



CNAS-GL051

**化工产品热安全检测领域实验室
认可技术指南**

**Technical Guidance for Laboratory Accreditation in
The Field of Thermal Safety Testing of Chemical
Products**

中国合格评定国家认可委员会

目 录

1 范围.....	3
2 规范性引用文件.....	3
3 术语和定义.....	3
4 通用要求.....	4
5 结构要求.....	4
6 资源要求.....	4
6.2 人员.....	4
6.3 设施和环境条件.....	4
6.4 设备.....	5
6.5 计量溯源性.....	5
6.6 外部提供的产品和服务.....	6
7 过程要求.....	6
7.1 要求、标书和合同评审.....	6
7.2 方法的选择、验证和确认.....	6
7.3 抽样.....	7
7.4 检测或校准物品的处置.....	7
7.5 技术记录.....	8
7.6 测量不确定度的评定.....	8
7.7 确保结果有效性.....	8
7.8 报告结果.....	8
8 管理体系要求.....	9
9 参考文献.....	10
附录 A 化工产品热安全检测领域实验室检测关键技术点.....	11
附录 B 化工产品热安全检测领域检测能力表述及设备信息填写示例.....	15
附录 C 外推温度、反应热测量不确定度评定报告评定范例.....	17
附录 D 反应量热仪性能验证范例.....	23

前 言

化工产品热安全检测实验室是指对各类化工产品的原料、中间产品、产品、副产物和废弃物等的热稳定性，以及化工产品的化学反应的热安全性进行检测的实验室。本指南根据实验室开展化工产品热安全检测活动的技术特点，对照 CNAS-CL01:2018《检测和校准实验室能力认可准则》（以下简称准则）的条款给出了技术建议。

本指南在结构编排设置上，1-8 部分的章、节的条款号和条款名称均采用 CNAS-CL01:2018 中对应章、节的条款号和条款名称，建议内容在相应条款号后给出，标题章节号连续，但分章节号不连续。

本指南为首次发布。

化工产品热安全检测领域实验室认可技术指南

1 范围

本指南适用于指导化工产品热安全检测的实验室（以下简称实验室）建立管理体系，供拟申请认可及已获认可的实验室规范其质量和技术活动，也可供评审员在评审过程中参考使用。

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，仅所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。

CNAS-CL01 《检测和校准实验室能力认可准则》

CNAS-CL01-A002 《检测和校准实验室能力认可准则在化学检测领域的应用说明》

CNAS-RL01 《实验室认可规则》

GB/T 22232 《化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法》

SN/T 3078.1 《化学品热稳定性的评价指南 第 1 部分：加速量热仪法》

3 术语和定义

3.1 热安全检测 Thermal safety test

按照程序确定各类化工产品的一个或多个热安全特性的活动，一般包括合成原料、中间产品、产品、副产物和废弃物的热稳定性检测，以及化学反应的热安全性检测。

3.2 化学物质热稳定性 Thermal stability of chemical material

在一定条件下，确定化工产品的原料、中间产品、产品、副产物和废弃物等化学物质是否发生吸热或放热的任何变化。一般包括起始放热温度、反应热、绝热温升、绝热条件下的最大反应速率达到时间等热稳定性参数检测。

3.3 化学反应热安全性 Thermal safety of chemical reaction

在一定条件下，确定合成化工产品的化学反应是否因反应体系的热平衡被打破而使温度升高。一般包括反应热、反应体系比热容和最大热累积度等热安全性参数检测。

4 通用要求

5 结构要求

5.2 化工产品热安全检测实验室管理层中至少应包括一名在此领域具有足够知识和经验的人员，该人员应具有化学专业或与所从事检测范围密切相关专业（以下简称化学或相关专业）的本科及以上学历和五年以上化工产品热安全检测的工作经历。

6 资源要求

6.2 人员

6.2.2 从事化工产品热安全检测合同技术评审、检测、数据审核、报告签发、报告的意见与解释人员，需要至少具有化学、化学工程或化工安全及相关专业专科学历，以及在申请认可或已获认可的化工产品热安全检测领域，如化学物质热稳定性、化学反应量热等的检测工作经历。从事方法开发的人员，要具有足够化学物质热稳定性和化学反应热安全性知识、经验和相应检测能力。在实验室形成文件的能力要求中要包括以上内容。

6.2.5c) 从事化工产品热安全检测的人员，要经过相应的培训，并保留培训记录。

——从事化学物质热稳定性检测的人员需要接受包括化学物质的热稳定性识别方法、检测方法、质量控制方法以及有关危险化学品主要理化参数、燃爆/毒性等危险特性、安全使用注意事项、泄漏应急处置措施及法律法规等方面知识的培训并保留相关记录。操作差示扫描量热仪、绝热量热仪等仪器或相关设备的人员还要接受过涉及仪器原理、操作和维护等方面知识的专门培训，掌握相关的知识和专业技能。

——实验室从事化学反应热安全性检测的人员需要接受过包括化学反应热安全性风险识别、检测方法、质量控制方法以及国家重点监管的危险化工工艺的工艺危害特点、典型工艺、重点监控工艺参数、安全控制的基本要求及法律法规等方面知识的培训并保留相关记录。操作反应量热仪的人员还要接受涉及仪器原理、操作和维护等方面知识的专门培训，掌握相关的知识和专业技能。

