



中华人民共和国国家标准

GB/T 22232—2008

化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法

Test method for the thermal stability of chemicals
by differential scanning calorimetry

2008-06-19 发布

2009-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准等同采用 ASTM E 537—2002《差示扫描量热法测定化学物质的热稳定性标准测试方法》(英文版)。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准参加起草单位:中化化工标准化研究所、江西出入境检验检疫局、广东出入境检验检疫局。

本标准起草人:廖燕燕、王晓兵、黄丽莉、梅建、卜延刚、周玮、陈谷峰、张君玺、陈强。

本标准为首次发布。

ASTM 前言

ASTM E-27 委员会目前正从事开发测定化学品潜在危险性的方法,对这种潜在性的估计通常通过使用 CHETAH7.0 程序计算化学品或化学品混合物反应的最大能量而得出。

注:完全评估化学物质潜在性危害必须将这个测试方法或 CHETAH 项目没有考虑到的一些现实因素考虑在内。

该委员会采用的“潜在危险性”指的是在不同的环境条件下材料引燃敏感性或能量释放的程度。

本测试方法的首要目的是检测化学品的焓(热函)变化、估计引燃温度和焓(热)。差示扫描量热法具有样品使用量少的优点,可对几毫克的样品进行检测。

化学物质的热稳定性测定

差示扫描量热法

1 范围

本标准适用于用最小数量的材料测定一个试样的焓变化,估计发生焓变化的温度,并通过差示扫描量热或压力差示扫描量热方法确定它们的焓(热)。

本测试方法可对固体、液体或泥浆样品进行测定。

本测试方法可在绝对压力范围 100 Pa~7 MPa、温度范围 300 K~800 K(27 °C~527 °C)的惰性或活性气体中进行。

本标准使用国际单位制。

没有等同于本检测方法的 ISO 标准。

本标准涉及危险材料、操作及设备。本标准不声称解决所有与其相关的安全问题。建立适当的安全及健康措施,并在使用前确定规章限制的适用性是本标准用户的职责。具体的安全防范措施见第 8 章。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,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标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的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标准。

