

同步热分析仪校准规范
不确定度分析报告

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 09 月

1. 前言

同步热分析仪是近年来被广泛使用的热分析技术之一，该仪器可以通过一次测量来获得质量变化与热效应两种信息，能够实现材料的熔融与结晶过程、玻璃化转变、相转变、液晶转变、固化、氧化稳定性、热稳定性与氧化稳定性等物理性质的分析测定。该技术已广泛的应用于材料成分的定量计算，水分、挥发成分及各种添加剂与填充剂的含量的测定。

本校准规范包含了：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共 10 个校准项目。项目的设置主要参考了示差扫描热量计和热重分析仪的主要计量项目，使得上述校准项目与之既有相关性，又有其作为综合设备的计量特性。

本报告按照《同步热分析仪校准规范》中规定的温度示值误差、热量示值误差及质量示值误差不确定度评定。

2. 温度示值误差测量不确定度评定

2.1 概述

2.1.1 环境条件：温度：（10~35）℃；相对湿度：不大于 80%。

2.1.2 校准用标准物质：采用热分析标准物质，标准物质的温度不确定度为（0.06~0.94）℃， $k=2$ ，热量不确定度为（0.20~1.3）J/g， $k=2$ 。

2.1.3 测量方法：待仪器进入正常的工作状态并校准后按规范的要求，选用适用的热分析标准物质 2 种，分别重复测量 2 次，计算温度-热流谱图中的外推起始温度值，按照公式（2.1）计算示值误差。

2.2 测量模型及不确定度计算公式

2.2.1 测量模型

$$\Delta T = \overline{T_m} - T_s \quad (2.1)$$

式中：

ΔT ——温度的示值误差，℃；

$\overline{T_m}$ ——温度的平均值，℃；

T_s ——标准物质的标准值，℃。

2.2.2 方差和灵敏系数

根据不确定度传播定律，方差和灵敏系数可表示为：

$$u_c^2(\Delta T) = c_1^2 u(\overline{T_m})^2 + c_2^2 u(T_s)^2 \quad (2.2)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta T}{\partial \overline{T_m}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta T}{\partial T_s} = -1$$

2.3 标准不确定度计算

根据测量模型，示值误差的标准不确定度来源于测量重复性引入的标准不确定度 $u(\overline{T_m})$ 和标准物质引入的标准不确定度 $u(T_s)$ 。

2.3.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类评定方法，选用一台同步热分析仪，采用热分析标准物质（钢）进行重复性测量，测量结果见表 D.1。

表 D.1 重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6
测量值（℃）	156.57	156.90	156.84	156.59	156.45	156.21

计算得到平均值为：156.59℃，标准偏差为：0.25℃。

实际校准中，重复测量 2 次，取平均值为校准结果，所以

$$u(\overline{T_m}) = \frac{0.16}{\sqrt{2}} = 0.18^\circ\text{C}$$

对于校准所用的其他热分析标准物质，同样采用 A 类评定方法，分别得到其标准不确定度，见表 D.2。

表 D.2 标准物质 A 类不确定度

标准物质	$u(\overline{T_m})/^\circ\text{C}$
钢	0.18
锡	0.22
铅	0.15

锌	0.16
二氧化硅	0.21

2.3.2 标准物质引入的不确定度

标准物质的不确定度，通过标准物质证书获得，见表D.3。

表D.3 标准物质B类不确定度

标准物质	$u(T_s)/^{\circ}\text{C}$
铟	0.13
锡	0.03
铅	0.23
锌	0.30
二氧化硅	0.47

2.4 合成标准不确定度

2.4.1 标准物质不确定度汇总

标准物质不确定度汇总见表D.4。

表D.4 标准不确定汇总

热分析标准物质	不确定度来源	标准不确定度/ $^{\circ}\text{C}$
铟	测量重复性引入 $u(\overline{T_m})$	0.18
锡		0.22
铅		0.15
锌		0.16
二氧化硅		0.21
铟	标准物质引入 $u(T_s)$	0.13
锡		0.03
铅		0.23
锌		0.30
二氧化硅		0.47