6.3 设施和环境条件

6.3.1 当环境条件对检测结果的有效性有影响，或者存在交叉污染可能时，实验室

可根据其特定情况确定是否需要配置必要的设施和需要控制相关区域，并采取有效措施。对检测结果有效性的影响包括但不限于：环境温湿度超过仪器正常使用范围；电压不稳定、振动源和与大功率用电设备交叉等因素导致差式扫描量热仪、绝热量热仪和反应量热仪等仪器不能正常测试。

6.3.4 当实验室的检测活动涉及使用易燃易爆、有毒有害等危险化学品时，可根据需要配置具有防火防爆功能、监测易燃易爆和有毒有害气体的安全防护设施，并定期监控和评价设施的有效性。

6.3.5 当进行现场抽样时，实验室要提前与委托方或受检方沟通并确认现场装置、设施及环境条件（如：现场生产装置的工艺参数条件、环境条件的技术指标或生产工况现状等），并保留沟通记录及工艺参数条件、环境条件确认记录。

6.4 设备

6.4.1 实验室配备的化学物质热稳定性测试仪、绝热量热测试仪和化学反应量热仪等关键检测设备应当是实验室购买或长期租赁（租赁期限至少覆盖一个认可周期）的设备。

6.4.2 实验室在使用永久控制之外的设备前，需要核查其是否符合要求，并保存核查和使用记录。如：现场抽样，使用生产现场的外部仪器仪表。

6.4.3 实验室可根据标准物质的特性对其分类并妥善存放，例如用作绝热量热仪系统性能验证的标准物质过氧化二叔丁基（Di-tert-butyl peroxide, DTBP）和偶氮二异丁腈（Azobisisobutyronitrile, AIBN）要低温避光保存。过氧化二叔丁基应与还原剂、碱类分开存放，偶氮二异丁腈与氧化剂分开存放。

6.4.4 对于只需对某些关键部件或参量进行校准的设备，当设备投入使用或重新投入使用前，还要同时使用标准物质（可参考附录 D《反应量热仪性能验证范例》）对整台/套设备的性能进行验证。

示例：反应量热仪，需要校准温度传感器和压力传感器，设备投入使用或重新投入使用前要用标准物质（醋酸酐水解反应或水的比热容测试）对整机进行验证。

6.5 计量溯源性

6.5.2 如果无法对设备进行整机校准，则除履行设备操作手册描述的由制造商建议的校准程序外，还需考虑对其关键零/部件（例如温度传感器、压力传感器等）及

能够溯源到 SI 单位的主要参量等进行校准。

6.6 外部提供的产品和服务

6.6.2 a) 当客户要求由实验室提供合成化工产品的原料、中间产品、产品、副产物和废弃物等相关物料时，实验室需要依据客户提供的技术要求并征得客户同意后采购或（和）制备。

7 过程要求

7.1 要求、标书和合同评审

7.1.1 实验室制定的要求、标书和合同评审的文件需要包括但不限于：

a) 要求、标书或合同的内容要求，例如，对合成化工产品的原料、中间产品、产品、副产物和废弃物等相关物料的规格和数量、贮存环境和保质期、合成化工产品的化学反应的工艺参数条件等予以充分规定；为确保实验室全面掌握检测样品的相关危险性，以避免检测过程中因未知的危险性对检测人员造成不必要的人身伤害，实验室要告知客户在委托检测时应尽可能提供所有未知危险性待检测样品的“化学品安全技术说明书（MSDS）”。

b) 准确告知客户获得 CNAS 认可的检测能力，以避免客户产生误解。例如告知客户“物质分解热评估”、“失控反应严重度评估”、“失控反应发生可能性评估”、“失控反应安全风险矩阵评估”和“反应工艺危险度等级评估”等评估不属于获 CNAS 认可的检测能力。

7.1.5 合同实施过程中，如出现与约定的检测条件/工艺参数的任何偏离都要通知客户。

7.1.6 涉及到化学反应工艺参数条件的变更，需要通知到相关检测人员。

7.2 方法的选择、验证和确认

7.2.1 方法的选择和验证

7.2.1.1 实验室要选用适当的方法和程序开展所有实验室活动。

示例：绝热量热测试尽可能不选择在测试过程中不能熔化的固体样品进行检测，原因为此类样品加入量热罐中无法保证温度传感器在测试过程中能与被测样品接触，影响测试结果的准确性。

7.2.1.3 当存在以下情况时，实验室要制定包含所有关键技术内容的作业指导书

（可参考附录 A《化工产品热安全检测领域实验室检测关键技术点》）：

- a) 当检测方法对制定作业指导书有要求时；
- b) 方法中对影响检测结果的环节未能详述时（例如 GB/T 22232 第 7.2.1.4、7.3、10.1、10.2 和 11.2 条款，SN/T 3078.1 第 4.1、8.2.1 和 9.1 条款）；
- c) 使用其他国家、地区或组织制定的非中文版方法，且检测人员不能读懂其内容时（例如 ASTM E 537 和 ASTM E 1981）。

7.2.1.5 实验室可参照 GB/T27417《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》进行方法验证。

