



中华人民共和国工业和信息化部 军工民品计量技术规范

JJF（军工民品） 0036—2024

热分析-红外-质谱联用仪校准规范

Calibration Specification for the DSC/TG-FTIR-MS

Coupled Instrument System

（报批稿）

20XX—XX—XX 发布

20XX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

热分析-红外-质谱联用仪 校准规范

Calibration Specification for the
DSC/TG-FTIR-MS
Coupled Instrument System

JJF（兵工民品） 0036—2024

归口单位：中国兵器工业标准化研究所

主要起草单位：中国兵器工业第二〇四研究所

参与起草单位：华东理工大学

西北大学

本规范技术条文委托起草单位负责解释

本规范主要起草人：

王晓红（中国兵器工业第二〇四研究所）

于惠梅（华东理工大学）

胡 银（中国兵器工业第二〇四研究所）

参加起草人：

马海霞（西北大学）

周 岚（中国兵器工业第二〇四研究所）

杨晓玲（华东理工大学）

目 录

引言.....（Ⅱ）

1 范围.....（1）

2 引用文件.....（1）

3 术语和计量单位.....（1）

4 概述.....（1）

4.1 原理.....（1）

4.2 结构.....（2）

4.3 用途.....（2）

5 计量特性.....（2）

6 校准条件.....（2）

6.1 环境条件.....（2）

6.2 测量标准及其他设备.....（3）

7 校准项目和校准方法.....（3）

7.1 校准项目.....（3）

7.2 校准方法.....（3）

8 校准结果表达.....（6）

9 复校时间间隔.....（7）

附录 A 原始记录格式.....（8）

附录 B 校准证书内页格式.....（12）

附录 C 热分析-红外-质谱联用仪器状态验证方法.....（14）

附录 D 测量不确定度评定示例.....（15）

引 言

本规范依据 JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》和 JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》编写。

本规范为首次发布。

热分析-红外-质谱联用仪校准规范

1 范围

本规范适用于热分析-红外-质谱联用仪（以下简称联用仪）的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

GB/T 6425-2008 热分析术语

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用本规范。

3 术语和计量单位

JJF 1001-2011 和 GB/T 6425-2008 界定的及以下术语和定义适用于本规范。

3.1

准确度 accuracy

准确度是指测量值与真值的偏离程度。偏离程度越大，准确度越小。在联用仪校准中，用温度、热焓、热失重质量变化量的示值误差来进行准确度的校准。温度、热焓、热失重量用对应的标准物质进行校准。温度以标准物质的测量初始熔融温度与标准值进行比较，热焓以标准物质的测量熔融焓与标准值进行比较，热失重以标准物质的测量值与理论值比较获得。

3.2

同步热分析仪 Simultaneous Thermal Analytical Instrument, STA

同步热分析仪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仪器，简称为 STA、TG/DTA 或 TG/DSC。

4 概述

4.1 原理

样品在程序升温过程中受热分解，伴随有能量和质量的变化，同步热分析仪可以测试分解过程中的质量变化量信息和热量信息，分解放出的气体通过连接管进入红外光谱

仪和质谱仪，经过红外光谱和质谱的检测器可以分别检测出气体的种类，加以定性。原理示意图见图 1。

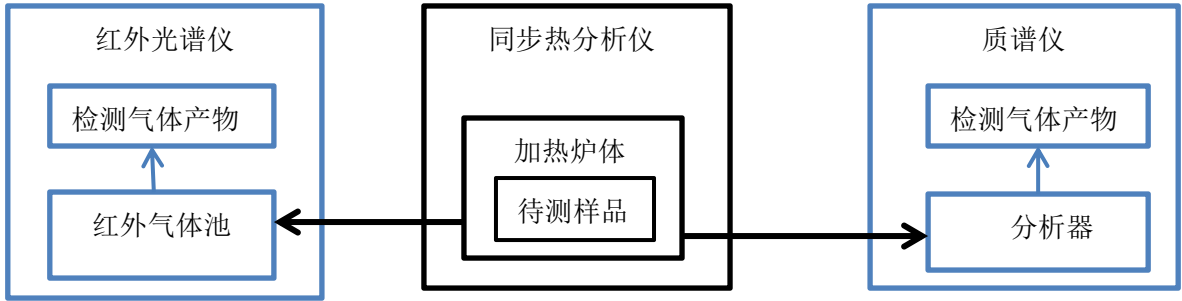


图 1 联用仪原理示意图（并联方式）

4.2 结构

联用仪主要包括同步热分析仪（或者热重分析仪），红外光谱仪和四级杆质谱仪，其中，同步热分析仪与红外光谱仪和质谱仪通过接口和连接管路连接，有并联和串联两种方式。并联联接方式，同步热分析仪（或者热重分析仪）通过连接接口和连接管，同时与红外光谱仪和质谱仪连接；串联联接方式，同步热分析仪（或者热重分析仪）通过连接接口和连接管，顺次与红外光谱仪和质谱仪连接。

