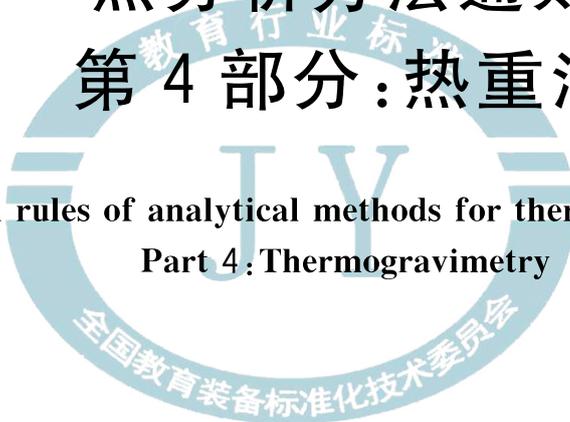


中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0589.4—2020
代替 JY/T 014—1996

热分析方法通则 第 4 部分：热重法

General rules of analytical methods for thermal analysis—
Part 4: Thermogravimetry



2020-09-29 发布

2020-12-01 实施

中华人民共和国教育部 发布



目 次

前言	III
引言	IV
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 测试方法原理	2
5 测试环境要求	2
6 试剂或材料	2
7 仪器	3
8 样品	5
9 分析测试	5
10 结果报告	6
11 安全注意事项	8
附录 A (资料性附录) 用于 TG 仪温度校正的标准物质的转变温度	9
附录 B (资料性附录) 用于 TG 仪的温度校正的标准物质的特征分解温度	10
参考文献	11



前 言

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

JY/T 0589《热分析方法通则》分为以下部分：

- 第 1 部分：总则；
- 第 2 部分：差热分析；
- 第 3 部分：差示扫描量热法；
- 第 4 部分：热重法；
- 第 5 部分：热重-差热分析和热重-差示扫描量热法；
- ……

本部分为 JY/T 0589 的第 4 部分。

本系列标准中第 1 至 5 部分代替 JY/T 014—1996《热分析方法通则》，本部分代替 JY/T 014—1996 中热重法部分内容。与 JY/T 014—1996 相比，本部分除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 修改了标准的适用范围(见第 1 章)；
- 增加了规范性引用文件(见第 2 章)；
- 增加了术语和定义(见 3.1-3.6)；
- 扩充了“测试方法原理”部分内容，单独介绍了热重法原理(见第 4 章)；
- 增加了“测试环境要求”部分内容(见第 5 章)；
- “试剂或材料”部分，修改了“标准物质”的定义，并添加了“气氛气体”和“坩埚”部分的内容(见 6.1-6.3)；其中“坩埚”部分列举了“坩埚的选择原则”和“TG 坩埚”内容(见 6.3)；
- “仪器”部分，增加了“TG 仪的结构框图”(见 7.1)，并完善了各组成部分的介绍，增加了“数据采集及处理系统”、“仪器辅助设备”、“校准”部分的内容；(见 7.2、7.4)；删除了“计算机系统”、“记录及显示”部分的内容(见 1996 年版 6.1.5、6.1.6)；
- 完善了“样品”部分的内容(见第 8 章)；
- “分析测试”部分，将原版本中的“TG 的温度校正”和“TG 称量校正”部分内容(见 1996 年版 8.2.2、8.2.4)移至“仪器部分”(见 7.4)；增加了“测试条件的选择”部分内容(见 9.2)；结合大多数实验室在用仪器的特点和操作流程重新编写了“实施步骤”部分的内容(见 9.3)；
- “结果报告”部分，增加了“特征物理量的表示方法”、“曲线的规范表示”部分的内容(见 10.1、10.4)；原版本中“测试报告”(见 1996 年版 9.2)标题改为“分析结果的表述”并完善了内容(见 10.3)；
- 修改并扩充了“安全注意事项”部分的内容(见第 11 章)；
- 更新了“附录”部分表格的内容(见附录 A、附录 B)；
- 增加了参考文献(见参考文献)。

