

# SN

中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3078.1—2012

---

## 化学品热稳定性的评价指南 第 1 部分：加速量热仪法

Guide for assessing thermal stability of chemicals—  
Part 1: Methods of accelerating rate calorimetry

2012-05-07 发布

2012-11-16 实施

---

中华人民共和国 发布  
国家质量监督检验检疫总局

## 前 言

SN/T 3078《化学品热稳定性的评价指南》分为 2 部分：

——第 1 部分：加速量热仪法；

——第 2 部分：热重分析法。

本部分为 SN/T 3078 的第 1 部分。

本部分参考了 ASTM E 1981-98(2004)《化学品热稳定性的评价指南 加速量热仪法》。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位：中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本部分主要起草人：陈谷峰、黄紫怡、方永康、刘能盛、林宏雄、李政军、翟翠萍、郑建国。

# 化学品热稳定性的评价指南

## 第1部分:加速量热仪法

### 1 范围

SN/T 3078 的本部分规定了加速量热仪的建议性操作程序。该量热仪可以获得体系在近似绝热条件下发生物理化学变化时温度和压强随时间变化的数据。

本部分适用于采用加速量热仪法对化学品热稳定性的评价。经适当标度后,本部分测试的数据可以谨慎用于预测与化学品或化学品混和物加工、存储及运输有关的危害。在适当的条件下,本标准适用于研究催化剂、阻聚剂、引发剂、反应气氛、物质结构或搅拌的影响。

### 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 22232—2008 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法
- ASTM E 476 封闭的冷凝系统中热不稳定性的试验方法
- ASTM E 487 化学材料的恒温稳定性的试验方法
- ASTM E 680 固态危险物的滴重冲击敏感度的试验方法
- ASTM E 698 热不稳定材料的阿仑尼乌斯动态恒量的标准试验方法
- ASTM E 1231 热不稳定材料潜在危险性能系数的计算规程

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**绝热量热仪** **adiabatic calorimeter**

具有连续测量样品与环境之间温度差别的能力,可确保在样品与环境之间发生热交换量最小的情况下进行热量测量的仪器。

#### 3.2

**自催化反应** **autocatalytic reaction**

产物或反应介质起催化作用的化学反应。

#### 3.3

**漂移** **drift**

由于体系(样品容器及环境)校准的局限性或校准之后体系发生变化所引起的体系温度逐渐增加或减少。

#### 3.4

**终点温度** **final temperature**

( $T_{\text{final}}$ )

放热反应结束时所观察到的体系温度,通常是指反应的自热速率降至低于操作者设定的斜率灵敏

度阈值时的温度。

3.5

反应热 heat of reaction

( $\Delta H$ )

放热反应过程所释放的净热量(能量)。

3.6

理想绝热温升 ideal adiabatic temperature rise

( $\Delta T_{ad}$ )

当放热反应释放的所有热量只用于提高样品的温度时,所观测到的温度升高。它由实测绝热温升  $\Delta T_{obs}$  及热惯性因子  $\Phi$  相乘得到。

3.7

实测绝热温升 observed adiabatic temperature rise

( $\Delta T_{obs}$ )

放热反应过程所观测到的体系温度升高。数值上等于放热反应终点温度与始点温度之差。

3.8

始点温度 onset temperature

( $\Delta T_{start}$ )

放热反应自热速率开始超过操作者规定的斜率灵敏度阈值(通常为  $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )时所观测到的体系温度。始点温度与仪器相关,取决于量热系统本身的灵敏度,而不是物质的基本属性。

3.9

自热 self-heating

自行吸收所释放热量而引起体系温度升高的放热过程。

3.10

热惯性因子 thermal inertia factor

( $\Phi$ )

考虑到样品容器所吸收的热量,用于校正所测体系(样品和容器)在放热反应过程中观测到的时间和温度差别的校正因子。否则会错误导致反应热及绝热温升变小,以及最大反应速率到达时间延长(见 3.12)。参见 9.1 热惯性因子的数学公式定义。

3.11

热失控反应 thermal runaway reaction

体系中热生成速率超过其热排出速率的化学反应。

3.12

最大反应速率到达时间 time to maximum rate

( $TMR$ )

在热失控反应中达到最大自放热速率或压强速率所需的时间,通常从始点温度对应的时间算起,但也可以指任意温度的时间点到出现最大自放热速率或压强速率的时间点。 $TMR$  的实验观测值通常除以热惯性因子以获得更为保守的  $TMR$  评估(被热惯性因子除之后的  $TMR$  通常被称为  $\Phi$  校  $\phi TMR$ )。

