

同步热分析仪校准规范制定的编制说明

一、任务来源及规范起草经过

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。同步热分析仪中差示扫描部分可以研究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、反应温度与反应热焓等物理性质，同时，其热重部分可以测定材料的热稳定性与氧化稳定性，进行分解、吸附、氧化、还原等过程的分析，对材料进行成分的定量计算，测定水分、挥发成分及各种添加剂与填充剂的含量。

同步热分析仪相比单独的示差扫描量热仪和热重分析仪，在材料测试中具有一系列优点：1) 通过一次测量，即可获取质量变化与热效应两种信息，不仅方便而节省时间，同时由于只需要更少的样品，对于样品很昂贵或难以制取的场合非常有利。2) 消除称重量、样品均匀性、升温速率一致性、气氛压力与流量差异等因素影响，3) 根据某一热效应是否对应质量变化，有助于判别该热效应所对应的物化过程（如区分熔融峰、结晶峰、相变峰与分解峰、氧化峰等）。4) 实时跟踪样品质量随温度 / 时间的变化，在计算热焓时可以样品的当前实际质量（而非测量前原始质量）为依据，有利于相变热、反应热等的准确计算。

同步热分析仪相比单独 DSC 和 TG 技术的精度要逊色，为了同时得到 TG 和 DTA 的性能仪器硬件结构与单独热分析仪不同，其温度、热量、质量的重复性和准确性都与单独热分析仪有所区别。单独热分析检定规程里的部分内容已与现在仪器的实际情况不相适应，迫切需要进行制定校准规范以使其各项指标更科学和合理，满足目前计量校准工作的需要。为此，将该项目列入国家市场监督管理总局计量技术法规制修订计划。

2021 年 8 月份，中国计量科学研究院承担了《同步热分析校准规范》的制定任务。规范制定时间为 2021 年 8 月至 2023 年 12 月。2023.2~2023.6，起草人主要进行了一定的实验和调研工作；2023.7~2023.9 期间起草了规范的征求意见稿。

2023.10~2023.11 期间将征求意见稿发给国内计量机构、高校、检测机构和国外仪器厂商和的专家，返回意见，进行修改，2023 年底根据各位专家的意见和建议，对规范进行了进一步的修改，最终完成了规范的送审稿。

二、制定规范主要的参考资料和依据

本校准规范制定依据和主要的参考资料有：

- (1) JJF 1001-2001 《通用计量术语及定义》
- (2) JJF 1071-2010 《国家计量校准规范编写规则》
- (3) JJG 936-2012 《示差扫描热量计》
- (4) JJG 1135-2017 《热重分析仪》
- (5) JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》
- (6) JJF 1094-2002 《测量仪器特性评定》

三、仪器与计量标准调研

同步热分析仪是目前较为广泛使用的热分析仪器，研究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、反应温度与反应热焓等物理性质的同时兼顾测定材料的热稳定性与氧化稳定性，进行分解、 吸附、氧化、还原等过程， 被很多科研院所、高校和检测机构应用于塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂、医药、食品、生物有机体、无机材料、金 属材料与复合材料等各类领域。通常该仪器由程序升温控制器、炉体、天平、物理量检测放大单元、气氛控制器以及计算机数据处理系统几个部分组成。同步热分析仪厂商大部分为国外生产厂家，主要有德国耐驰公司、瑞士梅特勒-托利多公司、美国 TA 公司、美国 PE 公司、日本日立公司等，国产早期有北京光学仪器厂、上海天平仪器厂生产，近期调研国产的同步热分析仪生产厂家主要有上海盈诺公司、北京恒久公司、南京大展公司等，其技术积累源于国内早期的技术，近年来也不断的发展中，仪器性能也在逐步提高。

同步热分析仪测量的主要参数为温度、质量和热流，温度和热量的校准所采用的标准物质为有证热分析标准物质，通过调研，目前国外和国内都有相应的有证热分析标准物质，国外主要有美国 NIST 标准物质、英国 LGC 标准物质，国内则主要是中国计量科学研究院研制的有证标准物质，也是目前使用最多最广的有证标准物质，故作为本校准规范首选的主要计量标准，具体情况如表 1。其他配套计量标准则是砝码、分析天平、秒表等常规设备，只要经过检定合格或者校准符合要求即可直接使用。