7.2.2.1 对于没有规定详细检测过程的团体标准，按非标方法进行确认，例如 T/CIESC 0001 第 6 部分。实验室进行方法确认时需关注：

- a) 使用系统性能验证的标准物质（醋酸酐水解反应或水的比热容测试）进行测试结果的准确性核查；
- b) 对影响结果的因素进行系统性评审，影响结果的因素如：反应器的选择（正确使用常压玻璃钢釜、中压玻璃钢釜和高压金属釜，防止反应失控超过反应釜耐压极限）、温度传感器和压力传感器的校准、导热油循环系统的功能正常、导热油油位位置、搅拌速率的安全范围、环境条件的影响（例如电压波动、阳光直射、空气相对湿度大于 80%、附近存在强电场或强磁场）、气液两相反应涉及易燃易爆和有毒有害类气体的泄漏监测及安全控制等；
- e) 实验室间比对；
- f) 根据对方法原理的理解以及检测方法的实践经验，评定结果的测量不确定度。

7.3 抽样

7.3.1 进行化工产品热安全检测时，如果需要将样品分开用于检测不同的特性，要有抽取检测样品的计划和方法，并得到客户确认。

7.3.2 抽样方法要描述抽样的部位，例如从容器中抽取液固混合样品时，有可能上中下样品不均匀，抽样方法中要明确规定抽样部位；低温反应容器中抽取样品时，样品受环境温度、湿度影响可能会发生变化，抽样方法中要明确抽取后样品的保存环境。

7.4 检测或校准物品的处置

7.4.1 接收样品时，实验室要与客户约定样品的保存要求及保存期。

7.5 技术记录

7.5.1 实验室活动的技术记录要包括化学反应工艺参数条件等足够的信息。

7.6 测量不确定度的评定

7.6.1 实验室要建立相应数学模型，以评定测量不确定度。附录 C 给出了差示扫描量热法测试化学物质热稳定性的起始放热温度、反应热参数的测量不确定度评定报告示例。

7.7 确保结果有效性

7.7.1 对结果有效性的监控，可以考虑但不限于以下方式：

a) 定期采用有证标准物质和用作系统性能验证的标准物质核查结果的准确性。

示例 1：差示扫描量热仪常用有证标准物质：镓（Ga）、铟（In）、锡（Sn）、铅（Pb）、锌（Zn）、硝酸钾（KNO₃）、二氧化硅（SiO₂）；

示例 2：加速绝热量热仪用作系统性能验证的标准物质：20%（质量分数）过氧化二叔丁基的甲苯溶液、12%（质量分数）偶氮二异丁腈的二氯甲烷溶液；

示例 3：反应量热仪用作系统性能验证的醋酸酐水解反应试剂：醋酸酐（纯度≥98.5）、浓硫酸（纯度≥98.0）、去离子水。

f) 使用相同方法或不同方法重复检测。

j) 人员比对/设备比对。

示例：采用两台同型号或同精度的差示扫描量热仪检测同一样品的起始放热温度。

7.7.2 当实验室选择与其他实验室的结果比对监控能力水平时，一般要选择 3 家以上、水平相当且通过 CNAS 认可（选择比对的主要参数获得认可）的实验室，并约定比对的作业指导书和结果的判定规则，比对参数要选择主要参数，如反应热、反应体系比热容、最大热累积度等。

7.8 报告结果

7.8.1.2 实验室出具的检测报告中需包含合成化工产品的原料、中间产品、产品、副产物和废弃物等相关物料的规格、合成化工产品的化学反应的工艺参数条件等

实验过程信息。

7.8.2.1 m) 实验室出具的检测报告只能包含通过测试得到的热安全参数，如起始放热温度、反应热、反应体系比热容、最大热累积度等，报告内容不能包括可能误导客户的表述，例如未检测仅通过经验数据计算而获取的其他热安全性参数；也不包括评估结论，例如物质分解热评估、失控反应严重度评估、失控反应发生可能性评估、失控反应安全风险矩阵评估和反应工艺危险度等级评估等。

7.8.2.2 如果检测采用客户提供的相关物料和化学反应工艺参数条件，或依据客户提供的技术要求并征得客户同意后进行采购或（和）制备的相关物料和化学反应工艺参数条件，需要在检测报告中予以声明。

7.9 投诉

7.10 不符合工作

7.11 数据控制和信息管理

8 管理体系要求

9 参考文献

- [1] GB/T 27417-2017 合格评定 化学分析方法确认和验证指南 [S].
- [2] GB/T 13464 -2008 物质热稳定性的热分析试验方法 [S].
- [3] NY/T 3784-2020 农药热安全性检测方法-绝热量热法[S].
- [4] NB/SH/T 0632-2014 比热容的测定 差示扫描量热法[S].
- [5] TCIESC 0001-2020 化学反应量热试验规程 [S].
- [6] ASTM E537-2020 用差式扫描量热法测定化学制品热稳定性的试验方法[S].
- [7] ASTM E1981-1998(2020) 用加速率量热法评定材料热稳定性的标准指[S].
- [8] GB 51283 《精细化工企业工程设计防火标准》 [S].
- [9] GB/T 27476.5 《检测实验室安全 第 5 部分：化学因素》 [S].