## 4 指南概述

4.1 将样品装入反应容器(罐)内,然后固定在量热仪内(见图 1)。

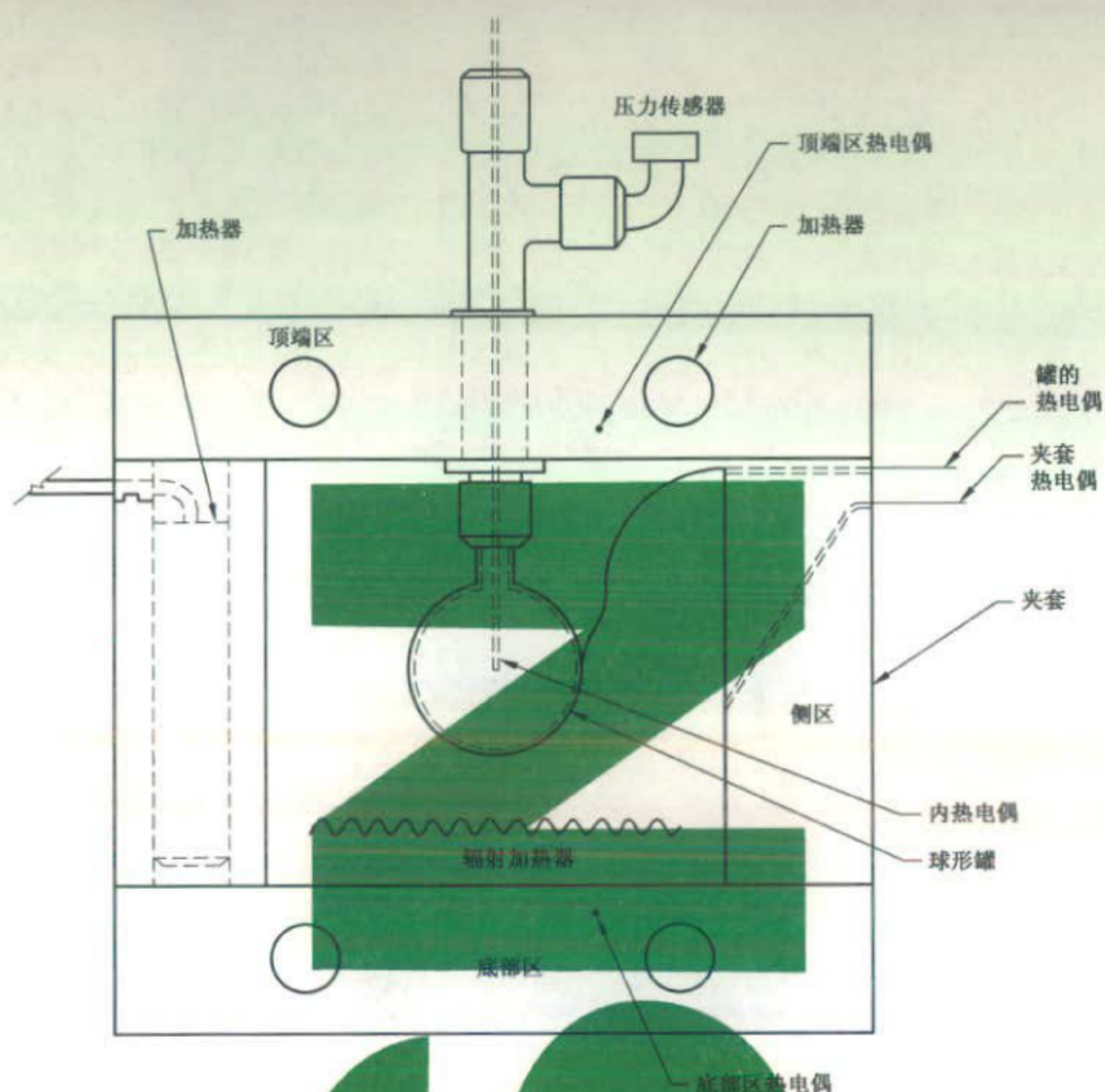


图 1 量热仪与反应容器例图

4.2 将罐加热至使用者规定的初始温度,并达到平衡,在此搜索是否发生放热反应。当温度升高速率开始超过使用者规定的速率时认为已发生放热反应。如果未检测到放热,则将体系温度升高至规定的温度,并使体系再次平衡。重复加热—等待—搜索循环,直至检测到放热反应或达到测试的上限温度。如果发现放热,保持环境与反应容器的温度一致,使体系不因放热温升而发生热量损失。

