.907	10.919	10.930	10.942	10.954	10.965	10.977	10.989	11.000	11.012
1580	11.024	11.035	11.047	11.059	11.070	11.082	11.094	11.105	11.117	11.129
1590	11.141	11.152	11.164	11.176	11.187	11.199	11.211	11.222	11.234	11.246
1600	11.257	11.269	11.281	11.292	11.304	11.316	11.328	11.339	11.351	11.363
1610	11.374	11.386	11.398	11.409	11.421	11.433	11.444	11.456	11.468	11.480
1620	11.491	11.503	11.515	11.526	11.538	11.550	11.561	11.573	11.585	11.597
1630	11.608	11.620	11.632	11.643	11.655	11.667	11.678	11.690	11.702	11.714
1640	11.725	11.737	11.749	11.760	11.772	11.784	11.795	11.807	11.819	11.830
1650	11.842	11.854	11.866	11.877	11.889	11.901	11.912	11.924	11.936	11.947
1660	11.959	11.971	11.983	11.994	12.006	12.018	12.029	12.041	12.053	12.064
1670	12.076	12.088	12.099	12.111	12.123	12.134	12.146	12.158	12.170	12.181
1680	12.193	12.205	12.216	12.228	12.240	12.251	12.263	12.275	12.286	12.298
1690	12.310	12.321	12.333	12.345	12.356	12.368	12.380	12.391	12.403	12.415
1700	12.426	12.438	12.450	12.461	12.473	12.485	12.496	12.508	12.520	12.531
1710	12.543	12.555	12.566	12.578	12.590	12.601	12.613	12.624	12.636	12.648
1720	12.659	12.671	12.683	12.694	12.706	12.718	12.729	12.741	12.752	12.764
1730	12.776	12.787	12.799	12.811	12.822	12.834	12.845	12.857	12.869	12.880
1740	12.892	12.903	12.915	12.927	12.938	12.950	12.961	12.973	12.985	12.996
1750	13.008	13.019	13.031	13.043	13.054	13.066	13.077	13.089	13.100	13.112
1760	13.124	13.135	13.147	13.156	13.170	13.181	13.193	13.204	13.216	13.228



续表

温度 ℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热 电 动 势 mV									
1770	13.239	13.251	13.262	13.274	13.285	13.297	13.308	13.320	13.331	13.343
1780	13.354	13.366	13.378	13.389	13.401	13.412	13.424	13.435	13.447	13.458
1790	13.470	13.481	13.493	13.504	13.516	13.527	13.539	13.550	13.562	13.573
1800	13.585	13.596	13.607	13.619	13.630	13.642	13.653	13.665	13.676	13.688
1810	13.699	13.711	13.722	13.733	13.745	13.756	13.768	13.779	13.791	13.802
1820	13.814									

## (三) 镍铬-镍硅 (镍铬-镍铝) 热电偶分度表

分表号: K

(参考端温度为0℃)

温 度 ℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	热 电 动 势 mV									
-270	-6.458									
-260	-6.441	-6.444	-6.446	-6.448	-6.450	-6.452	-6.453	-6.455	-6.456	-6.457
-250	-6.404	-6.408	-6.413	-6.417	-6.421	-6.425	-6.429	-6.432	-6.435	-6.438
-240	-6.334	-6.351	-6.358	-6.364	-6.371	-6.377	-6.382	-6.388	-6.394	-6.399
-230	-6.262	-6.271	-6.280	-6.289	-6.297	-6.306	-6.314	-6.322	-6.329	-6.337
-220	-6.158	-6.170	-6.181	-6.192	-6.202	-6.213	-6.223	-6.233	-6.243	-6.253
-210	-6.035	-6.048	-6.061	-6.074	-6.087	-6.099	-6.111	-6.123	-6.135	-6.147
-200	-5.891	-5.907	-5.922	-5.936	-5.951	-5.965	-5.980	-5.994	-6.007	-6.021
-190	-5.730	-5.747	-5.763	-5.780	-5.796	-5.813	-5.829	-5.845	-5.860	-5.876
-180	-5.550	-5.569	-5.587	-5.606	-5.624	-5.642	-5.660	-5.678	-5.695	-5.712
-170	-5.354	-5.374	-5.394	-5.414	-5.434	-5.454	-5.474	-5.493	-5.512	-5.531
-160	-5.141	-5.163	-5.185	-5.207	-5.228	-5.249	-5.271	-5.292	-5.313	-5.333
-150	-4.912	-4.936	-4.959	-4.983	-5.006	-5.029	-5.051	-5.074	-5.097	-5.119
-140	-4.669	-4.694	-4.719	-4.743	-4.768	-4.792	-4.817	-4.841	-4.865	-4.889
-130	-4.410	-4.437	-4.463	-4.489	-4.515	-4.541	-4.567	-4.593	-4.618	-4.644
-120	-4.138	-4.166	-4.193	-4.221	-4.248	-4.276	-4.303	-4.330	-4.357	-4.384
-110	-3.852	-3.881	-3.910	-3.939	-3.968	-3.997	-4.025	-4.053	-4.082	-4.110
-100	-3.553	-3.584	-3.614	-3.644	-3.674	-3.704	-3.734	-3.764	-3.793	-3.823
-90	-3.242	-3.274	-3.305	-3.337	-3.368	-3.399	-3.430	-3.461	-3.492	-3.523

