

热分析定量分析准确性验证与实践

李海霞, 杨秀红

(中国科学院过程工程研究所 公共技术中心, 北京 100190)

摘要: 热分析测量结果准确性关乎着所分析物质物性判断的正确与否, 如何提高测试值的准确性以及如何正确进行测试结果的不确定度分析至关重要。作为热分析的主要分析仪器之一, 同步热分析仪综合了热重分析仪和差示扫描量热仪两者功能, 具有其独特优势。然而因为目前缺少统一的质量控制流程, 导致测量重复性差、准确性低、不能很好地对测量结果进行溯源等。本文探索一套全流程质量控制模式, 并以“未知物初始熔融温度测定”为例, 对实验结果进行了溯源分析, 保障数据的有效性, 提高了测试结果的准确性。

关键词: 热分析; 同步热分析仪; 溯源分析; 准确性

The accuracy of thermal analysis measurement results is closely related to the correctness of the judgment of the physical properties of the analyzed substances. How to enhance the accuracy of the test values and how to conduct the uncertainty analysis of the test results correctly are of vital importance. As one of the main analytical instruments in thermal analysis, the synchronous thermal analyzer integrates the functions of the thermogravimetric analyzer and the differential scanning calorimeter, and possesses its unique advantages. Nevertheless, due to the current absence of a unified quality control process, problems such as poor measurement repeatability, low accuracy, and inability to trace the measurement results well arise. This paper explores a full-process quality control mode and takes "the determination of the initial melting temperature of an unknown substance" as an example to conduct traceability analysis of the experimental results, ensuring the validity of the data and improving the accuracy of the test results.

1 引言

热分析是在一定程序温度控制和一定气氛(或真空)条件下, 测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术^[1], 其不仅可用来研究物质的各种转变(如玻璃化转变、固相转变等)和反应(如氧化、分解、还原等反应), 还可以用来确定物质的成分^[2]、判断物质

的种类^[3]、测量热物性参数（如热膨胀系数^[4]、比热容^[5]、热扩散系数^[6]）等。热重分析仪（Thermogravimetric analyzer, TG）是一种利用热重法检测物质质量随温度或着时间的变化关系的仪器。差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC)是在程序控温和一定气氛下,测量输给供试品与参比物的热流速率或加热功率(差)与温度(或时间)关系的仪器。同步热分析仪(simultaneous thermal analyzer, STA)综合 TG 和 DSC 两者功能,在一次测量中可同步得到热重(TG)与示差扫描热量(DSC)信息。与单独测试相比,同步热分析仪可消除称量准确性、样品均匀性、温度对应性等因素的影响,曲线对应性更好。此外,同步热分析仪可综合热效应和质量的变化来判断具体的物化过程,例如,熔融和结晶等热效应对应质量不变;分解和氧化等热效应对应质量的减少和增加等。在计算热焓时,可依据样品的当前实际质量(实时监测得到的),来准确计算相变热和反应热等,在热力学研究领域的熔点检测分析中普遍应用,也常用于化学标准物质等研究中。

在实际测试中,热分析测量结果的准确性主要来自系统误差和随机误差导致的测试结果偏离,前者由实测值与标准值相比较得到,可以通过仪器使用环境、仪器性能确定、标准方法选择、标准物质溯源等措施减低。后者由实测值与实测平均值相比较得到,可通过样品均匀性、气氛稳定性等措施进行控制。系统误差与随机误差贯穿于整个测试过程的质量控制中,然而因为目前缺少统一的质量控制流程和溯源性分析方法,导致测量重复性差、准确性低、不能很好地对测量结果进行溯源等,因此应建立一套热分析全流程质量控制模式并进行溯源性分析,保障实验结果的有效性,提高测试结果的准确性。

2 全流程质量控制模式

(1) 实验室环境

实验前,确保实验室环境满意仪器规定使用条件。本仪器规定环境温度:15~28°C,湿度:<85%(RH)^[7](具体仪器请参考仪器使用环境条件规定)。仪器放置在稳固的实验台上,并调节至水平状态,实验过程中避免触碰试验台,以消除震动干扰。