GB/T 22233 化学品潜在危险性相关标准术语

ASTM E 473 有关热分析的术语

ASTM E 691 确定检验方法精确度的实验室间研究指南

ASTM E 967 差示扫描量热和差热分析仪温度校准指南

ASTM E 968 差示扫描量热热流校准的指南

ASTM E 1860 热分析仪消逝时间校准的试验方法

注: ASTM 标准年鉴,卷 14.02。

3 术语和定义

ASTM E 473、GB/T 22233 确立的以及下列术语和定义适用于本标准。

3.1

DSC 曲线 DSC curve

差示扫描量热仪中一种以热流变化为纵坐标、以温度或时间为横坐标的记录格式(见图 1、图 2 和 ASTM E 473 中的术语)。

3.2

峰 peak

单个过程产生的热量曲线的一部分。常用和已建立的基线偏差、最大偏差和重建的基线来描述,重建的基线并不必和之前的峰相同(见图 1)。

注:对温度的扫描可能会出现这样的情况,如图 2 所示在一个吸热后紧接着或者连接一个放热。这些竞争性反应的类型,难以而且有时是不可能定位真正的峰和起始温度。

3.3

峰值温度 peak temperature

T_p

DSC 曲线中热流最大偏离相对应的温度。

3.4

起始温度 onset temperature

T_0

从已建立的基线首次观察到热流偏离时的温度。

3.5

外推起始温度 extrapolated onset temperature

T_s

该温度是延长峰前基线与峰领涨面拐点切线相交点时的温度(根据经验判断)(见图 1)。

3.6

反应 reaction

材料中伴随有吸热或放热熔变的任何转变。

3.7

热稳定 thermal stability

不发生反应(仅针对本试验方法,见 3.6)。

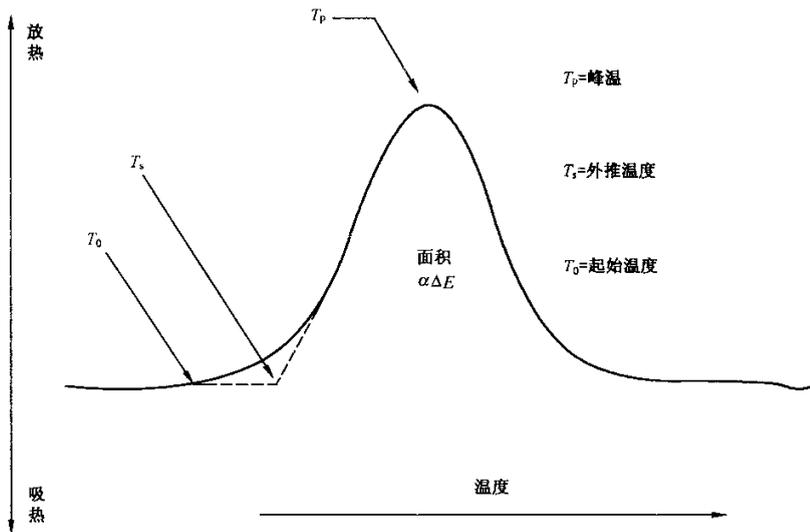


图 1 典型的放热 DSC 曲线

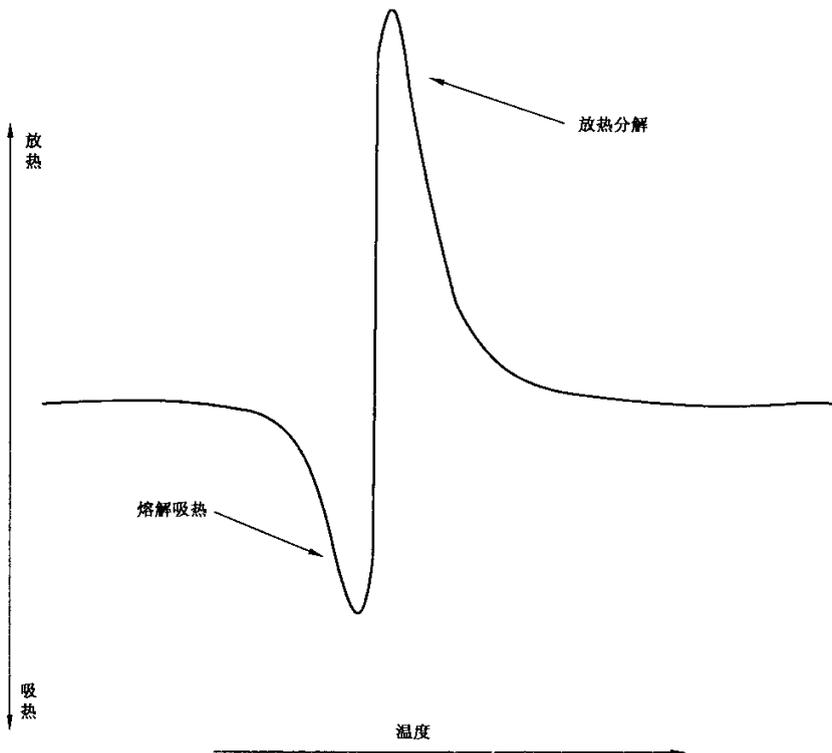


图 2 描述紧随放热分解后溶解过程的 DSC 曲线

4 方法概要

- 4.1 在 DSC 中,测试与观察到的焓的变化相关的热流(Δq)。作出规定以测量样品或参考物质的绝对温度或两者的平均温度。
- 4.2 被测材料样品与热稳定性参考物质样品放置于不同的支架。
- 4.3 样品及参考物质同时在一个平衡的气体中以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的受控升温速率进行加热。以 Δq 为纵坐标以温度为横坐标进行记录。
- 4.4 当样本进行涉及焓值改变的变化,这种改变表现为热流记录偏离基线。
- 4.5 确定并报告起始温度,外推起始温度和积分峰面积(焓)。

5 意义和用途

- 5.1 本方法适用于检测包括来自挥发性化学品潜在的危险反应、估计引发反应时的温度及焓(热)。建议将本试验方法用于非特征性化学物质或混合物热危害的早期试验(见第 8 章)。
- 5.2 焓变化的大小在某一特定场合未必能表明其相对危险性。例如,某些放热反应往往伴随着增加潜在危险的气体析出。反过来说,某些放热反应能量释放的程度可能因挥发性产品的密闭程度而大相径庭。因此,放热反应及其近似温度的存在是该测试方法最重要的判定标准(见第 3 章和图 1)。
- 5.3 当研究挥发性物质时,在限制性压力气体中进行本试验是很重要的,以检测出高于正常沸点或升华点时发生的焓变化。举一个例子,一个 $1.14\text{ MPa}(150\text{ psig})$ 的绝对压力条件可普遍使挥发性有机物质的沸点提高 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.4 对一些物质来说,放热反应过程中焓变化的速率在正常大气压力下很小,作出温度不稳定性的评估很困难。一般情况下,在升高的压力下进行重复分析,通过增加焓变化速率将改进评估效果。

