



中华人民共和国国家标准

GB/T 27761—2011

热重分析仪失重和剩余量的试验方法

Standard test method of mass loss and residue measurement validation of
thermogravimetric analyzers

2011-12-30 发布

2012-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	Ⅲ
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 符号	3
5 试验方法概述	3
6 仪器	3
7 试剂与材料	4
8 仪器校准	4
9 参数测定	4
10 计算	6
11 报告	7
附录 A (资料性附录) 计算示例	8
附录 B (资料性附录) 本标准章条编号与 ASTM E 2402—2005 章条编号对照	10
参考文献	13

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准与 ASTM E 2402—2005《热重分析仪失重和剩余量的试验方法》(英文版)技术内容基本一致。

本标准与 ASTM E 2402—2005 比较,主要修改内容如下:

- 重新定义了剩余量术语;
- 将原文中 12.6 中符号 M_0 修改为 X_{\max} ,并解释为最大失重标准物质中已知的挥发性物质失重值,以质量分数表示;
- 将第 12 章中 12.9 计算示例部分从正文移至附录 A(资料性附录);
- 附录 B(资料性附录)中列出了本标准章条编号与 ASTM E 2402—2005 章条编号的对照一览表。

本标准由中国科学院提出。

本标准由全国纳米技术标准化技术委员会(SAC/TC 279)归口。

本标准负责起草单位:国家纳米科学中心、耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司。

本标准主要起草人:朴玲钰、常怀秋、曾智强、高洁、毛立娟。

热重分析仪失重和剩余量的试验方法

1 范围

本标准规定了通过热重分析仪(TGA)来确认失重和剩余量的程序,并建立起基于失重和剩余量试验的分析方法。

本标准适用于确认热重分析仪性能参数,包括失重和剩余量的重复性(精密度)、检测限、定量限、线性与偏差,技术说明和规章符合性。

本标准不包括与其使用相关的所有安全问题。在使用本标准方法之前,使用者有责任建立适当的安全与健康规范,并确认规范的适用性。

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 热分析术语

ASTM E 177 在 ASTM 测试方法中术语精密度和偏差的使用(Standard practice for use of the terms precision and bias in ASTM test methods)

ASTM E 473 热分析相关标准术语(Standard terminology relating to thermal analysis and rheology)

ASTM E 1142 与热物理性能相关的标准术语(Standard terminology relating to thermophysical properties)

ASTM E 1582 热重分析法温度校准的标准规范(Standard practice for calibration of temperature scale for thermogravimetry)

ASTM E 1970 热分析数据统计处理的标准规范(Standard practice for statistical treatment of thermoanalytical data)

ASTM E 2040 热重分析仪质量校准的标准测试方法(Standard test method for mass scale calibration of thermogravimetric analyzers)

ASTM E 2161 热分析中与性能验证相关的标准术语(Standard terminology relating to performance validation in thermal analysis)

3 术语和定义

GB/T 6425、ASTM E 473、ASTM E 177、ASTM E 1142 和 ASTM E 2161 中界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用,以下重复列出了其中的一些术语和定义。

3.1

热重分析 thermogravimetric analysis (TGA)

在程序控温和一定气氛下,测量试样的质量与温度或时间关系的技术。

3.2

动态质量变化测量 dynamic mass-change determination

在程序升、降温和一定气氛下,测量试样质量 M 随温度 T 变化的技术。

3.3

热重曲线(TG 曲线) thermogravimetric curve (TG curve)

由热重法测得的数据以质量(或质量分数)随温度或时间变化的形式表示的曲线。曲线的纵坐标为质量 m (或质量分数),向上表示质量增加,向下表示质量减少;横坐标为温度 T 或时间 t ,自左向右表示温度升高或时间增长。

3.4

微商热重曲线 derivative thermogravimetric curve (DTG curve)

