



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 936—2012

示差扫描热量计

Differential Scanning Calorimeters

2012-12-21 发布

2013-06-21 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

示差扫描热量计检定规程

Verification Regulation of the
Differential Scanning Calorimeters

JJG 936—2012
代替 JJG 936—1998

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

起草单位：中国计量科学研究院

本规程起草人：

李 佳（中国计量科学研究院）

王海峰（中国计量科学研究院）

孙国华（中国计量科学研究院）

目 录

引言	(Ⅱ)
1 范围	(1)
2 术语和计量单位	(1)
2.1 基线漂移	(1)
2.2 基线噪声	(1)
2.3 外推起始温度	(1)
2.4 分辨率	(1)
3 概述	(1)
4 计量性能要求	(2)
5 通用技术要求	(2)
5.1 外观检查	(2)
5.2 其他	(2)
6 计量器具控制	(2)
6.1 检定条件	(2)
6.2 检定项目	(3)
6.3 检定方法	(3)
6.4 检定结果的处理	(6)
6.5 检定周期	(6)
附录 A 仪器常规标定方法	(7)
附录 B 有证标准物质的取样量和升温范围	(8)
附录 C 示差扫描热量计检定原始记录格式	(9)
附录 D 检定证书/检定结果通知书内页格式式样	(11)
附录 E 检定证书/检定结果通知书检定结果页式样	(12)

引 言

与 JJG 936—1998 相比,除编辑性修改外,主要技术变化如下:

- 增加了引言;
- 增加了术语和计量单位内容(见第2章);
- 检定项目“基线漂移”和“基线噪声”由后续检定放入首次检定中(见6.2表3);
- 取消了“程序升温重复性”的检定项目;
- 修订了检定项目“程序升温速率偏差”、“热量重复性”和“热量示值误差”的计量性能要求(见第3章表1);
- 取消了检定项目“周期升降温重复性”,由检定项目“温度重复性”代替(见第3章表1);
- 增加了“仪器常规标定方法”附录(见附录A);
- 增加了“有证标准物质的取样量和升温范围”的内容,并放入附录(见附录B);
- 修订了“示差扫描热量计检定原始记录格式”附录(见附录C);

示差扫描热量计检定规程

1 范围

本规程适用于温度范围从室温到 700 ℃ 的示差扫描热量计（亦称差示扫描热量计，简称 DSC）的首次检定、后续检定和使用中检查。

2 术语和计量单位

以下术语适用于本规程。

2.1 基线漂移 baseline drift

在升温过程中，由仪器本身造成基线在某个温度范围内的向上或向下的移动，单位为毫瓦（mW）。

2.2 基线噪声 baseline noise

在升温过程中，由仪器本身所引起的基线瞬时无规则地波动，波动的峰值即为噪声的大小，单位为毫瓦（mW）。

2.3 外推起始温度 extrapolated onset temperature

基线与测量曲线峰的起始边最大斜率处所做切线的交点，该点所对应的温度，单位为度（℃）。

2.4 分辨率 resolution

在一定条件下仪器分辨靠得较近的两个热效应的能力。

3 概述

示差扫描热量计是在程序控制温度下，测量试样与参比物之间的加热功率差或温差的仪器。根据仪器测量原理的不同，可分为功率补偿式示差扫描热量计（如图 1 所示）和热流式示差扫描热量计（如图 2 所示）。

