



中华人民共和国国家计量检定规程

JJG 936—1998

示差扫描热量计

Differential Scanning Calorimeter

1998—07—14 发布

1999—01—15 实施

国家质量技术监督局 发布

示差扫描热量计

检 定 规 程

Verification Regulation of the

Differential Scanning Calorimeter

JJG 936—1998

本检定规程经国家质量技术监督局于 1998 年 07 月 14 日批准，并自 1999 年 01 月 15 日起施行。

归口单位： 全国物理化学计量技术委员会

起草单位： 国家标准物质研究中心

本规程技术条文由起草单位负责解释

本规程主要起草人：

俞秀慧 （国家标准物质研究中心）

参加起草人：

陈 红 （国家标准物质研究中心）

目 录

一 概述.....	(1)
二 技术要求.....	(1)
三 检定条件.....	(1)
四 检定项目与检定方法.....	(2)
五 检定结果处理和检定周期.....	(5)
附录 1 示差扫描热量计检定记录表	(6)
附录 2 检定证书	(8)
附录 3 示差扫描热量计检定举例	(9)

示差扫描热量计检定规程

本规程适用于新制造的、使用中和修理后的，温度范围从室温到 700 ℃ 的示差扫描热量计（differential scanning calorimeter，可缩写为 DSC）的检定，也适用于差动热分析仪或与热天平分析仪联用的示差扫描热量计的检定。

一 概 述

示差扫描热量计又称差示扫描热量计，是在程序控制温度下，测量输入到被测物质与参比物之间的功率差与温度的关系。根据测量方法不同，可分为功率补偿型示差扫描热量计（power compensation DSC）和热流型示差扫描热量计（heat flux DSC）。

功率补偿型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升温或降温的速率下；另一个用于补偿试样和参比物之间产生的温差。通过功率补偿使试样和参比物的温度保持相同。

热流型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块体中，利用底部的金属板传输热量到试样和参比物，通过试样池和参比池底部的热电偶监测它们的示差温度，样品温度由测温元件直接监控。

二 技 术 要 求

1 外观要求

1.1 示差扫描热量计（以下简称仪器）外观整齐、清洁，表面涂、镀层无明显剥落、擦伤及污垢。面板上温度、时间等数字显示清晰。

1.2 仪器应有铭牌，标有名称、型号、制造厂名、出厂编号等。

1.3 仪器所有紧固件不得松动，各调节旋钮、按键和开关均能正常工作。

2 技术指标

2.1 新制造的或进口的仪器，其温度范围、量热范围、基线噪声、基线漂移、温度、热量误差等的检定应符合技术说明书的要求，其余技术指标应符合表 1 的要求。

2.2 使用中和修理后 DSC 的检定应符合表 1 的技术指标。

三 检 定 条 件

3 检定环境

3.1 环境温度：15～30 ℃，温度波动幅度 ≤ 1 ℃/h，仪器附近不应有气流及热源，不受阳光直接照射。

表 1 DSC 技术指标

序号	技 术 指 标 检 测 项 目	级 别		
		A	B	C
1	基线噪声 (50~500 ℃) / (mJ/s)	0.2	0.4	0.6
2	基线漂移 (50~500 ℃) / (mJ/s)	1.0	2.0	2.5
3	程序升温重复性 / (%)	1	2	3
4	程序升温速率偏差 / (%)	<10	<15	<20
5	周期升降温重复性 / ℃	0.5	1.0	3.0
6	分辨率	100	96	90
7	温度的偏差 / ℃	2	3	6
8	热量重复性 / (%)	2	4	8
9	热量偏差 / (%)	3	5	10

3.2 环境湿度: <75% RH。

3.3 供电电源: (220 ± 22)V, 频率为 (50 ± 1)Hz, 供电电路中无强电磁干扰源。

3.4 仪器置于平稳而牢固的工作台上, 无影响仪器正常工作的震源。

3.5 室内应有良好的排风设备, 不应有易燃、易爆物及腐蚀性气体。

4 检定设备及标准物质

4.1 分析天平: 分度值为 0.01 mg;