(2) 标准方法选择

目前相关热分析标准方法统计见表 1,结合本实验测试指标及仪器性能指标,选择热分析通则第 1 部分总则(JY/T0589-1-2020)、热重-差热分析和热重-差示扫描量热法(JY/T0589-5-2020)为本实验标准方法。

表 1 热分析标准方法统计表

标准方法名称	测试指标	精度要求	适用仪器
物质热稳定性的热分析实验方法 (GB/13464-2008)	焓变温度	温度示值误差 ±2°C	DTA 或 DSC
化学物质的热稳定性测试差示扫描量热法 (GB/22232-2008)	焓变温度、焓 值	温度示值误差 0.5°C 热量示值误差 0.2mw	DSC
热分析通则第 1 部分总则 (JY/T0589·1-2020)、 热分析方法通则第 5 部分热重-差示扫描量 热法 (JY/T0589·5-2020)	焓变温度、焓 值	温度示值误差 ±3°C 热量示值误差 ±8%	TG-DSC

(3) 仪器性能

目前热分析仪的检定规程主要有《热重分析仪检定规程》(WJ2292—995)、《差示扫描量热仪检定规程》(WJ2290—1995)、《热分析仪检定规程》(JJG014—1996)、《热重分析仪检定规程》(JJG1135-2017)和《示差扫描热量计检定规程》(JJG936—2012)等。结合测试需求、所用仪器性能及所选用标准方法的技术指标要求,最终选择温度重复性、温度示值误差、熔点重复性、熔点示值误差 4 项检定指标,仪器经计量检定后,指标满足标准要求。检定结果见下表:

表 2 仪器检定结果

检定项目	检定结果	检定规程或标准方法相关要求	是否满足要求
外观检查	外观合格	外表完好	是
基线噪音	0.2mw	≤0.4mw	是
基线漂移	0.5mw	≤2.0mw	是
温度重复性/°C	≤0.6	≤1	是
温度示值误差/°C	不超过±0.7	不超过±3	是
熔点重复性 (°C)	钢 (0.1)	≤1	是
	锡 (0.6)		
熔点示值误差 (°C)	钢 (0.2)	1.0	是
	锡 (0.7)		

(4) 标准物质的选择

选择国家有证标准物质,满足可溯源。标准样品温度范围应包含待测物质熔融温度,熔融温度点处于标准物质温度范围的中位数最佳。

表 3 标准物质统计表

标准物质	理论熔点/°C	理论熔融热焓 J/g
	(K=2)	(K=2)
In (GBW(E)130182, 中国计量科学研究院)	156.52±0.26	28.53±0.30
Pb (GBW(E)130184, 中国计量科学研究院)	327.77±0.46	23.02±0.28
Zn (GBW(E)130185, 中国计量科学研究院)	420.67±0.60	107.7±1.3
Au (耐驰公司)	1064.2	63.70
Ni (耐驰公司)	1455.0	299.80

(5) 溯源分析

①识别不确定度来源：全面考虑可能影响测试结果的各种因素，包括测量设备的精度、环境条件、操作人员的技能和经验、测量方法的局限性等。

②量化不确定度分量：通过实验数据、校准证书、技术规范或经验估计等方法，对每个识别的不确定度来源进行分析，对其可能引起的不确定度大小进行量化。

③计算合成不确定度：根据不确定度传播定律，将各个不确定度分量合成，以得到测试结果的总不确定度。

④评估不确定度的影响：分析不确定度对测试结果的影响程度，判断其是否在可接受的范围内。

⑤报告不确定度：在测试报告中清晰、准确地陈述不确定度的评估结果，包括不确定度的数值和包含因子等。

3 热分析实验验证

3.1 试剂与仪器

本次热分析仪器为同步热分析仪（仪器型号：STA449F3，生产厂家及国别：德国，NETZSCH），仪器校正及检定选用标准物质见表 3。测试样品选择具有高纯度（>99%）的金属 Zn。

