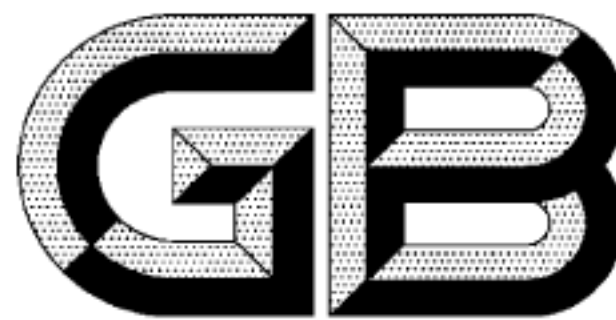




中华人民共和国国家标准

GB/T 36402—2018

陶瓷材料的热分析-质谱 联用测试方法

Thermal analysis-mass spectrometry coupling method
for ceramics materials

2018-06-07 发布

2019-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

陶瓷材料的热分析-质谱
联用测试方法

GB/T 36402—2018

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年6月第一版

*

书号: 155066 • 1-60833

版权专有 侵权必究

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、中国科学技术大学、华东理工大学。

本标准主要起草人:于惠梅、陆昌伟、刘振海、钱义祥、丁延伟、张建军、王昉、杨大中、刘义、吴永庆。

陶瓷材料的热分析-质谱 联用测试方法

1 范围

本标准规定了陶瓷材料的热分析-质谱联用测试方法的术语和定义、仪器设备、试样和标准物质、仪器校验方法、分析步骤和试验报告。

本标准适用于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的检测。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

热分析 thermal analysis; TA

在程序控温和一定气氛下,测量物质的某种物理性质与温度或时间关系的一类技术。常用的热分析仪主要有热重仪、差示扫描量热仪、同步热分析仪、热机械分析仪、热膨胀仪、动态机械仪等。

3.2

热重法 thermogravimetry; TG

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。热重曲线(TG curve)是由热重仪测得以质量(或质量分数)随温度或时间变化形式表示的曲线。曲线的纵坐标为质量 m (或质量分数),向上表示质量增加,向下表示质量减小;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加。微商热重曲线(derivative thermogravimetric curve, DTG curve)是由测得的 TG 曲线,以质量变化速率与温度或时间的关系图示。

3.3

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。差热分析曲线(DTA curve)是由差热分析仪测得的曲线。曲线的纵坐标是试样和参比物的温度差(ΔT),横坐标是温度或时间,吸/放热峰以曲线吸/放热标识所示方向为准。

3.4

差示扫描量热法 differential scanning calorimetry; DSC

在程序控温和一定气氛下,测量输给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。根据测量方法,可分为热流式差示扫描量热法(heat-flux DSC)和功率补偿式差示扫描量热法(power-compensation DSC)。热流式 DSC 是按程序控温改变试样和参比物温度时,测量与试样和参比物温差相关的热流速率与温度或时间关系的技术。功率补偿式 DSC 是在程序控温并保持试样和参比

物温度相等时,测量输给试样和参比物的加热功率(差)与温度或时间关系的技术。差示扫描量热曲线(DSC curve)是由差示扫描量热仪测得的试样和参比物的热流速率或加热功率(差)与温度或时间的关系曲线图示。曲线的纵坐标为热流速率(heat flow rate)或称热流量(heat flow),横坐标为温度或时间,吸/放热峰以曲线吸/放热标识所示方向为准,通常曲线向上为正,表示吸热效应;向下为负,表示放热反应。

3.5

同步热分析法 simultaneous thermal analytical techniques; STA

在程序控温和一定气氛下,对一个试样同时采用两种或多种热分析技术。本标准中所定义的同时热分析法是在程序控温和一定气氛下,同时测量试样的质量以及试样与参比物的温度差或热流差与时间或温度关系的一种同时联用技术,分别简称为 TG-DTA 法或 TG-DSC 法。

3.6

质谱法 mass spectrometry; MS

分离和记录离子化的原子或分子的方法。质谱仪一般是由离子源、质量分析器、离子检测系统 3 个主要部分和进样系统、真空系统两个辅助部分组成。样品分子由进样系统导入离子源,在离子源中以某种方式电离成为分子离子,同时也可能伴随着碎裂,生成各种碎片离子。这些离子经过加速电极加速,以一定速度进入质量分析器,按质荷比(m/z)大小被分离后,依次达到离子检测器被检测,检测它们的强度。这里质荷比(m/z)是离子的质量(m)与其所带的电荷(z)之比, m 以原子量质量单位(amu)计算, z 以电子电量为单位计算。

