

团 体 标 准

T/CITS 273—2025

化工产品热安全检测实验室
认可技术规范

Technical specification for laboratory accreditation in thermal safety testing of
chemical products

2025-03-14 发布

2025-03-14 实施

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 能力要求	2
4.1 实验室基本条件	2
4.2 结构要求	2
4.3 资源要求	3
4.4 过程要求	6
5 认可要求	8
5.1 检测对象	8
5.2 项目/参数选择	8
附录 A (规范性) 化工产品热安全检测实验室仪器设备校准/核查要求	9
附录 B (资料性) 化工产品热安全检测实验室标准方法验证要求及范例	11
附录 C (资料性) 化工产品热安全检测实验室非标准方法确认要求及范例	17
附录 D (资料性) 测量不确定度评定范例	24
附录 E (资料性) 检测对象名称表述范例	28
附录 F (资料性) 化工产品热安全检测项目/参数表述范例	29
参考文献	29

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国合格评定国家认可中心提出。

本文件由中国检验检测学会归口。

本文件起草单位：中国合格评定国家认可中心、中石化安全工程研究院/应急管理部化学品登记中心、西安近代化学研究所、宁波海关技术中心。

本文件主要起草人：孙培琴、金满平、徐恒、单耕、宋义运、唐晨飞、祝艳龙、史丹

本文件为首次发布。

化工产品热安全检测实验室认可技术规范

1 范围

本文件规定了化工产品热安全检测实验室（以下简称“实验室”）能力要求和认可要求。
本文件适用于化工产品热安全检测实验室建立管理体系等的化工产品热安全检测认可活动。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6425—2008 热分析术语
GB/T 13464 物质热稳定性的热分析试验方法
GB/T 22232 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法
GB/T 27025—2019 检测和校准实验室能力的通用要求
GB/T 27417 合格评定 化学分析方法确认和验证指南
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
SN/T 3078.2 化学品热稳定性测定 第2部分：热重分析法
NY/T 3784—2020 农药热安全性检测方法 绝热量热法
JJG 936 示差扫描量热计
JJG 1135 热重分析仪
CNAS-CL01 检测和校准实验室能力认可准则
CNAS-CL01-G001 检测和校准实验室能力认可准则的应用要求
CNAS-CL01-G002 测量结果的计量溯源性要求
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
T/CIESC 0001-2020 化学反应量热试验规程

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

化工产品 chemical products

凡运用化学方法改变物质组成或结构、或合成新物质的，都属于化学生产技术，所得产品被称为化工产品。

[SN/T 4370—2015，定义 3.1]

3.2

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，以及化学反应的安全性检测。

[CNAS-GL051:2022，定义 3.1]

3.3

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。

[CNAS-GL051:2022, 定义 3.2]

3.4

差示扫描量热 differential scanning calorimetry (DSC)

在程序控温和一定气氛下,测量输给试样和参比物的热流速率或加热功率(差)与温度或时间关系的技术。

[GB/T 6425—2008, 定义 3.2.9]

3.5

差热分析 differential thermal analysis (DTA)

在程序控温和一定气氛下,测量试样和参比物温度差与温度或时间关系的技术。

[GB/T 6425—2008, 定义 3.2.7]

3.6

热重分析 thermogravimetry analysis (TGA)

在程序控温和一定气氛下,测量试样的质量与温度或时间关系的技术。

[GB/T 6425—2008, 定义 3.2.1]

3.7

绝热量热 adiabatic calorimetry

一种能够控制测试体系热散失的测试方法,测试过程中保持样品与外界不发生热交换,使测试体系形成绝热环境,整个测试过程中,测试样品池的外表面温度与炉腔温度保持一致。

[NY/T 3784—2020, 定义 3.1]

3.8

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。

[CNAS-GL051:2022, 定义 3.3]

3.9

反应量热 reaction calorimeter

化学反应热安全性测试方法,测量化学反应过程中所释放或吸收的热量,以量化描述化学反应过程的能量变化。

[T/CIESC 0001-2020, 定义 3.3, 有修改]

