

ICS 81.060.30
Q 32
备案号:30036-2011

JC

中华人民共和国建材行业标准

JC/T 2019—2010

陶瓷材料的热分析— 质谱同时联用测定方法

Thermal analysis-Mass spectrometry coupling method for ceramics

2010-11-22 发布

2011-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国建筑材料联合会提出。

本标准由全国工业陶瓷标准化技术委员会(SAC/TC 194)归口。

本标准起草单位：中国科学院上海硅酸盐研究所。

本标准起草人：于惠梅、齐玲均、陆昌伟、章宗德、陆燕静、奚同庚、徐梁、张红。

本标准为首次制定。

陶瓷材料的热分析-质谱同时联用测定方法

1 范围

本标准规定了采用热重-质谱、差热分析/差示扫描量热分析-质谱、热重-差热分析/差示扫描量热分析-质谱同时联用装置进行陶瓷材料在程序控温和一定气氛下的质量变化、热焓变化及其逸出气体成分测定的一般方法。

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 6297 陶瓷原料差热分析方法

GB/T 6041 质谱分析方法通则

JY/T 014 热分析方法通则

3 术语和定义

3.1

热重法 thermogravimetry, TG

是在程序控温和一定气氛下,测量试样的质量和温度或时间关系的技术。

3.2

差热分析 differential thermal analysis, DTA

是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。

3.3

差示扫描量热法 differential scanning calorimetry, DSC

是在程序控温和一定气氛下,测量输出试样和参比物的热流速率或加热功率(差)与温度或时间关系的技术。

3.4

质谱法 mass spectrometry, MS

是待测试样用一定能量的电子、离子或激光束激发而产生离子,然后引出离子经过聚焦、加速和分离,再用检测设备对离子束流进行接收检测并对质谱数据进行处理。

4 仪器设备

4.1 设备示意图

设备 TG-MS, DTA/DSC-MS, TG-DTA/DSC-MS 同时联用装置示意图,如图 1 所示。

图 1 联用装置由热分析仪、质谱仪以及连接系统三部分组成。其中热分析仪包括热重仪、差热分析仪和差示扫描量热仪,主要由测量部分(炉体、传感器等)、电子控制部分(温度控制系统和信号采集等)、气氛控制系统(流量计等)、软件系统等组成。质谱仪通常由进样器、离子源、分析器、真空系统及数据系统等构成。连接系统通常由输送管道、连接接口等组成,为使从热分析仪出来的逸出气体不会在输送过程中冷凝,输送管道及接口要保持加热到 200℃~300℃,如选用石英玻璃毛细管或不锈钢毛细管等接口。

4.2 热分析-质谱同时联用测定用的载气

可选用气体纯度 He(≥99.99%), N₂(≥99.99%), Ar(≥99.99%), 压缩空气等。

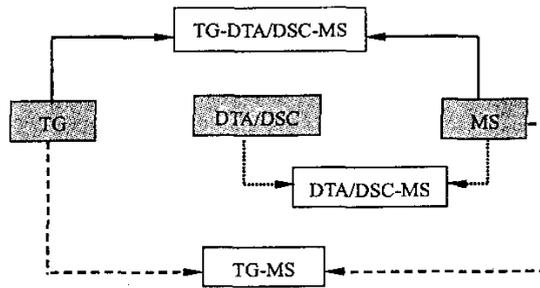


图 1 热分析-质谱同时联用装置示意图

5 样品和标准物质

5.1 样品

样品应均匀和具有代表性,要求与样品盘有良好的接触。取样前应使样品均匀,并使样品的形状和大小适应试样容器的要求。试样用量应在仪器的称量范围之内,取样量通常为 1 mg~50 mg,可根据实际情况灵活调整。

5.1.1 固体样品

样品的形状和大小应适应试样容器的要求,形状以薄片为佳。

5.1.2 粉末样品

取样前应使样品均匀,粉末样品应尽量平铺在试样容器底部。

5.1.3 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试样容器中。

5.2 标准物质

选择的标准物质应在化学上足够稳定和惰性,在储存过程中没有变化,升温时不与坩埚材料反应,材料易得,所取的特征转变温度足够明显、分立和重复等。

5.2.1 DTA/DSC 标准物质

DTA/DSC 仪温度和热焓校核用的标准物质见附录 A 表 A.1。

5.2.2 TG 标准物质

TG 仪温度校核采用居里点温度或特征分解温度的标准物质见附录 B 表 B.1 和附录 C 表 C.1。

5.2.3 热分析-质谱同时联用功能校验用的试剂

用于热分析-质谱同时联用功能校验用的试剂选用 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或其他相应的合适试剂。