注:压力的选择有时可根据材料暴露的应用场合的压力进行估计。

5.5 本试验方法四个显著的判定标准是：焓变化的检测；反应发生的近似温度；焓的估算；对（样品）槽内气体和压力影响的观察。

6 局限性

许多环境因素影响放热反应的存在、大小和温度。一些因素，其中包括加热速率，仪器灵敏度，密闭程度和大气反应，均会影响到采用这种程序对放热反应的检验力。因此，有必要将应用本测试方法取得的定性结果只作为化学品热稳定性的一个说明。

7 仪器

7.1 在本测试方法中所使用的设备，应能显示作为温度函数的焓值变化，并应能在在平衡压力的不同气体中适应样品槽。

7.2 差示扫描量热仪(DSC)：本试验方法的核心仪器，提供最小差示扫描量热能力，包括：

7.2.1 检测室组成：

7.2.1.1 样品炉：为标本和参考物质提供统一的控制加热使温度误差或温速误差满足本方法的温度范围需求。

7.2.1.2 温度传感器：显示样品/样品炉温度至 ± 0.5 K。

7.2.1.3 差示传感器：检测样品与参考物质间相当于 0.2 mW 的温度与热流差异。

7.2.1.4 维持检测室惰性(例如，氮气、氦气或氩)或活性(例如，空气)气体环境且净化率为 50 mL/min \pm 5 mL/min 的工具。

注 1：通常情况下，氧化时空气中至少有 99% 的纯氮气、氦气或氩气。除非要研究湿度的影响，建议利用干燥洁净气体并且在低温条件下操作尤其必要。

注 2：气体净化率达不到上述要求也可进行试验，但在报告中应加以注明。

7.2.1.5 温度控制器：可通过操作样品炉执行一个特定的温度程序，在选定温度范围(室温 \sim 800 K)内，温度变化率从 2 K/min \sim 20 K/min，误差为 ± 0.1 K/min。

注：仪器和实验的温度范围可以使用适当的冷却扩展至 120 K，或使用合适的器具至 1 273 K 或更高。

7.2.1.6 记录设备，无论是数字或模拟方式，应能够记录和显示以热差为纵坐标、以温度为横坐标的函数图的任何部分，包括信号噪声。

7.2.2 如果实验是在压力条件下进行：

7.2.2.1 压力容器，或类似装置，能在本测试方法要求 0.10 MPa \sim 1.27 MPa(0 psig \sim 170 psig)压力范围内任何应用压力下密封检测室。

7.2.2.2 加压气源，能维持检测室内的控制气压在 0.10 MPa \sim 1.27 MPa (0 psig \sim 170 psig)之间。

7.2.2.3 压力传感器，或类似的装置，测量测试室的压力，误差在 $\pm 5\%$ ，包括传感器的任何温度依赖性。

7.2.2.4 压力调节器或类似装置，调整检测室的应用压力至期望值，误差 $\pm 5\%$ 。

7.2.2.5 镇流器或类似的装置，保持检测室的应用压力误差不超过 $\pm 5\%$ 。

7.2.2.6 阀门，控制检测室的压力气体或断开压力系统的组成部分，或两者都控制。

7.2.3 如果需要低温条件：

冷却系统，加速从高温降温，并维持恒定的低温条件。

7.3 容器(锅、坩埚、小瓶等)，相对于标本和参考物质来说是非活性的，并具合适的结构形状和完整性以符合本方法对盛装样品和参考物的具体要求。

7.4 天平，量程为 100 mg 或更大，用于称量样品、容器或两者之和，灵敏度为 ± 10 μ g。

8 安全措施

8.1 使用本方法对未知其潜在危害性的材料进行初步试验，需要在样品制备和测试过程中采取安全预防措施。

8.2 如有必要通过碾磨降低颗粒大小,本测试方法的使用者,应假设该物质对如摩擦和静电放电刺激是敏感的。因此,在碾磨前应对这些材料进行适当的测试。在制备危险性不明确的材料时,坚决建议使用适当的防护装备。如果可得到物料的安全资料表(MSDS),应当在处理未知材料之前予以获取和研究。

8.3 本测试方法可能需要在高温和压力下运行。所有与温度和压力相关的预防措施都应该遵守。

8.4 加热材料时可能会释放有/或毒或腐蚀性的废气,并可能危害到人员或器具。建议使用排气系统以消除这种废气。

9 校准

9.1 履行操作手册描述的由仪器制造商建议的所有校准程序。

9.2 按 ASTM E 967,校准温度信号在 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之内。

