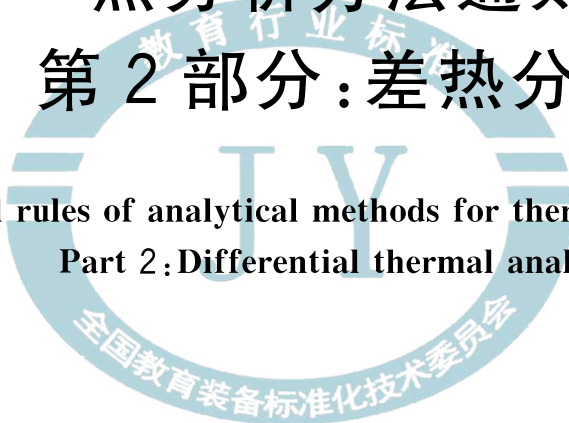


中华人民共和国教育行业标准

JY/T 0589.2—2020
代替 JY/T 014—1996

热分析方法通则 第 2 部分：差热分析

General rules of analytical methods for thermal analysis—
Part 2: Differential thermal analysis



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	1
5 测试环境要求	2
6 试剂或材料	2
7 仪器	2
8 样品	4
9 分析测试	4
10 结果报告	5
11 安全注意事项	7
附录 A (资料性附录) 用于温度和量热校正的标准物质	8
附录 B (资料性附录) 用于温度和量热校正的更宽的温度范围(−40 °C~2 500 °C)标准物质的 熔融温度	9
参考文献	10



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 2 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 中差热分析部分内容。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 3.1-3.3)；
- 扩充了“测试方法原理”部分内容，单独介绍了差热分析原理(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”和“DTA 仪坩埚”内容(见 6.4)；
- “仪器”部分，增加了“DTA 仪的结构框图”(见 7.1)，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“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“DTA 曲线特征物理量的表示方法”、“DTA 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、南京师范大学、武汉理工大学。

本部分主要起草人：丁延伟、章斐、霍冀川、陈林深、王昉、杨新亚。

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中的常用的差热分析方法,可作为教育行业实验室使用差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2部分:差热分析

1 范围

JY/T 0589 的本部分规定了差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。

本部分适用于通用的差热分析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

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

差热分析 differential thermal analysis; DTA

在程序控温和一定气氛下,测量试样和参比物温度差与温度或时间关系的技术。

[GB/T 6425—2008,定义 3.2.7]

3.2

差热分析仪 differential thermal analyzer

在程序控温和一定气氛下,连续测量试样和参比物温度差的仪器。

[GB/T 6425—2008,定义 3.3.3]

3.3

差热分析曲线 differential thermal analytical curve

DTA 曲线 DTA curve

由差热分析仪测得的曲线。曲线的纵坐标是试样量归一化后的试样和参比物的温度差(ΔT),横坐标是温度或时间,图中吸/放热效应以曲线吸/放热标识所示方向为准。

4 测试方法原理

差热分析(DTA)是在程序控制温度和一定气氛下,测量物质和参比物之间的温度差与温度(或时间)关系的一种技术。测试时,将盛有试样(S)和参比物(R)的两只坩埚(空坩埚也可作为参比物)分别置于差热分析仪(DTA 仪)的试样支持器和参比物支持器上,在程序控制温度和一定的气氛下对试样和参

比物同时进行升温、降温或等温测试。在理想情况下,若试样不发生热效应,TS 和 TR 相等,即 $\Delta T=0$ 。当试样温度达到某一温度而发生热效应时,TS 和 TR 不再相等,即 $\Delta T \neq 0$ 。差示热电偶记录下温度差信号并转换成电信号,加以采集和分析,得到 DTA 曲线。

5 测试环境要求

为了使 DTA 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 参比物

使用 DTA 仪测试时所选用的参比物见 JY/T 0589.1—2020 中 6.1。

6.2 标准物质

用于 DTA 仪温度和量热校正的标准物质参见附录 A。附录 B 列出了常用的更宽温度校正范围($-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 2\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)的标准物质的熔融温度。