4 能力要求

4.1 实验室基本条件

实验室应具备开展化工产品热安全检测所需的人员、设施、设备、系统及支持服务,并制定成文件。

4.2 结构要求

4.2.1 应符合 GB/T 27025-2019 中 5.1 和 5.5 的要求。

4.2.2 实验室管理层中至少应包括一名在化工产品热安全检测领域具有足够知识和经验的人员,人员应有化学专业或与所从事检测范围密切相关专业的本科以上学历,具有五年以上化工产品热安全检测工

作经历，熟悉化工产品热安全检测领域法律法规、检测标准、行业技术发展动态，全面负责实验室检测活动的技术管理工作，包括但不限于以下职责：

- a) 组织处理实验室检测工作中遇到的技术问题；
- b) 负责检测人员技术培训和考核，指导检测人员及时、准确的完成各项检测工作；
- c) 组织开展化工产品热安全检测所必需的设施和环境条件的配置，确保设施和环境条件满足化工产品热安全检测的要求；
- d) 组织新项目评审和仪器设备购置的论证、验收，批准与检测技术相关的作业指导书；
- e) 组织各项检测方法的开发、更新、验证、确认和实施；
- f) 组织实施实验室的质量控制活动，分析监控活动的数据用于控制和实时改进实验室的检测活动。

4.2.3 当实验室所在的母体机构还从事与化工产品热安全检测相关的评估活动（例如精细化工反应安全风险评估、危险化工工艺安全评估等）时，实验室应说明母体机构所从事的评估活动与实验室检测活动之间的关系，在实验室管理体系文件中明确实验室自身和母体机构的组织结构，并能清晰表明实验室在母体机构中的位置，以及实验室和其他与其实验室活动相关的其他部门之间的关系。

4.3 资源要求

4.3.1 人员

4.3.1.1 实验室人员至少应包括合同评审、检测、检测结果复核、人员监督和能力监控、报告签发、方法验证和确认、设备管理、样品管理、资料管理等岗位的人员。

4.3.1.2 实验室人员的专业、学历、工作经历、培训要求应满足 CNAS-CL01、CNAS-CL01-G001、CNAS-CL01-A002 中的要求，实验室应对影响检测结果的合同评审、检测、检测结果复核、报告签发、报告的意见和解释、方法验证和确认、方法开发等人员的专业、学历、工作经历、应接受的培训和应掌握的技能要求形成文件。

4.3.1.3 化学物质热稳定性检测方法验证人员应熟悉 GB/T 22232、GB/T 13464、SN/T 3078.1、SN/T 3078.2、NY/T 3784-2020 等检测标准，接受过检测样品的危险特性、安全防护和危险化学品事故应急处置及必要的应急救援器材、设备操作培训，具备识别化学物质热不稳定危险特性和危险化学品事故应急处置的能力，熟练掌握差示扫描量热仪（DSC）、差热分析仪（DTA）、热重分析仪（TG）、绝热量热仪（ARC）等仪器设备的操作、维护、数据分析，能就所验证的检测项目参数进行测量不确定度评定，具备参照 GB/T 27417 进行方法验证的能力。

4.3.1.4 化学反应热安全性检测方法确认人员应熟悉 T/CIESC 0001 或实验室自行制定的化学反应量热测试方法，接受过检测化学反应的反应原理、工艺流程、工艺危害特点、安全控制与防护要求和危险化学品事故应急处置及必要的应急救援器材、设备操作培训，具备识别化学反应过程的热风险、估算反应热和化学反应速度、危险化学品事故应急处置的能力，熟练掌握化学反应量热仪的操作、维护、数据分析，能就所确认的检测项目参数进行测量不确定度评定，具备参照 GB/T 27417 进行非标方法确认的能力。

4.3.1.5 当实验室使用自行制定的化学反应热安全性检测方法时，该方法的开发人员除应满足 4.3.1.2 和 4.3.1.4，还应具有五年以上化学反应热安全性检测工作经历，熟悉化学反应热安全性检测领域的法律法规、检测标准和行业技术发展动态。

4.3.1.6 化工产品热安全检测合同评审人员应熟悉化工产品热安全检测技术标准，掌握实验室人员、设备、样品等与检测相关资源的变化情况，批准合同评审的人员具备调动实验室内有关技术人力资源的权利。