3.7

进样系统 sampling system; SS

在室温和常压下,气态或液态样品通过一个可调喷口以中性流的形式导入离子源内进行质谱分析的装置。气体和低沸点液体样品的进样,只需用注射针穿过密封垫圈将样品注入加热的真空储存器,液体样品进入后立即气化,并维持一定的样品气压。在热分析-质谱联用系统中,采用石英玻璃毛细管或不锈钢毛细管等接口,从热分析仪逸出的气体,通过这个接口进入到质谱仪。为使从热分析仪出来的逸出气体不会在输送过程中冷凝,输送管道及接口通常要加热到 200 °C ~ 300 °C。

3.8

真空系统 vacuum system; VS

装置内部分物质被排除,使其压力小于 101.3 kPa(一个标准大气压)的特定空间。真空度常用帕斯卡(Pa)或托尔(Torr)做为压力的单位。质谱仪通常在高真空条件下工作,真空度一般在 10^{-4} Pa ~ 10^{-6} Pa。通常仪器的尺寸越大,离子平均自由程愈大,真空度就愈高。

4 仪器设备

4.1 联用装置组成示意图



图 1 热分析-质谱联用装置组成示意图

图 1 联用装置由热重分析仪(TG)和同步热分析仪(STA)、质谱仪(MS)以及连接系统 3 部分组成。其中同步热分析仪包括热重-差热分析仪(TG-DTA)和热重-差示扫描量热仪(TG-DSC),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,接口通常选用石英玻璃毛细管或不锈钢毛细管等。

4.2 热分析-质谱联用测量用的气氛

常用气体和纯度:He($\geq 99.99\%$),N₂($\geq 99.99\%$),Ar($\geq 99.99\%$)等。

5 试样和标准物质

5.1 试样和参比物

试样(specimen)是有待用于分析的一定量材料或制件。它应均匀和具有代表性,需与试样盘有良好的接触。试样的形状和大小应适应试样容器的要求。取样前应使样品均匀,粉末试样应尽量平铺在试样容器底部。固体样品可按仪器要求把试样置于试样容器中。参比物(reference material)是在测试温度范围为热惰性(无吸、放热效应)的物质,如 α -Al₂O₃。

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。DTA/DSC 仪温度和热焓校核用的标准物质参见附录 A。TG 仪温度校核采用具有特征分解温度的标准物质参见附录 B。用于热分析-质谱联用功能校验用的试剂,选用 CaC₂O₄·H₂O 或其他相应的合适试剂。

6 仪器校验方法

6.1 温度和热焓校正

6.1.1 DTA、DSC 的温度校正

采用标准物质(附录 A)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居里点校准法和两点或多点校准法,应做到工作温度在已标定的温度区间内。以升温速率 10 °C/min、氮气流量为 30 mL/min~50 mL/min 的条件,测定时应从室温升温至熔融温度以上约 50 °C,用 DTA/DSC 测定标准物质的熔融温度(DTA/DSC 曲线吸热峰的峰顶温度 T_p 和外推起始温度 T_i),记录扫描曲线,生成 DTA/DSC 温度校正文件。

6.1.2 DSC 热焓校正

测定标准物质的 DSC 曲线,以升温速率 10 °C/min、氮气流量为 30 mL/min~50 mL/min 的条件,测量时应从室温升温至熔融温度以上约 50 °C,用 DSC 测定标准样品的熔融热焓值(DSC 曲线吸热峰的面积大小)。记录扫描曲线,生成 DSC 热焓校正文件。

6.1.3 TG 的温度校正

对于热重仪,采用标准物质的特征温度(附录 B)进行校正。校正时,要严格控制试样用量、装填方式、升温速率、气体流量等试验条件,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 或者 TG-DSC 联用仪器,采用上面 DTA、DSC 温度校正方法。

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

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 或者 TG-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 气,流量为 30 mL/min~50 mL/min,升温速率为 10 °C/min,从室温加热到 700 °C,按仪器操作规程,在计算机设定程序,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,分析试验结果,获得金属 Al 的熔融温度和熔融热焓值。重复上述试验两次,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。其中两次测定熔融吸热峰的温度 T_p 和外推温度 T_i 温度差值为 ± 3 °C 以内。两次测定的热焓相对差值为 $\pm 5\%$ 以内。数值修约应符合 GB/T 8170 的规定。