由热天平测得的数据,以质量变化速率与温度或时间的关系图示。当试样质量增加时,DTG 曲线峰向上;质量减小时,峰应向下。

3.5

热天平 thermobalance

在程序控温和一定气氛下,连续称量试样质量的仪器,是实施热重法的仪器。

3.6

程序控温 controlled temperature programme

按预定的程序进行温度控制。当所测试的温度范围参比物未发生任何转变或反应时,程序温度(program temperature)等于参比坩埚的温度。

3.7

高挥发性物质 highly volatile matter

沸点在 200 °C 以下的材料(如水、塑化剂、残余溶剂等)。

3.8

中挥发性物质 medium volatile matter

沸点在(200~400)°C 范围内的材料(如油、聚合物降解产物)。

3.9

剩余量 residue

在挥发性组分挥发以后剩余材料的质量。

3.10

失重平台 mass loss plateau

热重曲线上质量相对稳定的区域(即质量对时间的一阶导数最小极值处)。

3.11

热分析实验数据的质量标志

3.11.1

重复性 repeatability

在相同条件下,对同一被测量进行多次测量所得结果之间的一致性。

3.11.2

检测限 detection limit

被分析物可确切检知的最小量。

3.11.3

定量限 quantitative limit

可定量的最小量,并具有可接受的准确度和精密度。

3.11.4

线性 linearity

满量程输出得到的最优线性曲线上,从输出点到线性曲线的最大偏差,不包括异常值。

3.11.5

偏差 bias

被分析物实验值与已知参考值之差。

4 符号

下列符号适用于本文件。

Bias: 偏差。

DL: 失重检测限。

L: 线性。

QL: 失重定量限。

R: 剩余量。

r: 失重重复性。

5 试验方法概述

5.1 在使用 TGA 测量时,质量是其主要的变量,温度或时间是其主要的自变量。

5.2 选用已知挥发量的标准物质作分析物,在指定的温度范围内使用热重装置直接测量其失重和剩余量并确认。

5.3 也可以使用特定的试样作为分析物进行失重和剩余量的热重方法确认。

5.4 三个或更多试样(试样的失重名义上可以反映本文件适用范围的最大、中等和最小值),每个试样至少进行三次实验。不含有分析物的四号空白试样同样进行至少三次实验。

5.4.1 失重、剩余量的线性和偏差通过对三个或多个试样的实验结果进行最佳线性拟合来确定。

5.4.2 失重、剩余量的检测限及定量限通过空白试样测量结果的标准偏差来确定。

5.4.3 失重、剩余量的重复性通过对三个或多个试样进行重复性实验来确定。

5.5 本标准方法依赖于待测组分特定的热稳定性范围。因此,不具有明确热稳定性范围的杂质或其他材料,或其热稳定性与其他组分相同时,将会产生干扰。

6 仪器

6.1 热重分析仪(TGA)——本标准方法要求使用的热重分析仪至少需要以下设备。

6.1.1 热天平,包括以下内容。

6.1.1.1 炉子:能够以(5~25)°C/min 恒定速率将试样均匀加热到恒定温度 400 °C。

6.1.1.2 温度传感器:用来显示样品/炉子温度,灵敏度为±0.1 °C。

6.1.1.3 连续记录天平:最小检测质量 100 mg,灵敏度±10 μg。

6.1.1.4 可控惰性气氛装置:惰性载气纯度为 99.9% 以上、流量为(50~100)mL/min±5 mL/min。

注:避免过快的吹扫速率,否则将会产生湍流效应和温度梯度等干扰。

6.1.2 温度控制器:能够在选定的温度区间内执行特定的温度程序,其温度变化速率为(5~25)°C/min,

温度波动在 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以内。

6.1.3 记录装置:能够记录和显示任何试样质量信号、噪声信号随温度及噪声的变化(TGA 曲线)。

6.1.4 容器(坩埚等):不与试样发生反应,且能在直至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下保持质量稳定。

6.2 带刻度的微量移液管:容量为 $(20\sim 40)\mu\text{L}$,偏差为 $\pm 1\mu\text{L}$ 。

7 试剂与材料

7.1 失重标准物质,最好选择在 $(25\sim 200)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内失重能够覆盖 2% 、 50% 和 98% 的有证标准物质。也可以使用具有其他失重数值的材料,但应给予说明。若在实验进行过程中,试样产生有害气体且从装置中排出,要使用通风设备,确保实验者不暴露在有害气体中。