3.2 实验步骤

1) 仪器校准

参照《热重分析仪检定规程》(JJG1135-2017)、《示差扫描热量计检定规程》(JJG936-2012)、《热重分析仪检定规程》(WJ2292-1995)、《差示扫描量热仪检定规程》(WJ2290-1995)编制仪器校准规程,并在实验前进行仪器校准,确保仪器性能状态良好,相关校准参数用于指导实验结果不确定分析。

2) 仪器温度校准

温度校准指的是热电偶测量到的温度与样品实际温度之间的偏离,采用标准金属熔点测试的方法,选取 In、Sn、Pb 三种标准物质,按照所用仪器温度校正程序(STA 仪器校正, cPH60-STA-04)进行仪器温度校准,形成温度校准曲线,用于实际测试的熔点温度校准。

3) 样品测试

按照热分析通则第 1 部分总则(JY/T0589-1-2020)、热分析方法通则第 5 部分热重-差示扫描量热法(JY/T0589-5-2020)标准方法规定,对待测样品初始熔融温度进行三次重复测试。

4 实验结果

4.1 仪器温度校准曲线

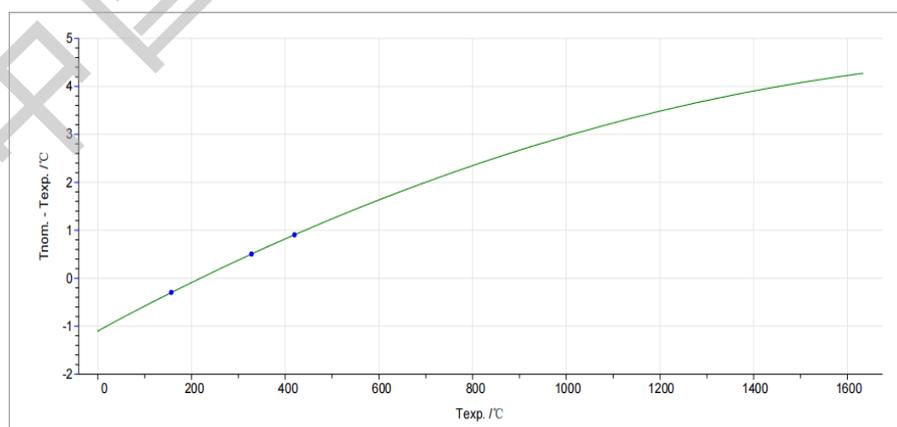


图 1 仪器温度校准曲线

4.2 样品测试数据

所测样品平行测三次，测得熔融温度值为 420.8°C、420.6°C、420.6°C，3 次 TG-DSC 原始曲线图见图 2-图 4。

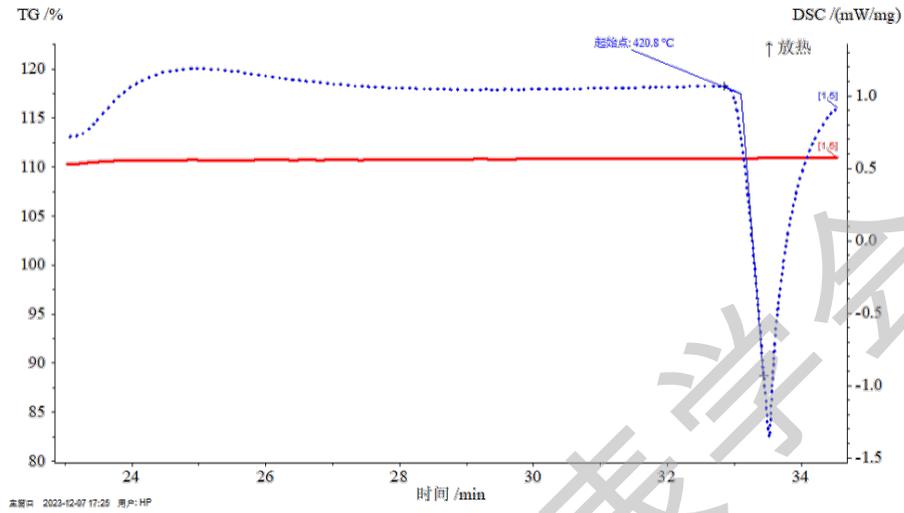


图 2 所测样品第 1 次测试 TG-DSC 曲线图