4.3 用途

联用仪可获得材料的热分解温度、热分解焓、熔融焓、熔点、比热、玻璃化转变温度、热分解气体产物光谱等参数，用于测量粉末、纤维、液体试样的热分解性能。

5 计量特性

计量特性与技术指标见表 1。

表 1 计量特性与技术指标

特性项目	特性指标
温度示值误差	RT~500℃ ， 铝坩埚 $\leq \pm 1^{\circ}\text{C}$ ； RT~1500℃， 三氧化铝坩埚 $\leq \pm 3.0^{\circ}\text{C}$ ；
热焓示值误差	$\leq \pm 2\text{J/g}$
热失重质量变化示值误差	$\leq \pm 3\%$
波数重复性	$\leq \pm 2\text{cm}^{-1}$
气体产物质荷比偏差	$\leq 0.5\text{amu}$

6 校准条件

6.1 环境条件

- 6.1.1 环境温度：10℃～35℃。
- 6.1.2 相对湿度：≤ 70%。
- 6.1.3 实验室内不得有强烈的机械振动和电磁干扰。
- 6.1.4 电源的交流稳压电源的电压为 220V，频率为 50Hz。

6.2 测量标准及其他设备

6.2.1 标准物质

标准物质为有证标准物质。标准物质使用的温度范围和特性量值范围能覆盖所校准的联用仪的工作范围，标准物质要求如下：

- a) 标准物质金属铟，铋，锌，锡，铝，银，金，镍要求为光谱纯；
- b) 标准物质 $\text{Ca}(\text{C00})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯；
- c) 聚苯乙烯红外波长标准物质，薄膜，波数不确定度 $\leq 0.25\text{cm}^{-1}$ 。

6.2.2 电子天平

分度值 0.01 mg。

6.2.3 砝码

采用仪器自带或计量专用标准砝码，规格依据测量仪器实际配置，常用不锈钢砝码：55mg \pm 0.05mg，2000mg \pm 0.02mg。所用辅助设备应经过计量技术机构检定或校准，满足校准使用要求，有检定或校准证书，并在有效期内。

7 校准项目和校准方法

7.1 校准项目

联用仪的校准项目见表 2。

表 2 热分析-红外-质谱联用仪的校准项目

序号	标准物质	校准项目
1	/	外观及附件
2	/	工作正常性
3	金属铟，铋，锌，锡，铝，银，金，镍	温度示值误差
4	金属铟，铋，锌，锡，铝，银，金，镍	热焓示值误差
5	$\text{Ca}(\text{C00})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	热失重量示值误差
6	聚苯乙烯	波数重复性
7	$\text{Ca}(\text{C00})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	气体产物质荷比偏差

7.2 校准方法

7.2.1 外观及附件

目视检查,联用仪仪器外观完好,表面无明显划痕和缺陷,各部件完整无缺损,仪器型号、制造厂、编号等标志应齐全清晰。

7.2.2 工作正常性

所用的仪器、设备及装置按键开关、调节旋钮等部件工作正常,开、关机工作正常,显示功能、软件运行正常。

7.2.3 标准曲线和基线校准

7.2.3.1 按照仪器操作规程,将仪器调试到测试状态。载气为高纯氩气或氮气或氦气(纯度 99.999%),设置最佳吹扫气、保护气流量,通常以客户常用的测量范围作为校准温度范围,常用的温度范围有室温~500℃和室温~1450℃,升温速率为 10℃/min。

7.2.3.2 根据仪器测量范围,用三氧化二铝坩埚时,对照标准物质的熔点数值,温度范围室温~1450℃,宜选择 4~8 个点进行校准,测量值均匀分布在仪器的测量范围;也可根据客户常用的测量温度范围室温~500℃,选择铝坩埚,宜选择 3~5 个点进行校准,覆盖客户常用的测量范围。测量点数少,就会伴随测量不确定度增大的风险,需要客户自己衡量。

7.2.3.3 使用 6.2.1a) 中标准物质,按仪器测量软件程序进行标准物质的程序升温条件下的熔融温度测量,同一条件同一标准物质升降温测量三次,记录每次测量的熔融温度 T_i , 计算平均值 \bar{T}_i , 熔融温度 \bar{T}_i 与理论熔融温度 \bar{T}_{i0} 示值误差满足 $\Delta T_i \leq \pm 3^\circ\text{C}$, 按仪器软件的温度校准程序,对获得的熔融温度值 \bar{T}_i 进行加权处理,获得温度校准曲线和文件,保存校准曲线和文件。

7.2.3.4 使用 6.2.1a) 中标准物质,进行标准物质的程序升温条件下的熔融焓测量,同一条件同一标准物质升降温测量三次,记录每次测量的熔融焓 H_i , 计算熔融焓平均值 \bar{H}_i , \bar{H}_i 与理论熔融焓 H_{i0} 的示值误差,相对示值误差 σ 满足 $\sigma = \frac{\Delta H_i}{H_{i0}} \times 100\% \leq 5\%$,

