

同步热分析仪校准规范
实验报告

全国物理化学计量技术委员会MTC11

中国计量科学研究院

2023 年 9 月

1 概述

同步热分析仪是差示扫描热量技术(简称 DTA)和热重分析技术(简称 TG)的结合,其原理是在程序控制温度下同时测得样品与参比物之间的温度差以及样品质量的变化,该仪器有三个主要参数分别为温度、热流和质量。利用同步热分析方法可以在样品产生热效应的同时监测到样品质量的变化,以此来表征材料的熔融结晶、挥发分解、相变热、反应热等热物理性能等信息。

为了考察和验证同步热分析仪校准规范确定的各项技术指标科学、合理、适用,所采取的试验方法具有较强的可操作性,起草单位选取了目前市场上的同步热分析仪的生产厂商,按照尽量覆盖新、旧型号的原则,选取六家主要生产厂商的共 14 种不同型号规格的同步热分析仪,针对热流基线漂移、质量基线漂移、质量零点漂移、质量重复性、质量示值误差、温度重复性、温度示值误差、热量重复性、热量示值误差、和程序升温速率示值误差等技术指标进行校准试验,并对校准数据进行了统计汇总。

各仪器厂家同步热分析仪相关信息见表 1,校准过程中所用的试验材料、设备、标准物质以及试验方法均以同步热分析仪校准规范为依据。

表 1. 同步热分析仪信息

序号	生产单位名称	仪器型号
1	瑞士梅特勒-托利多公司	TGA/DSC1
2	德国耐驰公司	STA449F3
3	瑞士梅特勒-托利多公司	TGA/DSC 3
4	德国耐驰公司	STA 449F3
5	德国耐驰公司	STA 449 F3
6	瑞士梅特勒-托利多公司	TGA/DSC1
7	美国 TA 公司	STA Q650
8	美国 TA 公司	SDT Q600
9	德国耐驰公司	STA449F3
10	精工电子纳米科技有限公司	TG/DTA7300
11	德国耐驰公司	STA 449 F3
12	美国 PE 公司	STA 8000
13	上海盈诺精密仪器有限公司	ZH-1000B
14	日本日立公司	STA200

2 计量标准器具和试验设备

标准物质及实验设备见表 2，所用标准物质均在有效期内，设备经检定合格且在检定周期内。见表 2 和表 3。

表 2. 标准物质信息

标准物质/仪器 设备名称	规格型 号/编号	熔化温度/ 相变温度 (℃)	温度不确定度 (℃)	熔化热 (J/g)	热量不确定度 (J/g)	生产厂
镓	GBW(E) 130443	29.77℃	0.20℃	80.52	0.48 J/g	中国计量 科学研究 院
水杨酸苯酯	GBW(E) 130444	41.81℃	0.34℃	88.94	0.62 J/g	中国计量 科学研究 院
铟	GBW(E) 130182	156.52℃	0.26℃	28.53 J/g	0.30 J/g	中国计量 科学研究 院
锡	GBW(E) 130183	231.81℃	0.06℃	60.24 J/g	0.18 J/g	中国计量 科学研究 院
铅	GBW(E) 130184	327.77℃	0.46℃	23.02 J/g	0.28 J/g	中国计量 科学研究 院
锌	GBW(E) 130185	420.67℃	0.60℃	107.6 J/g	1.3 J/g	中国计量 科学研究 院
硝酸钾	GBW(E) 130186	130.45℃	0.44℃	/	/	中国计量 科学研究 院
二氧化硅	GBW(E) 130187	574.29℃	0.94℃	/	/	中国计量 科学研究 院

表 3. 其它测量设备信息

仪器设备名称	规格型号/编号	技术要求	生产厂
砝码	20 mg~1 mg	F1 等级不锈钢砝码	常熟市金羊砝码仪器有限公司
电子天平	MX5	分度值不大于 0.01mg	瑞士梅特勒-托利多公司
电子秒表	DM3-060	分辨力不大于 0.01s	上海秒表厂