2.4.2 合成标准物质不确定度计算

将不确定度分量合成，得到：

$$u_c(\Delta T) = \sqrt{c_1^2 u(\overline{T_m})^2 + c_2^2 u(T_s)^2}$$

汇总示例中的热分析标准物质，分别计算合成不确定度，见表D. 5。

表D. 5 标准物质合成不确定度

标准物质	$u_c(\Delta T)/^{\circ}\text{C}$
铟	0.22
锡	0.23
铅	0.27
锌	0.34
二氧化硅	0.50

2.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度为 $U(\Delta T) = k \times u_c(\Delta T) = 2 \times u_c(\Delta T)$ ，对于以上标准物质，分别计算扩展不确定度，见表 D. 6。

表D. 6 标准物质扩展不确定度

标准物质	$U(\Delta T)/^{\circ}\text{C}$
铟	0.44
锡	0.46
铅	0.54
锌	0.68
二氧化硅	1.00

3. 热量示值误差测量不确定度评定

3.1 概述

3.1.1 环境条件：温度：（10～35）℃；相对湿度：不大于 80%。

3.1.2 校准用标准物质：采用热分析标准物质，标准物质的温度不确定度为（0.06～0.94）℃， $k=2$ ，热量不确定度为（0.20～1.3）J/g， $k=2$ 。

3.1.3 测量方法：待仪器进入正常的工作状态并校准后按规范的要求，选用适用的热分

析标准物质 2 种，分别重复测量 2 次，计算温度-热流谱图中的热量值，按照公式 (E.1) 计算示值误差。

3.2 测量模型及不确定度计算公式

3.2.1 测量模型

$$\delta = \frac{\overline{\Delta H} - \Delta H_s}{\overline{\Delta H}} \times 100\% = \frac{\frac{Q}{m} - \Delta H_s}{\overline{\Delta H}} \times 100\% \quad (3.1)$$

式中：

δ ——热量的示值误差，%；

$\overline{\Delta H}$ ——热量的平均值，J/g；

ΔH_s ——标准物质的标准值，J/g；

Q ——标准物质熔化时吸收的热量，J；

m ——标准物质的质量，g。

3.2.2 方差和灵敏系数

根据不确定度传播定律，方差和灵敏系数可表示为：

$$u_c^2(\delta) = c_1^2 u^2(Q) + c_2^2 u^2(m) + c_3^2 u^2(\Delta H_s) \quad (3.2)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \delta}{\partial Q} = \frac{1}{m \cdot \Delta H_s}, \quad c_2 = \frac{\partial \delta}{\partial m} = -\frac{Q}{m^2 \cdot \Delta H_s}, \quad c_3 = \frac{\partial \delta}{\partial \Delta H_s} = -\frac{Q}{\Delta H_s^2 \cdot m}$$

3.3 标准不确定度计算

根据测量模型，热量示值误差的标准不确定度来源于测量重复性引入的标准不确定度 $u(\overline{\Delta H})$ 、标准物质引入的标准不确定度 $u(\Delta H_s)$ 、样品熔化时吸收热引入的标准不确定度 $u(Q)$ 以及样品质量引入的不确定度 $u(m)$ 。

3.3.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类评定方法，选用一台同步热分析仪，采用热分析标准物质（钢）进行重复性测量，测量结果见表 3.1。

表3.1 重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6
----	---	---	---	---	---	---

测量值 (J/g)	28.83	28.22	28.56	28.47	28.48	28.51
-----------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

计算得到平均值为：28.51 J/g，标准偏差为：0.20 J/g。

实际校准中，重复测量 2 次，取平均值为校准结果，所以

$$u(\overline{\Delta H}) = \frac{0.20}{\sqrt{2}} = 0.14 \text{ J/g}$$

对于校准所用的其他热分析标准物质，同样采用A类评定方法，分别得到其标准不确定度，汇总见表3.2。

表3.2 标准物质A类不确定度

标准物质	$u(\overline{\Delta H})$ (J/g)
铟	0.14
锡	0.19
铅	0.12
锌	0.18

3.3.2 标准物质引入的不确定度

标准物质的不确定度，通过标准物质证书获得，见表3.3。

表3.3 标准物质B类不确定度

标准物质	$u(\Delta H_s)$ (J/g)
铟	0.15
锡	0.09
铅	0.14
锌	0.65

3.3.3 样品吸收热引入的不确定度

样品吸收热由仪器软件通过峰面积积分所得，与所选取的边界相关，根据经验其最大允许误差为 $\pm 2.5\text{mJ}$ ，按均匀分布估 $k = \sqrt{3}$ ，则