按仪器软件的热焓灵敏度校准程序,对获得的热焓值进行加权处理,获得热焓灵敏度校准曲线和文件,保存校准曲线和文件。

7.2.3.5 用所获得的温度标准曲线和热焓灵敏度标准曲线,进行空白试验。在同样的测试条件下,选择质量大致相同的样品池,分别放入样品及参考支架待系统平衡时,进行试验,获得该试验条件下的标准基线;测试样品时,进行基线校准。

7.2.4 温度示值误差

使用校准文件和校准基线,使用 6.2.1a) 中标准金属物质铟,测量金属铟的初始熔融温度 T , 重复测量三次,计算平均值 \bar{T} , 以实际测得的熔融温 \bar{T} 度和理论值 T_0 计算温度示值误差 ΔT 。温度示值误差按公式 (1) 计算。温度示值误差 ΔT 应符合 5 规定。

$$\Delta T = \bar{T} - T_0. \quad (1)$$

式中:

ΔT ——温度示值误差, °C;

T_0 ——金属钆的初始熔融温度理论值, °C;

\bar{T} ——金属钆的初始熔融温度示值平均值, °C。

7.2.5 热焓示值误差

使用校准文件和校准基线, 使用 6.2.1a) 中标准金属物质钆, 测量金属钆的熔融焓 H , 重复测量三次, 计算平均值 \bar{H} , 以实际测得的熔融焓值 \bar{H} 和理论值 H_0 来计算热焓示值误差 ΔH 。热焓示值误差按公式 (2) 计算。热焓示值误差应符合 5 规定。

$$\Delta H = \bar{H} - H_0 \quad (2)$$

式中:

ΔH ——热焓示值误差, J/g;

H_0 ——金属钆的熔融焓值理论值, J/g;

\bar{H} ——金属钆的熔融焓值平均值, J/g。

7.2.6 热失重质量变化示值误差

7.2.6.1 采用仪器自带标准砝码, 按仪器内置天平校准程序进行天平校准。天平校准显示值为与标准砝码公差内, 内置天平校准通过。

7.2.6.2 按照仪器操作规程, 将仪器调试到测试状态。载气为高纯氩气、或高纯氦气、或高纯氮气 (纯度 99.999%), 设置最佳吹扫气和保护气流量, 温度范围为 25°C~1450°C, 升温速率为 10°C/min。

7.2.6.3 使用 6.2.1b) 中标准物质和 7.2.3 的校准基线, 进行标准物质 $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热失重测量。测量标准物质的三个阶段质量变化值 G , 重复测量三次, 计算平均值 \bar{G} , 以实际测得的三阶段质量变化 \bar{G} 和理论值 G_0 来计算热失重质量变化示值误差 δ 。热失重质量变化示值误差 δ 按公式 (3) 计算。热失重示值误差应符合 5 规定。

$$\delta = \bar{G} - G_0 \quad (3)$$

式中:

δ ——热失重质量变化示值误差, %;

G_0 —— $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热失重质量变化理论值, %;

\bar{G} —— $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热失重质量变化示值平均值, %。

7.2.7 气体产物物质荷比绝对偏差

7.2.7.1 按照仪器操作规程, 将仪器调试到测试状态。载气为高纯氩气或氮气或氦气 (纯度 99.999%), 在最佳吹扫气、保护气流量仪器条件下, 温度范围为 25°C~1450°C, 升温速率为 10°C/min。质谱连接管温度为 190°C, 接口温度为 200°C, 质谱设置参数

$m/z=18$, $m/z=28$, $m/z=44$ 。

7.2.7.2 使用 6.2.1b) 中标准物质和 7.2.3 的校准基线, 进行标准物质 $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解测量, 获得标准物质 $\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的气体产物质谱谱图。测量获得的气体产物 H_2O 、 CO 和 CO_2 的质荷比分别记为 $(m/z)_{(\text{H}_2\text{O})_0}$ 、 $(m/z)_{(\text{CO})_0}$ 、 $(m/z)_{(\text{CO}_2)_0}$, 气体产物 H_2O 、 CO 和 CO_2 的理论质荷比分别记为 $(m/z)_{(\text{H}_2\text{O})_0}$ 、 $(m/z)_{(\text{CO})_0}$ 、 $(m/z)_{(\text{CO}_2)_0}$, 气体产物质荷比绝对偏差按公式 (4) 计算。

7.2.7.3 气体产物质荷比绝对偏差应符合 5 规定。

$$\sigma = (m/z)_i - (m/z)_{i0} \quad (4)$$

式中:

σ ——气体产物质荷比绝对偏差, amu;

$(m/z)_{i0}$ ——气体产物的理论质荷比, amu;