6.2.2 TG 测量精度和准确度检定

按照仪器操作规程的要求,可以选择标准砝码或者标准物质来进行校正。选择标准砝码,放入在仪器质量计量范围内的标准砝码,读取所测质量值。并进行校正。选择标准物质,称取大约 10 mg 标准物质(附录 B),放入样品容器中。按设定的温度范围,进行程序升温,记录 TG 升温曲线,重复上述试验两次,由各次所得的特征分解温度值,计算 TG 温度精度和准确度。由所得的 TG 质量损失,测得值与理论计算的质量损失率相比较,计算 TG 测量精度和准确度。数值修约应符合 GB/T 8170 的规定。

6.3 热分析-质谱联用性能校验

热分析-质谱联用测量性能技术要求:通常选用分析纯 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为校验试剂,称取大约 10 mg $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 置于 TG-DTA/TG-DSC 坩埚内,放到 TG-DTA/TG-DSC 样品支架上。通入 Ar 气,10 °C/min 的升温速率从室温升到 1 000 °C,采用多重离子检测(MID)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。试验结果 TG 曲线上出现 3 个质量损失台阶;DTA/DSC 曲线上出现 3 个相对应的吸热峰;MS 曲线应检出 3 个相对应的正离子质谱峰: H_2O^+ ($m/z = 18$)、 CO^+ ($m/z = 28$)、 CO_2^+ ($m/z = 44$)、图谱参见附录 C。

6.4 检定周期

仪器在正常工作期间,检定周期定为两年。

7 分析步骤

热分析-质谱联用测定方法分析步骤如下:

- 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,流量通常为 30 mL/min~50 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试验条件,具体设定方法参考不同仪器的使用说明书;
- f) 在计算机上设定好程序后,开始试验,记录 TG、DTA/DSC、MS 扫描曲线,分析试验结果。

8 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- 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：给出图谱。图谱中 TG 用质量变化(%)表示；DTA/DSC 用吸热或放热峰的峰顶温度 $T_p(^{\circ}\text{C})$ 或外推温度 $T_i(^{\circ}\text{C})$ 表示，根据 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)离子流曲线表示。
- f) 试验人员，试验时间。

附 录 A
(资料性附录)

温度及热焓校正核用的标准物质

DTA/DSC 仪温度及热焓校正核用的标准物质见表 A.1。

表 A.1 DTA/DSC 仪温度及热焓校正核用的标准物质

序号	标准物质	纯度/%	熔融温度 $T/^{\circ}\text{C}$	熔融热焓 $\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	99	69.2	-120.4
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	99.9	122.3	-147.3
3	KNO_3	99.99	128.0	-50.50
4	In	99.99	156.6	-28.6
5	Sn	99.99	231.9	-60.5
6	Bi	99.99	271.4	-53.3
7	KClO_4	99	300.8	-104.9
8	Zn	99.99	419.6	-107.5
9	Ag_2SO_4	99.99	426.4	-51.7
10	CsCl	99.99	476.0	-17.2
11	Al	99.99	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	99.99	1 064.2	-63.7
16	Ni	99.99	1 455	-299.8