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
-80	-2.920	-2.953	-2.985	-3.018	-3.050	-3.082	-3.115	-3.147	-3.179	-3.211
-70	-2.586	-2.620	-2.654	-2.687	-2.721	-2.754	-2.788	-2.821	-2.854	-2.887
-60	-2.243	-2.277	-2.312	-2.347	-2.381	-2.416	-2.450	-2.484	-2.518	-2.552
-50	-1.889	-1.925	-1.961	-1.996	-2.032	-2.067	-2.102	-2.137	-2.173	-2.208
-40	-1.527	-1.563	-1.600	-1.636	-1.673	-1.709	-1.745	-1.781	-1.817	-1.853
-30	-1.156	-1.193	-1.231	-1.268	-1.305	-1.342	-1.379	-1.416	-1.453	-1.490
-20	-0.777	-0.816	-0.854	-0.892	-0.930	-0.968	-1.005	-1.043	-1.081	-1.118
-10	-0.392	-0.431	-0.469	-0.508	-0.547	-0.585	-0.624	-0.662	-0.701	-0.739
0	-0.000	-0.039	-0.079	-0.118	-0.157	-0.197	-0.236	-0.275	-0.314	-0.353
0	0.000	0.039	0.079	0.119	0.158	0.198	0.238	0.277	0.317	0.357
10	0.397	0.437	0.477	0.517	0.557	0.597	0.637	0.677	0.718	0.758
20	0.798	0.838	0.879	0.919	0.960	1.000	1.041	1.081	1.122	0.162
30	1.203	1.244	1.285	1.325	1.366	1.407	1.448	1.489	1.529	1.570
40	1.611	1.652	1.693	1.734	1.776	1.817	1.858	1.899	1.949	1.981
50	2.022	2.064	2.105	2.146	2.188	2.229	2.270	2.312	2.353	2.394
60	2.436	2.477	2.519	2.560	2.601	2.643	2.684	2.726	2.767	2.809
70	2.850	2.892	2.933	2.975	3.016	3.058	3.100	3.141	3.183	3.224
80	3.266	3.307	3.349	3.390	3.432	3.473	3.515	3.556	3.598	3.639
90	3.681	3.722	3.764	3.805	3.847	3.888	3.930	3.971	4.012	4.054
100	4.095	4.137	4.178	4.219	4.261	4.302	4.343	4.384	4.426	4.467
110	4.508	4.549	4.590	4.632	4.673	4.714	4.755	4.796	4.837	4.878
120	4.919	4.960	5.001	5.042	5.083	5.124	5.164	5.205	5.246	5.287
130	5.327	5.368	5.409	5.450	5.490	5.531	5.571	5.612	5.652	5.693
140	5.733	5.774	5.814	5.855	5.895	5.936	5.976	6.016	6.057	6.097
150	6.137	6.177	6.218	6.258	6.298	6.338	6.378	6.419	6.459	6.499
160	6.539	6.579	6.619	6.659	6.699	6.739	6.779	6.819	6.859	6.899
170	6.939	6.979	7.019	7.059	7.099	7.139	7.179	7.219	7.259	7.299
180	7.338	7.378	7.418	7.458	7.498	7.538	7.578	7.618	7.658	7.697
190	7.737	7.777	7.817	7.857	7.897	7.937	7.977	8.017	8.057	8.097
200	8.137	8.177	8.216	8.256	8.296	8.336	8.376	8.416	8.456	8.497
210	8.537	8.577	8.617	8.657	8.697	8.737	8.777	8.817	8.857	8.898
220	8.938	8.978	9.018	9.058	9.099	9.139	9.179	9.220	9.260	9.300
230	9.341	9.381	9.421	9.462	9.502	9.543	9.583	9.624	9.664	9.705
240	9.745	9.786	9.826	9.867	9.907	9.948	9.989	10.029	10.070	10.111