$(m/z)_i$ ——气体产物的测量质荷比, amu。

7.2.8 波数重复性

在 6.1 实验环境下, 在红外光谱仪扫描次数 32 次, 分辨率 4cm^{-1} , 光谱范围: DTGS 检测器, 光谱范围 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$; MCT 检测器, 光谱范围 $4000\text{ cm}^{-1} \sim 650\text{ cm}^{-1}$ 条件下, 使用 6.2.1c) 标准物质进行红外谱图测试, 对标准物质聚苯乙烯红外谱图波数为 3081.9 cm^{-1} 、 3060.5 cm^{-1} 、 2849.4 cm^{-1} 、 1942.6 cm^{-1} 、 1601.2 cm^{-1} 、 1028.4 cm^{-1} 、 906.5 cm^{-1} 和 539.8 cm^{-1} (MCT 检测器不测此峰位) 的峰位波数进行测量, 重复测量三次记录, 测量值记录 λ_i , 以测量波数最大值 $\lambda_{i\max}$ 与最小值 $\lambda_{i\min}$ 之差, 按公式 (5) 计算波数重复性 R 。波数重复性应符合 5 规定。

$$R = \lambda_{i\max} - \lambda_{i\min} \quad (5)$$

式中:

R ——波数重复性, cm^{-1} ;

$\lambda_{i\max}$ ——波数示值最大值, cm^{-1} ;

$\lambda_{i\min}$ ——波数示值最小值, cm^{-1} 。

8 校准结果表达

校准结束后应出具校准证书。推荐原始记录格式见附录 A, 校准证书内页格式见附录 B。校准证书应准确、客观的报告校准结果。校准结果用校准数据的形式给出, 并给出测量不确定度, 不确定度评定示例见附录 D。校准证书应包括委托方要求的、说明校准结果所必需的和所用方法要求的全部信息, 具体包括:

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准环境的描述；
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明；
- m) 对校准规范的偏离的说明；
- n) 校准证书或校准报告签发人的签名、职务或等效标识；
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明；
- p) 未经实验室书面批准，不得部分复制证书或报告的声明。

9 复校时间间隔

联用仪的校准时间间隔，根据使用情况、使用者、仪器维修等因素所决定，可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔，一般为 12 个月。

附录 A

原始记录格式

记录编号：

客户名称				送校日期			
仪器名称				校准日期			
单位地址							
型号/规格				设备编号			
生产厂家				出厂编号			
校准所使用的技术依据							
校准地点				室内温度	℃	相对湿度	%
校准所使用的主要计量器具和标准器信息：							
名称		测量范围		准确度等级 /最大允许误差		证书 编号	有效期
计量 器具	天平						
	砝码						
标准 物质	名称	理论熔融温度（℃）	理论熔融焓（J/g）				
	铟（In）	156.6	-28.6				
	铋（Bi）	271.4	-53.1				
	锌（Zn）	419.6	-107.5				
	锡（Sn）	231.9	-60.5				
	铝（Al）	660.3	-397.0				
	银（Ag）	961.8	-104.6				
	金（Au）	1064.2	-63.7				
	镍（Ni）	1455.0	-290.4				
	Ca(COO) ₂ H ₂ O	质量变化与质荷比参考值					
		12.3%/18	30.1%/44	19.2%/28			
	聚苯乙烯						

1 外观附件及工作正常性检查

表 1 外观及工作正常性检查

项目	检查结果
外观检查	
附件检查	
工作正常性检查	

2 温度和热焓示值

表 2 温度和热焓示值

标准物质名称	质量 (mg)	熔融温度理论值 T_{i0} (°C)	熔融温度测量值 \overline{T}_i (°C)	ΔT_i (°C)	热焓理论值 H_{i0} (J/g)	热焓测量值 \overline{H}_i (J/g)	σ (%)
In		156.6			-28.6		
Bi		271.4			-53.1		
Zn		419.6			-107.5		
Sn		231.9			-60.5		
Al		660.3			-397.0		
Ag		961.8			-104.6		
Au		1064.2			-63.7		
Ni		1455.0			-290.4		
In 实测值	质量 (mg)	熔融温度理论值 T_0 (°C)	熔融温度测量值 \overline{T} (°C)	ΔT (°C)	热焓理论值 H_0 (J/g)	热焓测量值 \overline{H} (J/g)	ΔH (J/g)
		156.6			-28.6		
结论							

3 热失重质量变化示值

表 3 热失重质量变化示值

标准物质名称	放出气体	质量变化理论值 G_0 (%)	质量变化实测值 \overline{G} (%)	热失重质量变化 示值误差 δ (%)
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	12.3		
	CO_2	30.1		
	CO	19.2		
结论				

4 气体产物质荷比绝对偏差

表 4 气体产物与标准产物质荷比绝对偏差

标准物质名称	放出气体	理论 $(m/z)_{i0}$	实测 $(m/z)_i$	气体产物质荷比 绝对偏差 σ
$\text{Ca}(\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2O	18		
	CO_2	44		
	CO	28		
结论				