本部分由中华人民共和国教育部提出。

本部分由全国教育装备标准化技术委员会化学分技术委员会(SAC/TC 125/SC 5)归口。

本部分起草单位：中国科学技术大学、北京大学、西南科技大学、浙江大学、苏州大学、南京大学。

本部分主要起草人：丁延伟、章斐、霍冀川、陈林深、孙建平、袁钻如。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- JY/T 014—1996。

引 言

物质在一定的温度或时间范围变化时,会发生某种或某些物理变化或化学变化,这些变化会引起物质的温度和质量等物理性质不同程度的改变,使用热分析技术可以研究这些与温度或时间有关的物理性质的变化。

热分析技术是在程序控制温度和一定气氛下,测量物质的物理性质随温度或时间变化的一类技术。按测量的物理性质不同,已发展成为相应的热分析技术。JY/T 0589 的本部分规范了热分析方法中的常用的热重法,可作为教育行业实验室使用热重仪进行分析测试的标准依据和检验检测机构资质认定的立项依据。



热分析方法通则

第4部分：热重法

1 范围

JY/T 0589 的本部分规定了使用热重法的测试方法原理、测试环境要求、试剂或材料、仪器、测试样品、测试步骤、结果报告和安全注意事项。

本部分适用于通用的热重仪对物质进行热分析。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 6425—2008 热分析术语
 GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限的表示与判定
 JY/T 0589.1—2020 热分析方法通则 第1部分：总则
 JY/T 0589.2—2020 热分析方法通则 第2部分：差热分析

3 术语和定义

GB/T 6425—2008 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用，以下重复列出了 GB/T 6425—2008 中的某些术语和定义。

3.1

热重法 thermogravimetry; TG

热重分析 thermogravimetric analysis; TGA

在程序控温和一定气氛下，测量试样的质量与温度或时间关系的技术。

[GB/T 6425—2008, 定义 3.2.1]

3.2

热重仪 thermogravimeter

在程序控温和一定气氛下，连续称量试样质量的仪器，是实施热重法的仪器。早期称为热天平 (thermobalance)。

3.3

热重曲线 thermogravimetric curve

TG 曲线 TG curve

由热重仪测得的以质量(或质量分数)随温度或时间变化的关系曲线。曲线的纵坐标为质量 m (通常以质量分数表示)，向上表示质量增加，向下表示质量减小；横坐标为温度 T 或时间 t ，自左向右表示温度升高或时间增加。

3.4

微商热重曲线 derivative thermogravimetric curve

DTG 曲线 DTG curve

由测得的 TG 曲线，以质量变化速率与温度(温度扫描型)或时间(恒温型)的关系曲线。当试样质量

增加时,DTG 曲线峰向上;质量减少时,峰应向下。

[GB/T 6425—2008,定义 3.2.6]

3.5

控制速率热重分析法 controlled-rate thermogravimetry;CRTG

在温度达到或者高于设定的质量变化速率时,仪器自动降低温度变化速率或者等温,而当质量变化速率低于设定的速率时,试样继续按照温度变化程序改变温度,从而达到质量变化台阶自动分步的解析效果的一类技术。CRTG 是热重法的一种。

3.6

居里温度 Curie temperature

由铁磁性向顺磁性(或铁磁相向顺磁相)转变的温度。

[GB/T 6425—2008,定义 3.4.10.4]

4 测试方法原理

热重法是在程序控制温度和一定气氛的条件下,测量试样的质量与温度或时间连续变化关系的一种热分析方法。

用于热重法的热重仪(TG 仪)是连续记录质量与温度或时间变化关系的仪器,它把加热炉与天平结合起来进行质量与温度测量。测试时将装有试样的坩埚置于与 TG 仪的质量测量装置相连的试样支持器中,在预先设定的程序控制温度和一定气氛下对试样进行测试,通过质量测量系统实时测定试样的质量随温度或时间的变化情况。