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
250	10.151	10.192	10.233	10.274	10.315	10.355	10.396	10.437	10.478	10.519
260	10.560	10.600	10.641	10.682	10.723	10.764	10.805	10.846	10.887	10.928
270	10.969	11.010	11.051	11.093	11.134	11.176	11.216	11.257	11.298	11.339
280	11.381	11.422	11.463	11.504	11.546	11.587	11.628	11.669	11.711	11.752
290	11.793	11.835	11.876	11.918	11.959	12.000	12.042	12.083	12.125	12.166
300	12.207	12.249	12.290	12.332	12.373	12.415	12.456	12.498	12.539	12.581
310	12.623	12.664	12.706	12.747	12.789	12.831	12.872	12.914	12.955	12.997
320	13.039	13.080	13.122	13.164	13.205	13.247	13.289	13.331	13.372	13.414
330	13.456	13.497	13.539	13.581	13.623	13.665	13.706	13.748	13.790	13.832
340	13.874	13.915	13.957	13.999	14.041	14.083	14.125	14.167	14.208	14.250
350	14.292	14.334	14.376	14.418	14.460	14.502	14.544	14.586	14.628	14.670
360	14.712	14.754	14.796	14.838	14.880	14.922	14.964	15.006	15.048	15.090
370	15.132	15.174	15.216	15.258	15.300	15.342	15.384	15.426	15.468	15.510
380	15.552	15.594	15.636	15.679	15.721	15.763	15.805	15.847	15.889	15.931
390	15.974	16.016	16.058	16.100	16.142	16.184	16.227	16.269	16.311	16.353
400	16.395	16.438	16.480	16.522	16.564	16.607	16.649	16.691	16.733	16.776
410	16.818	16.860	16.902	16.945	16.987	17.029	17.072	17.114	17.156	17.199
420	17.241	17.283	17.326	17.368	17.410	17.453	17.495	17.537	17.580	17.622
430	17.664	17.707	17.749	17.792	17.834	17.876	17.919	17.961	18.004	18.046
440	18.088	18.131	18.173	18.216	18.258	18.301	18.343	18.385	18.428	18.470
450	18.513	18.555	18.598	18.640	18.683	18.725	18.768	18.810	18.853	18.895
460	18.938	18.980	19.023	19.065	19.108	19.150	19.193	19.235	19.278	19.320
470	19.363	19.405	19.448	19.490	19.533	19.576	19.618	19.661	19.703	19.746
480	19.788	19.831	19.873	19.916	19.959	20.001	20.044	20.086	20.129	20.172
490	20.214	20.257	20.299	20.342	20.385	20.427	20.470	20.512	20.555	20.598
500	20.640	20.683	20.725	20.768	20.811	20.853	20.896	20.938	20.981	21.024
510	21.066	21.109	21.152	21.194	21.237	21.280	21.322	21.365	21.407	21.450
520	21.493	21.535	21.578	21.621	21.663	21.706	21.749	21.791	21.834	21.876
530	21.919	21.962	22.004	22.047	22.090	22.132	22.175	22.218	22.260	22.303
540	22.346	22.388	22.431	22.473	22.516	22.559	22.601	22.644	22.687	22.729
550	22.772	22.815	22.857	22.900	22.942	22.985	23.028	23.070	23.113	23.156
560	23.198	23.241	23.284	23.326	23.369	23.411	23.454	23.497	23.539	23.582
570	23.624	23.667	23.710	23.752	23.795	23.837	23.880	23.923	23.965	24.008
580	24.050	24.093	24.136	24.178	24.221	24.263	24.306	24.348	24.391	24.43