4.3 以规定的温度间隔,记录时间、温度及压强等数据与时间的关系。也可记录或存储使用者选择的其他参数。

4.4 利用所记录的数据计算压强和温度随时间的变化速率。这些数据也可以用来计算最大反应速率到达时间(见 3.12),以及采用厂家仪器手册规定的方程计算单一的、非自催化的放热反应的动力学参数(但受限于 5.5)。结合样品和容器的比热容,这些数据还可以计算绝热温升和反应热。

## 5 限制

5.1 本部分要求样品之间以及样品与容器之间具有良好的热传递,因此,受制于下列限制:

- 热传递速率受限的固体样品或体系可能得不到可靠、定量、前后一致的结果;
- 非均相体系的结果可能意义不大。通过搅拌可以获得反应变化的定性表示,但所观测的反应速率与搅拌的速率及效率有很大相关。缺少搅拌也可能影响反应速率。

5.2 非常高或非常低的自放热速率的准确跟踪在定量上不一定可靠,它依赖于设备。

5.3 放热反应能被观察到,但通常不能定量测量。

- 5.4 反应热焓的测定是以了解反应物、产物和容器的热容(与温度相关)为前提的。它的计算也与体系温度跟踪的准确性有关(见 5.2)。
- 5.5 很多时候,尤其涉及到多级反应时,使用特定方程来测定动力学参数(参见附录 A)并不适用。
- 5.6 仅可在量热仪规定的温度范围及压力传感器或样品罐承受的压强范围内获取数据。
- 5.7 量热仪的改动可能很大程度改变仪器的性能。使用者应保证仪器的改动不改变其精密度和准确性。
- 5.8 如果实验体系与所模拟体系的热惯性因子差别很大,那么观测到的反应机制与所模拟体系中的真实反应机制可能并不相同。
- 5.9 测定动力学参数时应考虑自催化反应机制的可能性。

## 6 危害

6.1 由于样品装入容器前通常需要对样品进行研磨或挤压,所以应先评估样品的热稳定性、冲击或摩擦敏感性(见 ASTM E 476、ASTM E 487、GB/T 22232—2008、ASTM E 680、ASTM E 698、ASTM E 1231)。样品的其他物理性能,如对静电的敏感性,也需要进行测定。

注:研磨样品时需谨慎,因为可能发生形态变化导致改变样品的性质。

- 6.2 如果仪器配置有压力释放装置,应定期检查有否受到腐蚀或物理损坏,因为这些可能导致仪器不能正常运转。
- 6.3 释放装置的运转或样品罐的破裂可能导致有毒有害气体释放到实验操作区中。因此,量热仪应置于具有良好通风的环境中。
- 6.4 当测试结束进行样品容器排气时,在升起量热仪顶盖之前,应采取适当的预防措施,以防止操作者与潜在高压且未经加热即可破裂的容器接触。
- 6.5 罐与传感器连接线可能堵塞,从而阻碍释放装置或排气阀的正常运作。因此,试图释放压力之前应谨慎操作,并使用适当的个人防护设备和防护装置。在测试结束之后,应在安全的方式进行降压及打开样品容器的操作,应充分考虑到潜在的预料之外的压力释放及对操作者的暴露。
- 6.6 应充分考虑样品容器中内容物的毒性,尤其是在反应之后。采取的处理方式应与当地安全和法规程序一致。
- 6.7 在任一测试中,应考虑到材料的不相容性,包括与压力传感器或连接线中的硅油或其他液体的不相容性。
- 6.8 应充分限制样品质量和总的潜在能量释放(见 ASTM E 476、ASTM E 487、GB/T 22232—2008、ASTM E 680、ASTM E 698、ASTM E 1231),将因超压而导致样品容器破裂的可能性降至最小。
- 6.9 设备的所有安全连锁装置均不应失效。

## 7 设备

- 7.1 本部分使用的设备能够测量并记录样品(放置在一个适当的容器内)温度和压强随时间和(或)温度的变化。
- 7.2 可以购买或定制具有不同精密度和灵敏度的加速量热设备。适用于本指南设备的基本组件包括:
- 量热仪;
  - 样品(反应)容器;
  - 程序温度控制器;
  - 加热单元;
  - 温度和压强测量和记录设备。

- 7.3 可选组件包括样品搅拌装置和设备自动操作系统(数据的采集和存储)。
- 7.4 设备应采用绝热量热原理,以使从反应容器到其周围环境的热量损失减至最小。
- 7.5 量热仪应有充分防护和排气装置,以保护操作者免受样品容器破裂或在量热仪内发生爆炸及其排出物质的影响(见第6章)。