4.3.1.7 化学物质热稳定性检测人员应熟悉 GB/T 22232、GB/T 13464、SN/T 3078.1、SN/T 3078.2、NY/T 3784-2020 等检测标准，接受过检测样品的危险特性、安全防护和危险化学品应急处置及必要的

应急救援器材、设备操作培训,具备识别化学物质热不稳定危险特性和危险化学品事故应急处置的能力,熟练掌握差示扫描量热仪(DSC)、差热分析仪(DTA)、热重分析仪(TG)、绝热量热仪(ARC)等仪器设备的操作、维护、数据分析;负责检测结果复核的人员,其工作经历中至少有1年以上化学物质热稳定性检测工作经历。

4.3.1.8 化学物质热稳定性检测报告签发人员除应满足 4.3.1.2 和 4.3.1.7,还应具备分析、判断检测结果中吸热或放热趋势正确与否的能力。

4.3.1.9 化学反应热安全性检测人员应熟悉 T/CIESC 0001 或实验室自行制定的化学反应量热测试方法,了解检测化学反应的反应原理、工艺流程、工艺危害特点、安全控制与防护要求和危险化学品事故应急处置及必要的应急救援器材、设备操作培训,具备识别化学反应过程的热风险、估算反应热和化学反应速度、危险化学品事故应急处置的能力,熟练掌握化学反应量热仪的操作、维护、数据分析;负责检测结果复核的人员,其工作经历中至少有1年以上化学反应热安全性检测工作经历。

4.3.1.10 化学反应热安全性检测报告签发人员除应满足 4.3.1.2 和 4.3.1.9,还应具备分析、判断检测结果报告中吸热或放热趋势、反应热和热累积度等数据结果正确与否的能力。

4.3.1.11 化工产品热安全检测样品管理人员应接受过危险化学品相关法律法规知识、危险化学品储存及禁配要求、危险化学品事故应急处置及必要的应急救援器材、设备操作培训,具备识别检测样品的危险特性和危险化学品事故应急处置的能力。

4.3.2 设施和环境条件

4.3.2.1 实验室应合理分区,避免交叉污染和相互干扰,并配置必要的防护设施。

4.3.2.2 实验室应将其从事化工产品热安全检测活动所必需的设施和环境条件的要求制定成文件,确保满足化工产品热安全检测的要求。

4.3.2.3 实验室应为检测人员配备必要的安全防护装备及设施,包括但不限于:洗眼器/紧急喷淋装置、实验服、防护手套、护目镜、防毒面具、防爆护具、阻燃护具、灭火器和应急药箱等。

4.3.2.4 差示扫描量热、差热分析、热重分析和绝热量热等检测区域,应配备通风、环境温湿度控制和防止电压不稳定的设备设施,避免振动源和与大功率用电设备交叉污染。

4.3.2.5 当实验室开展易燃易爆或有毒有害物质参与的化学反应热安全性检测时,除满足 4.3.2.4,还应配备易燃易爆或有毒有害气体报警器,易燃易爆气体可能泄露区域应采用防爆电器,定期对报警器进行检定/校准,并在检定/校准后对其进行定期监控和评审其有效性,防止报警器失效。

4.3.2.6 实验室应根据使用到的标准物质、化学试剂和检测样品的危险特性为标准物质/化学试剂/样品储存区域配备必要的安全防控设备及设施,包括但不限于:通风、环境温湿度控制、防爆电器、防爆冰箱、消防设施等。

4.3.2.7 实验室应关注使用到的标准物质、化学试剂和检测样品对热、空气和光的稳定性、与其他化学试剂的反应等要求,确保不相容物质有适宜的隔离。

4.3.2.8 实验室涉及使用易燃易爆和有毒有害气体时,应根据所用的气体的危险特性,制定实验室的气瓶安全管理要求,明确人员培训、搬运、装卸、使用、储存、气体管路或管道等安全管理要求,并保留相关记录。

