

前 言

GB/T 19267《刑事技术微量物证的理化检验》分为 12 个部分：

- 第 1 部分：红外吸收光谱法；
- 第 2 部分：紫外-可见吸收光谱法；
- 第 3 部分：分子荧光光谱法；
- 第 4 部分：原子发射光谱法；
- 第 5 部分：原子吸收光谱法；
- 第 6 部分：扫描电子显微镜法；
- 第 7 部分：气相色谱-质谱法；
- 第 8 部分：显微分光光度法；
- 第 9 部分：薄层色谱法；
- 第 10 部分：气相色谱法；
- 第 11 部分：高效液相色谱法；
- 第 12 部分：热分析法。

本部分为 GB/T 19267 第 12 部分。

本部分由全国刑事技术标准化技术委员会(CSBTS/TC179)提出并归口。

本部分的起草单位：司法部司法鉴定科学技术研究所。

本部分起草人：姚中栋。

刑事技术微量物证的理化检验

第 12 部分:热分析法

1 范围

本部分规定了热分析的检验方法。

本部分适用于刑事技术领域中微量物证的理化检验,其他领域亦可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 19267 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 13966—1992 分析仪器术语

3 术语和定义

GB/T 13966 中确立的以及下列术语和定义适用于本部分。

3.1

热分析 thermal analysis(TA)

在程序控制温度下,测量物质的物理性质与温度的关系的一类技术。

3.2

热重法 thermogravimetry(TG)

在程序控制温度下,测量物质的质量与温度关系的技术。

3.3

微商热重法 derivative thermogravimetry(DTG)

将热重法得到的热重曲线对温度或时间一阶微商的方法,即重量变化速率作为温度或时间的函数被连续记录下来。

3.4

差热分析法 differential thermal analysis(DTA)

在程序控制温度下,测量物质与参比物之间的温度差与温度关系的技术。

3.5

差示扫描量热法 differential scanning calorimetry(DSC)

在程序控制温度下,测量输入到物质和参比物的功率差与温度关系的技术。

3.6

同时联用技术 simultaneous techniques

在程序控制温度下,对一个试样同时采用两种或多种热分析技术。例如同时进行热重测量与差热分析。用缩写表示时,应在二者之间加一短线,例如 TG—DTA。

3.7

串联联用技术 coupled simultaneous techniques

在程序控制温度下,对一个试样同时采用两种或多种技术来进行分析,所用的仪器通过一个接口相联接。用缩写表示时,先进行测量者放在前面,例如差热分析与质谱法联用,缩写时以 DTA—MS 表示。

3.8

参比物 reference material

在试验的温区内没有热活性的物质。热分析中最常用的参比物是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

3.9

热效应 heating effect

物质在反应或转变过程中吸收或放出的热量。

4 原理

当试样置于温度控制的环境中时,在程序温度控制下,随着温度的变化,样品的物理性质或化学组成发生变化。使用合适的传感器,就可检测这些变化并转换成电信号,加以采集和分析,得出某物理参数随温度变化的曲线。

试样的物理参数很多,有热学、力学、声学、光学、电学和磁学的等等。因此热分析仪器也种类繁多,不同的热分析仪器测量不同的物理参数与温度的关系。例如热重法(或称热天平)测量样品的质量随温度变化的曲线。在微量物证理化检验中应用最多的是差热分析仪、差示扫描量热仪和热天平。

5 仪器

5.1 组成

5.1.1 程序温度控制系统

使试样在一定的温度范围内进行等速升温、降温或恒温。

5.1.2 物理量检测放大单元

将试样的物理参数开环或闭环式转换成电量,再加以放大。

5.1.3 数据处理装置与记录显示系统

数据处理装置将物理量检测放大单元所输出的信号,进行计算机采样后的数学运算、分析和处理,运算结果由显示打印输出或记录下来。

记录显示系统由显像管、打印机、绘图仪和自动平衡记录仪等组成。它记录和显示由物理量检测放大单元、程序温度控制器和数据处理装置等送来的信号。

5.2 检测仪器的选择

热分析仪器种类很多,检验不同试样或测量试样的不同物理参数时,应选择不同的热分析仪器。差热分析仪和差示扫描量热仪主要用于测量、鉴定样品的相变、纯度、比热容、熔点、熔融热、蒸发、升华等。热天平用于检验样品的热稳定性,鉴定样品中的水分、挥发物、灰分和各种添加剂。采用联用技术,例如TG—DTA可同时测量样品的多种物理参数,为微量物证的鉴别提供更可靠的依据。

不同型号的热分析仪器有不同的测量温度范围,一般分为低温、中温和高温三种类型。低温型仪器的温度范围为 $-200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ ($73\text{ K}\sim 873\text{ K}$);中温型仪器的温度范围为室温 800°C ($1\ 073\text{ K}$);高温型仪器的温度范围为室温 $1\ 500^{\circ}\text{C}$ ($1\ 773\text{ K}$)。