5 波数重复性

表 5 波数重复性

仪器主要 工作参数	MCT/B检测器，波谱范围（4000-400） cm^{-1} ，增益1，动镜速率0.6329，光阑15，扫描次数32次，分辨率4 cm^{-1} 。				
序号	聚苯乙烯波数 标准值 cm^{-1}	聚苯乙烯波数测定值 λ_i (cm^{-1})			波数重复性 R (cm^{-1})
		1	2	3	
1	544.27				
2	906.85				
3	1028.36				
4	1069.20				
5	1154.63				
6	1601.34				
7	3001.38				
8	3060.02				
结论					

校准人员：

核验人员：

校准日期： 年 月 日

附录 B

校准证书内页格式

证书编号：

共 页 第 页

客户名称				送校日期			
仪器名称				校准日期			
单位地址							
型号/规格				设备编号			
生产厂家				出厂编号			
校准所使用的技术依据							
校准地点		室内温度	℃	相对湿度	%		
校准所使用的主要计量器具和标准器信息：							
名称		测量范围		准确度等级 /最大允许误差	证书 编号	有效期	
计量 器具	天平						
	砝码						
标准 物质	名称	理论熔融温度（℃）	理论熔融焓（J/g）				
	铟（In）	156.6	-28.6				
	铋（Bi）	271.4	-53.1				
	锌（Zn）	419.6	-107.5				
	锡（Sn）	231.9	-60.5				
	铝（Al）	660.3	-397.0				
	银（Ag）	961.8	-104.6				
	金（Au）	1064.2	-63.7				
	镍（Ni）	1455.0	-290.4				
	Ca(COO) ₂ H ₂ O	质量变化与质荷比参考值					
		12.3%/18	30.1%/44	19.2%/28			
聚苯乙烯							

1 外观附件及工作正常性检查

表 1 外观及工作正常性检查

项目	检查结果
外观检查	
附件检查	
工作正常性检查	

2 校准结果

表 2 校准结果

项目	校准结果	测量不确定度
温度示值误差		$U_{\text{rel}}= \quad ^\circ\text{C}$ ($k=2$)
热焓示值误差		$U_{\text{rel}}= \quad \%$ ($k=2$)
热失重质量变化 示值误差		$U_{\text{rel}}= \quad \%$ ($k=2$)
气体产物质荷比 绝对偏差		$U_{\text{rel}}= \quad \%$ ($k=2$)
波数重复性		$U_{\text{rel}}= \quad \text{cm}^{-1}$ ($k=2$)
结论		

校准员：

核验员：

校准日期： 年 月 日

附录 C

热分析-红外-质谱联用仪器状态验证方法

按照仪器操作规程，将仪器调试到测试状态。载气为高纯氩气（纯度 99.999%），吹扫气流量：50ml/min，保护气流量：25ml/min，温度范围为 25℃~1000℃，升温速率为 10℃/min。连接管的接口温度为 200℃，使用 6.2.1b) 中标准物质和 7.2.3 的校准基线，进行标准物质草酸钙 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解测量，分别获得草酸钙的气体产物红外光谱图和质谱谱图。

图 1 为草酸钙的 TG-DTG/FTIR 联用图谱，由图可见草酸钙在程序升温过程中 TG 出现三个质量损失台阶，失重温度区间互不重叠，对应 DTG 曲线出现三个最大分解温度，GS 曲线上有三个对应独立峰，分别为 H_2O 、CO 和 CO_2 气体。图 2 为草酸钙的 TG-DSC/MS 联用图谱。图中 TG 出现三个质量损失台阶，DSC 曲线出现三个相对应的吸热峰，MS 曲线检出 H_2O ($m/z=18$)、CO ($m/z=28$) 和 CO_2 ($m/z=44$) 三个正离子质谱峰，验证了分解气体产物与理论产物是一致的。由此可见，联用仪可同时提供热量、热失重、生成的气体产物等信息，可获得测试材料详细的热分解历程和确切的热分解产物，有助于材料热分解机理的确定。