4.3.2.9 实验室在固定场所以外进行检测活动,如进行现场抽样时,应提前与客户沟通并确认现场生产装置、设施和现场生产装置的工艺参数条件、环境条件的技术指标和生产状况等,保留沟通记录和工艺参数条件、环境条件确认记录。

4.3.3 设备

4.3.3.1 实验室应配备满足化工产品热安全检测所需的仪器设备，包括但不限于：差示扫描量热仪（DSC）、差热分析仪（DTA）、热重分析仪（TG）、绝热量热仪（ARC）、反应量热仪和电子天平等，设备应满足所承担检测业务量的需要。

4.3.3.2 如使用租赁设备，应签订长期租赁合同，租赁期限应至少覆盖一个认可周期。租赁设备应满足 CNAS-CL01、CNAS-CL01-G001、CNAS-CL01-G002、CNAS-CL01-A002 和相关检测标准的要求，并保留该租赁设备的记录。

4.3.3.3 用永久控制之外的设备，如现场抽样使用生产装置的外部仪器仪表时，应提前与客户沟通，确认设备状态正常，由客户相关技术或操作人员进行操作，并保留与客户的沟通记录、设备状态确认记录和使用记录。

4.3.3.4 化工产品热安全检测所需的标准物质，符合以下要求：

a) 差示扫描量热标准物质，应是JJG 936附录B中升温范围在实验室配备的差示扫描量热仪温度测试范围内的有证标准物质；

b) 差热分析标准物质，应是GB/T 13464附录A表A.1中相转变温度在实验室配备的差热分析仪温度测试范围内的有证标准物质；

c) 热重分析标准物质，应是JJG 1135附录A表A.1中熔点认定值在实验室配备的热重分析仪温度测试范围内的有证标准物质。

4.3.3.5 化工产品热安全检测所需的用作系统性能验证的校准物质，符合以下要求：

a) 绝热量热用作系统性能验证的校准物质，宜为SN/T 3078.1和NY/T 3784-2020附录A中所述20%（质量分数）过氧化二叔丁基（DTBP）甲苯溶液、12%（质量分数）偶氮二异丁腈（AIBN）二氯甲烷溶液和摩尔比为2:1的甲醇乙酸酐溶液，配制上述溶液的化学试剂应为分析纯；

b) 反应量热用作系统性能验证的校准物质，宜为醋酸酐水解反应（反应原料：醋酸酐、98%浓硫酸、水），醋酸酐、98%浓硫酸应为分析纯，水应满足GB/T 6682中三级水要求；

4.3.3.6 绝热量热系统性能验证校准物质的制备、验证、有效期限、失效规则、储存、注意事项、制备人、标识等规定，并保存详细记录；

4.3.3.7 化学物质热稳定性和化学反应热安全性检测设备样品测试容器（锅、坩埚、小瓶、样品池、反应釜等）应制订清洗程序并形成文件。差示扫描量热仪、差热分析仪和热重分析仪等宜使用一次性测试容器，如测试容器需重复使用，应规定测试容器的清洗方法或注意事项。

4.3.4 计量溯源性

4.3.4.1 实验室应依据设备的检定规程或校准规范制定设备的检定/校准、选择合适溯源方式及检定/校准服务供应商：

a) 差示扫描量热仪按照JJG 936进行校准，校准参数至少应包括：温度、热流、程序升温速率；

b) 差热分析仪校准参数至少应包括：温度、热流、程序升温速率；

c) 热重分析仪按照JJG 1135进行校准，校准参数至少应包括：温度、质量。

4.3.4.2 绝热量热仪和反应量热仪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/部件及能够溯源到 SI 单位的主要参量进行校准：

a) 绝热量热仪关键零/部件包括物料温度传感器、加热炉温度传感器、压力传感器，主要参量包括温度、压力；

b) 反应量热仪关键零/部件包括物料温度传感器、夹套温度传感器、物料压力传感器、电子天平、校准加热器，主要参量包括物料温度、夹套温度、物料压力、物料质量。

4.3.4.3 化工产品热安全检测领域仪器设备校准/核查要求见附录 A。

4.3.5 外部提供的产品和服务

4.3.5.1 当客户要求由实验室自行采购或（和）制备样品时，实验室应在合同、委托书或实验方案中注明经客户同意。实验室应有程序确保自行采购或（和）制备的样品满足客户的委托要求，并与客户委托的样品一致。实验室自行采购样品的纯度应不低于客户实际化工生产装置使用的工业品纯度，自行制备样品前，应根据合同或委托书中的技术要求制定样品的制备方案，经客户书面确认并同意后方可制备，记录样品的制备过程。