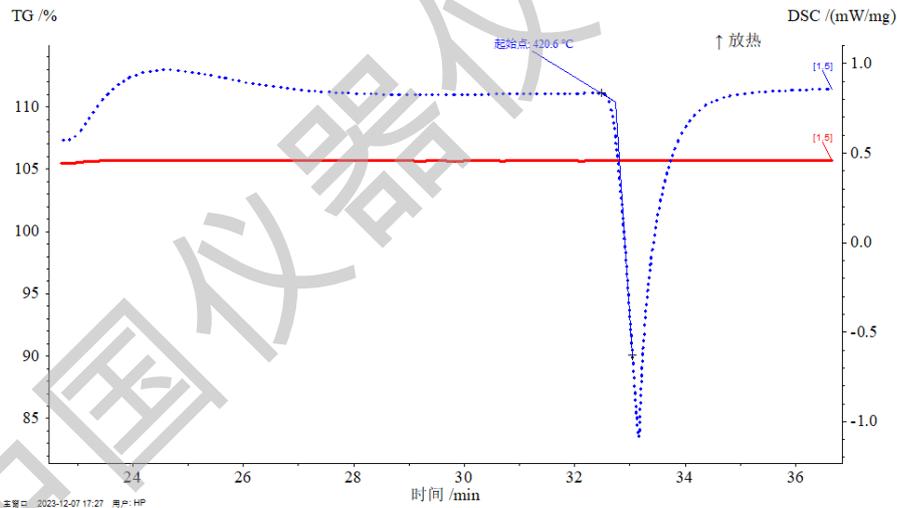


图 3 所测样品第 2 次测试 TG-DSC 曲线图

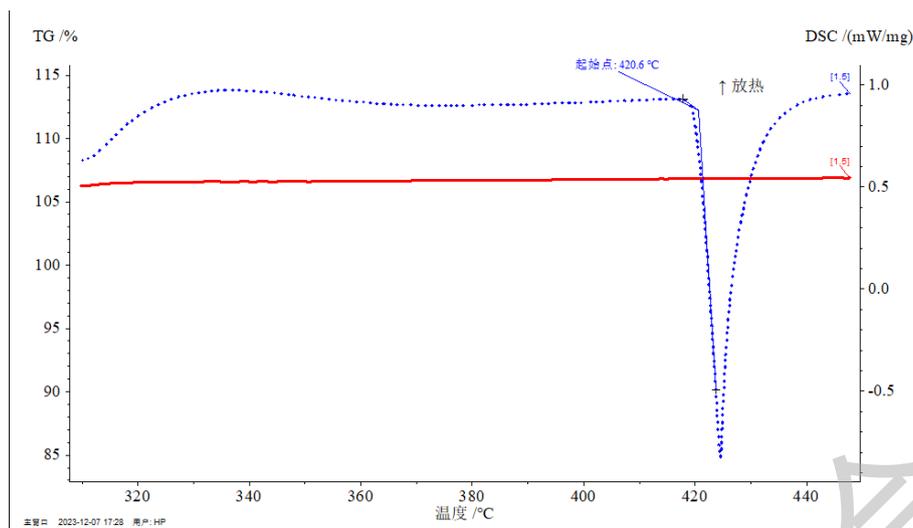


图 4 所测样品第 3 次测试 TG-DSC 曲线图

5 实验结果溯源性分析

1) 温度示值不确定度评定

根据 JJG936-2012 示差扫描热量计检定规程，仪器温度示值误差为：

$$\Delta T = T_e - T_s \quad (1)$$

式中， ΔT —温度的示值误差；

T_e —仪器测得的标准物质的转变温度（°C）；

T_s —标准物质的标准值（°C）。

按照公式（1），根据不确定度传播定律，方差和灵敏系数可表示为：

$$u_c^2(\Delta T) = \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial T_e}\right)^2 \cdot u^2(T_e) + \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial T_s}\right)^2 \cdot u^2(T_s) \quad (2)$$

$$c_{(T_e)} = \frac{\partial \Delta T}{\partial T_e} = 1 \quad c_{(T_s)} = \frac{\partial \Delta T}{\partial T_s} = -1 \quad (3)$$