注:查阅失重标准物质各组分的安全数据表(MSDS),以获取更多安全信息。

7.2 纯度高于 99.9% 的氮气(或其他惰性载气)。

8 仪器校准

8.1 电源开启后,在进行任何实验之前,仪器需平衡至少一个小时。

8.2 按照操作手册中制造商描述的程序对仪器进行清洁和校准。

8.3 如果未事先进行温度和质量校准,则应在与确认实验相同的载气、流量和加热速率 $(10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min})$ 条件下,分别根据方法 ASTM E 1582 和 ASTM E 2040 对仪器进行温度和质量校准。

9 参数测定

9.1 实验过程对空白试样及至少三个有失重的试样分别进行三次重复测试,失重试样的性能经过确认,至少能够代表最小、中等和最大失重。

注:本标准中的空白试样为空容器。

9.2 每个标准物质/样品至少准备 150 mg ,覆盖实验失重范围,失重标称值分别为 2% 、 50% 和 98% 。所选试样的质量值应该接近预期的失重范围。其他的失重值和质量范围也可以使用但应给予说明。

9.3 称量空容器的质量(见图 1)。

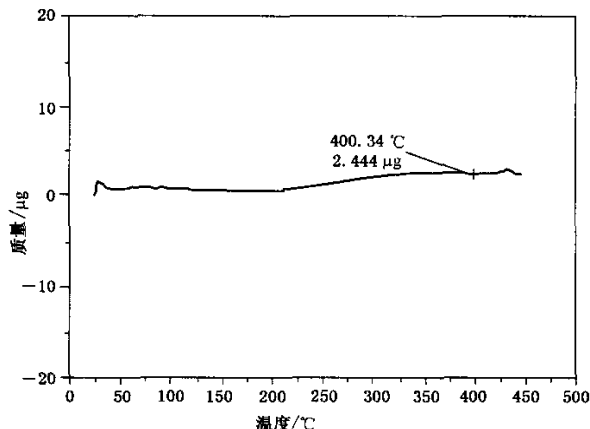


图 1 空容器的失重确认

9.4 使用微型移液管,将最大失重试样(例如,失重 98%的标准样品/物质)取(20~40) μL ,置于样品容器中。启动仪器,准备进行实验。称量并记录试样的质量 $M_0(1)$ 。在整个实验过程中,一直用干燥的氮气(或其他惰性载气)以(50~100) mL/min 的流量吹扫样品室。也可以取其他体积量的样品,但应给予说明。

9.5 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将试样从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $400\text{ }^\circ\text{C}$,并记录加热曲线。也可以使用其他的加热速率,但应给予说明。

注:较高的升温速率会降低介于高挥发性和中挥发性之间成分的分辨率,从而导致较差的检测限和定量限。

9.6 冷却试样至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。此时不需要记录热重曲线。

9.7 在 9.5 中得到的热失重曲线上第一个失重平台前后各选择一点,两点对应的温度分别为 T_1 和 T_2 。记录这两点的质量分别为 $M_1(1)$ 和 $M_2(1)$ (见图 2)。