TG 仪常用的质量测量方式主要有变位法和零位法两种。变位法是根据天平梁倾斜度与质量变化成比例的关系,用差动变压器等检知倾斜度,并自动记录所得到的质量随温度或时间的变化得到 TG 曲线。零位法是采用差动变压器法、光学法测定天平梁的倾斜度,通过调整安装在天平系统和磁场中线圈的电流,使线圈转动恢复天平梁的倾斜。由于线圈转动所施加的力与质量变化成比例,该力与线圈中的电流成比例,通过测量并记录电流的变化,即可得到质量随温度或时间变化的曲线。

5 测试环境要求

为了使 TG 仪器能在最佳状态下工作,放置仪器的环境应满足 JY/T 0589.1—2020 中第 5 章的条件要求。

6 试剂或材料

6.1 TG 仪标准物质

采用居里点温度作为 TG 温度校正的标准物质参见附录 A;采用特征分解温度作为 TG 温度校正的标准物质见附录 B。标准物质的选择原则见 JY/T 0589.1—2020 中 6.2。

6.2 气氛气体

使用 TG 仪测试时的气氛气体见 JY/T 0589.1—2020 中 6.3。

6.3 坩埚

常用于 TG 测试的坩埚主要有氧化铝坩埚和铂坩埚。根据需要还可以选择石英坩埚、镍坩埚、铜坩埚、银坩埚、合金坩埚等。由于铝坩埚在高温下易与分解产物发生作用,TG 测试一般不用铝坩埚坩埚的