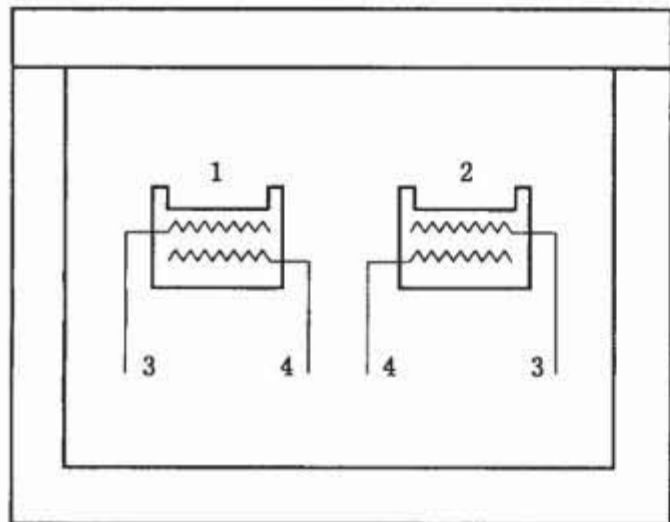


图 1 功率补偿式 DSC 结构示意图

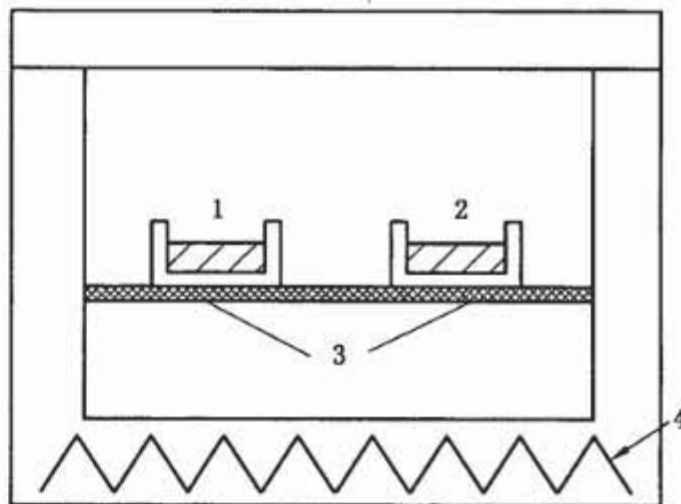


图 2 热流式 DSC 结构示意图

1—试样支持器；2—参比支持器；3—热电偶；4—加热器

功率补偿式示差扫描热量计的结构原理是试样和参比物分别具有独立的加热器和传感器。采用两个控制系统进行监控，其中一个控制温度，使试样和参比物在预定速率下升温或降温；另一个用于补偿试样和参比物之间所产生的温差。通过功率补偿使试样和参比物的温度保持相同。

热流式示差扫描热量计的结构原理是试样和参比物放在可以进行程序温度控制的同一加热系统中，通过试样支持器和参比支持器底部的热电偶监测它们的温差，样品温度由测温元件直接监控。

4 计量性能要求

示差扫描热量计分为 A 级、B 级和 C 级，其计量性能要求见表 1。

表 1 仪器计量性能要求

检定项目	计量性能		
	A 级	B 级	C 级
基线噪声/mW	≤ 0.2	≤ 0.4	≤ 0.6
基线漂移/mW	≤ 1.0	≤ 2.0	≤ 2.5
程序升温速率偏差/%	不超过 ± 1	不超过 ± 4	不超过 ± 8
温度重复性/ $^{\circ}\text{C}$	≤ 0.5	≤ 1.0	≤ 3.0
温度示值误差/ $^{\circ}\text{C}$	不超过 ± 2	不超过 ± 3	不超过 ± 6
热量重复性/%	≤ 1	≤ 2	≤ 4
热量示值误差/%	不超过 ± 5	不超过 ± 8	不超过 ± 10
分辨率	100	≥ 96	≥ 90

5 通用技术要求

5.1 外观检查

仪器应有下列标识：仪器名称、型号、出厂编号、制造厂名、制造日期、额定工作电源电压及频率。仪器外观整洁，表面涂、镀层无明显剥落、擦伤及污垢。

5.2 其他

所有紧固件均应安装牢固，连接件应连接良好，各调节旋钮、按键和开关均能正常工作，无松动现象，电缆线的接插件应接触良好。

6 计量器具控制

6.1 检定条件

6.1.1 检定环境条件

6.1.1.1 环境温度为 $(15\sim 30)^{\circ}\text{C}$ 。

6.1.1.2 湿度： $\leq 85\% \text{RH}$ 。

6.1.1.3 电源电压 $(220\pm 22)\text{V}$ ，频率 $(50\pm 1)\text{Hz}$ ，供电电路中无强电磁干扰，并具

有良好的接地。

6.1.1.4 仪器置于平稳而牢固的工作台，无影响仪器正常工作的震源。

6.1.1.5 检定场所应通风良好，没有热辐射影响，不应有易燃、易爆物及腐蚀性气体。

6.1.2 检定用标准器及配套设备

6.1.2.1 检定时应使用系列热分析国家有证标准物质，标准物质的温度范围为(0~700)℃，温度不确定度为(0.06~0.94)℃， $k=2$ ，热量不确定度为(0.3~1.3) J/g， $k=2$ 。

