

中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0589.1—2020
代替 JY/T 014—1996

热分析方法通则 第 1 部分：总则

General rules of analytical methods for thermal analysis—
Part 1: General principles

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	3
6 试剂或材料	3
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	7
参考文献	8





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 1 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 中热分析一般方法部分内容。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 3.1-3.10)；
- 扩充了“测试方法原理”部分内容，单独介绍了热分析原理(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“参比物”和“标准物质”部分的内容，并添加了气氛气体和坩埚部分的内容(见 6.1-6.4)；其中“坩埚”部分列举了“坩埚的选择原则”(见 6.4.2)；
- “仪器”部分，修改了“热分析仪的结构框图”；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“温度校正和热量校正”部分内容(见 1996 年版 8.2.1、8.2.3)移至“校准”(见 7.4)；增加了“测试条件的选择”部分内容(见 9.2)；结合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“热分析曲线特征物理量的表示方法”、“热分析曲线的规范表示”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)；
- 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、南京师范大学、北京大学、西南科技大学、浙江大学。

本部分主要起草人：丁延伟、白玉霞、王昉、章斐、霍冀川、陈林深。

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热焓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分析的一般过程,本部分与本系列标准的其他分标准结合使用可作为教育行业实验室使用各种类型热分析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 1 部分:总则

1 范围

JY/T 0589 的本部分规定了热分析的测试方法原理、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。

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

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

热分析 thermal analysis

在程序控温和一定气氛下,测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术。

[GB/T 6425—2008,定义 3.1.1]

3.2

热分析仪 thermal analyzer

在程序控温和一定气氛下,测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类仪器,泛指热分析仪器的总称。常用的热分析仪主要有热重仪、差示扫描量热仪、热机械分析仪、热膨胀仪、热分析联用仪等。

3.3

热分析曲线 thermal analytical curve

泛指由热分析仪测得各类曲线。

[GB/T 6425—2008,定义 3.5.1]

3.4

试样支持器 specimen holder

放置试样或坩埚的平台或支架。

3.5

参比物支持器 reference holder

放置参比物或坩埚的平台或支架。

3.6

试样-参比物支持器组件 specimens holder assembly

放置试样和参比物的整套组件。当热源或冷源与支持器合为一体时,则此热源或冷源也视为组件的

一部分。

[GB/T 6425—2008,定义 3.4.7]

3.7

校准 calibration

在规定条件下确定测量仪器或测量系统的示值与被测量对应的已知值之间关系的一组操作。

[GB/T 6425—2008,定义 3.4.10]

3.8

温度校正 temperature correction

建立校准用标准物质的转变温度的仪器测量值 T_m 和真实温度 T_{tr} 之间的关系(见式 1),通过温度校正使仪器测量值与真实值相一致的操作。

$$T_{tr} = T_m + \Delta T_{corr} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

ΔT_{corr} ——温度校正值。

3.9

热量校正 heat correction

建立校准用标准物质的转变热的仪器测量值 ΔQ_m 和真实值 ΔQ_{tr} 之间的关系(见式 2),通过热量校正使仪器测量值与真实值相一致的操作。

$$\Delta Q_{tr} = K_Q(T) \cdot \Delta Q_m \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$K_Q(T)$ ——用于热量校正的校正因子。

3.10

基线 baseline

无试样存在时产生的信号测量轨迹;当有试样存在时,系指试样无(相)转变或反应发生时,热分析曲线对应的区段。

热分析曲线的基线主要包括以下三种:

- a) 仪器基线 instrument baseline
无试样和参比物,仅使用相同质量和材料的空坩埚时测得的热分析曲线;
- b) 试样基线 specimen baseline
仪器装载有试样和参比物,在反应或转变区外测得的热分析曲线;
- c) 准基线 virtual baseline
假定热分析测定的物理量的变化为零,通过实际的温度或时间变化区域绘制的一条虚拟的线。

实际确定准基线时通常假定物理量随温度的变化呈线性,利用一条直线内插或外推试样基线绘制出这条线。如果在此范围内物理量没有明显变化,便可由峰的起点和终点直接连线绘制出基线;如果物理量出现了明显变化,则可采用 S 形基线。

4 测试方法原理

物质在一定的温度范围变化时,会发生某种或某些物理变化或化学变化,这些变化会引起系统温度和热焓不同程度的改变,并伴随有热量形式的吸收或释放,某些变化还涉及到物质质量的增加或减少以及形状的变化,使用热分析技术可以研究这些与温度有关的物理性质的变化。

热分析技术是在程序控制温度(升温、降温、等温或其组合)和一定气氛下,使用合适的传感器测定这些变化并转换成电信号并加以采集和分析,得出某物理参数随温度变化的曲线。按测量的物理性质不同,有各种热分析技术。常用的有基于测量试样与参比物之间温度差变化的差热分析,基于测量体系热

流速率或热流变化的差示扫描量热法和测量物质质量变化的热重法等。

5 测试环境要求

为了使仪器能在最佳状态下工作,放置仪器的环境应满足以下条件:

- a) 远离强磁场、电场以及其他辐射;
- b) 无灰尘、腐蚀性气体、振动、异常气流波动等影响;
- c) 避免阳光直射;
- d) 仪器工作的电压稳定且接地良好;
- e) 环境温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $\leq 75\%$ 。

6 试剂或材料

6.1 参比物

测试时所选用的参比物在测试温度范围应为热惰性(无任何热效应),通常为煅烧过的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,或测试所需的其他物质。空坩埚也可作为参比物。

6.2 标准物质

所选择的标准物质应在化学性质上有足够的稳定性和惰性,在存储过程中没有变化,升温时不能与坩埚或者支架材料反应,材料易得,所取的特征转变温度足够明显、分立和重复等。

6.3 气氛气体

6.3.1 选用的气氛可以为氧化性、还原性、惰性等性质的气体,还可采用真空或高压气氛。

6.3.2 测试时根据需要选用空气、高纯氮气、氩气或其他气体作为气氛气体。对于单一组成的气氛气体的纯度要求在 99.99%(体积百分比)以上。

6.4 坩埚

6.4.1 热分析仪中常用的坩埚

坩埚是差热分析仪、差示扫描量热仪、热重仪、热重-差热分析仪和热重-差示扫描量热仪测试时用于装载试样或参比物的容器。常用的坩埚主要有铝坩埚、氧化铝坩埚、铂坩埚等。

6.4.2 坩埚的选择原则

6.4.2.1 选择坩埚时应注意坩埚的最高使用温度范围以及是否会与试样、气氛气体、高温下的分解产物发生反应等相关信息,如果坩埚在测试过程中会产生变化,则必须选择其他在测试条件下性质更稳定的坩埚。

6.4.2.2 测试过程中用到加盖(包括是否穿孔)坩埚时,应在报告中详细说明。

7 仪器

7.1 热分析仪的结构框图

热分析仪的结构框图如图 1 所示。

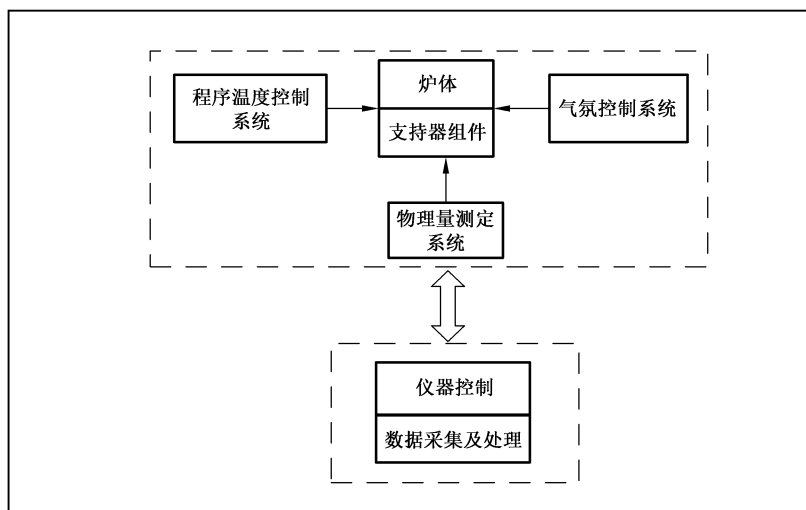


图 1 热分析仪结构框图

7.2 热分析仪的结构组成

热分析仪主要由仪器主机(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、物理量测定系统)、仪器辅助设备(主要包括自动进样器、湿度发生器、压力控制装置、光照、冷却装置、压片装置等)、仪器控制和数据采集及处理各部分组成。

7.3 仪器性能

热分析仪器的性能主要包括温度测量精度、温度准确度、物理量检测最大灵敏度等指标,不同类型的热分析仪的指标各有差异。

7.4 校准

7.4.1 基本要求

热分析仪校准的基本要求如下:

- a) 检测用的热分析仪应定期进行校准;
- 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检测物理量进行校正,结果应符合 7.3 所列的技术指标要求;
- c) 进行温度和检测物理量校正时,应根据待测物理量发生变化的温度范围选择相应的标准物质。当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、试样支持器、坩埚、气氛气体的种类和流量等因素的影响,因此应与测试条件一致。

7.4.2 仪器需校准的几种情形

以下情形应及时对仪器进行校准:

- a) 性能相差较大的不同坩埚或支持器类型建议分别做校准;
- b) 密度相差较大的不同气氛建议分别做校准;
- c) 根据仪器使用频率,在支持器无较大污染、无关键部件更换、仪器没有大修的情况下应定期进行校准。在仪器状态发生较明显变化等异常情况下应及时进行校准;
- d) 首次使用或维修更换了的新的支持器时,应进行校准。

8 样品

8.1 样品的一般要求

8.1.1 样品应保持均匀和具有代表性, 应与坩埚或支持器有良好的接触。

8.1.2 若使用参比物, 其质量、密度、粒度和热传导性能应力求与试样一致。

8.1.3 用于对比的系列试样和重复测试的试样, 每次测试所用的试样应有相近的颗粒尺寸、形状和质量, 并尽量装填一致、松紧适宜, 以得到良好的重现性。

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坩埚(或试样支持器)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坩埚(或其他实验容器)中。