选择原则见 JY/T 0589.1—2020 中 6.4.2。

7 仪器

7.1 TG 仪的结构框图

按试样与天平刀线之间的相对位置划分,常用的 TG 仪有下皿式、上皿式和水平式三种,这三种结构类型的仪器的结构框图如图 1~图 3 所示。

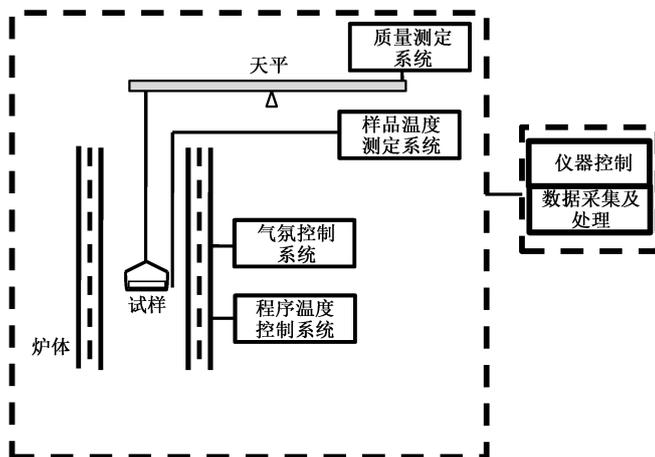


图 1 下皿式 TG 仪结构框图

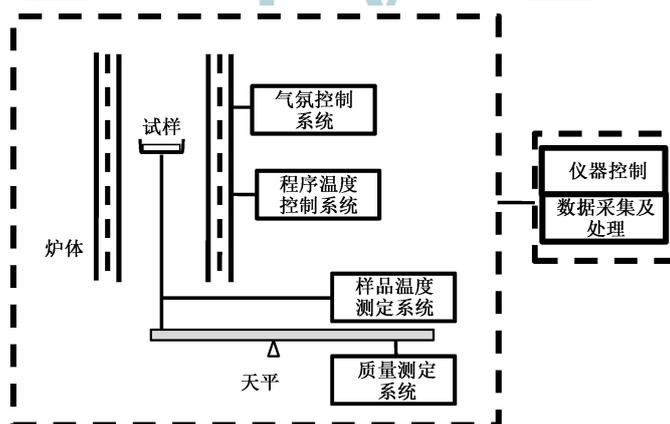


图 2 上皿式 TG 仪结构框图

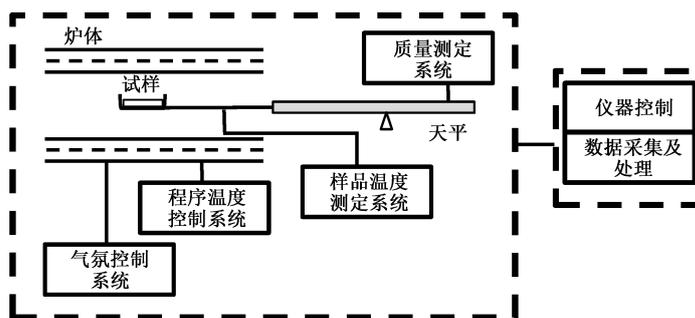


图 3 水平式 TG 仪结构框图

7.2 TG 仪的结构组成

TG 仪主要由仪器主机(主要包括程序温度控制系统、炉体、支持器组件、气氛控制系统、样品温度测量系统、质量测量系统等部分)、仪器辅助设备(主要包括自动进样器、压力控制装置、光照、冷却装置等)、仪器控制和数据采集及处理各部分组成。

7.3 仪器性能

TG 仪器性能应满足相关的检定规程或校准规范的要求。

7.4 校准

7.4.1 基本要求

TG 仪校准的基本要求如下：

- a) 检测用 TG 仪应定期进行校准；
- b) 校准时,应按照仪器相应的检定规程或校准规范使用相应标准物质分别对仪器的温度和质量进行校正,结果应符合 7.3 所列的技术指标；
- c) 进行温度和质量校正时,应根据质量变化产生的温度范围选择相应的标准物质。测试温度范围较宽时,应使用一种以上的标准物质进行校正；
- d) 由于校正会受到试样状态及用量、升温速率、试样支架、坩埚、气氛气体的种类和流量等因素的影响,因此以下校正应与测试条件一致。

7.4.2 TG 仪温度校正

采用标准物质的居里点温度或特征分解温度进行校正。将仪器测得标准物质的特征分解温度或居里点温度与标准物质提供者提供的标准值进行比较和校正。通常采用两点或多点温度校正法,应做到工作温度在已校正的温度区间内。

7.4.3 TG 仪质量校正

按照仪器操作规程的要求,放入在仪器质量计量范围内的标准砝码(或分析化学用的砝码),读取所测质量值并进行校正。也可使用标准物质的特征分解量与标准物质提供者提供的标准值进行校正。

7.4.4 仪器需校准的几种情形

TG 仪需及时校准的情形见 JY/T 0589.1—2020 中 7.4.2。

8 样品

8.1 样品的一般要求

用于 TG 仪测试的样品的一般要求见 JY/T 0589.1—2020 中 8.1。

8.2 固体样品

取样前应使样品保持均匀和具有代表性,并使试样的形状和大小适应 TG 仪坩埚的要求。

8.3 液体样品

应在搅拌均匀后直接取样,并按仪器要求把试样置于合适的 TG 仪坩埚中。

8.4 特别说明

对分析前进行过热处理的样品需做特别说明,见 JY/T 0589.1—2020 中 8.4。

9 分析测试

9.1 测试前准备

测试开始前需要对仪器的外观和各部件进行工作正常性检查,若检查时发现外观异常、关键部件受到损坏或污染,应及时进行温度和质量校正。

9.2 测试条件的选择

9.2.1 根据仪器的要求和样品性质,选择合适的试样用量进行测试,并确定是否选用稀释剂。对于系列样品和重复测试的样品,每次使用的试样应尽量装填一致、用量接近、松紧适宜,以得到良好的重现性。试样量一般不宜超过坩埚体积的三分之一,对仪器有潜在损害的样品,试样量应根据需要适当减少。