5.3 校正

5.3.1 基线漂移

空白基线是样品坩埚和参比物坩埚内都不放物质时的基线;有的仪器采用在两个坩埚内都放等量的参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 时的基线。

不升温时的基线漂移称为零漂;升温时的基线漂移称为温漂。基线漂移可按仪器操作说明书中的“斜率调整”进行校正。

5.3.2 升温曲线

在记录空白基线的漂移和噪声的同时,记录由最低温度到最高温度范围内的升温曲线。升温曲线应该是一条光滑的曲线,如果升温曲线在摇摆地上升,应按照仪器操作说明书调节温度控制系统。

5.3.3 温度

5.3.3.1 DTA 和 DSC 的温度校正

国际热分析和量热协会(ICTAC)确定十种标准物质作为 DTA 和 DSC 的温度校正标准物,见表 1。

5.3.3.2 热天平的温度校正

热天平的温度校正一般采用铁磁性物质的居里点温度,居里点温度是铁磁性物质加热到某一温度时导磁性能突然消失的这一点温度。表 2 列出八种铁磁性物质的居里点温度。

5.3.4 热焓(ΔH)

热焓校正用的标准物质应选用可靠的、稳定的、纯粹的并具有已知热效应的物质。表 3 列出常用的热焓校正物质。

表 1 DTA 和 DSC 温度标准物质

标准物质	平衡温度/°C	出峰温度/°C	峰顶温度/°C
KNO ₃	127.7	128±5	135±6
In	156.6	154±6	159±6
Sn	231.9	230±5	237±6
KClO ₄	299.5	299±6	309±8
Ag ₂ SO ₄	430	424±7	433±7
SiO ₂	573	571±5	574±5
K ₂ SO ₄	583	582±7	588±6
K ₂ CrO ₄	665	665±7	673±6
BaCO ₃	810	808±8	819±8
SrCO ₃	925	928±7	938±9

表 2 热天平温度标准物质

标准物质	转变温度/°C
Monel	65
Alumel	163
Nickel	354
Numetal	393
Nicoscal Deep Draw	438
Perkalloy	596
Iron	780
Hisat 50	1 000

表 3 热焓校正标准物质

标准物质	转变温度/°C	$\Delta H/(J/g)$
硬脂酸	69	198.88
苯甲酸	121.8	141.93
KNO ₃	128	53.84
In	156.6	28.45
季戊四醇	187.8	322.82
Sn	231.9	59.50

表 3(续)

标准物质	转变温度/℃	$\Delta H/(J/g)$
KClO ₄	299.8	99.23
Pb	327.4	22.92
Zn	419.5	102.24
LiBr	553	150.73
Al	659	397.35

5.4 仪器主要技术指标

- 5.4.1 温度准确性: $\pm 1^\circ\text{C}$ 。
 5.4.2 温度重现性: $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。
 5.4.3 DSC 的 ΔH 准确性: $\pm 2\%$ 。
 5.4.4 热天平的质量准确性: $\pm 0.2\%$ 。

6 试样制备

6.1 试样的处理

6.1.1 液体样品

液体样品可直接放入坩埚内进行测试。

6.1.2 固体样品

6.1.2.1 无载体的检材

无载体的检材(如塑料、橡胶、泥土等)经过粉碎处理后,即可放入坩埚内进行测试。

6.1.2.2 有载体的检材

有载体的检材(如纤维上的染料、纸张上的油墨、金属或木材表面的油漆、纸张或木材表面的粘合剂等)应采用物理方法将待测试样从载体上刮取下来或用合适的溶剂将待测试样萃取出来,并将溶剂挥干。

6.2 固体试样的制备

大颗粒的固体试样必须事先进行粉碎,一般的固体试样研磨后的直径在 $0.1\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 范围;纤维等试样则需用剪刀剪碎,越细越好。

6.3 比对样品的制备

比对样品应在与试样制备相同的条件下,用相同的方法制备。

7 试验方法

7.1 试验条件的确定

7.1.1 测量温度范围

起始温度通常为室温,终止温度一般选择在试样完成反应或转变过程后继续升温 $50^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 。低温试验时,最低温度应低于转变温度 20°C 。

7.1.2 升温速度

升温速度应根据样品的性质和试验目的确定,最常用的为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

升温速度影响 DTA 曲线和 DSC 曲线的形状、峰面积及相邻峰的分辨率。升温速度在 $20^\circ\text{C}/\text{min}\sim 30^\circ\text{C}/\text{min}$, 峰面积增大,降低邻近两个峰的分辨率;升温速度在 $5^\circ\text{C}/\text{min}\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时可以提高相邻峰的分辨率,但峰面积变得十分小,又不利于定量分析。对于几个连续失重过程的 TG 曲线,适当降低升温速度,如 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 甚至 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 有利于中间体的分离和鉴定。