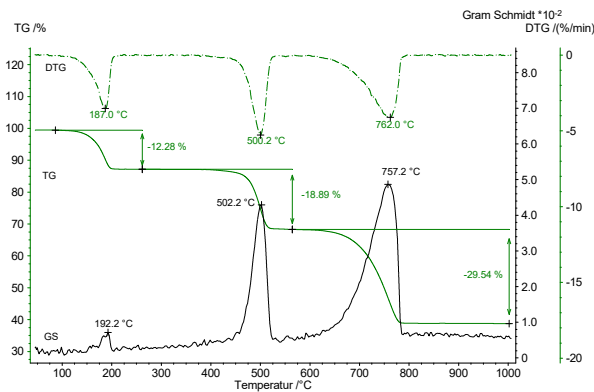


图 1 草酸钙的 TG-DTG/FTIR 联用图谱

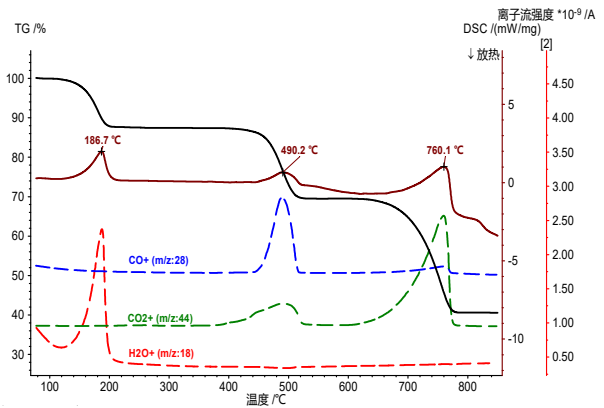


图 2 草酸钙的 TG-DSC/MS 联用图谱

附录 D

测量不确定度评定示例

D.1 温度示值误差测量不确定度的评定

D.1.1 测量模型

温度示值误差计算公式见（D.1）。

$$\Delta T = \bar{T} - T_0 \quad (\text{D.1})$$

式中：

ΔT ——温度示值误差，℃；

T_0 ——金属铟的初始熔融温度理论值，℃；

\bar{T} ——金属铟的初始熔融温度示值平均值，℃。

D.1.2 不确定度来源

D.1.2.1 输入量 T_0 引入的标准不确定度评定 u_T

输入量 T_0 的标准不确定度主要来源于标准物质证书上的数值，其最大允许误差为 $\pm 0.26^\circ\text{C}$ ($k=2$)，则有 $u_T = \frac{u_0}{k} = 0.13^\circ\text{C}$ 。

D.1.2.2 输入量 \bar{T} 引入的标准不确定度评定

输入量 \bar{T} 的标准不确定度主要由温度测量的重复性和分辨力引入：

a) 温度重复性引入的标准不确定度 u_{T1}

三次的测量数据分别为 156.8°C ， 156.4°C ， 156.9°C ，采用极差法，则

$$u_{T1} = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{1.69 \times \sqrt{3}} = 0.17^\circ\text{C}$$

b) 温度分辨力引入的标准不确定度 u_{T2}

温度分辨力引入的不确定度服从均匀分布，分度值为 0.1°C ， $k=\sqrt{3}$ ，则

$$u_{T2} = \frac{d}{2\sqrt{3}} = 0.03^\circ\text{C}$$

由于重复性分量包含由分辨力引入的不确定分量，为避免重复计算，只考虑重复性引入的不确定度分量 u_{T1} 。

D.1.3 标准不确定度评定

不确定度分量，不确定度来源，不确定度值见表 D.1。

表 D.1 标准不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度值（℃）	评定方法
u_T	标准物质的温度赋值不确定度	0.13	B 类
u_{T1}	测量重复性	0.17	A 类
u_{T2}	分辨力(舍去)	0.03	B 类

D.1.4 合成标准不确定度

$$u_C = \sqrt{u_T^2 + u_{T1}^2} = 0.21^\circ\text{C}$$

D.1.5 扩展不确定度

$$U = k \cdot u_C = 2 \times 0.21^\circ\text{C} = 0.42^\circ\text{C}$$

D.2 热焓示值误差测量不确定度的评定

D.2.1 测量模型

热焓示值误差计算公式见（D.2）。

$$\Delta H = \bar{H} - H_0 \quad (\text{D.2})$$

式中：

ΔH ——热焓示值误差，℃；

H_0 ——金属钢的熔融热焓理论值，℃；

\bar{H} ——金属钢的熔融热焓示值平均值，℃。

D.2.2 不确定度来源

D.2.2.1 输入量 H_0 引入的标准不确定度评定 u_H

输入量 H_0 的标准不确定度主要来源于标准物质证书上的数值，其最大允许误差为 $\pm 0.3 \text{ J/g}$ ($k=2$)，则有

$$u_H = \frac{0.3}{2} \text{ J/g} = 0.15 \text{ J/g}$$

D.2.2.2 输入量 \bar{H} 引入的标准不确定度评定

输入量 \bar{H} 的标准不确定度主要由温度测量的重复性和分辨力引入：

a) 热焓重复性引入的标准不确定度 u_{H1}

三次的测量数据分别为 -28.6 J/g ， -28.7 J/g ， -28.6 J/g ，采用极差法，则

$$u_{H1} = \frac{H_{\max} - H_{\min}}{1.69 \times \sqrt{3}} = 0.03 \text{ J/g}$$

b) 热焓分辨力引入的标准不确定度 u_{H2}

热焓分辨力引入的不确定度服从均匀分布，分度值为 0.1 J/g ， $k=\sqrt{3}$ ，则

$$u_{H2} = \frac{d}{2\sqrt{3}} = 0.03J/g$$

由于重复性分量包含由分辨力引入的不确定分量，为避免重复计算，只考虑重复性引入的不确定度分量 u_{H1} 。

D.2.3 标准不确定度评定

不确定度分量，不确定度来源，不确定度值见表 D.2。

表 D.2 标准不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度值（J/g）	评定方法
u_H	标准物质的热焓赋值不确定度	0.15	B 类
u_{H1}	测量重复性	0.03	A 类
u_{H2}	分辨力(舍去)	0.03	B 类