附录 A 化工产品热安全检测领域实验室检测关键技术点

序号	项目/参数	检测标准	关键技术点
1	化学物质热稳定性/起始放热温度、反应热	化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法 GB/T 22232	(1) 该方法测试范围为压力 100Pa~7MPa、温度 27℃~527℃（如果实验室配备了低温冷却系统，现场评审时评审员可根据具体的低温设备性能限定低温条件。）的惰性或活性气体中进行的试验，应根据实验室是否配备耐高压坩埚，确定压力测量范围是否达到 7MPa；根据实验室是否采用活性气体做气氛气体，确定是否需要限制在活性气体中进行的试验。 (2) 在选择具备测试条件的样品时，如果被测量的试样若在升温过程中能产生大量气体，或能引起爆炸的都不宜使用该仪器；固体样品（包括粉状、颗粒状、片状、块状等）的粒度对测试结果的影响较大，颗粒越大热阻越大，会使样品的熔融温度和熔热焓偏低，测试前应按照 GB/T 22232-2008 第 8.2 条款要求通过碾磨降低颗粒度。 (3) 该方法样品量一般为 5mg（如遇饱和蒸气压很大，5mg 的称量偏大的情况，可根据实际情况适当减少。），对于特性未知的材料，最安全的做法是用不超过 1mg 的试样量开始试验，如果放热感应不够大再增加样品量。 (4) 试样在坩埚中装填的松紧程度会影响热分解气体产物向周围介质空气的扩散和试样与气氛的接触，当介质为空气时，如装样较松散，有充分的氧化气氛，则 DSC 曲线呈放热效应；如装样较实，处于缺氧状态，则 DSC 曲线呈吸热效应。 (5) 加热速率不宜过快，一般设置为 10℃/min ~20℃/min（加热速率对吸放热峰的分离产生影响，可根据实际样品调整。），如果一个吸热反应紧接着一个放热反应，则建议加热速率降低为 2℃/min~6℃/min。 (6) 差式扫描量热仪的检定规程（JJG 936-2012）未要求校准“时间”信号，与 GB/T

序号	项目/参数	检测标准	关键技术点
			22232-2008 第 9.4 条款规定不一致，实验室对校准差示扫描量热仪进行校准前应向校准机构明确需要校准“时间”信号（仪器已采用电子计时的无需校准）。

序号	项目/参数	检测标准	关键技术点
2	化学物质热稳定性/起始放热温度、反应热、绝热温升、最大反应速率到达时间	化学品热稳定性的评价指南.第 1 部分：加速量热仪法 SN/T 3078.1	(1) 该方法适用范围中均未对测试样品的形态做规定，根据绝热量热仪量热罐的内部结构和测试原理，该设备适用于测试液体、泥浆状以及在测试温度范围内能够熔化为液体的固体样品，而固体样品必须先处理为粒径较小的粉末状后才能加入到测试样品池内，一些粘度较大的固体样品则不易加入测试样品池内，并且即使加入进测试样品池内，也不能有效与温度传感器接触，影响测试结果的准确性。 (2) 样品量通常为 1g~10g，对于危险特性未知的样品，最安全的做法是先用差示扫描量热进行初筛或采用其它初筛设备对 1g 以下的样品量进行初步筛选，确定危险特性后再采用绝热量热仪按正常程序进行测试。 (3) 该方法中未对升温间距做规定，可参考 NY/T 3784-2020 第 4.4.2，升温间距通常为 0℃~10℃，一般选 5℃，也可根据实际情况选择合适的升温间距，起始分解温度受升温间距的影响，只有在同一升温间距下取得的结果才具有可比性。 (4) 绝热量热仪没有检定/校准规程，其校准方式为拆卸温度、压力传感器进行校准后，采用系统性能验证的标准物质对整机进行核查。 (5) 根据是否具备比热容测试能力，确定实验室是否具备“9.1 计算热惯性因子”的检测能力。 (6) 该方法中对典型标准物质的测试结果数值未做规定，只提供了测试曲线，建议参考 NY/T 3784-2020 附录 A 中标准物质的起始放热温度的参考值，采用标准物质对仪器设备进行核查。
3	化学反应热安全性/反应热、反	化学反应量热试验规程 T/CIESC 0001	(1) T/CIESC 0001-2020《化学反应量热试验规程》为化工学会团体标准，其第 6 部分“试验方法”中对反应热、反应体系比热容、最大热累积度 3 个参数的试验测试环节未规