9.2.2 根据 TG 测试需要选用合适的气氛气体的种类、流量或压力、以及与温度范围相应的冷却附件等。

9.2.3 根据 TG 测试要求设定温度范围、升(降)温速率等温度控制程序参数。进行温度调制 TG 测试或 CRTG 测试时,应根据所用仪器的控制软件的要求,输入相应的参数。

9.2.4 坩埚的作用是测试时用于盛载试样的容器,在实验过程中用到的坩埚在测试条件下不得与试样发生任何形式的化学作用。

9.2.5 对于较快的转变,测试时数据采集的时间间隔应较短;对于耗时较长的测试,数据采集时间间隔宜适当延长。

9.3 实施步骤

9.3.1 开机

按照所用 TG 仪的操作规程开机、启动气氛控制系统以及冷却附件,使仪器处于待机状态。

9.3.2 根据需要选择合适的气氛气体和流量,平衡后准备测试。

9.3.3 试样称量和装样

9.3.3.1 打开炉体,将空试样坩埚置于试样支持器上,关闭炉体。平衡后将天平归零,扣除坩埚的质量。

9.3.3.2 打开炉体,取出坩埚,取适量试样放入试样坩埚中并置于试样支持器上(位置应接近),关闭炉体。平衡后,由 TG 仪读取试样的初始质量。

9.3.3.3 特殊情况下,可选择在样品坩埚上加带孔的盖子或加盖密封。

9.3.4 输入实验信息

在 TG 仪的分析软件中根据需要输入待测试的样品名称、样品编号、试样质量、坩埚类型、气氛种类及流速、文件名、送样人(送样单位)等信息。对于带有自动进样装置的 TG 仪,需要输入试样坩埚的编号信息。

9.3.5 设定温度控制程序

在软件中根据需要设定温度范围和温度控制程序。

9.3.6 异常现象的处理

9.3.6.1 测试结束后如发现试样与试样坩埚或容器有反应等相互作用迹象,则不采用此数据,需更换合适的坩埚重新进行测试。

9.3.6.2 测试结束后发现试样溢出坩埚或容器污染到支持器组件时,应停止测试。支持器组件恢复工作后,应进行温度和质量校正,校正结果符合要求后方可继续进行测试工作。

9.3.7 关机

测试结束后需要关闭仪器时,按照 JY/T 0589.1—2020 中 9.3.7 的要求进行关机。

10 结果报告

10.1 特征物理量的表示方法

10.1.1 TG 曲线特征物理量的表示方法

由 TG 曲线可确定变化过程的特征温度和质量变化等信息。应从以下几个方面描述 TG 曲线:

- a) 初始温度或时间见 JY/T 0589.2—2020 中 10.1.1 a)。
- b) 外推始点温度或时间见 JY/T 0589.2—2020 中 10.1.1 b)。
- c) 外推终点温度或时间见 JY/T 0589.2—2020 中 10.1.1 e)。
- d) 终点温度或时间见 JY/T 0589.2—2020 中 10.1.1 f)。
- e) 预定质量变化百分数温度或时间
 预定质量变化百分数(假定以 $x\%$ 表示)所对应的温度或时间,通常以 $T_x\%$ 或 $t_x\%$ 表示。
- f) 质量变化率
 一定温度或时间范围内的质量变化百分比,通常以 $M\%$ 表示。

图 4 以非等温 TG 曲线为例,示出了以上特征物理量的表示方法。

10.1.2 DTG 曲线特征物理量的表示方法

由 DTG 曲线可确定变化过程的特征温度或特征时间和质量变化速率等信息。

应从以下几个方面描述 DTG 曲线:

- a) 最大质量变化速率
 试样在质量变化过程中,质量随温度或时间的最大变化速率,即 DTG 曲线的峰值所对应的质量变化速率,常用 r_T 或 r_t 表示;
- b) 最大质量变化速率温度或时间
 质量变化速率最大时所对应的温度或时间,即 DTG 曲线的峰值所对应的温度或时间,通常以 T_p 或 t_p 表示。