从上述中可以看到，影响不确定度评定的主要因素有二个方面：标准物质引入的不确定度分量 $u(T_s)$ 和仪器测量重复性引入的不确定度分量 $u(T_e)$ 。

2) 主要因素不确定度计算

(1) 标准物质引入的不确定度分量

由标准物质证书可以得到，标准物质 Zn 标准熔化温度为 420.67°C，包含因子 $k=2$ ，扩

展不确定度为 0.60°C (最大不确定度的标准物质), 因此, 标准不确定度为 0.30°C, 即=0.30°C

(2) 仪器测量重复性引入的不确定度分量

测量标准物质 Zn (GBW(E)130185) 的熔融温度, 重复测量 5 次, 测试实验数据见表 1,

平均值为 420.46°C, 标准偏差为 0.30°C。样品测量次数为 3 次, 则 $u(T_e) = \frac{0.30}{\sqrt{3}} = 0.17^\circ\text{C}$

表 4 仪器测量重复性引入的不确定度分量

测试值 (°C)	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次
	420.6	420.6	420.8	420.2	420.1
平均值 (°C)	420.46				
标准偏差 (°C)	0.30				
仪器测量重复性引入的不确定度分量 (°C)	0.17				

表 5 温度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	不确定度类型	标准不确定度值 (°C)	灵敏系数	不确定度分量(°C)
$u(T_s)$	标准物质	A	0.30	1	0.30
$u(T_e)$	测量重复性	B	0.17	-1	0.17

(3) 合成及扩展不确定度

将上述不确定度分量合成, 得到:

$$u_c(\Delta T) = \sqrt{c_{(T_e)}^2 \cdot u^2(T_e) + c_{(T_s)}^2 \cdot u^2(T_s)} = \sqrt{0.30^2 + 0.17^2} = 0.34$$

取包含因子 $k=2$, 扩展不确定度为

$$U(\Delta T) = k \cdot u_c(\Delta T) = 2 \times 0.34^\circ\text{C} = 0.68^\circ\text{C}$$

所测样品的熔融温度平均值为 420.7°C, 扩展不确定度为 0.68°C, 包含因子 $K=2$ 。

6 结论

同步热分析仪可以进行宽范围 (-150°C~1600°C) 的热分析测试, 通过建立从仪器的稳定性确认、标准测试方法选择、标准物质溯源等测试过程的全流程质量控制模式, 以“未知

物初始熔融温度测定”实验为例，获得了误差较小的测试值，并进行了不确定度分析，保障了数据的有效性，验证了该模式下实验数据的准确性。

参考文献：

- [1] 全国能源基础与管理标准化技术委员会. 热分析术语：GB/T6425—2008[S].北京：中国标准出版社，2008.
- [2] BOMBACD,LAMUT M,MRVAR P,etal. Physical properties of mineral fibers depending on the mineralogical composition[J]. *Materials*, 2021, 14: 6108.
- [3] TAN J N, LI N, WANG X,etal. Influence of natural deep eutectic solvents on the release of volatile compounds from heated tobacco[J]. *Industrial Crops and Products*,2021,174:114171.
- [4] NIKOLAEV E V,LYSENKO E N, SURZHNIKOV A P,etal. Dilatometric and kinetic analysis of sintering Li–Zn ferrite ceramics from milled reagents[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 142: 1783–1789.
- [5] BOARDMAN C R,DIETENBERGER M A, WEISE D R.Specific heat capacity of wildland foliar fuels to 434°C[J].*Fuel*,2021,292:120396.
- [6] RUDENKO A, REDKIN A,IL'INA E,etal. Thermal conductivity of flinak in a molten state[J]. *Materials*,2022,15(16):5603.
- [7] 李晓林，赵贤林. STA449F3 同步热分析仪的安装环境及日常维护探讨 [J] . 高校实验室工作研究，2016(01):163-164