表 1 国内外有证标热分析准物质

编号	研究机构	标准物质名称	熔化温度/ 相变温度 (°C)	温度 不确定度 (°C)	熔化热 (J/g)	热量 不确定度 (J/g)
SRM 2232	NIST	Indium	156.60	0.00034	28.51	0.19
SRM 2220		Tin	231.93	0.39	56.57	0.10
SRM 2225		Mercury	-38.85	0.03	11.47	0.008
SRM 2234		Gallim	29.7646	0.0001	80.097	0.032
SRM 2235		Bismuth	271.406	0.005	53.146	0.082
SRM 1746	LGC	Silver	961.78	0.002	/	/
LGC2601		Indium	156.61	0.02	28.70	0.08
LGC2611		Zinc	419.53	0.02	108.6	0.52
LGC2609		Tin	231.92	0.02	60.55	0.09
LGC2613		Phenyl salicylate	41.79	0.03	89.54	0.37
LGC2603		Naphthalene	80.25	0.03	147.64	0.65
LGC2608		Lead	327.47	0.02	22.99	0.058
LGC2607		Diphenylacet ic acid	147.19	0.03	146.80	0.61
LGC2610		Biphenyl	68.93	0.02	120.61	0.71
LGC2606		Benzoic acid	122.35	0.03	147.23	0.32
LGC2604		Benzil	94.85	0.02	110.64	0.48
LGC 2612		Aluminium	660.33	0.05	401.30	1.93
LGC2605		Acetanilide	114.34	0.02	161.23	0.63
GBW(E) 130443	中国计量科学 研究院	镓	29.77°C	0.20°C	80.52	0.48 J/g
GBW(E) 130444		水杨酸苯酯	41.81°C	0.34°C	88.94	0.62 J/g
GBW(E) 130182		钢	156.52°C	0.26°C	28.53 J/g	0.30 J/g
GBW(E) 130183		锡	231.81°C	0.06°C	60.24 J/g	0.18 J/g
GBW(E) 130184		铅	327.77°C	0.46°C	23.02 J/g	0.28 J/g
GBW(E) 130185		锌	420.67°C	0.60°C	107.6 J/g	1.3 J/g
GBW(E) 130186		硝酸钾	130.45°C	0.44°C	/	/
GBW(E) 130187		二氧化硅	574.29°C	0.94°C	/	/

四、规范的主要内容及技术依据

校准规范制定组通过查阅相关技术文献和标准等资料、对同步热分析仪生产厂家及使用单位进行调研，经充分讨论后制定了本校准规范。技术规范主要内容包括范围、引用文件、概述、计量特性、校准条件、校准项目和校准方法、校准结果表达、复校时间间隔、附录共九部分。具体内容如下：

1、范围

“本规范适用于同步热分析仪的校准”，需要说明的是：该技术规范适用于原理为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变化的仪器，即由差热技术和热重技术相结合的同步热分析仪器。

2、引用文件

同步热分析仪包括示差扫描热量计和热重分析仪两部分，因此本规范主要引用了 JJG 936-2012《示差扫描热量计》、JJF 1135-2017《热重分析仪》。

3、概述

概述部分介绍了同步分析仪的原理、主要用途以及仪器组成，参考相关规程、文献以及产品说明编写。

4、计量特性

计量特性指标包括：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、和升温速率示值误差。具体计量特性指标见表 2：

表 2 同步热分析仪的主要计量性能指标

计量特性	计量特性指标
热流基线漂移	$\leq 10.0\text{mW}$
质量基线漂移	$\leq 0.20\text{mg}$
质量零点漂移	$\leq 0.05\text{mg}$
质量重复性	$\leq (0.001 \cdot m_0 + 0.008\text{mg})$
质量示值误差	不超过 $(0.001 \cdot m_0 + 0.080\text{mg})$
温度重复性	$\leq 1.0^\circ\text{C}$
温度示值误差	不超过 $\pm 3.0^\circ\text{C}$
热量重复性	$\leq 3\%$
热量示值误差	不超过 $\pm 6\%$
程序升温速率示值误差	不超过 $\pm 4.0\%$
注：以上指标不适用于合格性判别，仅供参考。	