序号	项目/参数	检测标准	关键技术点
	应体系比热容、最大热累积度		定详细检测过程，因此该标准方法需要按照非标方法进行确认并验证，并将测试过程的详细操作步骤编制成作业指导书，作为方法的补充，提供方法确认报告。 （2）反应量热仪配置常压（玻璃钢釜-耐压 0 mbar ~50mbar）、中压（玻璃钢釜-耐压 6bar~10bar）和高压（金属釜-耐压 60bar~100bar）三种类型的反应器，在选择可测试化学反应时，应根据实验室配置的反应器类型，选择可安全操作的反应进行测试，防止反应失控超过反应器耐压极限。 （3）实验室在进行未知危险性化学反应量热测试之前，宜先理论计算反应生成焓，对待测化学反应的反应热进行估算，确保安全的前提下再进行实验测试。 （4）化学反应量热测试如果涉及气液两相反应，测试过程中应对易燃易爆或有毒有害类气体是否泄露进行严格监控，配置可燃气体和有毒气体报警器，防止泄露造成安全事故。 （5）反应量热仪没有检定/校准规程，其校准方式为拆卸温度、压力传感器进行校准后，采用系统性能验证的标准物质对整机进行核查。其用作系统性能验证的标准物质为醋酸酐水解反应，涉及物料为醋酸酐（纯度≥ 98.5）、浓硫酸（纯度≥ 98.0）、去离子水。 （6）T/CIESC 0002-2020《基于量热及差示扫描量热获取热动力学参数方法的评价标准》和 TCIESC 0003-2020《化工工艺反应热风险特征数据计算方法》不涉及检测方法，不予认可。

注：附录 A 所述的关键技术点以现行有效的标准为基础举出示例，旨在引导，具体检测过程以最新版检测方法为准。

附录 B 化工产品热安全检测领域检测能力表述及设备信息填写示例

序号	检测对象	项目/参数		代码	检测标准（方法）名称及编号（含年号）	说明	使用仪器设备			
		序号	名称				名称	测量范围	①扩展不确定度/②最大允差/③准确度等级	溯源方式
1	化工产品	01	化学物质热稳定性/起始放热温度、反应热	02xxxx	化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法 GB/T 22232-2008	根据是否配备耐高压金坩埚确定压力测量限制范围	差示扫描量热仪	压力 100Pa~7Mpa、 温度 27~527℃ 的惰性或活性 气体中进行的 试验	① 温度： $U=0.7^{\circ}\text{C}, k=2$; 热量： $U_{\text{rel}}=0.4\text{J/g}, k=2$	校准*：温度、 热量
		01	化学物质热稳定性/起始放热温度、反应热、绝热温升、绝热条件下最大反应速率达到时间、热惯性因子	02xxxx	化学品热稳定性的评价指南.第 1 部分：加速量热仪法 SN/T 3078.1-2012	根据是否具备比热容测试能力，确定是否限制“计算热惯性因子”检测能力	绝热量热仪	通常温度范围 室温~500℃， 压力范围 0~10- 15MPa	① 温度 $U=0.2^{\circ}\text{C}$ ， $k=2$ 压力： $U=0.6\%$ ， $k=2$	校准：温度、 压力
		01	化学物质热稳定性/比热容	02xxxx	比热容的测定 差示扫描量热法 NB/SH/T 0632-2014		差示扫描量热仪	温度范围- 100~600℃、惰 性气体保护下 进行的试验	①温度： $U=0.7^{\circ}\text{C}, k=2$; 热量： $U_{\text{rel}}=0.4\text{J/g}, k=2$	校准：温度、 热量

序号	检测对象	项目/参数		代码	检测标准（方法）名称及编号（含年号）	说明	使用仪器设备			
		序号	名称				名称	测量范围	①扩展不确定度/②最大允差/③准确度等级	溯源方式
		02	化学反应热 安全性/反应热、反应体系比热容、最大热累积度	02xxxx	化学反应量热试验规程 T/CIESC 0001-2020		反应量热仪	温度范围一般为室温~200℃，压力范围根据配制的反应釜确定（低压玻璃钢釜 0~50mbar、中压玻璃钢釜 6bar~10bar、高压金属釜 60bar~100bar）	① 温度 $U=0.9^{\circ}\text{C}$ ， $k=2$ 压力： $U=1.1\%$ ， $k=2$	校准：温度、压力

说明：*根据实际配备的仪器可校准的参量填写对应的内容，不限于示例中的参量；

附录 C 外推温度、反应热测量不确定度评定报告评定范例

一、外推温度测量不确定度的评定实例

1 目的

依据 GB/T 22232-2008《化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法》，以化学物质热稳定性测试中差示扫描量热法的外推温度 T_s 测定为例，评估外推温度测量结果的不确定度。

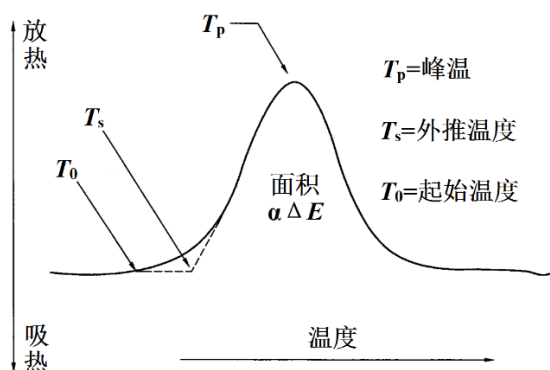


图 1 典型差示扫描量热放热曲线

2 测量步骤

准确称取适量的热分析标准物质（钢），置于标准坩埚中，设置氮气流速率为 50mL/min，升温速率为 10℃/min，选择钢的程序升温范围为 120℃~180℃，在基线上选取左边界点 T_1 和右边界点 T_2 ，得到标准物质的熔化温度范围，如图 2 所示。熔化温度为外推温度。依照上述步骤更换样品，重复测量一次，两次测定结果的平均值与标准物质的标示值之差为温度示值误差。