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
590	24.476	24.519	24.561	24.604	24.646	24.689	24.731	24.774	24.817	24.859
600	24.902	24.944	24.987	25.029	25.072	25.114	25.157	25.199	25.242	25.284
610	25.327	25.369	25.412	25.454	25.497	25.539	25.582	25.624	25.666	25.709
620	25.751	25.794	25.836	25.879	25.921	25.964	26.006	26.048	26.091	26.133
630	26.176	26.218	26.260	26.303	26.345	26.387	26.430	26.472	26.515	26.557
640	26.599	26.642	26.684	26.726	26.769	26.811	26.853	26.896	26.938	26.980
650	27.022	27.065	27.107	27.149	27.192	27.234	27.276	27.318	27.361	27.403
660	27.445	27.487	27.529	27.572	27.614	27.656	27.698	27.740	27.783	27.825
670	27.867	27.909	27.951	27.993	28.035	28.078	28.120	28.162	28.204	28.246
680	28.288	28.330	28.372	28.414	28.456	28.498	28.540	28.583	28.625	28.667
690	28.709	28.751	28.793	28.835	28.877	28.919	28.961	29.002	29.044	29.086
700	29.128	29.170	29.212	29.254	29.296	29.338	29.380	29.422	29.464	29.505
710	29.547	29.589	29.631	29.673	29.715	29.756	29.798	29.840	29.882	29.924
720	29.965	30.007	30.049	30.091	30.132	30.174	30.216	30.257	30.299	30.341
730	30.383	30.424	30.466	30.508	30.549	30.591	30.632	30.674	30.716	30.757
740	30.799	30.840	30.882	30.924	30.965	31.007	31.048	31.090	31.131	31.173
750	31.214	31.256	31.297	31.339	31.380	31.422	31.463	31.504	31.546	31.587
760	31.629	31.670	31.712	31.753	31.794	31.836	31.877	31.918	31.960	32.001
770	32.042	32.084	32.125	32.166	32.207	32.249	32.290	32.331	32.372	32.414
780	32.455	32.496	32.537	32.578	32.619	32.661	32.702	32.743	32.784	32.825
790	32.866	32.907	32.948	32.990	33.031	33.072	33.113	33.154	33.195	33.236
800	33.277	33.318	33.359	33.400	33.441	33.482	33.523	33.564	33.604	33.645
810	33.686	33.727	33.768	33.809	33.850	33.891	33.931	33.972	34.013	34.054
820	34.095	34.136	34.176	34.217	34.258	34.299	34.339	34.380	34.421	34.461
830	34.502	34.543	34.583	34.624	34.665	34.705	34.746	34.787	34.827	34.868
840	34.909	34.949	34.990	35.030	35.071	35.111	35.152	35.192	35.233	35.273
850	35.314	35.354	35.395	35.435	35.476	35.516	35.557	35.597	35.637	35.678
860	35.718	35.758	35.799	35.839	35.880	35.920	35.960	36.000	36.041	36.081
870	36.121	36.162	36.202	36.242	36.282	36.323	36.363	36.403	36.443	36.483
880	36.524	36.564	36.604	36.644	36.684	36.724	36.764	36.804	36.844	36.885
890	36.925	36.965	37.005	37.045	37.085	37.125	37.165	37.205	37.245	37.285
900	37.325	37.365	37.405	37.445	37.484	37.524	37.564	37.604	37.644	37.684
910	37.724	37.764	37.803	37.843	37.883	37.923	37.963	38.002	38.042	38.082
920	38.122	38.162	38.201	38.241	38.281	38.320	38.360	38.400	38.439	38.479

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
930	38.519	38.558	38.598	38.638	38.677	38.717	38.756	38.796	38.836	38.875
940	38.915	38.954	38.994	39.033	39.073	39.112	39.152	39.191	39.231	39.270
950	39.310	39.349	39.388	39.428	39.467	39.507	39.546	39.585	39.625	39.664
960	39.703	39.743	39.782	39.821	39.861	39.900	39.939	39.979	40.018	40.057
970	40.096	40.136	40.175	40.214	40.253	40.292	40.332	40.371	40.410	40.449
980	40.488	40.527	40.566	40.605	40.645	40.684	40.723	40.762	40.801	40.840
990	40.897	40.918	40.957	40.996	41.035	41.074	41.113	41.152	41.191	41.230
1000	41.264	41.308	41.347	41.385	41.424	41.463	41.502	41.541	41.580	41.619
1010	41.657	41.696	41.735	41.774	41.813	41.851	41.890	41.929	41.968	42.006
1020	42.045	42.084	42.123	42.161	42.200	42.239	42.277	42.316	42.355	42.393
1030	42.432	42.470	42.509	42.548	42.586	42.625	42.663	42.702	42.740	42.779
1040	42.817	42.856	42.894	42.933	42.971	43.010	43.048	43.087	43.125	43.164
1050	43.202	43.240	43.279	43.317	43.356	43.394	43.432	43.471	43.509	43.547
1060	43.585	43.624	43.662	43.700	43.739	43.777	43.815	43.853	43.891	43.930
1070	43.968	44.006	44.044	44.082	44.121	44.159	44.197	44.235	44.273	44.311
1080	44.349	44.387	44.425	44.463	44.501	44.539	44.577	44.615	44.653	44.691
1090	44.729	44.767	44.805	44.843	44.881	44.919	44.957	44.995	45.033	45.070
1100	45.108	45.146	45.184	45.222	45.260	45.297	45.335	45.373	45.411	45.448
1110	45.486	45.524	45.561	45.599	45.637	45.675	45.712	45.750	45.787	45.825
1120	45.863	45.900	45.938	45.975	46.013	46.051	46.088	46.126	46.163	46.201
1130	46.238	46.275	46.313	46.350	46.388	46.425	46.463	46.500	46.537	46.575
1140	46.612	46.649	46.687	46.724	46.761	46.799	46.836	46.873	46.910	46.948
1150	46.985	47.022	47.059	47.096	47.134	47.171	47.208	47.245	47.282	47.319
1160	47.356	47.393	47.430	47.468	47.505	47.542	47.579	47.616	47.653	47.689
1170	47.726	47.763	47.800	47.837	47.874	47.911	47.948	47.985	48.021	48.058
1180	48.095	48.132	48.169	48.205	48.242	48.279	48.316	48.352	48.389	48.426
1190	48.462	48.499	48.536	48.572	48.609	48.645	48.682	48.718	48.755	48.792
1200	48.828	48.865	48.901	48.937	48.974	49.010	49.047	49.083	49.120	49.156
1210	49.192	49.229	49.265	49.301	49.338	49.374	49.410	49.446	49.483	49.519
1220	49.555	49.591	49.627	49.663	49.700	49.736	49.772	49.808	49.844	49.880
1230	49.916	49.952	49.988	50.024	50.060	50.096	50.132	50.168	50.204	50.240
1240	50.276	50.311	50.347	50.383	50.419	50.455	50.491	50.526	50.562	50.598
1250	50.633	50.669	50.705	50.741	50.776	50.812	50.847	50.883	50.919	50.954
1260	50.990	51.025	51.061	51.096	51.132	51.167	51.203	51.238	51.274	51.309