6.3 气氛气体

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

6.4 坩埚

常用于 DTA 测试的坩埚主要有铝坩埚、铂坩埚和氧化铝坩埚。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。坩埚的选择原则见 JY/T 0589.1—2020 中 6.4.2。

7 仪器

7.1 DTA 仪的结构框图

常用的 DTA 仪的结构框图如图 1 所示。

7.2 DTA 仪的结构组成

DTA 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、温度及温度差测定系统等部分)、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、压片装置等)、仪器控制和数据采集及处理各部分组成。

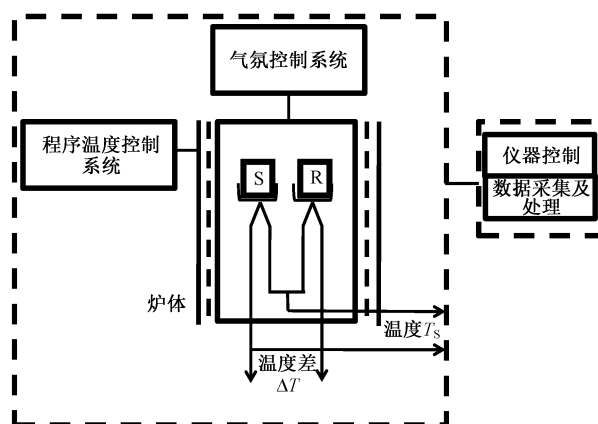


图 1 DTA 仪结构框图

7.3 仪器性能

DTA 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

DTA 仪校准的基本要求如下：

- 检测用 DTA 仪应定期进行校准；
- 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热量进行校正，结果应符合 7.3 所列的技术指标；
- 进行温度和热量校正时，应根据热效应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；
- 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 DTA 仪温度校正

7.4.2.1 在仪器的正常工作条件下采用已知转变温度的标准物质(或纯度在 99.99% 以上的物质)对仪器温度示值进行标定。

7.4.2.2 用标准物质校正仪器的温度时，通常采用一点或多点校正，即在所测定温度范围的上限和下限分别选择一种或多种标准物质进行校正；如果已预先确定的两点间的斜率(S)值充分接近 1.000，则可以作一点校正。

7.4.3 DTA 仪热量校正

通常通过对 DTA 曲线的基线或峰面积进行校正得到定量的热效应信息(有时将校正后的 DTA 曲线称为 DSC 曲线)，但仍有一些仪器直接提过 DTA 曲线的峰面积得到热效应的数值。校正时用仪器测定已知转变温度和转变焓标准物质的 DTA 曲线，通过仪器生产商提供的分析软件确定单位面积所代表的热量，与标准物质提供者提供的标准值进行比较和校正。

7.4.4 仪器需校准的几种情形

DTA 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 DTA 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 DTA 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 DTA 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 前期准备工作

测试开始前需要对 DTA 仪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,应及时进行温度和热量校正。

9.2 测试条件的选择

使用 DTA 仪进行测试时,测试条件的选择见 JY/T 0589.1—2020 中 9.2。

9.3 实施步骤

9.3.1 开机

按照所用 DTA 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 试样称量和加载

差减法称取置于试样坩埚内的适量试样的质量(精确到 ± 0.01 mg),使其与试样坩埚紧密接触。打开炉体,将试样坩埚和参比坩埚分别置于试样支持器和参比物支持器上,关闭炉体。

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 DTA 测试条件的需要,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 DTA 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。

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有反应等相互作用迹象,则不采用此数据,需更换合适坩埚重新进行测试。

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,应进行温度和热量校正,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 DTA 曲线特征物理量的表示方法

由 DTA 曲线所测得的特征变化主要是由热效应引起的,对于所得的 DTA 曲线而言,主要以吸热峰或者放热峰的形式体现热效应的变化信息。应从以下几个方面描述 DTA 曲线:

10.1.1 特征温度或时间

主要包括以下几个特征量:

a) 初始温度或时间

由外推起始准基线可确定最初偏离热分析曲线的点,通常以 T_i 或 t_i 表示;

b) 外推始点温度或时间

外推起始准基线与热分析曲线峰的起始边或台阶的拐点或类似的辅助线的最大线性部分所做切线的交点,通常以 T_{eo} , t_{eo} 表示;

c) 中点温度或时间

某一反应或转变范围内的曲线与基线之间的半高度差处所对应的温度或时间,通常以 $T_{1/2}$, $t_{1/2}$ 表示;

d) 峰值温度或时间

热分析曲线与准基线差值最大处,通常以 T_p 或 t_p 表示;

e) 外推终点温度或时间

外推终止准基线与热分析曲线峰的终止边或台阶的拐点或类似的辅助线的最大线性部分所做切线的交点,通常以 T_{ef} 或 t_{ef} 表示;

f) 终点温度或时间

由外推终止准基线可确定最后偏离热分析曲线的点,通常以 T_f 或 t_f 表示。

对于已知的转变过程,以上特征温度或时间符号中以正体下角标表示转变的类型,如 g (glass transition),玻璃化;c (crystallization),结晶;m (melting),熔融;d(decomposition)分解等。

图 2 以非等温 DTA 曲线为例,示出了以上特征温度的表示方法。

10.1.2 特征峰

热分析曲线所得的特征峰是指曲线中偏离试样基线的部分,曲线达到最大或最小,而后又返回到试样基线。峰主要包括以下几个特征量:

a) 吸热峰

就 DTA 曲线的吸热峰而言,是指转变过程中试样的温度低于参比物的温度,这相当于吸热转变;

b) 放热峰

就 DTA 曲线的放热峰而言,是指转变过程中试样的温度高于参比物的温度,这相当于放热转变;

c) 峰高

准基线到热分析曲线出峰的最大距离,峰高不一定与试样量成比例,通常以 H_T 或 H_t 表示;

d) 峰宽

峰的起、止温度或起、止时间的距离,通常以 T_w 或 t_w 表示;

e) 半高宽

峰高度二分之一所对应的起、止温度或起、止时间的距离,通常以 $T_{(1/2)w}$ 或 $t_{(1/2)w}$ 表示;