6 仪器校验

6.1 DTA、DSC 和 TG 的温度、DSC 热焓、TG 称量校正

6.1.1 DTA、DSC 的温度校正

采用已知转变温度的标准物质(附录 A 表 A.1)对仪器温度指示值进行标定,根据不同仪器的测量温度范围选择两点或多点温度校正法,应做到工作温度在已标定的温度区间内。以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率、氮气、气流量为 $(10\sim 100)\text{mL}/\text{min}$ 的条件,用 DTA/DSC 测定标准样品的熔融温度(测定时应从室温升温至熔融温度以上约 50°C),记录扫描曲线,生成 DTA/DSC 温度校正文件。

6.1.2 DSC 热焓校正

测定已知熔融温度和熔融热焓标准物质的 DSC 曲线,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率、氮气、气流量为 $(10\sim 100)\text{mL}/\text{min}$ 的条件,用 DSC 测定标准样品的熔融热焓(测定时应从室温升温至熔融温度以上约 50°C),记录扫描曲线,生成 DSC 热焓校正文件。

6.1.3 TG 的温度校正

对于单独热重仪器采用标准物质的特征温度(附录 B 表 B.1)或居里点温度(附录 C 表 C.1)进行校正。校正时要严格控制试样用量、装填方式、升温速率、气体流量等实验条件与样品测试的条件一致。将仪器测得标样的特征分解温度或居里点温度与其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标定的温度区间内。对于 TG-DTA/DSC 联用仪器采用上述 DTA/DSC 温度校正方法即可,不需单独作 TG 温度校正。

6.1.4 TG 称量校正

通常用标准砝码进行天平校正,校正步骤参考不同仪器配套的商业说明书。

6.2 测量精度和准确度检定

6.2.1 DTA、DSC 测量精度和准确度检定

按仪器操作规程开机,称取大约 10 mg 标准金属 Al(99.999%)置于氧化铝坩埚内,放到 TG-DTA/DSC 试样支架上,再将一个空的氧化铝坩埚放到参比支架上。通入 Ar,流量为(10~100) mL/min,以 10°C/min 的升温速率从室温加热到 800°C,按仪器操作规程在计算机上设定程序,选择上述 DTA/DSC 温度校正文件和 DSC 热焓校正文件,记录扫描曲线,分析实验结果,获得金属 Al 的熔融温度和熔融热焓值。重复上述实验 3 次~5 次,由各次所得的熔融温度和熔融热焓值计算温度精度和准确度、热焓精度和准确度。

6.2.2 TG 温度精度和准确度检定

按仪器操作规程开机,称取大约 10 mg 标准物质(附录 B 表 B.1 和附录 C 表 C.1)放入样品容器中,升温速率为 10°C/min,通入 Ar,流量为(10~100)mL/min,按设定的温度范围进行程序升温,记录 TG 升温曲线,分析实验结果,计算各次所得的居里点温度或特征分解温度。重复上述实验 3 次~5 次,由各次所得的居里点温度值或特征分解温度值计算温度精度和准确度。

6.2.3 TG 称量精度和准确度检定

按仪器操作规程开机,称取大约 10 mg 分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 放入样品容器中,升温速率为 10°C/min,通入 Ar,流量为(10~100)mL/min,按设定的温度范围进行程序升温,TG 曲线出现三次质量损失台阶,得到 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 分解脱水总的质量损失率 TG 测得值。重复上述实验 3 次~5 次,由各次所得的 TG 测得值与理论计算的质量损失率相比较,计算 TG 称量精度和准确度。

6.3 热分析-质谱同时联用性能校验

热分析-质谱同时联用测定性能技术要求:如选用 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为校验试剂,称取大约 10 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于 TG-DTA/DSC 坩埚内,放到 TG-DTA/DSC 样品支架上。通入 Ar,以 10°C/min 的升温速率从室温升到 1 000°C,采用 MID(多重离子检测)模式设定质荷比为 $m/z=18$; $m/z=28$; $m/z=44$,同时记录 TG-DTA/DSC-MS 曲线。实验结果 TG 曲线上出现三个质量损失台阶;DTA/DSC 曲线上出现三个相对应的吸热峰;MS 曲线应检出三个相对应的正离子质谱峰: H_2O^+ ($m/z=18$), CO^+ ($m/z=28$), CO_2^+ ($m/z=44$),图谱见附录 D 图 D.1。

6.4 检定周期

仪器在正常工作期间,检定周期定为两年。

7 操作步骤

热分析-质谱同时联用测定方法操作步骤如下:

- a) 开机前准备检查:气路、电源。
- b) 按照仪器操作规程开机。
- c) 称量样品:将若干毫克待测样品置于 TG-DTA 或 TG-DSC 坩埚内称重并记录读数。
- d) 通入载气:载气流量视需要而定,一般流量为(10~100)mL/min。

e)根据测试要求在计算机上设定测量温度范围、升(降)温速率、气体流量和温度程控方式等实验条件,具体设定方法参考不同仪器的商业说明书。

f)在计算机上设定好程序后开始实验,记录 TG,DTA/DSC,MS 扫描曲线,分析实验结果。

8 实验报告

实验报告的内容如下:

a)标明样品名称和来源。

b)标明所用仪器及型号。

c)列出所要求的检测项目。

d)列出检测条件:样品质量,温度范围,升温速率,载气种类、流量等。

e)列出测试结果: TG 用质量变化(%)表示;DTA/DSC 用吸热或放热峰的峰顶温度(Peak)($^{\circ}\text{C}$)或外延起始温度(Onset)($^{\circ}\text{C}$)表示,DSC 峰面积可用计算机配套软件计算出热焓变化值 $\Delta H(\text{J/g})$,MS 结果用质荷比(m/z)表示。

g)实验人员、实验时间。

附录 A
(规范性附录)