续表

温 度	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
℃	热 电 动 势 mV									
1270	51.344	51.380	51.415	51.450	51.486	51.521	51.556	51.592	51.627	51.662
1280	51.697	51.733	51.768	51.803	51.838	51.873	51.908	51.943	51.979	52.014
1290	52.049	52.084	52.119	52.154	52.189	52.224	52.259	52.294	52.329	52.364
1300	52.398	52.433	52.468	52.503	52.538	52.573	52.608	52.642	52.677	52.712
1310	52.747	52.781	52.816	52.851	52.886	52.920	52.955	52.989	53.024	53.059
1320	53.093	53.128	53.162	53.197	53.232	53.266	53.301	53.335	53.370	53.404
1330	53.439	53.473	53.507	53.542	53.576	53.611	53.645	53.679	53.714	53.748
1340	53.782	53.817	53.851	53.885	53.920	53.954	53.988	54.022	54.057	54.091
1350	54.125	54.159	54.193	54.228	54.262	54.296	54.330	54.364	54.398	54.432
1360	54.466	54.501	54.535	54.569	54.603	54.637	54.671	54.705	54.739	54.773
1370	54.807	54.841	54.875							

## 附录六 元素原子量, 单质的熔点、沸

H 1.0079 -259.2 -252.7 0.014 H <sub>2</sub> O 0								
Li 6.94 186 1317 0.72 Li <sub>2</sub> O 1727	Be 9.012 1280 2507 2.8 BeO 2547							
Na 22.9898 97.7 890 0.62 Na <sub>2</sub> O 920	Mg 24.305 650 1120 2.14 MgO 2852							
K 39.098 53 766 0.55 K <sub>2</sub> O >490	Ca 40.08 850 1482 2.1 CaO 2614	Sc 44.956 1200 2700 3.85 Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —	Ti 47.90 1820 3500 3.7 TiO <sub>2</sub> 1855	V 50.941 1735 3400 4.2 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 670	Cr 51.996 1800 2640 3.3 CrO <sub>3</sub> 183	Mn 54.938 1260 2050 3.5 Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 1590	Fe 55.847 1539 2900 1.67 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .597	Co 58.933 1455 3100 3.67 CoO 1805
Rb 85.467 39 688 0.52 Rb <sub>2</sub> O >567	Sr 87.62 770 1380 2.2 SrO 2457	Y 88.906 1490 2927 4.1 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2417	Zr 91.22 1750 4400 4.0 ZrO <sub>2</sub> 2687	Nb 92.906 2500 4470 6.4 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1460	Mo 95.94 2625 5560 6.6 MoO <sub>3</sub> 795	Tc (97) (2130) — 5.5 Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1195	Ru 101.07 2500 4900 6.1 RuO <sub>2</sub> 955	Rh 102.906 1966 4500 5.2 Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —
Cs 132.905 28 705 0.50 Cs <sub>2</sub> O 490	Ba 137.33 704 1500 1.83 BaO 1923	La 138.905 826 3470 2.7 La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2317	Hf 178.49 2330 5400 5.2 HfO <sub>2</sub> 2790	Ta 180.947 3000 6100 7.5 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1877	W 183.85 3410 5500 7.5 WO <sub>3</sub> 1473	Re 186.207 3170 5600 7.9 Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 296	Os 190.2 2700 5500 7.0 OsO <sub>4</sub> 56	Ir 192.22 2454 5300 6.3 IrO <sub>2</sub> —

元素符号 原子量  
熔点 (°C)  
沸点 (°C)  
熔化热  
(k cal/mol)  
氧化物与  
其熔点 (°C)