4.2 秒表: 分辨率小于 0.01 s;

4.3 氮气: 纯度为 99.999%;

4.4 标准物质*: In、Sn、Pb、Zn 和 KNO₃。

四 检定项目与检定方法

5 一般检查

5.1 仪器应有下列标志: 仪器名称、型号、制造厂名和出厂编号。

5.2 仪器的各调节旋钮、按键和开关均能正常工作, 无松动现象, 指示灯指示正常。

5.3 与仪器配套使用的记录仪等必须运行正常。记录的温度及 DSC 曲线能明显分辨。

6 基线噪声和基线漂移的检定

取两个带盖的空铝皿, 分别放在试样支持器和参比物支持器上, 设置氮气体积流量为 50 ml/min、量程为 5 mJ/s, 从室温加热到 50 ℃, 恒温到基线稳定后开始加热, 以

* 应该使用经国家计量行政部门批准颁布的、具有溯源性的、有证书的标准物质。

10 ℃/min 速率程序升温到 500 ℃，记录 DSC 基线、计算噪声和偏移量，其结果应符合表 1 中 1 和 2 的规定。

7 程序升温重复性检定

按第 6 条操作，基线在 50 ℃ 稳定后开始程序升温，从 80 ℃ 开始，用秒表计时，每分钟记录一次温度，共记 11 次，再重复测两遍。按式 (1) 求出相应时间的最大相对极差：

$$\Delta T' = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{\bar{T}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： $\Delta T'$ ——最大相对极差，%；

T_{\max} ——相应时间的最高温度，℃；

T_{\min} ——相应时间的最低温度，℃；

\bar{T} ——相应时间的平均温度，℃。

结果应符合表 1 中 3 的规定。

8 程序升温速率的检定

根据第 7 条的操作记录，按下列公式计算其升温速率的误差

$$\Delta v = \left(\frac{T_{10} - T_0}{t \times v} - 1 \right) \times 100\% \quad (2)$$

式中： Δv ——升温速率误差，%；

T_0 ——开始用秒表记时时温度，℃；

T_{10} ——10 min 时的温度，℃；

t ——10 min；

v ——升温速率，℃/min。

重复上述方法，再分别测试升温速率为 2，5，20 ℃/min 的速率误差，检定结果应符合表 1 中 4 的规定。

9 周期升、降温度重复性检定

取标准物质钢约 3~5 mg，称准到 0.01 mg，装入铝皿，放入试样支持器内，设置量程为 40 mJ/s、升温速率为 10 ℃/min，加热到 200 ℃，记录钢的熔融温度，然后以 10 ℃/min 速率降温到 100 ℃，记录凝固温度，按此方法再重复检定一遍（参比物和试样均不更换），熔融温度和凝固温度检定结果应符合表 1 中 5 的检定。

注：无制冷系统的 DSC，只检定熔融温度的重复性。

10 分辨率检定

取标准物质 Pb 约 5 mg、KNO₃ 约 2 mg，分别称准到 0.01 mg，装入铝皿内，放到试样支持器上，设置量程为 40 mJ/s，在 290 ℃ 恒温 5 min，然后以 2 ℃/min 升温速率加热到 350 ℃，Pb 及 KNO₃ 的熔融峰示于图 1 中，两峰的分辨率按下式计算。