注 1:微商曲线的波谷对识别 T_2 点很有用,这是介于低温(高挥发性)和高温(中挥发性)失重区域之间的最大分辨率点。

注 2:一般情况下选择 T_1 为室温, $M_1(1)$ 即为 $M_0(1)$ 。

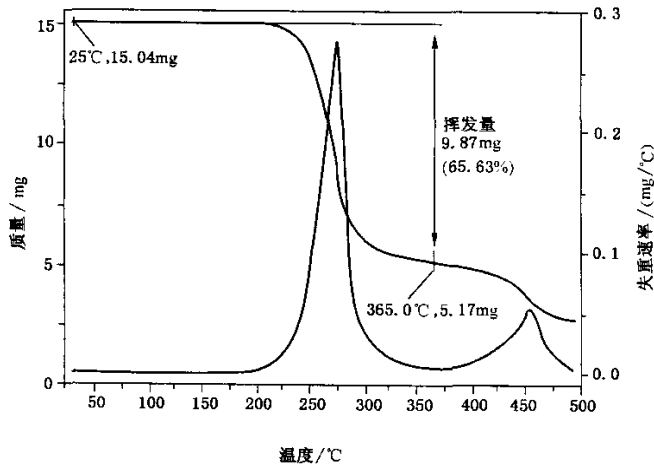


图 2 中等失重试样的失重确认

9.8 根据式(2)确定 $M_1(1)$ 和 $M_2(1)$ 之间的失重 $\Delta M_{\max}(1)$ 。

9.9 对中等、最小失重试样和空白试样重复 9.3~9.8 的步骤,使用由 9.7 确定的相同测试范围 (T_1 和 T_2),记录失重 $\Delta M_{\text{mid}}(1)$ 、 $\Delta M_{\text{min}}(1)$,并以毫克(mg)为单位记录空白试样的剩余量 $M_r(1)$ 。

注:观察和记录 M_r 值的符号。它可能是正值(表观质量增重),也可能为负值(表观质量减少)。

9.10 对最大、中等、最小失重试样和空白试样按照 9.3~9.8 的步骤各重复两次实验,记录失重值为 $\Delta M_{\max}(2)$ 、 $\Delta M_{\max}(3)$ 、 $\Delta M_{\text{mid}}(2)$ 、 $\Delta M_{\text{mid}}(3)$ 、 $\Delta M_{\text{min}}(2)$ 、 $\Delta M_{\text{min}}(3)$ 、 $M_r(2)$ 和 $M_r(3)$ 。

9.11 依据得到的三次空白试样和失重试样的数据(见 ASTM E 1970),分别计算失重的平均值(M_r 和 ΔM)和标准偏差 s 。这些值分别记录为 M_r 、 ΔM_{\max} 、 ΔM_{mid} 、 ΔM_{min} 、 s_r 、 s_{\max} 、 s_{mid} 、 s_{min} 。

9.12 使用在 9.11 中确定的空白试样失重标准偏差 s_r ,根据式(3)和式(4)分别确定并给出失重值、失重检测限(DL)及定量限(QL)。

9.13 根据在 9.11 中得到的 s_{\max} 、 s_{mid} 、 s_{min} ,计算失重的合成相对标准偏差(见 ASTM E 1970)。将该数值记作失重重复性 r ,以质量分数表示。

9.14 以 9.2 中得到的失重值为自变量 X 、9.11 中得到的失重平均数值为因变量 Y 作图,利用最小二

乘法拟合得到斜率 m 和截距 b 的最佳值(见 ASTM E 1970)。

9.15 根据 9.14 中的数值利用式(5)来计算线性 L 。

9.16 给出测量偏差 Bias(失重),单位毫克(mg)。测量偏差也可以表示成质量分数,便于使用式(6)与其他的参数进行对比。

10 计算

10.1 在进行计算时,保留测试值以及中间运算值的所有有效数字。最后的结果要保留 3 位有效数字。

10.2 剩余量用式(1)计算:

$$R = \frac{M_2}{M_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- R ——剩余量,以质量分数表示;
- M_2 ——高温(T_2)时的样品质量,单位为毫克(mg);
- M_0 ——实验开始时样品质量,单位为毫克(mg)。

10.3 某一温度区间内的失重用式(2)计算:

$$\Delta M = \frac{M_1 - M_2}{M_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- ΔM ——失重,以质量分数表示;
- M_1 ——低温(T_1)时的样品质量,单位为毫克(mg)。

10.4 失重检测限用式(3)计算:

$$DL = 3.3s_r \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- DL ——失重检测限,单位为毫克(mg);
- s_r ——空白样失重标准偏差,单位为毫克(mg)。

10.5 失重定量限用式(4)计算:

$$QL = 10s_r \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- QL ——失重定量限,单位为毫克(mg)。

10.6 线性用式(5)计算:

$$L = \left[\frac{|\text{largest}\delta Y|}{m \times X_{\max} + b} \right] \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