## 8 测试步骤

### 8.1 校准

- 8.1.1 仪器校准应该定期或在系统有重大改变(热电偶或加热器的更换,样品容器破裂,限制外的漂移等)时进行,且应包括测试物质的温度范围。
- 8.1.2 仪器校准最好用一个空的,干净的,重量较轻的样品容器进行。
- 8.1.3 选择合适的化合物用作系统性能验证的校准物质。例如,附录A中所概述的用ARC循环测试的结果。其他合适的仪器可使用相同或不同的校准物质。

### 8.2 测试

- 8.2.1 将用作测试的样品装入样品容器中。样品容器可重复使用;然而,使用者有责任保证事先充分清洗该容器从而重复使用。如需进行搅拌,则要预备恰当的样品容器。
- 8.2.2 应该遵从操作手册中相应的详细设计描述的一般程序。
- 8.2.3 当测试完成后并且系统温度恢复到室温时,将样品容器从量热仪中移出(见第6章),按符合安全和程序的处置方式处理。
- 8.2.4 记录冷却后系统的压强和样品容器的温度,可用于确定不可冷凝气体的量。
- 8.2.5 记录在整个测试中的而不仅仅在放热过程中的温度和压强数据,作为对理化过程的进一步阐明。
- 8.2.6 另外,在测试结束后收集和分析顶部区域的气体及称量残余物往往是有益的。

## 9 计算

### 9.1 按式(1)计算热惯性因子:

$$\Phi = \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T_{obs}} = \frac{(m_s C_s + m_b C_b)}{(m_s C_s)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- $m_s$ ——样品的质量;  
 $C_s$ ——样品的比热容;  
 $m_b$ ——罐的质量;  
 $C_b$ ——罐的比热容。

式(1)没有明确考虑随温度而变化的比热容。通常,比热容的平均值在温度范围内的影响被假定为恒定的。

### 9.2 按式(2)计算实测绝热温升:

$$\Delta T_{obs} = (T_{final} - T_{start}) \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- $T_{final}$ ——终点温度;  
 $T_{start}$ ——始点温度。

### 9.3 按式(3)计算理想绝热温升:

$$\Delta T_{ad} = (\Delta T_{obs})(\Phi) \dots\dots\dots(3)$$

9.4 按式(4)计算反应热:

$$\Delta H = (\Delta T_{ad})(C_s) \dots\dots\dots(4)$$

式中:

$C_s$ ——样品的比热容。

反应热的计算是直接和样品比热容成正比的。其精确的测定及其与温度变化的关系的评估是很重要的。

9.5 反应速率的计算及活化能参数——关于阐释各种与温度相关的动力学理论的具体资料可在参考文献 10~11 中查找。

### 10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 罐的类型;
- b) 加热空间中的气压;
- c) 罐的质量;
- d) 样品的质量;
- e) 样品和容器的体积;
- f) 样品和罐的比热容;
- g) 始点温度;
- h) 升温步骤;
- i) 等待时间;
- j) 搜索时间;
- k) 等温等待时间,如果有的话;
- l) 结束温度;
- m) 热量计放热率的阈值和搅拌的速率,如果有的话;
- n) 各种图表的参数(参见附录 A);
- o) 实测放热反应的数据,包括:
  - 1) 始点与终点温度;
  - 2) 最大反应速度到达时间;
  - 3) 最大实测放热速率;
  - 4) 计算出绝热温升(见 3.6 的定义);
  - 5) 剩余的样品质量和压强。

### 11 精密度和偏差

因为本部分并不产生测试结果,对精密度和偏差不作要求。然而,典型的校准物质的测试结果可参见附录 A。



## 附录 A

(资料性附录)