6.1.2.2 分析天平：分度值不大于0.01 mg。经检定合格。

6.1.2.3 秒表：分辨力不大于0.01 s。经检定合格。

6.2 检定项目

检定项目见表2。

表2 检定项目一览表

序号	检定项目	首次检定	后续检定	使用中检查
1	外观检查	+	+	+
2	基线噪声/mW	+	—	—
3	基线漂移/mW	+	—	—
4	程序升温速率偏差/%	+	+	—
5	温度重复性/℃	+	+	+
6	温度示值误差/℃	+	+	+
7	热量重复性/%	+	+	+
8	热量示值误差/%	+	+	+
9	分辨率	+	+	—
注：“+”为应检项目，“—”为可不检项目。				

6.3 检定方法

6.3.1 检定前准备

将高纯氮气气路正确连接，检查气源压力，仪器按常规标定方法标定好仪器参数（常规标定方法见附录A）。

6.3.2 外观检查

按第5章的要求，进行仪器外观检查。

6.3.3 基线噪声和基线漂移

取两个空铝坩埚，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50 mL/min，从室温加热到50℃，恒温到基线稳定后开始加热，以10℃/min的速率程序升温到300℃，观察测量曲线谱图，选取(100~300)℃范围内曲线瞬时波动最为明显的波动峰，取最大峰热流值与最小峰热流值之差为基线噪声，如图3中 X_1 值；选取(100~300)℃范围内曲线上热流值最大值和热流值最小值之差为基线漂移，如图3中 X_2 值。

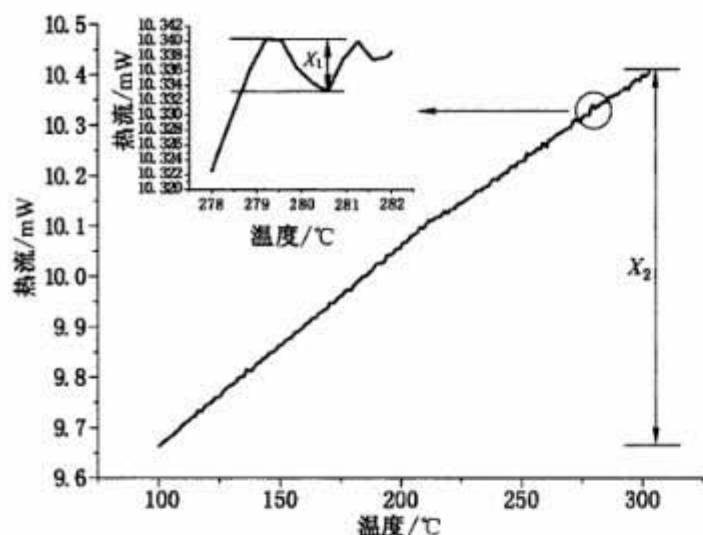


图3 基线噪声和基线漂移示意图

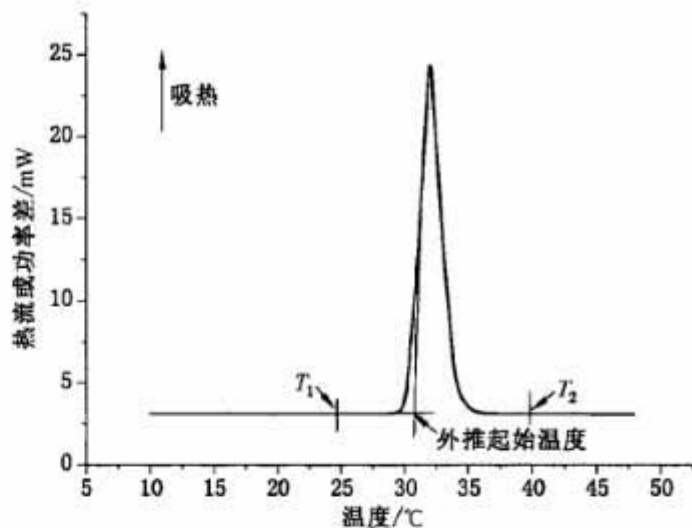


图4 熔化温度测量示意图

6.3.4 程序升温速率偏差

取两个空铝坩埚，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 50 mL/min，以 10 °C/min 的速率进行加热，稳定后用秒表开始计时，样品温度 T_0 ，10 min 后记录样品温度为 T_{10} ，用公式 (1) 计算程序升温速率偏差。

$$\Delta v = \left[\frac{T_{10} - T_0}{t \times v} - 1 \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中：