$$R = 100 \times \left(1 - \frac{y}{y_1} \right) \quad (3)$$

式中：R——分辨率；

y——在两个峰范围内，从基线到DSC曲线间的最小距离，mm；

y₁——Pb峰的高度，mm。

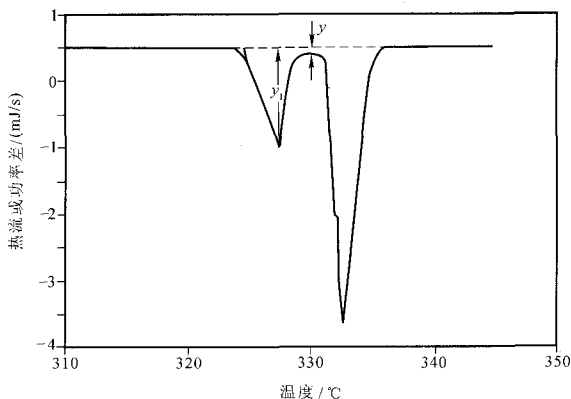


图1 Pb及KNO₃的熔融峰

结果应符合表1中6的规定。

11 温度和热量的检定*

参照表2的取样量，取钢约3 mg，称准到0.01 mg，装入铝皿内，并且放入到试样支持器内，设置量程为40 mJ/s，在120℃恒温5 min，以10℃/min的升温速率加热到180℃，记录熔融温度及熔融热，再重新称取钢，按上述方法测一遍。由下式计算出检定的温度和热量误差。

11.1 检定温度偏差的计算

$$\Delta T = T_e - T_s \quad (4)$$

式中：ΔT——检定温度偏差，℃；

T_e——测得标准物质的熔融温度，℃；

T_s——标准物质的熔融温度，℃。

上述结果应符合表1中7的规定。

* 使用中的仪器按日常使用的温度范围任选其中两种标准物质进行检定。

11.2 检定热量重复性的计算

$$\delta = \frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{\overline{\Delta H}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： ΔH_1 、 ΔH_2 ——分别为第一次及第二次测得标准物质的熔融热，J/g；

$\overline{\Delta H}$ ——两次平均熔融热，J/g。

上述结果应符合表 1 中 8 的规定。

11.3 检定热量偏差的计算

$$s = \frac{\overline{\Delta H} - \Delta H_s}{\Delta H_s} \times 100\% \quad (6)$$

式中： ΔH_s ——标准物质的熔融热，J/g。

上述结果应符合表 1 中 9 的规定。

11.4 参照表 2 中的取样量及升温范围，根据需要按上述方法测量 Sn、Pb、Zn 的熔融温度及熔融热。并按公式 (4)、(6) 进行计算。其结果应分别符合表 1 中 7、9 的规定。

表 2 标准物质的取样量及升温范围

名 称	取样量/mg	升温范围/℃
铟 (In)	3~4	120~180
锡 (Sn)	2~3	200~260
铅 (Pb)	4~5	290~350
锌 (Zn)	1~2	380~450

五 检定结果处理和检定周期

12 检定结果达到表 1 中 A、B 或 C 级的技术指标的示差扫描热量计，发给相应级别的检定证书。没达到表 1 中规定的技术指标，发给检定结果通知书，并注明不合格的检测项目。

13 示差扫描热量计检定周期为 2 年。

附录 1

示差扫描热量计检定记录表

仪器名称 _____, 型号规格 _____
 记录仪型号 _____, 设备编号 _____
 制造厂 _____, 出厂编号 _____
 送检单位 _____
 环境温度 _____, 环境湿度 _____
 标准物质名称、编号 _____
 依据检定规程的名称及编号 _____

一、外观检查

二、基线检定

检测项目	温度范围/℃	检定结果/(mJ/s)
基线噪声		
基线漂移		

三、程序升温重复性检定 (升温速率: _____)

时间/min	第一次/℃	第二次/℃	第三次/℃	相对极差/(%)
0				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				

四、程序升温速率的检定

温度/℃ 时间/min	速率/(℃/min)	2	5	10	20
0					
10					
升温速率误差/(%)					

五、周期升、降温度重复性检定(升、降温速率:)

熔融温度/℃	①	误差/℃	
	②		
凝固温度/℃	①	误差/℃	
	②		

六、分辨率检定

Pb _____ mg, KNO₃ _____ mg
 量程 _____ mJ/s, 升温速率 _____ ℃/min

分辨率结论 _____

七、温度及热量检定(升温速率:)