4.3.5.2 实验室应将化工产品热安全检测设备供应商提供的对检测结果可能造成影响的仪器设备维护保养、仪器标定、参数校正、设置修改等服务列入供应商评价记录。

4.4 过程要求

4.4.1 要求、标书和合同评审

4.4.1.1 实验室应在接收样品前与客户进行充分沟通，确认检测样品的规格、数量、贮存环境、保质期和化学反应的工艺参数条件等，并在合同中予以充分规定。

4.4.1.2 实验室在接收样品前应充分识别样品和化学反应工艺的危险性，通过一切可能渠道获取待检测样品的危险性及工艺安全信息。

4.4.1.3 实验室应在合同中明确实验室的检测能力范围及认可情况。

注：检测能力范围只限于化学物质热稳定性和化学反应热安全性参数检测，不包括“物料分解热”“失控反应严重度”、“失控反应可能性”、“失控反应可接受程度”、“反应工艺危险度”等评估能力。

4.4.1.4 合同实施过程中，如出现与客户约定的检测条件/工艺参数的任何偏离，应按要求实施并及时通知客户。

4.4.1.5 合同实施过程中由客户提出的，或因实验室无法满足客户提出的检测条件/工艺参数而与客户沟通协商后做出的检测条件/工艺参数的变更，应及时通知到相关检测人员。

4.4.2 方法的选择、验证和确认

4.4.2.1 实验室应选择满足化工产品热安全检测所需的国家、行业或团体标准方法，如使用外文标准，应确保检测人员具备相应外文能力或翻译为中文版本。

4.4.2.2 实验室宜按照 GB/T 27417 对化工产品安全检测使用的国家、行业和外文标准进行方法验证，方法验证要求及范例见附录 B。

4.4.2.3 实验室宜按照 GB/T 27417 对化工产品安全检测使用的团体标准、实验室制定的方法等非标准方法进行方法确认，方法确认要求及范例见附录 C。

4.4.3 抽样

4.4.3.1 需要到装置现场抽取样品时，实验室应与客户充分沟通，制定抽样方案，抽样方案中应明确描述抽样的装置名称、部位、抽样设备、包装容器和抽取样品后样品的保存环境。

4.4.3.2 实验室应选择适当的设备用于装置现场样品的抽取、包装、提取等，抽样设备应保证不对样品造成污染。

4.4.3.3 实验室应记录样品的抽取、包装、提取等过程，抽样记录由客户与现场抽样人员双方签字确认。

4.4.3.4 在低于室温的装置中抽取的样品应低温储存、运输，并全程记录储存和运输过程中的环境温度湿度。

4.4.3.5 实验室应规定装置现场抽取的样品到达实验室后开展检测工作的时限要求。

4.4.4 检测物品的处置

- 4.4.4.1 实验室应制定样品的接收、运输、处置、保护、储存、清理或返还、制备等规定。
- 4.4.4.2 实验室接收样品时，应检查和记录样品的外观、状态、数量、包装完好情况、危险特性和工艺危害等信息。
- 4.4.4.3 实验室在检测前，应告知检测人员待检测样品和化学反应工艺的危险特性，根据危险特性选择合适的样品检测容器、试验装置、安全防护装备与设施、试验过程中的安全监控和检测后样品的安全处置方式。
- 4.4.4.4 实验室应明确不同危险特性样品的储存要求和保存期，并对其进行监控和记录，确保样品的储存环境符合规定要求。
- 4.4.4.5 含有易挥发溶剂和有毒有害危险特性样品的储存容器应尽可能避免溶剂挥发、氧化性气体渗入和溶剂泄漏，确保不会在移动、运输和储存过程中破坏样品的完整性。