Δv —— 程序升温速率偏差，%；

t —— T_{10} 温度时秒表计时，min；

v —— 升温速率，°C/min。

重复上述方法，再分别测试升温速率为 2 °C/min、20 °C/min 的程序升温速率偏差。三次测量计算结果中的最大值应符合表 1 中计量性能要求。

6.3.5 温度重复性

用分析天平准确称取热分析标准物质铟 (In) 适量 (取样量和升温范围参照附录 B)，装入铝坩埚中，升温速率设定为 10 °C/min，在基线上选取左边界点 T_1 和右边界点 T_2 ，可以得到标准物质的熔化温度。熔化温度为外推起始温度。依照以上步骤，更换样品，重复测量 1 次。用公式 (2) 计算温度重复性。

$$s_T = |T_1 - T_2| \quad (2)$$

式中：

s_T —— 温度的重复性，°C；

T_1, T_2 —— 第 1, 2 次仪器测得的标准物质的熔化/相变温度，°C。

测量如图 4 所示。

按上述方法，选取另一种热分析标准物质锡，重复测量 2 次，计算温度重复性。两种标准物质测量所计算结果中的最大值应符合表 1 中计量性能要求。

6.3.6 温度示值误差

根据 6.3.5 测得的结果，用公式 (3) ~ 公式 (4) 计算温度的示值误差。

$$\bar{T}_e = (T_1 + T_2) / 2 \quad (3)$$

$$\Delta T = \bar{T}_e - T_s \quad (4)$$

式中:

T_1, T_2 ——第 1, 2 次仪器测得的标准物质的熔化/相变温度, $^{\circ}\text{C}$;

ΔT ——温度的示值误差, $^{\circ}\text{C}$;

$\bar{T}_e$ ——仪器测得标准物质的熔化/相变温度的平均值, $^{\circ}\text{C}$;

T_s ——标准物质的标准值, $^{\circ}\text{C}$ 。

6.3.7 热量重复性

根据 6.3.5 测得的结果, 通过测量曲线在 T_1 数据点和 T_2 数据点之间对熔化峰积分, 通过曲线的面积可以得到熔化热 (以下简称热量), 用公式 (5) ~ 公式 (7) 计算热量重复性。

$$\Delta H = Q/m \quad (5)$$

$$\bar{\Delta H} = (\Delta H_1 + \Delta H_2)/2 \quad (6)$$

$$s_H = \frac{|\Delta H_1 - \Delta H_2|}{\bar{\Delta H}} \times 100\% \quad (7)$$

式中:

ΔH ——仪器测得标准物质的热值, J/g ;

Q ——样品吸收或放出的热量, 由仪器熔化峰积分所得, J ;

m ——样品的重量, mg ;

$\bar{\Delta H}$ ——仪器测得标准物质的热量的平均值, J/g ;

$\Delta H_1, \Delta H_2$ ——第 1, 2 次仪器测得标准物质的热量, J/g ;

s_H ——热量重复性 (%)。

测量如图 5 所示:

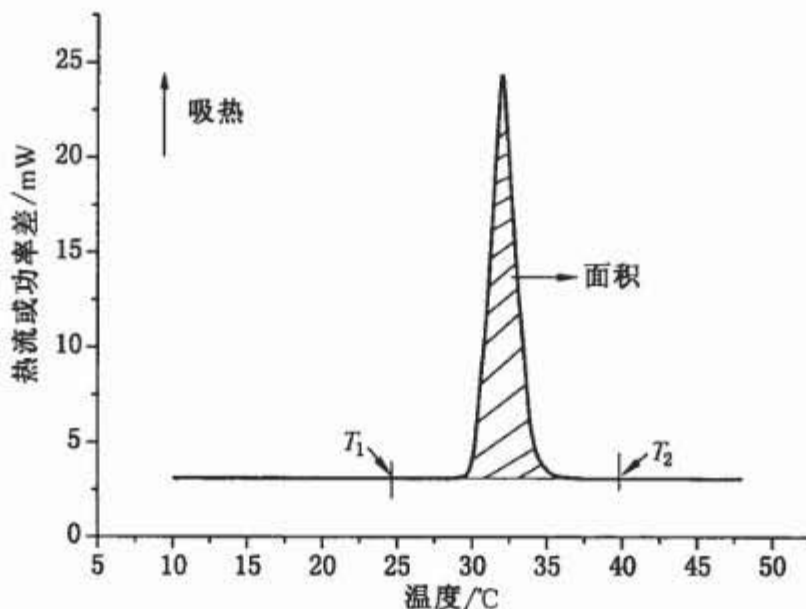


图 5 溶化热测量示意图

6.3.8 热量示值误差

根据 6.3.7 的计算结果, 用公式 (5)、公式 (6) 和公式 (8) 计算得到热量的示值误差。

$$\delta = \frac{\overline{\Delta H} - \Delta H_s}{\Delta H_s} \times 100\% \quad (8)$$

式中:

ΔH_s ——标准物质的标准值, J/g;

δ ——热量的示值误差, %。

6.3.9 分辨率

取标准物质铅 (Pb) 约 5 mg, 硝酸钾 (KNO_3) 约 2 mg, 装入坩埚中, 放到试样支持器上, 分三个步骤: 1) 从 50 °C 升温至 290 °C, 升温速率为 20 °C/min; 2) 在 290 °C 恒温 5 min; 3) 从 290 °C 升温至 350 °C, 升温速率为 2 °C/min。用公式 (9) 计算分辨率。

$$R = \left(1 - \frac{y}{y_1}\right) \times 100\% \quad (9)$$

式中:

R ——分辨率;

y ——在两个峰范围内, 从基线到测量曲线间的最小距离, mW;

y_1 ——标准物质铅 (Pb) 的峰高, mW。

测量如图 6 所示:

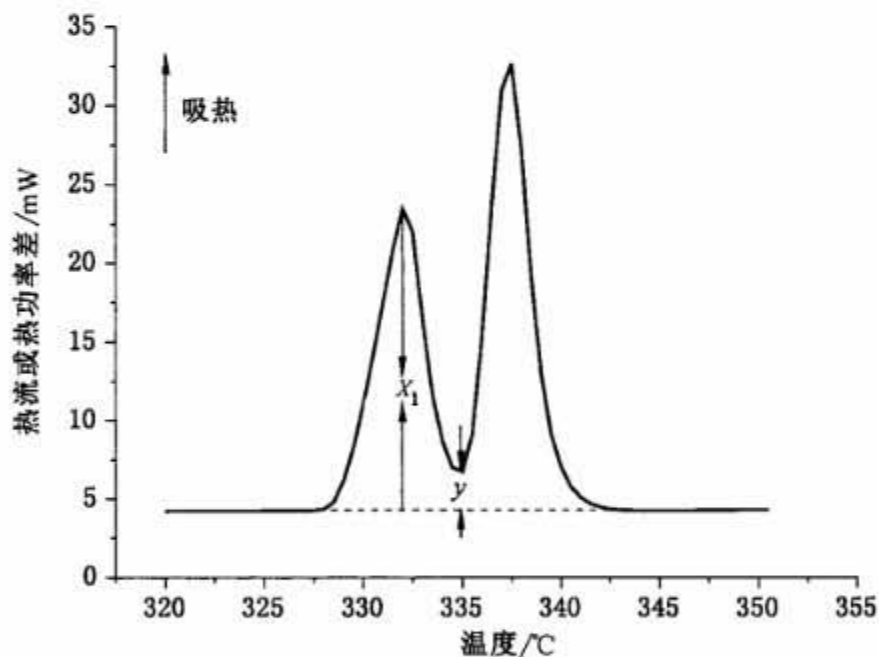


图 6 铅 (Pb) 及硝酸钾 (KNO_3) 测量示意图

6.4 检定结果的处理

检定结果达到表 1 中 A 级、B 级、C 级的计量性能要求的示差扫描热量计, 发给相应级别的检定证书。任一应检项目不合格的仪器, 发给检定结果通知书, 并注明不合格项目。

6.5 检定周期

检定周期一般不超过 2 年。在此期间内, 仪器经修理或对测量结果有怀疑时, 应及时进行检定。

附录 A

仪器常规标定方法

在示差扫描热量计的测量中,使用前必须用热分析有证标准物质的标准值,即标准熔化/相变温度和熔化热值来进行标定,示差扫描热量计的实验是在程序升降温的动态条件下进行的,由于炉体的介质空间、试样容器以及试样之间形成温度梯度,同时各种仪器结构的不同,测温元件不与试样直接接触,因此温度和热量测定值会因仪器、实验条件的改变与标准值偏离。标定的目的正是使仪器通过软件计算的温度值和热量值接近试样的真实温度值和热量值。