7.1.3 炉内气氛

在静态空气下进行测量时,不需启动气氛控制系统。在通空气或保护性气体的情况下进行测量时,

需要启动气氛控制系统。必须控制气体流量在 40 mL/min~100 mL/min。使用该系统必须考虑对 TG、DTA 及 DSC 的影响,以保证测试结果的重现性。

炉内气氛的改变对 TG 曲线的影响非常显著,炉内气氛对 TG 曲线的影响取决于反应类型、分解产物的性质及使用气体的种类。

在有气体组分放出或吸收的反应中,DTA 曲线和 DSC 曲线的出峰温度及形状也会受到炉内气体压力的影响。

7.1.4 试样量

热分析测试时试样量以少为宜。通常试样的量为 1 mg~10 mg,塑料试样可用 15 mg~25 mg。

7.1.5 试样的装填

每次试样应尽量装填一致、松紧适宜,以得到良好的重现性。试样装填越紧密,有利于热传导,温度滞后现象越小;但是不利于气氛与试样颗粒的接触,并阻碍分解出的气体产物扩散和逸出。

7.1.6 坩埚选择

铝坩埚是热分析中最常用的,如果测量终止温度较高或试样及分解产物与铝起反应时,须选用其他坩埚,常用的有镍坩埚、银坩埚、铂坩埚及氧化铝坩埚等。

7.2 试验步骤

7.2.1 称量和装填试样和参比物。进行热重法测试时,试样不需另行称量;其他热分析仪器,在测试前,试样必须进行称量。

7.2.2 接通冷却水。

7.2.3 启动气氛控制系统,调节控制气体流量。

7.2.4 开通记录显示系统和数据处理装置。

7.2.5 选定测量温度范围和升温速度。

7.2.6 启动电炉电源,进行测量。

7.3 测量次数

在试样量较充足的情况下,重复测试 3 次~5 次,检验测量结果的重现性。

7.4 定性分析

7.4.1 DTA 曲线和 DSC 曲线

由试验测得的 DTA 曲线和 DSC 曲线可以确定反应或转变过程的起始温度(T_i)、终止温度(T_f)和峰顶温度(T_p)。基线延长线与曲线起始边切线交点的温度称外推始点温度(T_c)。 T_c 的重现性较好,常以它作为特征温度。

不同试样在升温或降温过程中反应或转变的温度各不相同,测得的 DTA 曲线和 DSC 曲线中出峰温度、峰的形状和面积都有区别。根据 DTA 曲线和 DSC 曲线中峰的数目、形状、出峰的特征温度(T_c)及热效应是吸热还是放热等与对照样品的测试结果加以比对,可作为定性分析的依据。

7.4.2 TG 曲线和 DTG 曲线

试样的 TG 曲线和 DTG 曲线与对比样品的测试结果加以比较,也可作为定性分析的依据。但 TG 与 DTG 有差别。TG 曲线可以确定开始失重的温度及在升温过程中各阶段失重的百分数,但不易区分整个升温过程中各阶段失重变化的互相衔接和重叠;DTG 曲线上能呈现出明显的最大值,以峰的最大值为界把失重阶段分成几个部分,并显示出重叠反应。

7.5 定量计算

7.5.1 热效应的计算

热效应的量值与 DTA 曲线和 DSC 曲线的峰面积成正比,由曲线峰面积计算热效应量值是广泛采用的方法,其关系式可表示为:

$$\Delta H = K \times A$$

式中:

ΔH ——热量;

A——曲线峰的面积；

K——仪器校正系数，校正系数可通过测定已知热效应量值的标准物质求算。

峰面积的测算早期采用剪纸称重法或积分仪等。现在都通过数据处理装置，采用计算机测算，并在曲线上直接换算成 ΔH 显示记录。试样在反应或转变过程中的热效应是鉴定试样种类和纯度的重要依据。

7.5.2 试样中组分的定量计算

混合物中某一组分在其反应或转变过程中吸收或放出的热量(ΔH)与它在混合物中的百分含量成正比，因此由测试该试样中某组分的 DSC 曲线时所得的 ΔH 值与该组分的纯对照样品的 ΔH 值即可算出试样中某组分的百分含量。例如混纺制品中组成纤维的混纺百分比可用此法计算：

$$\text{试样中组分的百分含量} = \Delta H_{\text{试}} / \Delta H_{\text{纯}} \times 100\%$$

8 结果表述

根据试样的热分析曲线与已知比对样品的热分析曲线进行比较，可得出相同或不同的结论，或得出试样是什么物质或不是什么物质的结论。