4.4.5 技术记录

- 4.4.5.1 实验室应确保记录包含足够的信息，满足识别影响检测结果及其测量不确定度的因素，确保能在尽可能接近原条件的情况下重复化工产品热安全检测活动。
- 4.4.5.2 化学反应热安全性检测技术记录中应包括化学反应工艺参数条件等足够的信息，例如参与化学反应物料的名称、颜色、状态、浓度、质量和化学反应流程、反应条件、反应过程中观察到的现象等过程信息。

4.4.6 测量不确定度的评定

- 4.4.6.1 实验室应建立化工产品热安全检测参数测量不确定度评估的数学模型，给出相应检测参数的测量不确定度评定报告，宜进行测量不确定度评定的检测参数包括但不限于：
- GB/T 22232和GB/T 13464中的外推起始温度、反应焓；
 - SN/T 3078.2中的TG起始温度、TG质量变化、DTG起始温度；
 - SN/T 3078.1和NY/T 3784-2020中的起始温度；
 - T/CIESC 0001或实验室制定的化学反应热安全性检测方法中的反应体系比热容。
- 4.4.6.2 测量不确定度评定范例见附录D。

4.4.7 确保结果有效性

- 4.4.7.1 实验室应对化工产品热安全检测结果进行监控以确保检测过程以及检测结果的有效性，监控活动的数据用于控制实验室活动，适用时实施改进。宜监控的参数包括但不限于：
- GB/T 22232和GB/T 13464中的反应焓、外推起始温度、起始温度；
 - SN/T 3078.2中的TG起始温度、TG质量变化、DTG起始温度；
 - SN/T 3078.1和NY/T 3784-2020中的起始温度；
 - T/CIESC 0001或实验室制定的化学反应热安全性检测方法中的反应体系比热容。
- 4.4.7.2 检测结果的监控方法包括但不限于人员比对、方法比对、设备比对、使用标准物质或系统性能验证校准物质、使用相同或不同方法重复检测、留存样品的重复检测、分析样品不同特性结果之间的相关性和盲样测试等。
- 4.4.7.3 每项检测参数的监控频率应不低于1次/年。
- 4.4.7.4 制定监控计划时，应明确每项监控活动数据分析结果的可接受准则：
- 差示扫描量热数据分析结果的精密度和偏差应不高于GB/T 22232中的规定；
 - 差热分析数据分析结果的精密度和偏差应不高于GB/T 13464中的规定；
 - 热重分析数据分析结果的精密度和偏差应不高于SN/T 3078.2中的规定；
 - 绝热量热数据分析结果的允许差应不高于NY/T 3784-2020中的规定；

e) 反应量热数据分析结果的允许差应不高于设备供应商操作说明中的规定。

4.4.7.5 实验室应有参加化学物质热稳定性参数能力验证活动的程序和记录要求,包括参加能力验证工作计划和不同意结果的处置措施等内容。

4.4.7.6 当实验室与其他实验室进行化学反应热安全性参数的实验室间比对活动时,应选择水平相当、通过 CNAS 认可的实验室,并制定实验室间比对方案和结果的判定规则,比对参数至少应包括反应热、反应体系比热容、最大热累积度。

4.4.8 报告结果

4.4.8.1 实验室应确保报告包含足够的信息,报告除应符合 CNAS-CL01、CNAS-CL01-G001、CNAS-CL01-A002 的要求,还应:

- a) 差示扫描量热检测报告应满足 GB/T 22232 中“报告”的规定;
- b) 差热分析检测报告应满足 GB/T 13464 中“热分析试验报告内容”的规定;
- c) 热重分析检测报告应满足 SN/T 3078.2 中“报告”的规定;
- d) 绝热量热检测报告应满足 SN/T 3078.1 中“试验报告”的规定。

4.4.8.2 实验室签发带 CNAS 认可标识的报告中含有未获认可参数时,应在报告中清晰标明该参数不在认可范围内。

4.4.8.3 实验室签发带 CNAS 认可标识的报告中不包括“物料分解热”、“失控反应严重度”、“失控反应可能性”、“失控反应可接受程度”、“反应工艺危险度”等风险评估结论。