4.1 热流基线漂移和质量基线漂移

空白基线是指试样坩埚和参比坩埚都不放物质时的基线，在升温过程中造成基线漂移的支架不对称、热天平的浮力等因素，本规范考察在（100℃～500℃）范围内热流和质量变化，该温度范围相较示差扫描热量计检定规程的有所拓宽，指标根据实际实验结果重新制定，该温度范围与热重分析仪检定规程一致，故质量基线漂移性能指标与其保持一致。

4.2 质量零点漂移

零点漂移反映了仪器的质量的稳定性。在实践中经常需要测量样品在恒定温度下质量的变化。如果质量在恒温时不稳定，将影响测量结果。参照《JJG 1135-2017 热重分析仪》规定，本规范要求 30℃ 下恒温 30min，期间质量的变化应不大于 0.05mg，实验结果表明绝大多数仪器满足该计量性能要求。

4.3 质量重复性和质量示值误差

参照 JJG 1135-2017《热重分析仪》，对于质量重复性和质量示值误差的考察，主要采用 F1 等标称值为 1mg、10mg 和 20mg 的砝码，基本能够覆盖同步热分析仪常用样品质量范围。通过每种砝码重复测量计算 A 类不确定度，B 类不确定度根据砝码的检定证书获得，质量示值误差不确定度和 MPE 的比值满足 JJF 1094-2002《测量仪器特性评定》的要求。

4.4 温度重复性和温度示值误差

参照 JJG 936-2012《示差扫描热量》，对于温度重复性和温度示值误差的考察，主要采用有证热分析标准物质，规范规定选择 2 种标准物质进行考察，通过每种标准物质重复测量计算 A 类不确定度，B 类不确定度根据标准物质证书获得，质量示值误差不确定度和 MPE 的比值满足 JJF 1094-2002《测量仪器特性评定》的要求。

4.5 热量重复性和热量示值误差

参照 JJG 936-2012《示差扫描热量》，对于热量重复性和热量示值误差的考察，主要采用有证热分析标准物质，规范规定选择 2 种标准物质进行考察，通过每种标准物质重复测量计算 A 类不确定度，B 类不确定度根据标准物质证书获得，质量示值误差不确定度和 MPE 的比值满足 JJF 1094-2002《测量仪器特性评定》的要求。

4.6 升温速率示值误差

升温速率的准确性影响同步热分析仪测量结果的再现性，该指标在 JJG 936-2012《示

差扫描热量》和 JJG 1135-2017《热重分析仪》均有体现。参照上述规程的方法，本规范调研并进行相关的实验规定同步热分析仪的升温速率不超过 $\pm 4.0\%$ 。

5、校准项目和校准方法

5.1 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，这里坩埚类型没有明确规定，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。

5.2 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。

5.3 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。

5.4 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℃/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。

5.5 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 5.4，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。

5.6 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。

6、校准结果

对同步热分析仪校准结果的内容、校准证书的要求等进行了具体的描述和规定，参照 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》编写。

7、复校时间间隔

复校时间间隔建议不超过12个月。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此，送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。

9、附录

参照 JJF 1071-2010 编写同步热分析仪校准原始记录格式和校准证书内页格式。同时给出了有证热分析标准物质取样量和升温范围建议。依据 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定和表示》给出了同步热分析仪温度示值误差、热量示值误差、质量示值误差测量不确定度评定示例。

五、征求意见及预审、终审情况

六、总结

本规范依据相关国家检定规程、参考文献、仪器调研信息和实验结果，起草了规范征求意见稿，并严格依照 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》编写，相关术语符合计量规范要求，技术说明科学、合理，可操作性强，计量性能指标与当前仪器技术发展水平相适应，能够保障测量结果的量值溯源、仪器生产、销售的技术监督以及产品的质量检验。规程制订中涉及的主要技术问题，请参见本规范的《实验报告》；计量技术指标的确定，请详见《不确定度评定报告》。

规范起草小组

2023.9