注: 各文献报导相差甚多, 表中所列数据仅供参考。

点、熔化热及常见氧化物与其熔点表

								H 1.0079 -259.4 -252.7 0.014 H <sub>2</sub> O 0	He 4.0026 -271.4 -269.93 0.005 — —				
								B 10.81 2300 (2550) 5.3 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 450	C 12.011 3700 4830 — CO <sub>2</sub> -56.6	N 14.0067 -210.0 -195.8 0.086 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> >33	O 15.999 -218.8 -182.97 0.053 O <sub>2</sub> -218.8	F 18.998 -223 -188.44 0.061 OF <sub>2</sub> -223.9	Ne 20.17 -248.6 -246.08 0.080 — —
								Al 26.98 560 2450 2.55 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2027	Si 28.035 1415 2480 11.1 SiO <sub>2</sub> 1700	P 30.97 41.1 280 0.15 P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> 24	S 32.06 112.8 444.6 0.34 SO <sub>2</sub> -72.5	Cl 35.453 -101 -34.06 0.77 Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -81.5	Ar 39.94 -189.4 -185.86 0.281 — —
Ni 58.70 1455 2850 4.21 NiO 1957	Cu 63.54 <sup>A</sup> 1083.2 2580 3.11 Cu <sub>2</sub> O 1230	Zn 65.38 419.5 908 1.765 ZnO 1975	Ga 69.72 29.8 1983 1.336 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1725	Ge 72.5 958 2700 7.6 GeO <sub>2</sub> 1116	As 74.92 814 613 6.62 As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> 315	Se 78.96 220 684.9 1.25 SeO <sub>2</sub> 340	Br 79.904 -7.2 59 1.26 — —	Kr 83.80 -157 -153.35 0.391 — —					
Pd 106.4 1554 3980 4.0 PdO —	Ag 107.868 960.5 2190 2.70 Ag <sub>2</sub> O —	Cd 112.41 320.9 787 1.46 CdO >1227	In 114.82 156.4 2075 0.78 In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —	Sn 118.69 231.9 2800 1.72 SnO <sub>2</sub> 1927	Sb 121.75 630.5 1637 4.74 Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> 655	Te 127.6 450 990 4.28 TeO <sub>2</sub> 477	I 126.9045 114 183 1.81 — —	Xe 131.30 -112 -108.1 0.549 — —					
Pt 195.0 1773.5 4530 4.7 PtO <sub>2</sub> —	Au 196.966 1063.0 2700 3.03 — —	Hg 200.59 -38.9 356.57 0.557 HgO —	Tl 204.37 300 1457 1.02 Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 717	Pb 207.2 327.4 1750 1.14 PbO 890	Bi 208.98 271.3 1627 2.6 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 817	Po (209) 254 960 — — —	At (210) 302 334 — — —	Ra (222) -71 -62 0.693 — —					



## 参 考 文 献

- [1] R. C. Mackenzie, *Talanta*, 16 (1969), 1227.
- [2] *ibid.*, 19 (1973), 1079.
- [3] 神戸博太郎, 热测定, 2 (1975), 1.18.
- [4] GB 6425-86, 热分析术语, 1986.
- [5] C. J. Keatch, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden & Son, 1969.
- [6] K. Honda, *Sci.Repts.Tohoku Univ.*, 4 (1915), 97.
- [7] M. Guichard, *Bull. Soc. Chem. France*, 33 (1923), 258.
- [8] H. Le Chatelier, *Compt. Rend. hebdom. Seanc. Acad. Sci.*, 104 (1887), 1443.
- [9] *ibid.*, 104 (1887), 1517.
- [10] R. C. Mackenzie, *Thermochim. Acta*, 73 (1984), 307.
- [11] W. C. Roberts-Austen, *Metallographist*, 2 (1899), 186.
- [12] M. J. O'Neill, *Anal.Chem.*, 36 (1964), 1238.
- [13] H. G. Meadie, *Proceedings of the Third International Conference for Thermal Analysis*, Davos, 1971, Birkhauser, Basel, Switzerland, (1972), 591.
- [14] P. D. Garn, *Thermochim. Acta*, 42 (1980), 125.
- [15] M. Nerriva, *ibid.*, 22 (1978), 187.
- [16] R. Pompe, *ibid.*, 20(1977), 229.
- [17] R. I. L. Andon and J. E. Connott, *Thermochim. Acta*, 42 (1980), 241.
- [18] 沈维善, 张孙元编, 热电偶分度手册, 机械部仪器仪表标准化研究室, 1983.
- [19] R. C. Mackenzie, et al, *Differential Thermal Analysis*, Vol. 1, Academic Press, London, 1970.
- [20] W. C. Roberts-Austen, *Proc.Inst.Mech.Eng.*, 1(1899), 35.
- [21] M. M. Faktor and R. Hanks, *Trans.Faraday Soc.*, 63 (1967), 1122.
- [22] Antonin Blazer, *Thermal Analysis*, Von Nostrand Reinhold Co., 1973.
- [23] H.G.Mcadie, *Anal.Chem.*, 39 (1967), 543.
- [24] P. Holba, M. Nerriva and J. Sestak, *Thermochim. Acta*, 23 (1978), 223.
- [25] R. C. Mackenzie, *Thermal Analysis*, Proc.3rd.ICTA, 1(1972), 609.
- [26] E. M. Barrall, *Thermochim. Acta*, 5 (1973), 377.
- [27] 王世华, 杨红征译, 差热分析, 北京师范大学出版社, 1982.
- [28] R. L. Reed, L. Weber and B. S. Gottfried, *Ind.Engng.Chem., Fundls*, 4(1965), 38.
- [29] T. Ozawa, *J. Thermal. Anal.*, 2(1970), 301.