DTA/DSC 仪温度及热焓校正核用的标准物质

表 A. 1

No.	标准物质	纯度(%)	熔融温度 T(°C)	熔融热焓 ΔH (J/g)
1	$C_6H_5C_6H_5$	99	69.2	-120.4
2	C_6H_5COOH	99.9+	122.3	-147.3
3	KNO_3	99.99	128.0	-30.50
4	In	99.99	156.6	-28.6
5	Sn	99.99	231.9	-60.5
6	Bi	99.999	271.4	-53.3
7	$KClO_4$	99+	300.8	-104.9
8	Zn	99.999	419.6	-107.5
9	Ag_2SO_4	99.999	426.4	-51.7
10	$CsCl$	99.999	476.0	-17.2
11	Al	99.999	660.3	-397.0
12	K_2CrO_4	99.5	668	-38.9
13	$BaCO_3$	99.98	808	-38.9
14	Ag	99.99+	961.8	-107.0
15	Au	99.999	1 064.2	-63.7
16	Ni	99.99	1 455	-299.8

附录 B

(规范性附录)

TG 仪温度校核用的标准物质

表 B. 1

化合物	特征分解温度 $t/^\circ\text{C}$	化合物	特征分解温度 $t/^\circ\text{C}$
$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	50	$(\text{CHOHCOOH})_2$	180
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	50	蔗糖	205
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	50	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	235
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	50	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	250
$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	50	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	240
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	52	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	260
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	60	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	245
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	60	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	86	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	320
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	80	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	370
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	445
H_3BO_3	100	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	545
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	118	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	565
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 055
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	185	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	1 055

附录 C
(规范性附录)
八种铁磁性材料的居里点温度

表 C. 1

序号	磁性材料	文献值 $t/^\circ\text{C}$
1	Monel	65
2	镍铝合金	163
3	镍	354
4	Murnetal	393
5	Nicoseal Deep Draw	438
6	派克合金	596
7	铁	780
8	Hisat	1 000

附录 D
(资料性附录)
草酸钙的热分析-质谱图谱

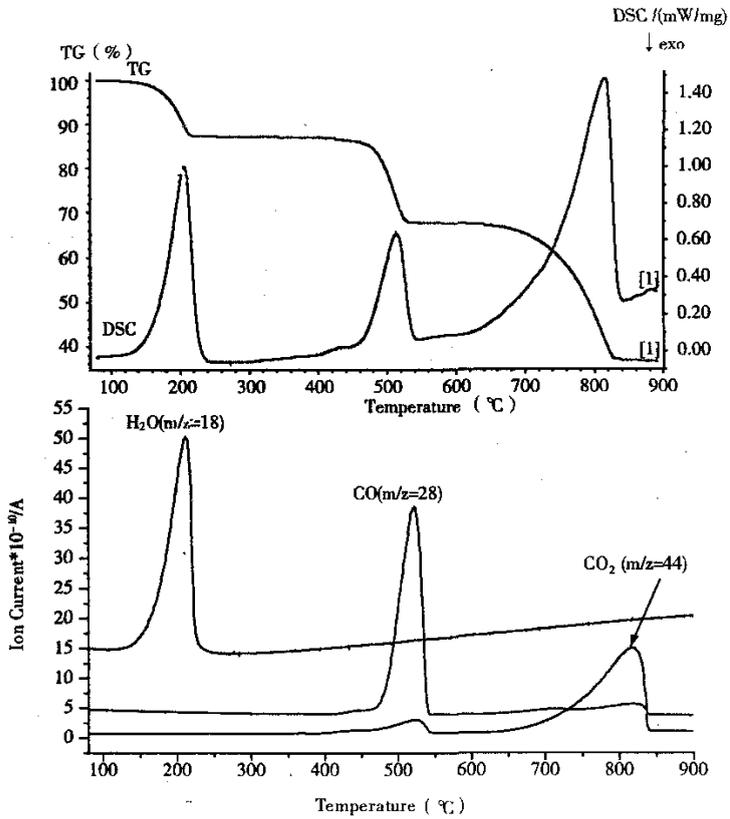


图 D. 1

TG 出现三个质量台阶；

DSC 出现三个相对应的吸热峰；

MS 检出 H₂O⁺ (m/z=18), CO⁺ (m/z=28), CO₂⁺ (m/z=44) 三个正离子质谱峰。