D.2.4 合成标准不确定度

$$u_C = \sqrt{u_H^2 + u_{H1}^2} = 0.15J/g$$

D.2.5 扩展不确定度

$$U = k \cdot u_C = 2 \times 0.15J/g = 0.30J/g$$

D.3 热失重质量变化示值误差测量不确定度的评定

D.3.1 测量模型

热失重质量变化示值误差计算公式见（D.3）。

$$\delta = \bar{G} - G_0 \tag{D.3}$$

式中：

- δ ——热失重质量变化示值误差，%；
- G_0 ——Ca(COO)₂•H₂O 热失重质量变化理论值，%；
- \bar{G} ——Ca(COO)₂•H₂O 热失重质量变化示值平均值，%。

D.3.2 不确定度来源

D.3.2.1 输入量 G_0 引入的标准不确定度评定 u_G

输入量 G_0 的标准不确定度主要来源于标准物质证书上的数值，其最大允许误差为 $\pm 0.03\%$ ，服从均匀分布， $k = \sqrt{3}$ ，则有 $u_G = 0.02\%$ 。

D.3.2.2 输入量 \bar{G} 引入的标准不确定度评定

输入量 \bar{G} 的标准不确定度主要由温度测量的重复性和分辨力引入：

a) 热失重质量变化重复性引入的标准不确定度 u_{G1}

热失重第一次分解产生 H₂O 的三次的测量数据分别为 13.5%，13.8%，13.6%，采用极差法，则

$$u_{G1} = \frac{G_{\max} - G_{\min}}{1.69 \times \sqrt{3} \times 12.3\%} \times 100\% = 0.83\%$$

热失重 CO₂ 三次的测量数据分别为 30.48%，30.40%，30.51%，采用极差法，则

$$u_{G1} = \frac{G_{\max} - G_{\min}}{1.69 \times \sqrt{3} \times 30.1\%} \times 100\% = 0.16\%$$

热失重 CO 三次的测量数据分别为 19.69%，19.73%，19.57% 采用极差法，则

$$u_{G1} = \frac{G_{\max} - G_{\min}}{1.69 \times \sqrt{3} \times 19.2\%} \times 100\% = 0.28\%$$

选择三次分解过程的最大分量值，作为热失重质量变化重复性引入的标准不确定度 u_{G1} ，即 $u_{G1} = 0.83\%$ 。

b) 热失重质量变化分辨力引入的标准不确定度 u_{G2}

热失重质量变化分辨力引入的不确定度服从均匀分布，分度值为 0.0001mg，最大称重为 2000mg， $k = \sqrt{3}$ ，则

$$u_{G2} = \frac{d}{2 \times \sqrt{3} \times 2000} \times 100\% = 0.000001\%$$

由于重复性分量包含由分辨力引入的不确定分量，为避免重复计算，只考虑重复性引入的不确定度分量 u_{G1} 。

D.3.3 标准不确定度评定

不确定度分量，不确定度来源，不确定度值见表 D.3。

表 D.3 标准不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度值 (%)	评定方法
u_G	标准物质的纯度赋值不确定度	0.02	B 类
u_{G1}	测量重复性	0.83	A 类
u_{G2}	分辨力(舍去)	0.000001	B 类

D.3.4 合成标准不确定度

$$u_C = \sqrt{u_G^2 + u_{G1}^2} = 0.83\%$$

D.3.5 相对扩展不确定度

$$U = k \cdot u_C = 2 \times 0.83\% = 1.66\%$$

D.4 气体产物物质荷比绝对偏差测量不确定度的评定

D.4.1 测量模型

气体产物物质荷比绝对偏差计算公式见 (D.4)。

$$\sigma = (m/z)_i - (m/z)_{i0} \quad (D.4)$$

式中：

σ ——气体产物质荷比绝对偏差，amu；

$(m/z)_{i0}$ ——气体产物的理论质荷比，amu；

$(m/z)_i$ ——气体产物的测量质荷比，amu。

D.4.2 不确定度来源

D.4.2.1 输入量 $(m/z)_{i0}$ 引入的标准不确定度评定 u_A

输入量 $(m/z)_{i0}$ 的标准不确定度主要来源于理论值，其最大允许误差为0.1amu，服从均匀分布， $k=\sqrt{3}$ ，则有 $u_A=0.06amu$ 。