3 试验环境条件和方法

环境条件：实验室内温度（15~30）℃，湿度不大于 85%。仪器周围应无影响仪器正常工作的震动源，无易燃易爆物品和腐蚀性气体，仪器应置于平稳的工作台上，保证仪器处于水平状态。

试验方法：按照同步热分析仪校准规范所规定的方法进行试验。各性能指标的具体实验方法详见实验数据部分。

4、试验数据

4.1 热流基线漂移和质量基线漂移

该项目考察仪器的空白基线。在仪器试样支持器和参比支持器上分别放置两个空坩埚，这里坩埚没有明确规定，用户可以根据自己的需求或习惯进行选择，设置氮气流动速率 50mL/min，当质量读数稳定后，清零，以 10℃/min 的速率程序从 30℃升温至 500℃，记录温度-热流及温度-质量曲线谱图，按照公式在（100~500）℃范围内计热流漂移和质量漂移。试验结果见表 4 和表 5：

表 4 热流基线漂移

项目	序号	型号	试验结果(mW)	要求
热流基线漂移	1	TGA/DSC1	8.29	≤10.0mW
	2	STA449F3	2.35	
	3	TGA/DSC 3	7.13	
	4	STA 449F3	1.89	
	5	STA 449 F3	1.94	
	6	TGA/DSC1	9.26	
	7	SDT Q650	0.74	
	8	SDT Q600	6.89	
	9	STA449F3	1.76	
	10	TG/DTA7300	4.50	
	11	STA 449 F3	0.87	
	12	STA 8000	5.77	
	13	ZH-1000B	3.46	
	14	STA200	7.45	

表 5 质量基线漂移

项目	序号	型号	试验结果(mg)	要求
质量基线漂移	1	TGA/DSC1	0.007	≤0.20mg
	2	STA449F3	0.16	
	3	TGA/DSC 3	0.006	
	4	STA 449F3	0.004	
	5	STA 449 F3	0.010	

	6	TGA/DSC1	-0.002
	7	SDT Q650	0.007
	8	SDT Q600	0.0119
	9	STA449F3	0.01
	10	TG/DTA7300	0.026
	11	STA 449 F3	0.087
	12	STA 8000	0.081
	13	ZH-1000B	0.17
	14	STA200	0.014

4.2 质量零点漂移

该项目考察仪器在温度恒定情况下质量的漂移情况。同上述情况，在仪器试样支持器和参比支持器上分别放置两个空坩埚，设置氮气流动速率为 50 mL/min，程序温度设置为 30℃，待质量读数稳定后，清零。30℃下保持 30 min，记录温度-质量曲线谱图，按照公式计算质量零点漂移值。试验结果见表 6：

表 6 质量零点漂移

项目	序号	型号	试验结果(mg)	要求
质量零点漂移	1	TGA/DSC1	0.014	≤0.05mg
	2	STA449F3	0.011	
	3	TGA/DSC 3	0.005	
	4	STA 449F3	0.040	
	5	STA 449 F3	0.005	
	6	TGA/DSC1	0.003	
	7	SDT Q650	0.002	
	8	SDT Q600	0.003	

	9	STA449F3	0.010
	10	TG/DTA7300	0.001
	11	STA 449 F3	0.005
	12	STA 8000	0.017
	13	ZH-1000B	0.05
	14	STA200	0.02

4.3 质量重复性和示值误差

本规范采用 F₁ 等标称值为 1mg、10mg 和 20mg 的砝码取考察该项目。取两个空坩埚，分别放在试样支持器和参比支持器上，设置氮气流动速率为 50mL/min，在室温下待质量读数稳定后，清零。将砝码放入坩埚内，关闭炉体，待质量读数稳定后，记录质量测量值。测量 2 次该砝码的质量。按照公式计算质量重复性和质量的示值误差。试验结果见表 7：