- L ——线性;
- m ——斜率(源自 9.14);
- b ——截距(源自 9.14),以质量分数表示;
- X_{\max} ——最大失重标准物质中已知的挥发性物质失重值,以质量分数表示;
- $|\text{largest}\delta Y|$ ——由最佳线性拟合得到的最大偏差的绝对值。

10.7 剩余量偏差与失重偏差大小相等,符号相反。 M_r 为空白试样失重均值。偏差 Bias 可以用式(6),以相对于初始质量的百分数表示。

$$\text{Bias(失重)} = -\frac{M_r}{M_0} \times 100\%$$

$$\text{Bias(剩余量)} = \frac{M_r}{M_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(6)$$

10.8 失重检测限(DL)和失重定量限(QL)也可以表示为实验开始时试样质量的百分数,用式(7)和式(8)计算。

$$\text{DL} = \frac{3 \cdot 3s_r}{M_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$\text{QL} = \frac{10s_r}{M_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

11 报告

11.1 TGA 设备的制造商和型号。

11.2 本方法中所测试的部分或全部性能参数,包括:

11.2.1 范围(ΔM_{\min} 到 ΔM_{\max})。

11.2.2 失重检测限(DL)。

11.2.3 失重定量限(QL)。

11.2.4 线性(L)。

11.2.5 Bias(失重)和 Bias(剩余量)。

11.2.6 失重重复性(r)。

11.3 本标准的标准号和年号。

附录 A
(资料性附录)
计算示例

A.1 示例中利用下面所示的数据进行计算

$$M_0 = 40.0 \text{ mg}$$

$$\Delta M_{\max} = 99.075\%$$

$$\Delta M_{\text{mid}} = 49.645\%$$

$$\Delta M_{\min} = 2.544\%$$

$$M_r = 0.01227 \text{ mg} \Rightarrow 0.03068\%$$

$$n_{\max} = 3$$

$$n_{\text{mid}} = 3$$

$$n_{\min} = 3$$

$$n_0 = 3$$

$$s_{\max} = 0.0320\%$$

$$s_{\text{mid}} = 0.2614\%$$

$$s_{\min} = 0.1424\%$$

$$s_r = 0.00304 \text{ mg} \Rightarrow 0.00760\%$$

$$X_{\max} = 98.76\%$$

$$X_{\text{mid}} = 50.25\%$$

$$X_{\min} = 2.30\%$$

其中:

n ——重复测量次数;

X ——失重标准物质中已知的挥发性物质失重值。

A.2 失重检测限计算示例

$$\begin{aligned} \text{DL} &= 3.3 \times 0.00304 \text{ mg} = 0.0100 \text{ mg} \\ &\Rightarrow 3.3 \times 0.00760\% = 0.0251\% \end{aligned}$$

A.3 失重定量限计算示例

$$\begin{aligned} \text{QL} &= 10 \times 0.00304 \text{ mg} = 0.0304 \text{ mg} \\ &\Rightarrow 10 \times 0.00760\% = 0.0760\% \end{aligned}$$

A.4 重复性计算示例

$$\begin{aligned} r &= [(2 \times 0.0320^2 + 2 \times 0.2614^2 + 2 \times 0.1424^2) / (2 + 2 + 2)]^{1/2} \\ &= [(0.002048 + 0.1367 + 0.04056) / 6]^{1/2} \\ &= 0.173\% \end{aligned}$$

A.5 线性计算示例

A.5.1 根据最大、中等、低失重待测试样的测量值,确定最佳拟合值(见 ASTM E 1970)

$$m = 1.000\ 771\ 537$$

$$b = -0.054\ 247\ 100\%$$

A.5.2 根据最佳线性拟合得

$$\delta Y_{\max} = \Delta M_{\max} - (m \times X_{\max} + b) = (99.075 - 98.782)\% = 0.293\%$$

$$\delta Y_{\text{mid}} = \Delta M_{\text{mid}} - (m \times X_{\text{mid}} + b) = (49.645 - 50.235)\% = -0.590\%$$

$$\delta Y_{\min} = \Delta M_{\min} - (m \times X_{\min} + b) = (2.544 - 2.248)\% = 0.296\%$$