9.3 按 ASTM E 968,校准热流信号在 $\pm 1\%$ 之内。

9.4 按 ASTM E 1860,校准时间信号在 $\pm 0.5\%$ 之内。

10 样品和参考物质

10.1 选择足够样品量取决于材料的可用性、要求的稀释程度、仪器的灵敏度、焓变化值的大小和加热速率。此外,样品量必须与突然释放大量能量的潜力相一致。因此,本测试方法应尽可能使用小数量的材料,通常为 $1\text{ mg}\sim 50\text{ mg}$ 。

10.2 样品对正在研究的材料应具有代表性,包括颗粒大小和纯度。

10.3 参考物质在试验温度范围内不能发生任何热转变。典型的参考物质包括煅烧氧化铝、玻璃珠、硅油或空容器。

11 测试的推荐条件

11.1 样品量:一般为 5 mg 。如果感应量大于 8 mW 则降低试样量。

注:对于特性未知的材料,最安全的做法是用不超过 1 mL 的试样开始试验,如果放热感应不够大再增加样品量。

11.2 加热速率:正常为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。如果一个吸热反应紧接着一个放热反应(见 ASTM 前言的注、图 2),则建议加热速率降低为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

注:起始温度,外推起始温度峰温度受升温速率影响。只有在同一升温速率下取得的结果可加以比较。

11.3 温度范围:温度范围通常在 $300\text{ K}\sim 800\text{ K}$ ($27\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 527\text{ }^{\circ}\text{C}$)。

11.4 压力范围:1.14 MPa(150 psig)平衡绝对压力,足以应付大部分高压测试。

注:选择应用压力要以物质的特征为基础。如果被检材料具有很强的蒸气压,有可能在达到最终温度前蒸发。为尽量减少蒸发,在试验的最高温度时的应用压力应超过该物质的蒸气压。应用压力超过物质蒸气压的多少取决于测试仪器、针孔的大小(12.2),升温速度及其他因素。在某些情况下,应用压力设定为生产条件下预期的最大压力值是可取的。

12 步骤

12.1 称量并记录空样品容器的质量。在已称取皮重的样品容器中,称量测试样品,以 mg 为单位精确到 ± 10 ,并记录质量为 m 。

注:对于挥发性物质,通常在超出正常沸点或升华点的温度下测试其热稳定性。此外,疑有高能潜质的样品在大气压下可表现出难以形容的放热活性。无论属于哪一种情况,均建议在加压环境下使用密封式样品容器或加压测量装置做重复分析。

12.2 装备包括耐压测量装置、密封件,以调整测量装置内的气压达到理想的平衡压力。

注:使用密封容器时,应为其提供一个直径 $50\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的排气孔(针孔),以确保内部压力与应用压力的平衡。通风口也可能导致材料的损耗,更重要的是,热量的损失将使焓测定结果无效。

12.3 对于不能维持测量装置内高压的设备,把样品和参考物质用适当的气压置于密封容器中。

注：由于增加了局部的压力和气量，密封容器在测量温度的作用下将自我加压。对于大多数样品，这种内部的压力并不清楚，但一般小于 300 kPa。由于汽化热的差异，用密封容器测量的焓可能不同于用带排气容器测量的焓。

12.4 对测量装置以 2 °C/min 至 20 °C/min 的控制速率进行加热，记录 DSC 曲线。继续加热记录到有意义最高温度或直至样品被损坏或挥发而散失。对大多数有机化合物来说，正常温度范围为 20 °C ~ 500 °C。