8.4 特别说明

对分析前进行过热处理的样品, 其处理过程及热处理所引起的质量损失及外观变化等需在报告中加以注明。

9 分析测试

9.1 前期准备工作

测试开始前需要对所用热分析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, 应及时进行温度和检测物理量的校正。

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, 并确定是否选用参比物和稀释剂。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、松紧适宜, 以得到良好的重现性。

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

9.2.3 根据测试要求设定温度范围、升(降)温速率等温度控制程序参数。

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

按照仪器操作规程开机、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 试样加载

打开炉体, 根据所使用热分析仪器的操作规程加载试样, 关闭炉体。

实验时用到参比物时, 参比物的称量和加载过程同试样。

9.3.3 设定气氛条件

根据测试需要选择合适的气氛气体和流量,平衡后准备测试。

9.3.4 输入实验信息

在仪器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(或尺寸等)、坩埚类型、气氛种类及流速、文件名、送样人(送样单位)等信息。

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(或支持器)有反应等相互作用迹象,则不采用此数据,需更换合适的坩埚或容器重新进行测试。

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,应进行温度和检测的物理量校正,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,打开加热炉取出测试后的坩埚或容器。按照仪器的操作规程关闭气氛控制系统以及相关附件、关闭仪器电源。仪器长时间不工作(一般为2小时以上)时,应关闭气源。

10 结果报告

热分析曲线的数据处理主要包括对由仪器测量得到的曲线进行特征值标注、数学处理(曲线运算、微分、积分、去卷积等)、曲线对比等,这些过程可通过仪器厂商提供的数据分析软件或常用的数据分析软件进行。

10.1 热分析曲线特征物理量的表示方法

按照所使用热分析仪器的类型,规范表示热分析曲线中台阶、峰的变化。

10.2 热分析曲线数据处理

由热分析曲线可以确定转变过程的特征温度或特征时间以及物理量变化等信息。如果出现多个转变,则分别报告每个转变的特征温度或特征时间。对于多个转变过程,则需由曲线分别确定每个过程的物理量变化。

10.3 分析结果的表述

10.3.1 结果报告应将测试数据结合热分析曲线来表示。

结果报告中可包括以下内容:

- a) 标明试样和参比物的名称、样品来源、外观、检测时间、样品编号、委托单位、检测人、校核人、批准人及相关信息;
- b) 标明所用的测试仪器名称、型号和生产厂家;
- c) 列出所要求的测试项目,说明测试环境条件;
- d) 列出测试依据;

- e) 标明制样方法和试样用量,对于不均匀的样品,必要时应说明取样方法;
- f) 列出测试条件,如气体类型、流量、升温(或降温)速率、坩埚类型、支持器类型、文件名等信息;
- g) 列出测试数据和所得曲线;
- h) 必要时和可行时可给出定量分析方法和结果的评价信息。

10.3.2 热分析曲线中,横坐标中自左至右表示物理量的增加,纵坐标中自下至上表示物理量的增加。

10.3.3 对于单条热分析曲线,特征转变过程不多于两个(包括两个)时,应在图中空白处标注转变过程的特征温度或时间、物理量(如质量变化、热量等)等信息;当特征转变过程多于两个时,应列表说明每个转变过程的特征温度或时间、物理量(如质量变化、热量等)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、物理量(如质量变化、热量等)等信息应列表说明。

10.4 热分析曲线的规范表示

作图时:

- a) 热分析曲线的纵坐标用归一化后的检测物理量表示;
- b) 对于线性加热/降温的测试,横坐标为温度,单位常用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。进行热力学或动力学分析时,横坐标的单位一般用 K 表示;
- c) 对于含有等温条件的热分析曲线横坐标应为时间,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。

10.5 数值的表示方法

每种仪器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

11.1 使用高压钢瓶应遵守相应的安全规范。

11.2 在测试进行过程中,若试样产生有毒有害气体,要使用通风设备或者用管路将其导至室外,确保实验者安全。

11.3 易引起爆炸的样品应注意用量,制样时也需注意安全。

11.4 测试前应对样品的热性质有充分的了解,以免在测试过程中可能产生的对测试人员和仪器的损害。对于可能会对仪器产生潜在危害的样品,在测试时应采取相应的保护和预防措施。

11.5 用到液氮时,要防止冻伤。使用和贮存液氮的房间应保持通风良好,以避免空间缺氧,造成窒息。

参 考 文 献

- [1] GB/T 13464—2008 物质热稳定性的热分析试验方法
- [2] GB/T 22232—2008 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法
- [3] GB/T 9174—2012 物质恒温稳定性的热分析试验方法
- [4] 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
- [5] GB/T 19466.1—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:通则
- [6] GB/T 19466.2—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第2部分:玻璃化转变温度的测定
- [7] GB/T 19466.3—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第3部分:熔融和结晶温度及热焓的测定
- [8] GB/T 6297—2002 陶瓷原料 差热分析方法
- [9] JIS K0129—2005 热分析通则