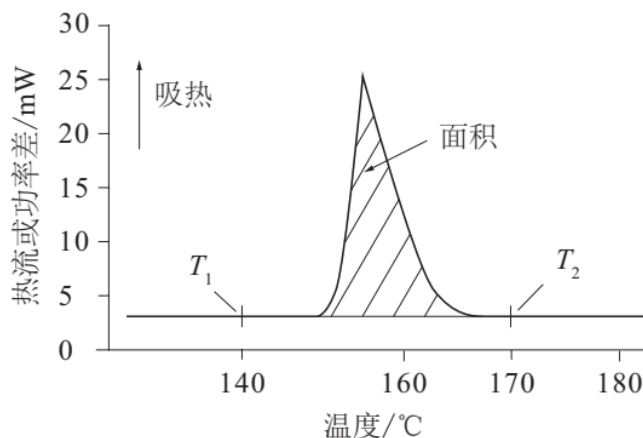


图 2 熔化温度和热量测量示意图

3 被测量

T_0 -标准物质熔化温度示值，℃。

4 不确定度来源识别

依据 JJG 936-2012《示差扫描热量计检定规程》，标准装置主要由热分析国家有证标准物质和分析天平组成。根据差示扫描热量计的测量过程分析，温度示值误差的不确定度主要来源于以下 3 个方面：

- (1) 仪器测量重复性引入的标准不确定度 $u(T_e)$ ；
- (2) 标准物质引入的标准不确定度 $u(T_s)$ ；
- (3) 仪器分辨力引入的标准不确定度 $u(T_\delta)$ 。

4.1 仪器测量重复性引入的标准不确定度

仪器测量重复性引入的不确定度主要来源于人员和仪器的重复测量。在相同实验条件下，同一人员使用差示扫描热量计对有证标准物质钢分别进行 7 次独立测定，按公式（1）计算标准偏差，结果见表 1。

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$
 (1)

式中： $s(x)$ -标准偏差； x_i -第 i 次测量值； $\bar{x}$ -测量平均值； n -测量次数， $n=7$ 。

表 1 外推温度测量结果

标准物质	外推温度测定值/℃		平均值/℃	标准偏差
钢	1	156.63	156.65	0.145
	2	156.42		
	3	156.72		
	4	156.51		
	5	156.80		
	6	156.65		
	7	156.81		

根据 JJG 936-2012《示差扫描热量计检定规程》，通常以 2 次测量的平均值作为测量结果，则由仪器测量重复性引入的标准不确定度：

$$u(\overline{T_e}, \text{In})=s(T)/\sqrt{2}=0.103^{\circ}\text{C}$$

4.2 标准物质引入的标准不确定度

标准物质的标示值是由中国计量科学研究院给出的特性量值，属 B 类不确定度分量。标准物质钢的熔化温度为 156.52°C ， $U=0.26^{\circ}\text{C}$ （ $k=2$ ），则由标准物质引入的标准不确定度：

$$u(T_s, \text{In})=U(T_s, \text{In})/2=0.13^{\circ}\text{C}$$

4.3 仪器分辨力引入的标准不确定度

根据差示扫描热量仪的性能，温度的分辨力为 0.01°C ，则温度区间半宽度为 0.005°C 。按均匀分布计算，包含因子 $k=\sqrt{3}$ ，则由仪器分辨力引入的标准不确定度：

$$u(T_{\delta})=0.005/\sqrt{3}=0.003^{\circ}\text{C}$$

从计算结果可知，仪器分辨力引入的标准不确定度远小于测量重复性引入的标准不确定度，故仪器分辨力引入的标准不确定度可以忽略不计。

5 合成标准不确定度

5.1 合成标准不确定度

外推温度示值误差的合成标准不确定度：

$$u_c(\Delta T, \text{In})=\sqrt{u^2(\overline{T}_e, \text{In}) + u^2(T_s, \text{In})}=0.17^{\circ}\text{C}$$

5.2 扩展不确定度

取，包含因子 $k=2$ ，则外推温度测量的相对扩展不确定度：

$$U_c(\Delta T, \text{In})=k u_c(\Delta T, \text{In})=0.34^{\circ}\text{C}$$

6 报告结果

外推温度 T_s : $(156.65 \pm 0.34)^{\circ}\text{C}$

报告的不确定度是扩展不确定度，包含因子为 2，包含概率约为 95%。

二、热量测量不确定度的评定实例

1 目的

依据 GB/T 22232-2008《化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法》，以化学物质热稳定性测试中差示扫描量热法的热量 ΔH 测定为例，评估热量测量结果的不确定度。

2 测量步骤

准确称取适量的热分析标准物质（钢），置于标准坩埚中，设置氮气流速率为 50mL/min，升温速率为 10℃/min，选择钢的程序升温范围为 120℃~180℃，在基线上选取左边界点 T_1 和右边界点 T_2 ，得到标准物质的熔化温度范围，如图 1 所示。依照上述步骤更换样品，重复测量一次，两次测定结果的平均值与标准物质的标示值之差为热量示值误差。