由于校正函数随温度而变化,在标定时尽可能选择接近于待测材料测试温度范围的标准物质对温度和热量值进行标定。采用的测量条件与实际测量条件相同。

下面以标准物质铟为例标定仪器参数。

1. 实验前准备

铝坩埚或其他常用坩埚 2 个。

气源:高纯氮气或其他惰性气体。

2. 标定仪器参数时的实验条件

程序升温范围:120 °C~180 °C;

升温速率:10 °C/min;

3. 仪器标定方法

用分析天平准确称取热分析标准物质铟(In) (3~10)mg,装入铝坩埚中,将其放入试样支持器中,同时将空铝坩埚放入参比支持器中。按照设定的程序温度进行扫描,根据测量曲线计算熔化温度和熔化热,如此重复测定三次,将三次测得的熔化温度和熔化热的平均值输入到校正文件中,同时输入标准物质铟的标准熔化温度值和标准熔化热值,保存生成的温度校正文件。

附录 B

有证标准物质的取样量和升温范围

有证标准物质名称	取样量/mg	升温范围/℃
镓 (Ga)	3~10	-20~50
铟 (In)	3~10	120~180
锡 (Sn)	3~10	200~260
铅 (Pb)	3~10	290~350
锌 (Zn)	3~10	380~450
硝酸钾 (KNO ₃)	5~15	100~160
二氧化硅 (SiO ₂)	5~15	540~600

附录 C

示差扫描热量计检定原始记录格式

仪器名称		温度/湿度	
型号/规格		出厂编号	
制造单位		证书编号	
送检单位			
检定依据			
检定结果			
标准物质 名称及编号			

一、外观检查_____

二、基线噪声和基线漂移

项目	检定结果 mW
基线噪声	
基线漂移	

三、程序升温速率偏差

项 目	升温速率 v $^{\circ}\text{C}/\text{min}$		
	2	10	20
$T_0/^{\circ}\text{C}$			
$T_{10}/^{\circ}\text{C}$			
t/min			
程序升温速率偏差/%			

四、分辨率

Pb 取样量/mg		KNO ₃ 取样量/mg	
y/mW		y ₁ /mW	
分辨率			

五、温度重复性和温度示值误差

标准物质	取样量 mg	熔化温度/℃			检定结果	
		标准值 ℃	实测值 ℃	平均实测值 ℃	温度重复性 ℃	温度示值误差 ℃

六、热量重复性和热量示值误差

标准物质	取样量 mg	熔化热/(J/g)			检定结果	
		标准值 J/g	实测值 J/g	平均实测值 J/g	热量重复性 %	热量示值误差 %

附录 D

检定证书/检定结果通知书内页格式式样

检定证书/检定结果通知书第 2 页

证书编号××××××-××××

检定授权机构授权说明				
检定环境条件及地点： 温度： ℃ 地点： 湿度： %RH 其他：				
检定使用的计量（基）标准装置或主要标准器				
名称	测量范围	不确定度/准确度 /最大允许误差	证书编号	证书有效期至

附录 E

检定证书/检定结果通知书检定结果页式样

检定证书第 3 页

证书编号×××××××-××××

检 定 结 果

检 定 项 目	检 定 结 果
外观	
基线噪声/mW	
基线漂移/mW	
程序升温速率偏差/%	
温度重复性/℃	
温度示值误差/℃	
热量重复性/%	
热量示值误差/%	
分辨率	
检定结论：	

以下空白



检定证书/检定结果通知书检定结果页式样

检定结果通知书第 3 页

证书编号××××××-××××

检定结果



检定项目	检定结果
外观	
基线噪声/mW	
基线漂移/mW	
程序升温速率偏差/%	
温度重复性/℃	
温度示值误差/℃	
热量重复性/%	
热量示值误差/%	
分辨率	
检定结果不合格项：	
检定结论：	

以下空白

中 华 人 民 共 和 国
国 家 计 量 检 定 规 程
示 差 扫 描 热 量 计

JJG 936—2012

国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国质检出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 22 千字
2013年5月第一版 2013年5月第一次印刷

*

书号: 155026·J-2776 定价 21.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



JJG 936-2012