## 加速量热仪法测定典型样品的例子

## A.1 化学品评估系统的实验条件

## A.1.1 过氧化二叔丁基 DTBP

A.1.1.1 罐:钛,外径 1.0 英寸,壁厚 0.032 英寸。

A.1.1.2 容积:5 mL。

A.1.1.3 顶部空间:空气。

A.1.1.4 始点温度:80 °C。

A.1.1.5 终点温度:250 °C。

A.1.1.6 升温间距:5 °C。

A.1.1.7 等待时间:15 min。

A.1.1.8 阈值:0.02 °C/min。

A.1.1.9 材料:20%(质量分数)过氧化二叔丁基的甲苯溶液。

A.1.1.10 图 A.1 给出了按 A.1.1 描述的条件所进行的实验室间的测试数据(自热速率与绝对温度的倒数作图)。

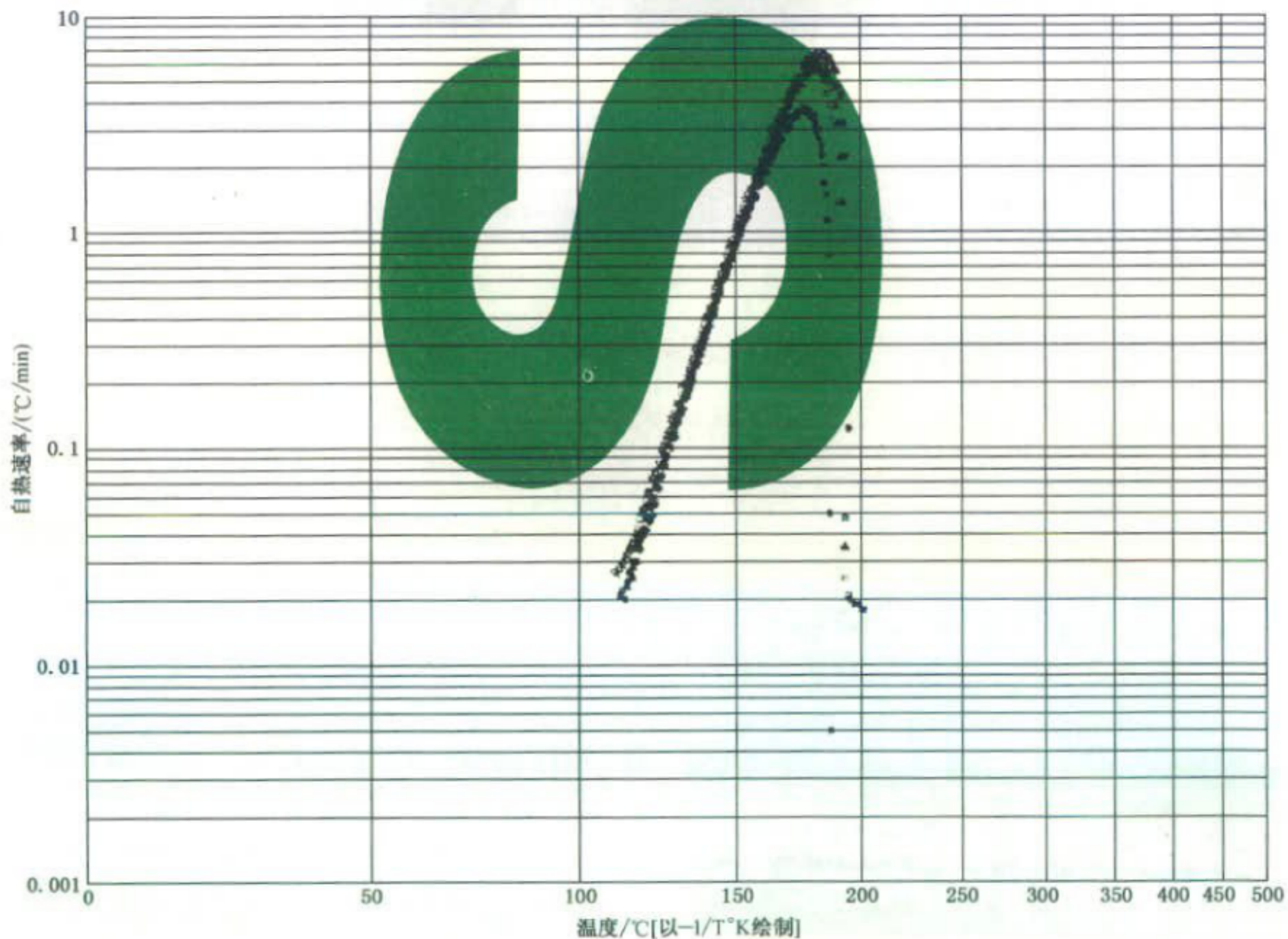


图 A.1 过氧化二叔丁基(质量分数为 20%,溶于甲苯)自热速率与温度的关系图

A. 1.2 偶氮二异丁腈(AIBN)

A. 1.2.1 罐:哈氏合金 C,外径 1.0 英寸,壁厚 0.032 英寸。

A. 1.2.2 容积:5 mL。

A. 1.2.3 顶部空间:空气。

A. 1.2.4 始点温度:50 °C。

A. 1.2.5 终点温度:175 °C。

A. 1.2.6 升温间距:5 °C。

A. 1.2.7 等待时间:15 min。

A. 1.2.8 阈值:0.02 °C/min。

A. 1.2.9 材料:12%(质量分数)偶氮二异丁腈的二氯甲烷溶液。

A. 1.2.10 图 A.2 给出了按 A.1.2 描述的条件所进行的实验室间的测试数据(自热速率与绝对温度的倒数作图)。

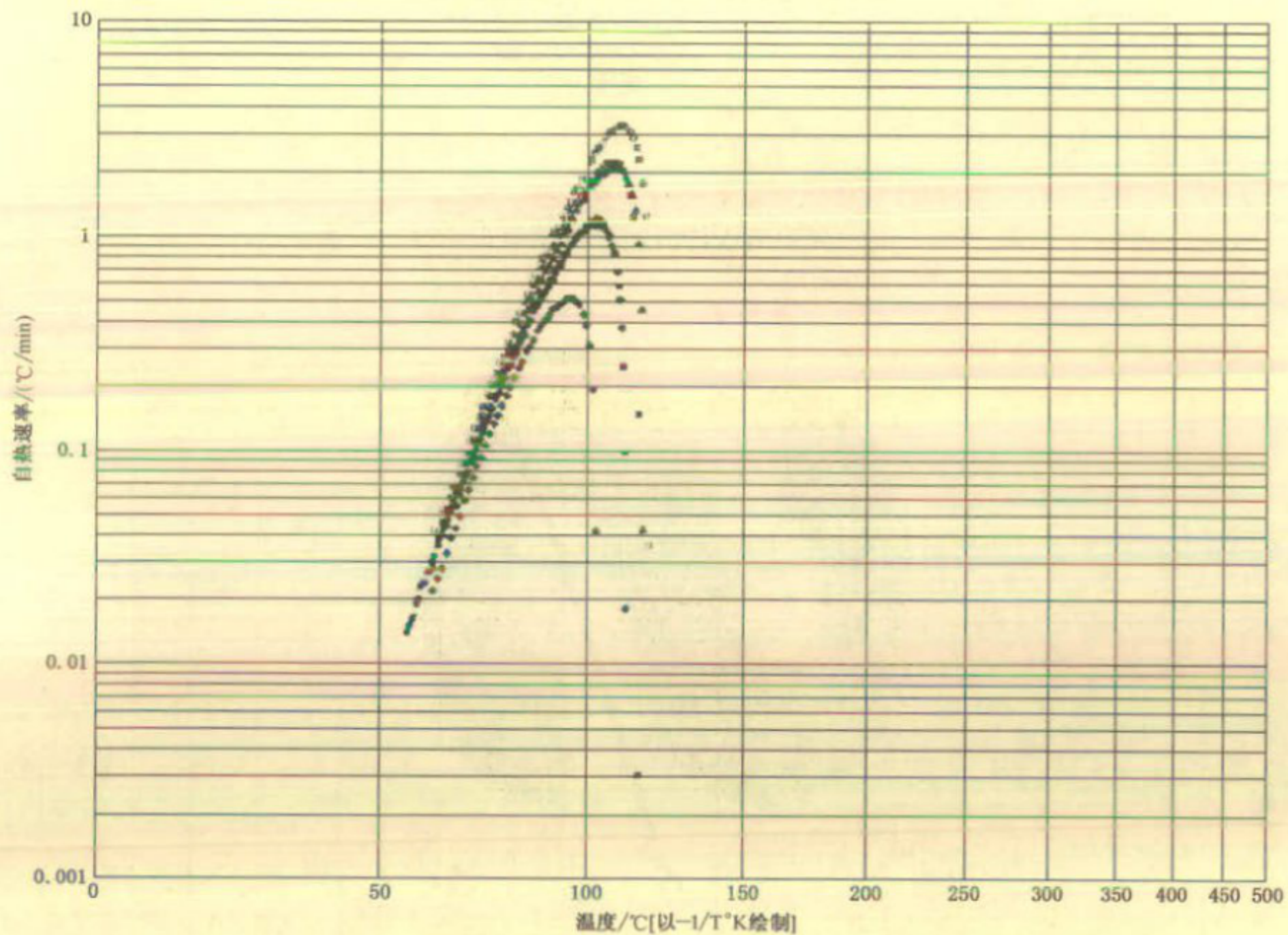


图 A.2 偶氮二异丁腈(质量分数为 12%,溶于二氯甲烷)自热速率与温度关系图