- [30] M. J. Vold, *Anal. Chem.*, 21 (1949), 683.
- [31] L. Stoch and Z. Stoch, *Thermal Analysis, Proc. 4rd ICTA*, 1 (1975), 261.
- [32] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29(1957), 1730.
- [33] W. P. Brennan, *Thermal Analysis Application Study.*, Perkin-Elmer Co., No. TAAS-7, 7(1973).
- [34] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Glass Transition*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, 1982.
- [35] H. S. Chen and D. Turnbull, *Acta. Met.*, 17 (1969), 1021.
- [36] D. J. David, *Anal. Chem.*, 36 (1964), 2162.
- [37] E. E. Marti, *Thermochim. Acta.*, 5 (1972), 173.
- [38] N. A. Lange, *Handbook of Chemistry*, 10th, ed. by Mc. Graw-Hill, New York, 1967.
- [39] M. J. Richardson and N. G. Savil, *Thermochim. Acta.*, 12 (1975), 221.
- [40] H. R. Oswald and H. G. Wiedmann, *J. Thermal Anal.*, 12 (1977), 147.
- [41] Rigaku Instruction Manual ME 800BN3, Rigaku Denki Co. Ltd, Japan, 1974.
- [42] R. L. Stone, *Anal. Chem.*, 32 (1960), 1582.
- [43] A. B. Igkov, *Teoriya Teploprovodnosmi*, Gostekhzdam, Moskva, 1952.
- [44] E. E. Sidorova and L. G. Bery, *Differential Thermal Analysis*, ed. by R. C. Mackenzie, Academic Press, London, 1972.
- [45] T. Boddington, et al, *Proceedings of the 2nd European Symposium on Thermal Analysis*, ed. by D. Dollimore, Heyden & Son, London, 1981.
- [46] D. E. Etter, P. A. Tucker and L. J. Wittenbery, *Thermal Analysis, Proceeding of the 2nd International Conference for Thermal Analysis*, Worcester, U. S. A., Academic Press, New York, 1969, p829
- [47] 马淑琴, 郑运荣, 蔡玉林, *金属学报*, (1981).5.
- [48] J. S. Abell, I. R. Harris and J. Cockayne, *J. Mater. Sci.*, 8 (1973), 867.
- [49] G. M. Loiacono, *Ferroelectrics.*, 5(1973), 101.
- [50] 沈兴, 刘志全, 马肇曾等人, *北京科技大学学报*, 8(1990), 578.
- [51] W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis.*, Wiley-Interscience, New York, 1964.
- [52] C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis.*, Elsevier, New York, 1963.
- [53] S. Gordon and C. Comphbell, *Anal. Chem.*, 32(1960), 271.
- [54] G. M. Lukaszewski and J. P. Redfern, *Lab. Pract.*, 10(1961), 469.
- [55] 陈镜泓, 李传儒著, *热分析及其应用*, 科学出版社, 1985.
- [56] C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, 33(1961), 77.