$$u(Q) = \frac{0.0025}{\sqrt{3}} = 0.0014 \text{ (J)}$$

3.3.3 样品称量的不确定度

样品称量量 $m=10.51\text{mg}\pm0.05\text{mg}$ ，按均匀分布估计， $k = \sqrt{3}$ ，则

$$u(m) = \frac{5 \times 10^{-5}}{\sqrt{3}} = 3 \times 10^{-5} \text{ (g)}$$

3.4 合成标准不确定度

3.4.1 标准物质不确定度汇总

以热分析标准物质（钢）为例，热量示值误差的不确定度分量汇总见表3.4。。

表3.4 热量示值误差的不确定度分量汇总表

标准不确定度 分量	不确定度 来源	标准 不确定度值	灵敏系数	不确定度分量
$u(\Delta H)$	重复性	0.14 (J/g)	/	4.9×10^{-3}
$u(Q)$	吸收热	0.0014 (J)	3.33	4.7×10^{-3}
$u(m)$	样品称量	3×10^{-5} (g)	-95.09	-2.9×10^{-3}
$u(\Delta H_s)$	标准物质	0.15 (J/g)	-0.035	-5.3×10^{-3}

3.4.2 合成标准物质不确定度计算

以热分析标准物质（钢）为例，将不确定度分量合成，得到：

$$\begin{aligned}
 u_c(\delta) &= \sqrt{c_1^2 u^2(Q) + c_2^2 u^2(m) + c_3^2 u^2(\Delta H_s)} \\
 &= \sqrt{(4.9 \times 10^{-3})^2 + (4.7 \times 10^{-3})^2 + (-2.9 \times 10^{-3})^2 + (-5.3 \times 10^{-3})^2} \\
 &= 0.90\%
 \end{aligned}$$

汇总示例中的热分析标准物质，分别计算合成不确定度，见表3.5。

表3.5 标准物质合成不确定度

标准物质	$u_c(\delta)/\%$
钢	0.90
锡	0.50
铅	1.00
锌	0.70

3.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度为 $U(\delta) = k \times u_c(\delta)$ ，对于以上标准物质，分别计算扩展不确定度，见表 3.6。

表3.6 标准物质扩展不确定度

标准物质	$U(\delta)/\%$
铟	1.8%
锡	1.0%
铅	2.0%
锌	1.4%

4. 质量示值误差测量不确定度评定

4.1 概述

4.1.1 环境条件：温度：（10~35）℃；相对湿度：不大于 80%。

4.1.2 校准器：采用标称值为1 mg、10 mg和20 mg的F₁等级不锈钢砝码。。

4.1.3 测量方法：待仪器进入正常的工作状态并校准后按规范的要求，选用标称值为1mg、10mg 和 20mg 的砝码，分别重复测量 2 次砝码的质量，按照公式（F.1）计算示值误差。

4.2 测量模型及不确定度计算公式

4.2.1 测量模型

$$\Delta m = \overline{m} - m_s \quad (4.1)$$

式中：

式中：

Δm ——砝码质量测量结果的示值误差，mg；

\overline{m} ——砝码质量的 2 次测量结果的平均值，mg；

m_s ——砝码质量的实际值，mg。

4.2.2 方差和灵敏系数

根据不确定度传播定律，方差和灵敏系数可表示为：

$$u_c^2(\Delta m) = c_1^2 u(\bar{m})^2 + c_2^2 u(m_s)^2 \quad (4.2)$$

灵敏系数为：

$$c_1 = \frac{\partial \Delta m}{\partial \bar{m}} = 1, \quad c_2 = \frac{\partial \Delta m}{\partial m_s} = -1$$

4.3 标准不确定度计算

根据测量模型，示值误差的标准不确定度来源于砝码测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{m})$ 和砝码检定证书引入的标准不确定度 $u(m_s)$ 。