3 被测量

$$\Delta H = A/m$$

ΔH -仪器测试得到的标准物质熔化吸收热量；

A -标准物质熔化过程热流曲线峰面积，单位为毫焦（mJ）。

m -被测标准物质的质量，单位为毫克（mg）。

4 不确定度来源识别

热量示值误差的不确定度主要来源于以下 4 个方面：

- （1）仪器测量重复性引入的标准不确定度 $u(T_H)$ ；
- （2）标准物质引入的标准不确定度 $u(\Delta H_s)$ ；
- （3）称样质量引入的标准不确定度 $u(m)$ ；
- （4）仪器分辨力引入的标准不确定度 $u(\Delta H_\delta)$ 。

4.1 仪器测量重复性引入的标准不确定度

仪器测量重复性引入的不确定度主要来源于人员和仪器的重复测量。在相同实验条件下，同一人员使用差示扫描热量仪对有证标准物质钢分别进行 7 次独立测定，按公式（2）计算标准偏差，结果见表 1。

$$s(x) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

式中： $s(x)$ -标准偏差； x_i -第 i 次测量值； $\bar{x}$ -测量平均值； n -测量次数， $n=7$ 。

表 2 熔化热量测量结果

标准物质	熔化热量测定值/ (J/g)		平均值/ (J/g)	标准偏差
钢	1	28.58	28.67	0.111
	2	28.52		
	3	28.70		
	4	28.73		
	5	28.86		
	6	28.62		
	7	28.68		

根据 JJG 936-2012《示差扫描热量计检定规程》，通常以 2 次测量的平均值作为测量结果，则由仪器测量重复性引入的标准不确定度：

$$u(\Delta \bar{H}, \text{In})=s(H)/\sqrt{2}=0.079 \text{ J/g}$$

4.2 标准物质引入的标准不确定度

标准物质的标示值是由中国计量科学研究院给出的特性量值，属 B 类不确定度分量。标准物质钢的熔化热量为 28.53J/g， $U=0.30\text{J/g}$ （ $k=2$ ），则由标准物质引入的标准不确定度：

$$u(\Delta H, \text{In})=U(\Delta H, \text{In})/2=0.15\text{J/g}$$

4.3 称样质量引入的标准不确定度

样品质量采用分度值为 0.01mg 的分析天平进行称量，称取钢 6.61mg。根据天平检定证书，在 1~500mg 范围内其最大允许误差 MPE 为 $\pm 0.005\text{mg}$ ，按均匀分布计算，包含因子 $k=\sqrt{3}$ ，则由天平称量引入的标准不确定度：

$$u(m, \text{In})=\frac{\text{MPE}}{\sqrt{3}m(\text{In})}\times 28.53=0.012\text{J/g}$$

4.4 仪器分辨力引入的标准不确定度

根据差示扫描热量仪的性能，其热量的分辨力分别 0.01J/g，则热量的区间半宽度为 0.005J/g。按均匀分布计算，包含因子 $k=3$ ，则由仪器分辨力引入的标准不确定度：

$$u(\Delta H_{\delta})=0.005/\sqrt{3}=0.003\text{J/g}$$

从计算结果可知，仪器分辨力引入的标准不确定度远小于测量重复性引入的标准不确定度，故仪器分辨力引入的标准不确定度可以忽略不计。

5 合成标准不确定度

5.1 合成标准不确定度

熔化热量示值误差的合成标准不确定度：

$$u_c(\Delta H, \text{In}) = \sqrt{u^2(\overline{\Delta H_e}, \text{In}) + u^2(\Delta H_s, \text{In}) + u^2(m, \text{In})} = 0.18 \text{ J/g}$$

5.2 扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，则热量示值误差的相对扩展不确定度：

$$U_c(\Delta H, \text{In}) = k u_c(\Delta H, \text{In}) = 0.36 \text{ J/g}$$

6 报告结果

熔化热量 ΔH : $(28.67 \pm 0.36) \text{ J/g}$

报告的不确定度是扩展不确定度，包含因子为 2，包含概率约为 95%。

附录 D 反应量热仪性能验证范例

1 术语和计量单位

表观反应热—在一定温度和压力条件下，目标工艺过程发生化学反应时所放出或吸收的热量，包括在目标工艺过程中同时发生的反应、溶解等所放出或吸收的热量之和。

2 概述

2.1 量热原理

根据化学反应反应釜内的热流平衡，可知输入热量是热累积和输出热量之和，反应釜中的基本热平衡可用公式（1）表示：

$$(Q_r + Q_c + Q_{\text{stir}}) = (Q_a + Q_i) + (Q_{\text{flow}} + Q_{\text{loss}} + Q_{\text{dos}} + Q_{\text{add}}) \quad (1)$$