A. 1.3 甲醇+乙酸酐

A. 1.3.1 罐:哈氏合金 C,外径 1.0 英寸,壁厚 0.032 英寸。

A. 1.3.2 容积:4.65 mL。

A. 1.3.3 顶部空间:空气。

A. 1.3.4 始点温度:30 °C。

A. 1.3.5 终点温度:300 °C。

A. 1.3.6 升温间距:5 °C。

A. 1.3.7 等待时间:15 min。

A. 1.3.8 阈值:0.02 °C/min。

A. 1.3.9 材料:首先,往罐装入 2.5 mL 的乙酸酐。在 30 °C 时,让 ARC 实行 EXO 模式,并激活 HOLD 键(这使仪器在添加甲醇的步骤期间可以记录数据),然后一次注射加入 2.15 mL 甲醇。

注:注射添加是一个非标准的样品添加方法,只有在有充足的安全防范措施保护操作者不与反应物质接触的情况下采用。

A. 1.3.10 图 A.3 给出了按 A.1.3 描述的条件所进行的实验室间的测试数据(自热速率与绝对温度的倒数作图)。

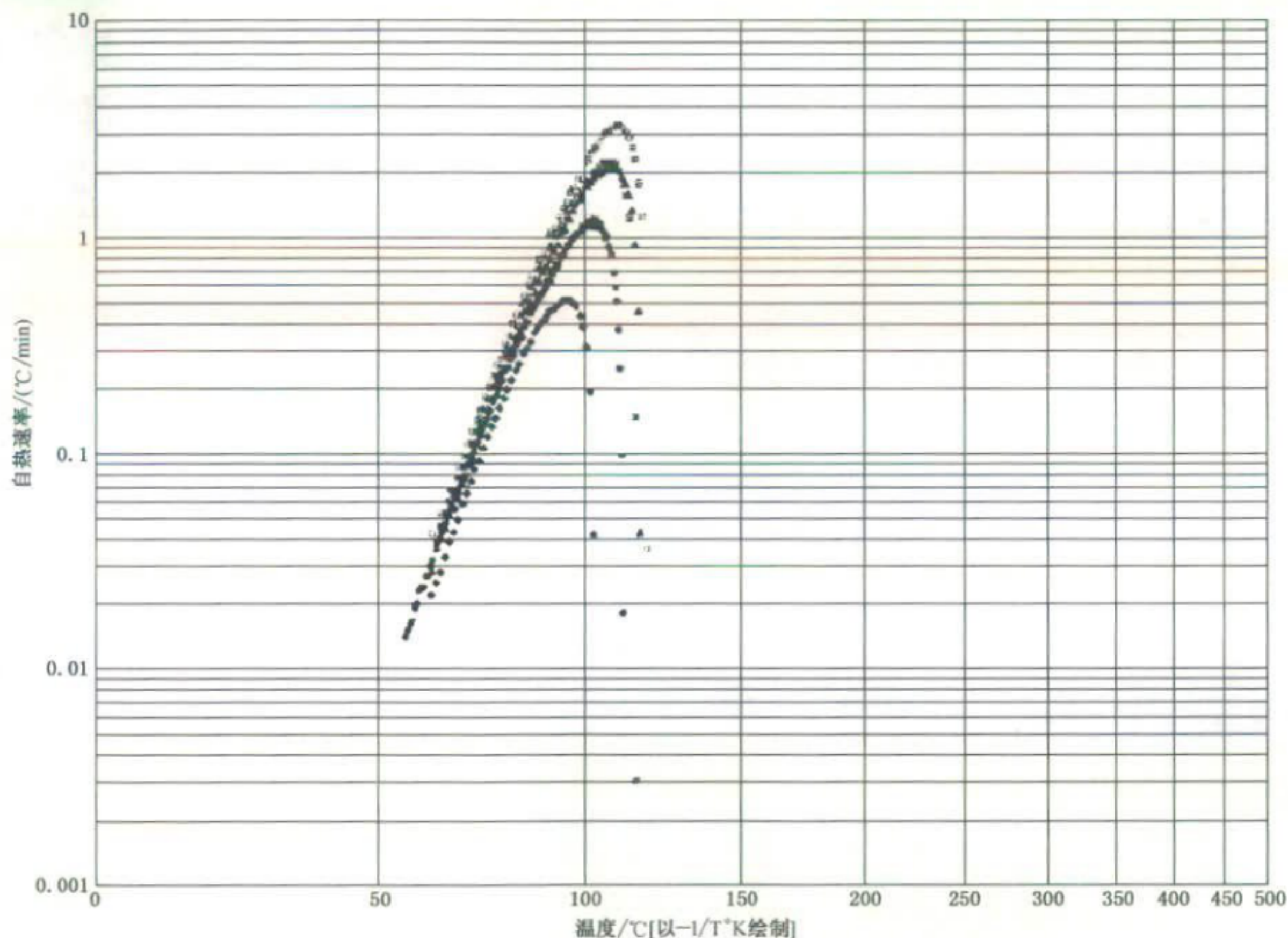


图 A.3 摩尔比为 2:1 的甲醇乙酸酐的自热速率与温度关系图

## A.2 利用 ARC 可直接获得的绘图

A. 2.1 自热速率(°C/min)的对数与绝对温度的倒数(以 1/K 绘制)绘图。

A. 2.2 温度(°C)与时间(min)绘图。

A. 2.3 压强(psi)和时间(min)绘图。

A. 2.4 压强(psi)的对数与绝对温度的倒数(1/K)绘图。

A. 2.5 压强速率(psi/min)的对数与绝对温度的倒数(1/K)绘图。

A. 2.6 温度(°C)的对数与最大反应速率到达时间的对数(d, h, min, s)绘图。

A. 2.7 伪速率常数( $K^*$ )与绝对温度的倒数(1/K)绘图。