表 7 质量重复性和质量示值误差

项目	序号	型号	试验结果(mg)			要求		
			1mg	10mg	20mg	1mg	10mg	20mg
质量重复性	1	TGA/DSC1	0.002	0.002	0.002	0.009	0.018	0.028
	2	STA449F3	0.000	0.001	0.000			
	3	TGA/DSC 3	0.001	0.001	0.003			
	4	STA 449F3	0.002	0.002	0.006			
	5	STA 449 F3	0.003	0.001	0.003			
	6	TGA/DSC1	0.003	0.008	0.006			
	7	STA Q650	0.003	0.006	0.020			
	8	SDT Q600	0.003	0.004	0.009			
	9	STA449F3	0.005	0.003	0.000			
	10	TG/DTA7300	0.000	0.002	0.004			
	11	STA 449 F3	0.004	0.010	0.001			

	12	STA8000	0.000	0.000	0.001			
	13	ZH-1000B	0.006	0.012	0.013			
	14	STA200	0.004	0.07	0.008			
质量示 值误差	1	TGA/DSC1	-0.007	0.003	0.007	不超过 ±0.081	不超过 ± 0.090	不超过 ± 0.100
	2	STA449F3	0.001	0.001	0.001			
	3	TGA/DSC 3	0.003	0.001	-0.004			
	4	STA 449F3	-0.020	-0.022	-0.025			
	5	STA 449 F3	-0.003	0.000	-0.001			
	6	TGA/DSC1	-0.004	0.002	0.009			
	7	STA Q650	-0.004	0.013	-0.038			
	8	SDT Q600	0.002	0.012	0.019			
	9	STA449F3	-0.001	-0.007	-0.012			
	10	TG/DTA73 00	-0.001	0.009	0.018			
	11	STA 449 F3	0.007	0.022	0.031			
	12	STA8000	0.001	-0.005	-0.012			
	13	ZH-1000B	0.020	0.030	0.035			
	14	STA200	0.005	0.009	0.011			

4.4 温度重复性和示值误差

本规范采用 2 种有证热分析标准物质考察该项目。设置氮气流动速率为 50 mL/min，待质量读数稳定后，清零。样品坩埚内加入适量的热分析标准物质，设定升温速率为 10°C/min，参考附录 A 中的升温范围和取样量，加热直至熔化完成。计算热分析标准物质的外推起始温度。值得注意的是，第 2 次重复测量的样品需要重新称量，按上述相同条件进行测试。2 种标准物质的选择可以根据用户的需求选择。试验结果见表 8：

表 8 温度重复性和温度示值误差

项目	序号	型号	试验结果 (°C)	要求
温度重复性	1	TGA/DSC1	0.25	≤1.0°C
	2	STA449F3	0.23	
	3	TGA/DSC 3	0.11	
	4	STA 449F3	0.16	
	5	STA 449 F3	0.08	
	6	TGA/DSC1	0.10	
	7	STA Q650	0.27	
	8	SDT Q600	0.12	
	9	STA449F3	0.60	
	10	TG/DTA7300	0.36	
	11	STA 449 F3	0.70	
	12	STA8000	0.64	
	13	ZH-1000B	1.20	
	14	STA200	0.55	
温度示值误差	1	TGA/DSC1	0.13	不超过 ±3.0°C
	2	STA449F3	0.41	
	3	TGA/DSC 3	0.41	
	4	STA 449F3	0.72	
	5	STA 449 F3	0.25	
	6	TGA/DSC1	0.30	
	7	STA Q650	0.19	
	8	SDT Q600	0.33	
	9	STA449F3	0.70	

	10	TG/DTA7300	0.51	
	11	STA 449 F3	1.60	
	12	STA8000	-2.93	
	13	ZH-1000B	-1.17	
	14	STA200	1.29	

4.5 热量重复性和示值误差

本规范采用 2 种有证热分析标准物质考察该项目。实验方法同 5.3，通过软件计算样品熔化峰面积，通过 2 次测量结果进行重复性和示值误差的计算。试验结果见表 9：