图 5 以由图 4 中 TG 曲线得到的 DTG 曲线为例,示出了 DTG 曲线的各物理量的表示方法。图中的峰面积对应于图 4 中的失重百分比 $M\%$ 。

10.2 数据处理

由 TG 曲线确定试样在测试过程中每一质量变化阶段的起始温度或时间、外推起点温度或时间、终

止温度或时间和质量变化百分数 $M\%$ 等信息(见图 4)。

通过 DTG 曲线可以得到质量变化速率与温度(线性温度扫描型)或时间(恒温型)的关系(见图 5)。

10.3 分析结果的表述

10.3.1 结果报告应将测试数据结合 TG 曲线和/或 DTG 曲线表示。

结果报告中可包括的内容见 JY/T 0589.1—2020 中 10.3.1。

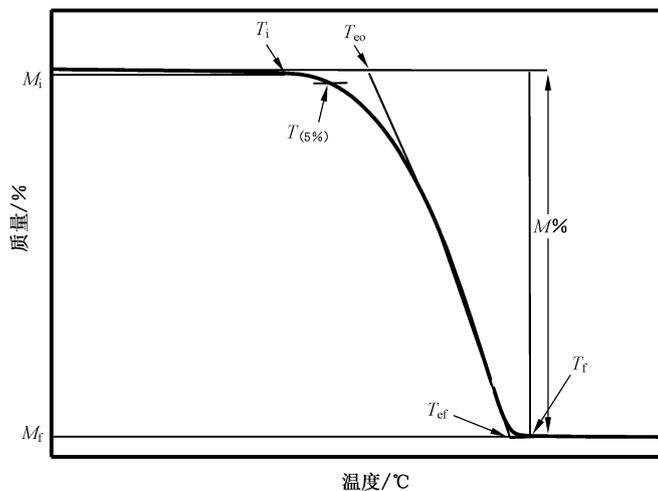


图 4 TG 曲线的特征物理量的表示方法

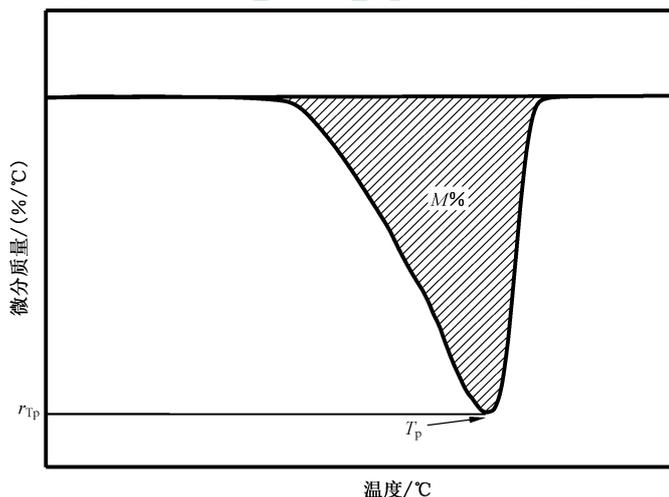


图 5 DTG 曲线的特征物理量的表示方法

10.3.2 对于 TG 曲线而言,由下至上表示质量的增加(见图 4)。对于 DTG 曲线而言,通常由下至上表示质量变化速率的增加(见图 5)。

10.3.3 对于单条 DTG 曲线,质量变化过程不多于两个(包括两个)时,应在图中空白处标注每个过程的特征温度或时间、质量变化速率等信息;当质量变化过程多于两个时,应列表说明每个变化过程的特征温度或时间、质量变化速率等信息。使用多条曲线对比作图时,每条曲线的特征温度或时间、质量变化速率等信息应列表说明。