式中：

Q_r —化学反应过程的放热速率，单位为瓦（W）；

Q_c —校准功率，即校准加热器的功率，单位为瓦（W）；

Q_{stir} —由搅拌带入的热流功率，单位为瓦（W）；

Q_a —反应体系的热积累速率，单位为瓦（W）；

Q_i —反应釜中插件的热积累速率，单位为瓦（W）；

Q_{flow} —自反应体系向夹套传递的热流速率，单位为瓦（W）；

Q_{loss} —反应釜的釜盖和仪器接续部分等向外的散热速率，单位为瓦（W）；

Q_{dos} —加入试样时所引起的热量流失速率，单位为瓦（W）；

Q_{add} —自定义的其他一些热量流失速率，单位为瓦（W）。

上式（1）中， Q_{flow} 的计算见公式（2）。

$$Q_{\text{flow}} = UA (T_r - T_j) \quad (2)$$

式中：

U —传热系数，单位为瓦每平方米每开尔文（ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ）；

A —热传递面积，单位为平方米（ m^2 ）；

T_r —反应釜内温度，单位为摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）；

T_j —反应釜夹套内温度，单位为摄氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）；

用热量已知的校正加热器加热一定时间后，通过记录 T_r 和 T_j 的变化可计算求 UA 。

当反应无需回流，且忽略搅拌、反应釜釜盖和仪器连接部分等向外的散热时，反应放热速率可以由公式（3）求得：

$$Q_r = Q_a + Q_i + Q_{\text{flow}} + Q_{\text{dos}} - Q_c \quad (3)$$

对上述公式（1）和（3）以时间进行积分，便可以得到反应过程总的热效应。

2.2 仪器设备

2.2.1 反应量热仪

反应量热仪技术要求如下：

- a) 仪器温度准确度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$;
- b) 仪器温度范围： $-50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$;
- c) 仪器量热范围： $0\sim \pm 2500\text{w}$;
- d) 必须配置制冷系统;
- e) 必须配置独立的手动紧急停止按钮 (且反应器移热能力 $> 5000\text{w}$ 。

2.2.2 反应釜

玻璃或不锈钢反应釜，体积 500mL～2000mL，可操作体积范围：150 mL～1500 mL。

2.2.3 搅拌电动机

搅拌速度范围：30r/min～2500 r/min，重现性 1%。

2.2.4 分析天平

分度值为 0.001g。

3 计量特性

测试醋酸酐水解反应的表现反应热，量热最大允许误差为 $\pm 1\%$ 。

4 条件

4.1 外观：仪器外观应完好，无影响正常工作的机械损伤，仪器名称、型号、制造厂名和仪器编号等标志齐全。

4.2 工作正常性

- 6.2.1 仪器各配件连接正常，冷却硅油液位正常，电机运转良好。
- 6.2.2 反应量热仪软件、数据处理系统工作正常。

4.3 环境条件

环境条件要求见表 1。

表 1 环境条件及要求

条件	要求
环境条件	安装仪器的实验室应清洁无尘。
	仪器应平稳地放在工作台上，便于操作，周围无强烈的机器震动、强磁场及电磁波干扰。
环境温度	室温为 $20^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 范围内，相对湿度 $\leq 85\%$ 。

4.4 电源要求

为仪器提供稳定的电源，电压为 380 V，频率为 50 Hz。

4.5 试剂

醋酸酐，分析纯；

浓硫酸，质量分数 98%，分析纯；

去离子水样品，电导率 $\leq 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

5 项目和方法

5.1 外观

目视量热仪外观各部件，应符合 6.1 的规定。

5.2 工作正常性

目视或手动各配件，其结果符合 6.2 的要求。

5.3 操作步骤

5.3.1 打开稳压电源开关。

5.3.2 打开低温循环系统，设置制冷温度低于试验温度 20℃ 以下，且不超过制冷温度的最高温度建议（40℃）。

5.3.3 选择哈氏合金材质的搅拌桨，并安装牢固。

5.3.4 打开仪器主机开关，启动仪器。

5.3.5 打开计算机中的“iControl”软件，连接仪器。

5.3.6 向反应釜中加入 300mL 去离子水和 1mL 浓硫酸，反应体系液面必须淹没 Tr 传感器和校准加热器至少 2.5cm。

5.3.7 打开“设计实验”，新建一个实验程序。

5.3.8 输入实验名，选择实验所需的反应釜和天平等配件。

5.3.9 在该实验窗口下面输入初始物料名称和质量，通过加热/冷却模块设置实验温度 50℃，搅拌速率 300rpm。

5.3.10 设置等待模块—等待 10min 后，设置校准加热模块。

5.3.11 利用加料泵，在 5min 内加入 12.75 g (0.125 mol) 醋酸酐。

5.3.12 设置等待保温 60min，至反应结束。

5.3.13 设置校准加热模块，最后结束试验。

5.3.14 根据 4.1 测试原理积分获得醋酸酐在 50℃ 下水解反应的反应热。

6 结果的处理和周期

6.1 结果的处理

结果依次填入性能验证记录表中，其格式见附件 1。

6.2 结果的判据

三次测试醋酸酐水解反应的平均表观反应热参考值为 $57.5456 \pm 0.0928 \text{ kJ/mol}$ （见附图 1），量热最大允许误差为 $\pm 1\%$ ，否则重新验证，或更换、检定校准加热器和温度传感器。

6.3 周期

一般量热仪的验证周期为 2 年，如仪器更换校准加热器、温度传感器，或维修后需重新验证。

附件 1

反应量热仪性能验证记录

仪器型号		校准地点	
环境温度		环境湿度	
验证项目			
外观			
工作正常性			
量热的准确度			
测试内容			
测试值	标准值	相对误差	
结论：			
验证结果			
验证		复核	日期