4.3.1 测量重复性引入的不确定度

采用 A 类评定方法，选用一台同步热分析仪，重复测量 1mg 砝码，测量结果见表 4.1。

表4.1 重复性测量数据

次数	1	2	3	4	5	6
测量值 (mg)	1.006	1.008	1.005	1.006	1.007	1.009

计算得到平均值为：1.007mg，标准偏差为：0.0015mg。

实际校准中，重复测量 2 次，取平均值为校准结果，所以

$$u(\bar{m}) = \frac{0.0015}{\sqrt{2}} = 0.0010 \text{ mg}$$

对于校准所用的10mg、20mg 砝码，同样采用A类评定方法，分别得到其标准不确定度，汇总见表4.2。

表4.2 砝码A类不确定度

砝码	$u(\bar{m})/\text{mg}$
1mg	0.0010
10mg	0.0020
20mg	0.0038

4.3.2 砝码证书引入的不确定度

砝码质量示值误差的B类不确定度主要来自于砝码检定证书。由证书给出F₁等砝

砝码1mg、10mg及20mg最大允许误差分别为±0.020mg、±0.025mg和±0.03mg，按照均匀分布计，则砝码质量的标准不确定度为最大允许误差的 $1/\sqrt{3}$ ，即0.0115mg、0.0144mg和0.0173mg。

4.4 合成标准不确定度

4.4.1 不确定度汇总

不确定度分量汇总见表4.3。

表 4.3 砝码不确定度汇总

砝码	不确定度来源	标准不确定度/mg
1mg	测量重复性引入 $u(\overline{m})$	0.0010
10mg		0.0020
20mg		0.0038
1mg	检定证书引入 $u(m_s)$	0.0115
10mg		0.0144
20mg		0.0173

4.4.2 合成不确定度计算

将不确定度分量合成，得到：

$$u_c(\Delta m) = \sqrt{c_1^2 u(\overline{m})^2 + c_2^2 u(m_s)^2}$$

分别计算合成不确定度，见表4.4。

表4.4 合成不确定度汇总

砝码	$u_c(\Delta m)/\text{mg}$
1mg	0.0115
10mg	0.0145
20mg	0.0175

4.5 扩展不确定度

取 $k=2$ ，则扩展不确定度为 $U(\Delta m) = k \times u_c(\Delta m) = 2 \times u_c(\Delta m)$ ，对于以上砝码，分别计算扩展不确定度，见表 4.5。

表4.5 扩展不确定度汇总

砝码	$U(\Delta m)/\text{mg}$
1mg	0.023
10mg	0.029
20mg	0.035

5. 验证结果分析

5.1 温度示值误差校准结果不确定度评价

由 2.5 可知，热分析标准物质钢、锡、铅、锌、二氧化硅温度测量结果的扩展不确定度分别为 0.44°C 、 0.46°C 、 0.54°C 、 0.68°C 、 1.00°C 。校准规范中温度示值误差 MPE 为 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ，则温度示值误差与扩展不确定度的比值 MPE/U 分别为：6.8、6.5、5.5、4.4、3.0。可以看出，均满足 JJF 1094-2002 测量仪器特性评定的要求。

5.2 热量示值误差校准结果不确定度评价

由 3.5 可知，热分析标准物质钢、锡、铅、锌热量测量结果的扩展不确定度分别为 1.8%、1.0%、2.0%、1.4%。校准规范中温度示值误差 MPE 为 $\pm 6\%$ ，则热量示值误差与扩展不确定度的比值 MPE/U 分别为：3.3、6.0、3.0、4.3。可以看出，均满足 JJF 1094-2002 测量仪器特性评定的要求。

5.2 质量示值误差校准结果不确定度评价

由 4.5 可知， F_1 等标称值为 1mg、10mg 及 20mg 砝码测量结果的扩展不确定度分别为 0.023mg、0.029mg、0.035mg。校准规范中砝码 1mg、10mg 及 20mg 质量示值误差 MPE 分别为 0.081mg、0.090mg、0.100mg，则质量示值误差与扩展不确定度的比值 MPE/U 分别为：3.5、3.1、2.9。可以看出，基本满足 JJF 1094-2002 测量仪器特性评定的要求。