10.4 曲线的规范表示

列出由曲线确定的试样随温度或时间变化过程中每一质量变化阶段的温度或时间范围、质量变化百分数和特征温度。

作图时：

- a) TG 曲线的纵坐标用归一化后的质量百分数表示,常用%表示。对于线性升温/降温的测试,横坐标为温度,单位常用 $^{\circ}\text{C}$ 表示(见图 4)。热力学或动力学分析时,横坐标的单位一般用 K 表示。对于含有等温条件的测试曲线横坐标常为时间,纵坐标中增加一列温度。只需显示某一温度下的等温曲线时,则不需要在纵坐标中增加一列温度。
- b) DTG 曲线的纵坐标的名称为微分质量(见图 5),对于线性升温/降温的 TG 测试,DTG 曲线的纵坐标的单位为 $\%/^{\circ}\text{C}$ 或 $\%/\text{K}$;对于等温 TG 测试,DTG 曲线的纵坐标的单位常用 $\%/\text{min}$ 表示。也可根据测试时间的长短,时间的单位可以为 s、min 或者 h。

10.5 数值的表示方法

TG 仪测试的物理量的表示方法应符合要求,数据计算应符合 GB/T 8170—2008 的规定。

11 安全注意事项

进行 TG 实验时的安全注意事项见 JY/T 0589.1—2020 中第 11 章。



附录 A

(资料性附录)

用于 TG 仪温度校正的标准物质的转变温度

表 A.1 给出了常用于 TG 仪温度校正的标准物质的转变温度。

表 A.1 TG 仪温度标准物质

标准物质	转变温度/°C
Monel	65
Alumel	152.6±1
Nickel	358.2±1.1
Numetal	393
Nicosal Deep Draw	438
Perkalloy	596
Iron	780
Hisat 50	1 000
Ni _{0.83} Co _{0.17}	554.4±2.2
Ni _{0.63} Co _{0.37}	746.4±1.6
Ni _{0.37} Co _{0.63}	930.8±1.9
Cobalt	1 116±3.7

表 A.2 以常用于 TG 仪的温度校正的标准物质 GM761 为例,给出了每种标准物质的磁性转变温度的转变温度。表中所列数值为参考值,具体数据以标准物质提供者所赋予的值为准。

表 A.2 GM761 的磁性转变温度

标准物质	转变温度 $t/^\circ\text{C}$		偏差 $t/^\circ\text{C}$
	实验值	文献值	
合金 permanorm3	259.6±3.7	266.4±6.2	-6.8
镍	361.2±1.3	354.4±5.4	6.8
镍铁合金	403.0±2.5	385.9±7.2	17.1
合金 permanorm5	431.3±1.6	459.3±7.3	-28.0
合金 prafoperm	756.2±1.9	754.3±11.0	2.2

附 录 B
(资料性附录)

用于 TG 仪的温度校正的标准物质的特征分解温度

表 B.1 给出了用于 TG 仪的温度校正的标准物质的特征分解温度,标准物质的纯度应在 99% 以上。表中所列数值为参考值,具体数据以标准物质提供者所赋予的值为准。

表 B.1 用于 TG 仪温度校正的标准物质的特征分解温度

标准物质	特征分解温度 $t/^\circ\text{C}$	化合物	特征分解温度 $t/^\circ\text{C}$
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	245
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250
H_3BO_3	100	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	320
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	118	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	370
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	445
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	154	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	476
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	185	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	545
$(\text{CHOHCOOH})_2$	180	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	565
蔗糖	205	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	688
$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	260	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1 055

参 考 文 献

- [1] GB/T 27761—2011 热重分析仪失重和剩余量的试验方法
 - [2] GB/T 27762—2011 热重分析仪质量示值校准的试验方法
 - [3] GB/T 19267.12—2008 刑事技术微量物证的理化检验 第12部分:热分析法
 - [4] JIS K0129—2005 热分析通则
-