式中:

X_{\max} ——最大失重标准物质中已知的挥发性物质失重值,以质量分数表示;

X_{mid} ——中等失重标准物质中已知的挥发性物质失重值,以质量分数表示;

X_{\min} ——最小失重标准物质中已知的挥发性物质失重值,以质量分数表示;

δY_{mid} ——最佳线性拟合得到的最大偏差。

A.5.3 线性计算得

$$L = \frac{|-0.590|}{98.782} \times 100\% = 0.597\%$$

A.6 偏差计算示例

$$\text{Bias(失重)} = -0.012\ 27\ \text{mg}, \text{或} -100\% \times 0.012\ 27\ \text{mg}/40.0\ \text{mg} = -0.030\ 7\%$$

$$\text{Bias(剩余量)} = 0.012\ 27\ \text{mg}, \text{或} 0.030\ 7\%$$

附录 B
(资料性附录)

本标准章条编号与 ASTM E 2402—2005 章条编号对照

表 B.1 给出了本标准章条编号与 ASTM E 2402—2005 章条编号对照。

表 B.1 本标准章条编号与 ASTM E 2402—2005 章条编号对照表

本标准章条编号	对应的国外标准章条编号
1	1
—	1.1
—	1.2
—	1.3
—	1.4
—	1.5
2	2
—	2.1
—	2.2
3	3
—	3.1
—	3.2
3.1	3.2.1
3.2	3.2.2
3.3	3.2.3
3.4	3.2.4
4	—
5	4
5.1	4.1
5.2	4.2
5.3	4.3
5.4	4.4
5.4.1	4.4.1
5.4.2	4.4.2
5.4.3	4.4.3
—	5
—	5.1
—	5.2
—	5.3

表 B.1 (续)

本标准章条编号	对应的国外标准章条编号
—	5.4
—	6
5.5	6.1
6	7
6.1	7.1
6.1.1	7.1.1
6.1.2	7.1.2
6.1.3	7.1.3
6.1.4	7.1.4
6.2	7.2
7	8
7.1	8.1
7.2	8.2
—	9
—	9.1
—	9.2
8	10
8.1	10.1
8.2	10.2
8.3	10.3
9	11
9.1	11.1
9.2	11.2
9.3	11.3
9.4	11.4
9.5	11.5
9.6	11.6
9.7	11.7
9.8	11.8
9.9	11.9,11.11
9.10	11.12,11.15
9.11	11.16
9.12	11.17
9.13	11.18
9.14	11.19

表 B.1 (续)

本标准章条编号	对应的国外标准章条编号
9.15	11.20
9.16	11.21
10	12
10.1	12.1
10.2	12.2
10.3	12.3
10.4	12.4
10.5	12.5
10.6	12.6
10.7	12.7
10.8	12.8
—	12.9
—	12.9.1
—	12.9.2
—	12.9.3
—	12.9.4
—	12.9.5
—	12.9.6
11	13
11.1	13.1
11.2	13.2
11.2.1	13.2.1
11.2.2	13.2.2
11.2.3	13.2.3
11.2.4	13.2.4
11.2.5	13.2.5
11.2.6	13.2.6
11.3	13.3
—	14
—	14.1
—	15
—	15.1
附录 A	—
附录 B	—
参考文献	—

参 考 文 献

- [1] United States Food and Drug Administration. Q2B Validation of Analytical Procedures: Methodology. 62 FR27464,1997-05-19
- [2] GB/T 24490—2009 多壁碳纳米管纯度的测量方法
- [3] GB/T 14837—1993 橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法
- [4] GB/T 19469—2004 烟火药剂着火温度的测定 差热-热重分析法
- [5] JB/T 6856—1993 热重差热分析仪
- [6] ISO 11358:1997 Plastics—Thermogravimetry (TG) of polymers—General principles
- [7] ISO 9924-3:2009 Rubber and rubber products—Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry—Part 3: Hydrocarbon rubbers, halogenated rubbers and polysilocane rubbers after extraction
-