标准物质 名 称	取样量 /mg	熔融温度/℃			熔融热/(J/g)		
		标准值	实测值	误差	标准值	实测值	误差/(%)

检定日期 _____ 检定员 _____ 核验员 _____

附录 2

检定证书

一、外观检查_____

二、基线噪声_____

基线偏移_____

三、程序升温重复性_____

四、程序升温速率误差_____

五、熔融峰温度重复性_____

凝固峰温度重复性_____

六、Pb、KNO₃ 熔融峰的分辨率_____

七、温度及热量检定结果

名 称	温度误差/℃	热量重复性/(%)	热量误差/(%)
In			
Sn			
Pb			
Zn			

结论:

附录 3

示差扫描热量计检定举例

示差扫描热量计检定记录表

仪器名称	示差扫描热量计	型号规格	8230
记录仪型号	PC-9801	设备编号	
制造厂	日本理学	出厂编号	
送检单位			
环境温度	25.5℃	环境湿度	70%
标准物质名称及编号	In GBW13202		
依据检定规程的名称及编号	示差扫描热量计检定规程		
	JJG ×××—××××		

一、外观检查

符合本规程第 5 条要求。

二、基线检定

检定项目	温度范围/℃	检定结果/(mJ/s)
基线噪声	50~500	0.1
基线漂移	50~500	1.0

三、程序升温重复性检定 (升温速率: 10℃/min)

时间/min	第一次/℃	第二次/℃	第三次/℃	相对偏差/(%)
0	80.0	80.0	80.1	0.1
1	91.0	91.0	91.1	0.1
2	102.1	101.9	102.0	0.2
3	112.8	112.8	112.8	0
4	123.7	123.7	123.7	0
5	134.6	134.6	134.8	0.2
6	145.4	145.4	145.5	0.1
7	156.3	156.2	156.2	0.1
8	167.0	167.1	167.2	0.2
9	177.8	177.9	178.1	0.2
10	188.7	188.7	189.0	0.2

四、程序升温速率的检定

温度/℃ 时间/min 速率/(℃/min)	2	5	10	20
0	80.0	80.0	80.0	80.0
10	101.6	134.1	188.7	298.9
升温速率误差/(%)	8.0	8.2	8.7	9.4

五、周期升、降温度重复性检定

熔融温度/℃	①156.7	误差/℃	0.2
	②156.5		
凝固温度/℃	①155.0	误差/℃	0.2
	②154.8		

六、分辨率检定

Pb 3.85 mg, KNO₃ 2.32 mg
 量程 40 mJ/s, 升温速率 10 ℃/min
 分辨率结论 100

七、温度及热量检定

标准物质 名 称	取样量 /mg	熔融温度/℃			熔融热/(J/g)		
		标准值	实测值	误差	标准值	实测值	误差/(%)
In	3.24	156.4	156.2	-0.2	28.41	28.45	0.1
In	4.41	156.4	156.3	-0.1	28.41	28.16	-0.8
Sn	1.78	231.9	231.3	-0.6	59.41	59.26	-0.3
Pb	5.64	327.4	327.5	0.1	23.05	22.82	-1.0

检定日期 检定员 核验员

检定证书

- 一、外观检查 合格
- 二、基线噪声 $<0.1\text{mJ/s}$
- 基线偏移 $<1\text{mJ/s}$
- 三、程序升温重复性 $<1\%$
- 四、程序升温速率误差 $<10\%$
- 五、熔融峰温度重复性 $<0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 凝固峰温度重复性 $<0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 六、Pb、KNO₃ 熔融峰的分辨率 100
- 七、温度及热量检定结果

名 称	温度误差/ $^{\circ}\text{C}$	热量重复性/(%)	热量误差/(%)
In	<2	<2	<3
Sn	<2	<2	<3
Pb	<2	<2	<3

结论:

检定结果达到 JJG $\times\times\times-\times\times\times\times$ 国家计量检定规程规定的 A 级技术指标。