- [57] L. N. Stewart, Proceedings of the Third Toronto Symposium on Thermal Analysis, ed. by H. C. Mcadie, Chemical Institute of Canada, Toronto, Feb.25~26, (1965), p205.
- [58] C. J. Keatch, *Talanta.*, 14 (1967), 77.
- [59] Instruments News, Perkin-Elmer Co., (1967), 18, p214.
- [60] S. D. Norrem, M. J.O'Neill and A.P.Gray, *Thermochim. Acta.*, 1 (1970), 29.
- [61] S. D. Norrem, M. J. O'Neill and A. P. Gray, Proceedings of the Third Toronto Symposium on Thermal Analysis, ed. by H. G. Mcadie, Chemical Institute of Canada, Toronto, Feb.25~29, 1969, p221.
- [62] T. Daniels, *Thermal Analysis.*, Kogan Page, London, 1973.
- [63] F. Claisse, F. East and F. Abesque, Use of the Thermobalance in Analytical Chemistry, Dept of Mines, Province of Quebec, 1954, p305.
- [64] A. E. Newkirk, *Anal. Chem.*, 32 (1960), 1558.
- [65] E. L. Simons, A. E. Newkirk and I. Aliferis, *Anal. Chem.*, 29 (1957), 48.
- [66] G. M. Lukaszewski, *Nature.*, 194 (1962), 959.
- [67] J. R. Souleo and I. Mockrin, *Anal. Chem.*, 33 (1961), 1907.
- [68] I. G. Rabatin and C. S. Gard, *Anal. Chem.*, 31 (1959), 1689.
- [69] F. Paulik and J. Paulik, *Thermochim. Acta.*, 4 (1972), 189.
- [70] 小泽丈夫, 日本化学会志, 87 (1966), 54.
- [71] C. Duval, *Mikrochim. Acta.*, 1958, p706.
- [72] A. E. Newkirk, *Anal. Chem.*, 35(1960), 1729.
- [73] H. G. Wiedemann, Achema Congress, Frankfurt, Germany, 1964.
- [74] A. E. Newkirk and I. Aliferis, *Anal. Chem.*, 30(1958), 982.
- [75] D. C. Doyle, Techniques and Methods of Polymer Evaluation, vol.1, Dekker, New York, 1966, p113~216.
- [76] D. A. Smith and J. W. Youren, *Thermal. Anal.*, 1 (1969), 227.
- [77] J. Simon, E. Bujagh and S. Gal, *Thermal Analysis*, Proc.3rd. ICTA, Vol.2, Davos, 1971.
- [78] J. Zsako, et al, *J. Thermal. Anal.*, 1 (1969), 339.
- [79] A. W. Coats and J. P. Redfern, *Analyst.*, 88 (1963), 906.
- [80] L. Cahn and N. C. Perterson, *Anal. Chem.*, 39 (1976), 403.
- [81] A. Richer and R. Vallet, *Bull. Soc. Chim. France.*, (1953), 148.
- [82] E. Martinez, *Am. Mineralogist.*, 46 (1961), 901.
- [83] G. Guichon, *Anal. Chem.*, 33 (1961), 1124.
- [84] W. L. Dekeyser, *Nature.*, 172 (1966), 364.
- [85] W. L. Dekeyser, *Bull. Soc. France Ceram.*, 20 (1954), 1
- [86] R. Woskalewicz, Proceeding of the First European Symposium

- on Thermal Analysis, ed. by D. Dollimore, Heyden & Son, 1976, p25.
- [87] M. V. Ramich, *J. Appl. Polymer Sci.*, 14(1970), 1323.
  - [88] T. Dupius and C. Duval, *Microchim. Acta.*, (1958), 168.
  - [89] 沈朴, 兰旭光, 沈兴, 环境保护, (1989), 10, 20.
  - [90] C. D. Doyle, in Techniques and Methods of Polymer Evaluation, ed. by P. E. Slade and L. T. Jenkins, Marcel-Dekker, New York, 1966.
  - [91] J. H. Elynn and L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 487 (1966), 704.
  - [92] B. Carroll and E. P. Manche, *Thermochim. Acta.*, 3 (1972), 449.
  - [93] J. H. Sharp and S. A. Wendworth, *Anal. Chem.*, 41 (1969), 2026.
  - [94] J. Sestek, *Talanta.*, 13 (1966), 567.
  - [95] [日]神户博太郎著, 刘振海等译, 热分析, 化学工业出版社, 1982..
  - [96] E. S. Freeman and B. Carroll, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958), 394.
  - [97] L. Reich and W. Levi, in Macromolecular Reviews, vol.1, Wiley-Interscience, New York, 1968, p173.
  - [98] H. L. Friedman, *J. Macromolecular Sci.*, 41 (1967), 57.
  - [99] C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5 (1961), 285.
  - [100] J. Zsako, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968), 2406.
  - [101] J. R. Maccallum and I. Tanner, *Eur. Polymer J.*, 6 (1970), 1033.
  - [102] H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35 (1963), 1464.
  - [103] H. J. Borchardt and F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.*, 79(1957), 41.
  - [104] H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bur. Standards.*, 57 (1956), 217.
  - [105] G. O. Piloyan, I. D. Ryabchikov and O. S. Novikova, *Nature.*, 212 (1966), 1229.
  - [106] L. Reich, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10 (1966), 1033.
  - [107] *ibid*, 1801.
  - [108] L. Reich, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966), 1329.
  - [109] W. Gomes, *Nature.*, 192 (1961), 855.
  - [110] W. B. Hilling, Kinetics of High-Temperature Processes, ed. by W. D. Kingery, Wiley, New York, 1959, p331.
  - [111] B. N. N. Achar, G. W. Brindley and J. H. Sharp, Proc.Int. Clay Conference, vol. 1, ed. by L. Heller and A. Weiss, Jerusalem, 1966, p67.
  - [112] K. J. Laidler, Chemical Kinetics, McGrawhill, New York, 1965, p268.