附 录 B
(资料性附录)
温度校核用的标准物质

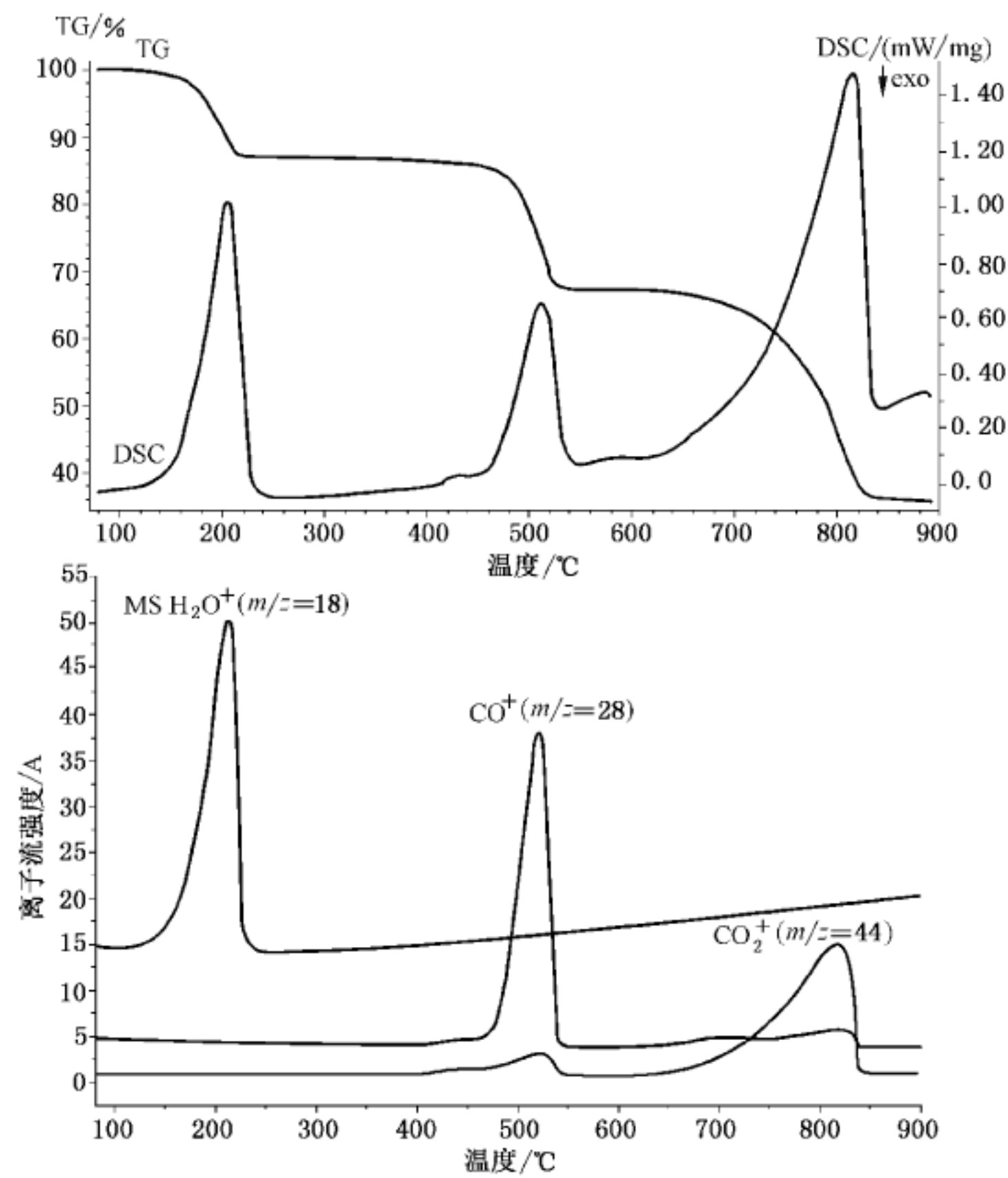
TG 仪温度校核用的标准物质见表 B.1。

表 B.1 TG 仪温度校核用的标准物质

序号	化合物	特征分解温度 $T/^{\circ}\text{C}$	序号	化合物	特征分解温度 $T/^{\circ}\text{C}$
1	$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	50	16	$(\text{CHOHCOOH})_2$	180
2	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	50	17	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	205
3	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	18	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	235
4	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	19	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	250
5	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50	20	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	240
6	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	52	21	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	260
7	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60	22	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	245
8	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60	23	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	250
9	$\text{Cu}_8\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	86	24	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	320
10	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	80	25	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	370
11	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	90	26	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	445
12	H_3BO_3	100	27	$\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	545
13	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	118	28	$\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$	565
14	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	120	29	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 055
15	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	185	30	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1 055

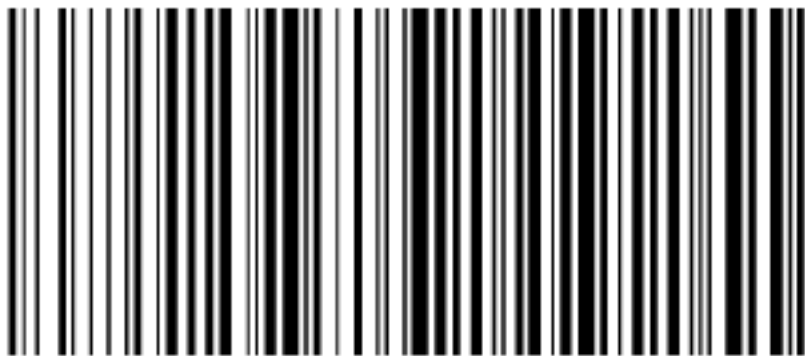
附录 C
(资料性附录)
热分析-质谱图谱

典型的草酸钙热分析-质谱联用图谱见图 C.1。



注：TG 出现 3 个质量台阶；DSC 出现 3 个相对应的吸热峰；MS 检出 H_2O^+ ($m/z=18$)、 CO^+ ($m/z=28$)、 CO_2^+ ($m/z=44$) 3 个正离子质谱峰。

图 C.1 典型的草酸钙热分析-质谱联用图谱



GB/T 36402—2018

版权专有 侵权必究

*

书号：155066 · 1-60833