D.4.2.2 输入量 $(m/z)_i$ 引入的标准不确定度评定

输入量 $(m/z)_i$ 的标准不确定度主要由质荷比测量的重复性和分辨力引入：

a) 质荷比测量重复性引入的标准不确定度 u_{A1}

测量数据采用极差法， $(m/z)_{(H_2O)max}=18.00, (m/z)_{(H_2O)min}=18.00$ ， $(m/z)_{(CO_2)max}=44.00, (m/z)_{(CO_2)min}=44.00$ ， $(m/z)_{(CO)max}=28.00, (m/z)_{(CO)min}=28.00$ ，则

$$u_{A1} = \frac{(m/z)_{imax} - (m/z)_{imin}}{1.69 \times \sqrt{3}} = 0, \text{ 即 } u_{A1} = 0。$$

b) 质荷比分辨力引入的标准不确定度 u_{A2}

质荷比分辨力引入的不确定度服从均匀分布，分度值为0.1amu， $k=\sqrt{3}$ ，则

$$u_{A2} = \frac{0.1}{2\sqrt{3}} amu = 0.03amu$$

D.4.3 标准不确定度评定

不确定度分量，不确定度来源，不确定度值见表D.4。

表D.4 标准不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度值（amu）	评定方法
u_A	气体产物理论测量不确定度	0.06	B类
u_{A1}	测量重复性	0	A类
u_{A2}	分辨力	0.03	B类

D.4.4 合成标准不确定度

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_{A1}^2 + u_{A2}^2} = 0.07amu$$

D.4.5 扩展不确定度

$$U = k \cdot u_C = 2 \times 0.07amu = 0.14amu$$

D.5 波数示值误差测量不确定度的评定

D. 5.1 测量模型

波数示值误差计算公式见 (D. 5)。

$$R = \lambda_{imax} - \lambda_{imin} \quad (\text{D. 5})$$

式中：

R ——波数重复性, cm^{-1} ;

λ_{imax} ——波数示值最大值, cm^{-1} ;

λ_{imin} ——波数示值最小值, cm^{-1} 。

D. 5.2 不确定度来源

D. 5.2.1 输入量 λ_0 引入的标准不确定度评定 u_{λ_0}

输入量 λ_0 的标准不确定度主要来源于标准物质证书上的数值, 其测量最大不确定度为 $U_{A2} = 0.25 \text{cm}^{-1} (k=2)$, 则有

$$u_{\lambda_0} = \frac{U_{A2}}{k} = 0.13 \text{cm}^{-1}$$

D. 5.2.2 输入量 λ_i 引入的标准不确定度评定

输入量 λ_i 的标准不确定度主要由波数测量的重复性和分辨力引入:

a) 波数重复性引入的标准不确定度 $u_{\lambda 1}$

三次的测量数据如下表 D. 5, 采用极差法, 则

$$u_{\lambda 1} = \frac{\lambda_{imax} - \lambda_{imin}}{1.69 \times \sqrt{3}}$$

选取最大值作为重复性引入的标准不确定度分量, 即 $u_{\lambda 1} = 0.03 \text{cm}^{-1}$;

表 D. 5 不同波数测量重复性不确定度分量值

序号	λ_0 (cm^{-1})	λ_i (cm^{-1})			$\bar{\lambda}_i$ (cm^{-1})	R (cm^{-1})	$u_{\lambda 1}$ (cm^{-1})
		1	2	3			
1	544.27	540.48	540.45	540.44	540.46	0.04	0.01
2	906.85	906.78	906.82	906.76	906.79	0.06	0.02
3	1028.36	1028.45	1028.51	1028.44	1028.47	0.07	0.02
4	1069.20	1069.35	1069.36	1069.41	1069.37	0.05	0.02
5	1154.63	1154.54	1154.54	1154.54	1154.54	0	0
6	1601.34	1601.36	1601.39	1601.31	1601.35	0.08	0.03
7	3001.38	3001.37	3001.36	3001.34	3001.36	0.03	0.01
8	3060.02	3060.01	3060.03	3059.98	3060.67	0.05	0.02

b) 波数分辨力引入的标准不确定度 $u_{\lambda 2}$

波数分辨力引入的不确定度服从均匀分布，分度值为 1cm^{-1} ， $k=\sqrt{3}$ ，则

$$u_{\lambda 2} = \frac{d}{2\sqrt{3}} = 0.29\text{cm}^{-1}$$

D.5.3 标准不确定度评定

不确定度分量，不确定度来源，不确定度值见表 D.6。

表 D.6 标准不确定度分量表

不确定度分量	不确定度来源	不确定度值 (cm^{-1})	评定方法
$u_{\lambda 0}$	标准物质的波数赋值不确定度	0.13	B 类
$u_{\lambda 1}$	测量重复性	0.03	A 类
$u_{\lambda 2}$	分辨力	0.29	B 类

D.5.4 合成标准不确定度

$$u_C = \sqrt{u_{\lambda 0}^2 + u_{\lambda 1}^2 + u_{\lambda 2}^2} = 0.32\text{cm}^{-1}$$

D.5.5 扩展不确定度

$$U = k \cdot u_C = 2 \times 0.32\text{cm}^{-1} = 0.64\text{cm}^{-1}$$

中华人民共和国工业和信息化部
兵工民品计量技术规范
热分析-红外-质谱联用仪校准规范
JJF(兵工民品) 0036—2024
版权所有 不得翻印