注 1：可以使用其他加热速率，但在报告中应加以注明。

注 2：增加加热速率可能加剧记录仪纵坐标的反应，但也将提高放热反应的测量起始温度。

12.5 记录观察到的任何反应的起始温度(T_o)、外推起始温度(T_e)和峰温(T_p) (见图 1)。

12.6 在完成有关分析后恢复测量装置的环境温度和压力。

注：在出现焓的复杂变化(见第 2 章的注和 ASTM 前言的注)时，有必要在较慢的升温速率(2 °C/min ~ 10 °C/min)下进行重复分析。

12.7 称量样品容器。与 12.1 的质量 m 进行比较。报告观察到的容器质量的任何变化。

12.8 按第 14 章所述程序计算放热反应的焓。

13 计算

13.1 在差异热流曲线上，连接放热反应前基线点与反应后基线星点，见图 3。

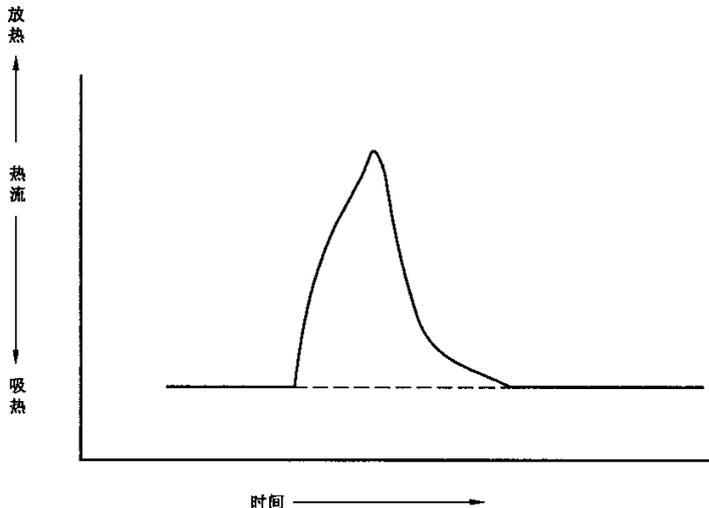


图 3 放热积分图

13.2 对放热反应区域面积以时间函数进行积分。

13.3 计算反应的焓值，保留所有有意义的小数位，见式(1)：

$$\Delta H = A/m \dots\dots\dots(1)$$

式中：

ΔH ——反应的焓值，单位为焦每克($J \cdot g^{-1}$)；

m ——测试样品的质量，单位为毫克(mg)；

A ——放热反应的面积，单位为毫焦(mJ)。

14 报告

14.1 报告提供以下资料：

14.1.1 样品和参考物质的名称、成分、组成或配方，或样品制备或预处理，或两者兼而有之；

- 14.1.2 仪器和样品容器；
- 14.1.3 样品气体的组成和压力；
- 14.1.4 加热速度与温度范围，以及；
- 14.1.5 由 DSC 曲线记录确定的所有反应起始温度，外推起始温度和峰温。可能干扰确定一个或一个以上这些参数的任何过程(如熔化)。
- 14.2 当使用不同的大气成分或压力或不同的升温速率进行重复热分析时，注明 DSC 曲线中由不同的实验条件造成的任何有意义的变化；反应的焓，以及样品的失重百分比。
- 14.3 采用试验方法的具体版本日期。

15 精密度和偏差

15.1 在 2000 年进行了一次有 6 个实验室参与的实验室内比对(ILS)，采用 3 家制造商的 5 种型号的仪器。每个实验室均对一式 5 份的三苯甲叠氮(也称为三甲基苯甲烷)进行特征化。采用 ASTM E 691 对结果进行了评价。这项研究已存档 ASTM 总部。

注：研究报告可向 ASTM 总部索取。

15.2 精密度：实验室内部的差异性，可以用重复性标准偏差乘以 2.8 所得的重复性值 r 表示。重复性值估计为 95% 置信限。如果两个实验室内部结果的差异超过重复性值 r ，则检测结果应视为可疑。

15.2.1 反应焓值的重复性相对标准偏差为 3.5%。

15.2.2 外推起始温度的重复性标准偏差为 0.52℃。

15.2.3 起始温度的重复性标准偏差为 3.4℃。

15.3 实验室之间的变异性，可以用再现性标准偏差乘以 2.8 所得的再现性值 R 表示。再现性值估计为 95% 置信限。如果两个实验室内结果的差异超过再现性值 R ，则检测结果应视为可疑。

15.3.1 反应焓值的再现性相对标准偏差为 4.7%。

15.3.2 外推起始温度的再现性标准偏差为 3.4℃。

15.3.3 起始温度的再现性标准偏差为 10℃。

15.4 偏离：偏离是指测试结果与公认参考值的差异。尚无三苯甲叠氮反应焓、起始温度或外推起始温度的公认参考值。因此，没有偏离信息可提供。

15.4.1 观察到的三苯甲叠氮的反应焓、起始温度和外推起始温度的均值是： $\Delta H = 722.8 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $T_0 = 158.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $T_c = 196.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

15.4.2 某实验室对一种材料[过(氧)苯甲酸叔丁酯]进行实验室内测试，提供下列信息：

15.4.2.1 加热速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下，外推起始温度的均值是 $118.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。升温速率在 $4 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1} \sim 14 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 之间时，其范围值为从 $109.7 \text{ }^\circ\text{C} \sim 122.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

15.4.2.2 由 DSC 得出的反应焓的均值为 $(987 \pm 83) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这一数值与文献中通过微量热法测定有机溶剂中的热分解值 $(709 \pm 23) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 一致。

注：villenave, J. J., Filliarre, C., Mallard, B., *thermochimica acta*, 39 卷, 215-226(1980)。

16 关键词

差示扫描量热法；潜在危害性；热分析；热危害；热稳定性。