表 9 热量重复性和热量示值误差

项目	序号	型号	试验结果 (%)	要求
热量重复性	1	TGA/DSC1	1.2	≤3%
	2	STA449F3	0.09	
	3	TGA/DSC 3	2.2	
	4	STA 449F3	0.9	
	5	STA 449 F3	0.5	
	6	TGA/DSC1	0.4	
	7	STA Q650	1.3	
	8	SDT Q600	0.5	
	9	STA449F3	2.7	
	10	TG/DTA7300	0.3	
	11	STA 449 F3	1.9	
	12	STA8000	0.9	
	13	ZH-1000B	2.5	

	14	STA200	1.7	
热量示值误差	1	TGA/DSC1	4.9	不超过±6%
	2	STA449F3	3.3	
	3	TGA/DSC 3	4.3	
	4	STA 449F3	-2.4	
	5	STA 449 F3	1.7	
	6	TGA/DSC1	1.2	
	7	STA Q650	1.9	
	8	SDT Q600	1.7	
	9	STA449F3	2.7	
	10	TG/DTA7300	0.6	
	11	STA 449 F3	4.6	
	12	STA8000	3.5	
	13	ZH-1000B	5.5	
	14	STA200	4.1	

4.6 程序升温速率示值误差

本项目主要目的考察样品温度与程序温度的一致性。取两个空坩埚，分别放在试样支持器和参比支持器上，设置氮气流动速率为 50mL/min，在 30℃保持恒温，当质量读数稳定后，清零。以 10℃/min 的速率从 30℃升温至 500℃。以样品温度为 100℃的时刻为计时起点，记录 35min 后样品温度。按照公式计算程序升温速率示值误差。试验结果见表 10：

表 10 程序升温速率示值误差

项目	序号	型号	试验结果(%)	要求
程序升温速率示值误差	1	TGA/DSC1	0.4	不超过±4.0%
	2	STA449F3	-0.2	

	3	TGA/DSC 3	-0.8
	4	STA 449F3	0.02
	5	STA 449 F3	1.9
	6	TGA/DSC1	-0.6
	7	STA Q650	0.5
	8	SDT Q600	1.2
	9	STA449F3	2.6
	10	TG/DTA7300	3.9
	11	STA 449 F3	1.3
	12	STA8000	2.3
	13	ZH-1000B	5.5
	14	STA200	1.7

5、结论

对市场上六个厂家共计 14 种不同型号的同步热分析仪按照校准规范的要求进行了校准，校准结果汇总数据见表 10。从表 10 可见，对于热流基线漂移、质量基线漂移、质量零点漂移、质量重复性、质量示值误差、温度重复性、温度示值误差、热量重复性、热量示值误差、程序升温速率误差绝大多少考察仪器都能满足设定要求，该校准规范的校准项目合理、技术要求恰当、校准方法可行、可操作性强，能够满足该类仪器的校准要求。技术指标汇总表见表 8：

表 8 各型号仪器技术指标汇总

计量特性	技术指标			测定结果范围		
热流基线漂移	$\leq 10.0\text{mW}$			$\leq 9.26\text{ mW}$		
质量基线漂移	$\leq 0.20\text{mg}$			$\leq 0.17\text{ mW}$		
质量零点漂移	$\leq 0.05\text{mg}$			$\leq 0.017\text{ mg}$		
质量重复性	1mg	10mg	20mg	1mg	10mg	20mg
	≤ 0.009	≤ 0.018	≤ 0.028	≤ 0.006	≤ 0.012	≤ 0.013
质量示值误差	1mg	10mg	20mg	1mg	10mg	20mg

	不超过 ± 0.081	不超过 ± 0.090	不超过 ± 0.100	± 0.020	± 0.030	± 0.038
温度重复性	$\leq 1.0^{\circ}\text{C}$			$\leq 1.2^{\circ}\text{C}$		
温度示值误差	不超过 $\pm 3.0^{\circ}\text{C}$			$\pm 2.93^{\circ}\text{C}$		
热量重复性	$\leq 3\%$			$\leq 2.7\%$		
热量示值误差	不超过 $\pm 6\%$			$\pm 5.5\%$		
程序升温速率示值误差	不超过 $\pm 4.0\%$			$\pm 5.5\%$		

全国物理化学计量技术委员会MTC11