f) 峰面积

由峰和准基线所包围的面积。

对于 DTA 曲线而言,可以通过峰面积半定量地得到发生的吸热或放热的热效应数值,通常以 Q 表示。

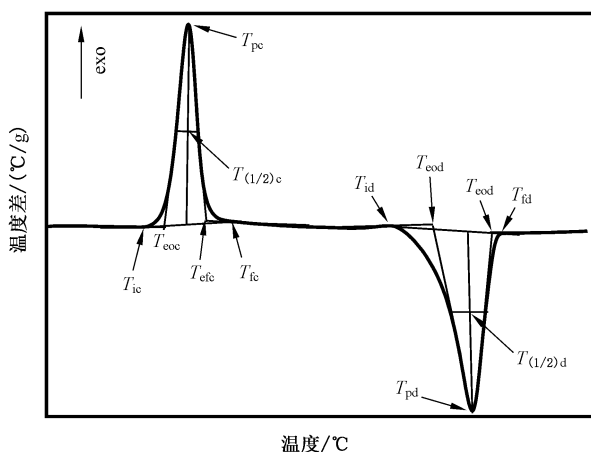


图 2 DTA 曲线的特征温度表示方法

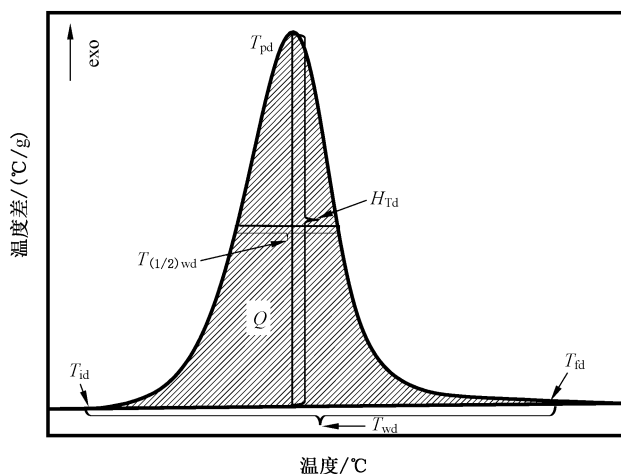


图 3 DTA 曲线的特征峰表示方法

图 3 以由分解引起的非等温 DTA 曲线放热峰为例,示出了以上特征峰表示方法。

10.2 DTA 数据处理

由 DTA 曲线可按照图 2 和图 3 的方法确定转变过程的特征温度或特征时间和热量变化等信息。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。对于出现多个峰的转变,需由曲线分别确定每个独立的吸热或放热峰的峰面积,或根据仪器的量热校正系数 K 计算吸热或放热(如熔融或结晶)的 Q 值,或用热分析数据处理软件直接进行 Q 值数据处理。

10.3 分析结果的表述

10.3.1 结果报告应将测试数据结合 DTA 曲线来表示。

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

10.3.2 热分析曲线的规范作图方式见 JY/T 0589.1—2020 中 10.3.2。对于 DTA 曲线而言,曲线中沿吸/放热方向表示温度差的增加(如图 2 和图 3 所示)。

10.3.3 对于单条 DTA 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、热量等信息;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、热量等信息。使用多条曲线对比作图时,每条曲线的特征温度或时间、热量等信息应列表说明。

10.4 DTA 曲线的规范表示

作图时:

- a) DTA 曲线的纵坐标用归一化后的温度差表示,常用的单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{mg}$ 或 $\mu\text{V}/\text{mg}$;
- 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 DTA 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;
- d) 应在图的显著位置(通常为左上角)用向上或向下的箭头注明 DTA 曲线的吸放热方向,通常峰向上表示放热。

10.5 数值的表示方法

DTA 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 DTA 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)

用于温度和量热校正的标准物质

表 A.1 给出了常用于温度和量热校正的标准物质。表中所列数值为标准物质提供者中国计量科学研究院所提供的参考值。校正时应以所使用的标准物质的数值为准。

表 A.1 用于温度和量热校正的标准物质

标准物质名称	标准物质编号	熔融温度(°C) ($k=2$)	熔融热(J/g) ($k=2$)	相变温度(°C) ($k=2$)
In	GBW(E)130182	156.52±0.26	28.53±0.30	—
Sn	GBW(E)130183	231.81±0.06	60.24±0.18	—
Pb	GBW(E)130184	327.77±0.46	23.02±0.28	—
Zn	GBW(E)130185	420.67±0.60	107.6±1.3	—
KNO ₃	GBW(E)130186	—	—	130.45±0.44
SiO ₂	GBW(E)130187	—	—	574.29±0.94
Ga	GBW(E)130443	30.03±0.20	79.90±0.48	—
C ₁₃ H ₁₀ O ₃ (水杨酸苯酯)	GBW(E)130444	41.82±0.34	88.66±0.62	—

附录 B
(资料性附录)

用于温度和量热校正的更宽的温度范围(−40 °C ~2 500 °C)标准物质的熔融温度

表 B.1 给出了常用于温度和量热校正的更宽温度范围(−40 °C ~2 500 °C)校正物质的熔融温度标准物质,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 更宽的温度范围(−40 °C ~2 500 °C)标准物质的熔融温度

标准物质	熔融温度/°C
Hg	−36.9
H ₂ O	0.0
C ₁₂ H ₁₀ O(二苯醚)	26.9
C ₇ H ₆ O ₂ (苯甲酸)	122.4
In	156.6
Bi	271.4
Pb	327.5
Zn	419.6
Sb	630.7
Al	660.4
Ag	961.9
Au	1 064.4
Cu	1 084.5
Ni	1 456
Co	1 494
Pd	1 554
Pt	1 772
Rh	1 963
Ir	2 447

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