- A. 2. 8 最大反应速率到达时间与温度( $^{\circ}\text{C}$ )绘图。
- A. 2. 9 压强(psi)与温度( $^{\circ}\text{C}$ )绘图。
- A. 2. 10 压强速率(psi/min)的对数与升温速率( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )的对数绘图。
- A. 2. 11 活化能(kcal/mol)与温度( $^{\circ}\text{C}$ )绘图。

## 参 考 文 献

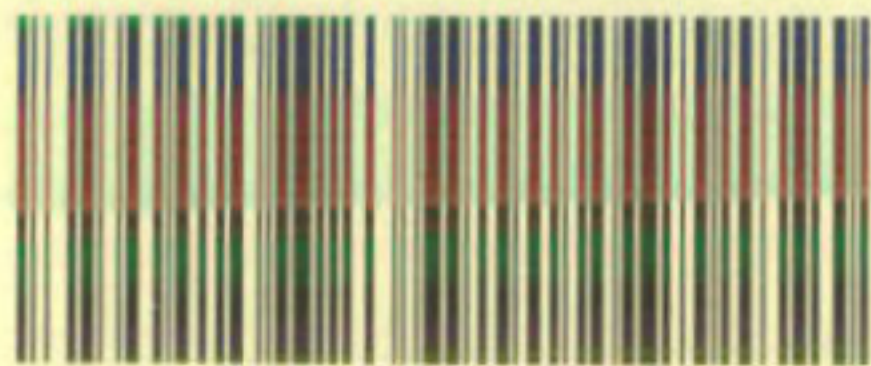
- [1] ARC 操作手册
  - [2] ARC 搅拌模块手册
  - [3] ARC 串行接口手册
  - [4] ARC 软件包手册
  - [5] ARC 技术手册
  - [6] Whiting, L. F., Raykovitz, et al. A Device for Sample Agitation in an Accelerating Rate Calorimeter. *Thermochimica Acta*, 1983, 62, 65-76.
  - [7] Whiting, L. F., Tou, et al. Thermal Hazard Evaluation of Styrene Polymerization by Accelerating Rate Calorimetry. *Journal of Thermal Analysis*, Vol 24, 1982; 111-132.
  - [8] Huff, J. E. Emergency Venting Requirements. *Plant/Operations Progress*, Vol 1 1982; 221-229.
  - [9] Tounsend, D. I. *Chemical Engineering Progress*, Vol 73, 1977; 80.
  - [10] La idler, K. J. *Chemical Kinetics*, 2nd ed. McGraw-Hill Book Company, New York, 1965.
  - [11] Benson, S. W. *Thermochemical Kinetics*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York, 1976.
  - [12] ASTM Data Series DS 51B; CHETAH—The ASTM Chemical Thermodynamic and Engery Release Evaluation, Version 7.0 (also available as NIST Special Database 16), ASTM International.
-

中华人民共和国出入境检验检疫  
行业标准  
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

中国标准出版社出版  
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100013)  
北京市西城区三里河北街16号(100045)  
总编室:(010)64275323  
网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)  
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 22 千字  
2012年11月第一版 2012年11月第一次印刷  
印数 1—1 600

书号: 155066·2-24151 定价 18.00 元



SN/T 3078.1—2012