4.4.8.4 当实验室采用客户生产装置现场抽取的样品,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)制备的样品,应在报告中予以声明。

4.4.8.5 当实验室出具简化报告(例如为内部客户出具报告)时,应规定简化报告的内容,报告中简化的信息应能方便地从实验室中获取,并可追溯。

5 认可要求

5.1 检测对象

5.1.1 实验室应根据营业执照核准的经营范围,选择适合的、实际测试的产品类别作为检测对象申请 CNAS 认可。

5.1.2 检测对象名称应参照营业执照核准的经营范围归入到某一领域内(检测对象名称表述范例见附录 E),如客户提供的产品类别具有不确定性,检测对象无法归入到某一领域内,可采用“化工产品/精细化工产品”作为检测对象申请 CNAS 认可,并注明涉及的产品类别,例如化工产品(石油添加剂、油田化学剂、化学试剂、无机化工原料及产品、有机化工原料及产品、催化剂、助剂),精细化工产品(农药、染料、医药)。

5.2 项目/参数选择

5.2.1 实验室申请 CNAS 认可的检测参数,宜为化工产品热安全检测标准方法中的参数(化工产品热安全检测项目/参数表述范例见附录 F)。

5.2.2 化工产品热安全检测标准方法中未提及的参数、实验室制定方法中的参数,应制定获取该参数的作业指导书并经方法确认后,按照非标方法申请 CNAS 认可。

注:检测参数仅限于通过试验测试(或试验测试加理论计算)方式获取,不包括仅通过理论计算方式获取的检测参数(例如实验室不具备化学物质比热容检测能力时,SN/T 3078.1和NY/T 3784-2020中的热惯性因子 ϕ 不予认可)。

附录 A
(资料性)

化工产品热安全检测实验室仪器设备校准/核查要求

表A.1规定了化工产品热安全检测实验室仪器设备校准/核查要求。

表 A.1 化工产品热安全检测实验室仪器设备校准/核查要求

序号	仪器设备名称	量值溯源方式		建议周期	校准参数	要求	校准/核查依据	校准/核查要点
1	差示扫描量热仪	校准		12 个月	温度信号	$\pm 2^{\circ}\text{C}$	JJG 936 GB/T 22232	(1) 校准参数的选择, 校准证书中应包括温度、热流、时间信号校准结果; (2) 校准机构无法对“时间”信号进行校准时, 建议对 JJG 936 中的“程序升温速率偏差”参数进行校准。
					热流信号	$\pm 1\%$		
					时间信号	$\pm 0.5\%$		
2	差热分析仪	校准		12 个月	相转变温度	$\pm 0.5^{\circ}\text{C}$	GB/T 13464	校准物质采用 GB/T 13464 附录 A 中表 A.1 所列物质 (纯度大于 99.9%)。
3	热重分析仪	校准		12 个月	质量信号	最小量程 10mg, 灵敏度 $\pm 10\mu\text{g}$, 如采用更大量程设备, 灵敏度至少为重量的 $\pm 0.1\%$	JJG 1135 SN/T 3078.2	校准证书中应包括质量、温度信号校准结果。
					熔炉温度	$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$		
4	绝热量热仪	温度传感器	校准	12 个月	物料温度	$\pm 2.0^{\circ}\text{C}$	JJG 874 JJG 882 SN/T 3078.1 NY/T 3784-2020	(1) 设备在初次使用前应对其进行校准, 使用过程中应依据测试频次定期进行系统性能验证。在测试体系有重大变化时, 要进行校准或系统性能验证, 重大变化包括但不限于温度传感器、压力传感器、加热器等的更换; (2) 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 (20%<质量分数>过氧化二叔丁基的甲苯溶液作为校准物质, 起始分解温度在 115~125 $^{\circ}\text{C}$ 之间; 12<质量分数>偶氮二异丁腈的二氯甲烷溶液作为校准物质, 起始分解温度在 48~52 $^{\circ}\text{C}$ 之间)。
		压力传感器	校准		12 个月	物料压力		

表 A.1 化工产品热安全检测实验室仪器设备校准/核查要求 (续)

序号	仪器设备名称	量值溯源方式		建议周期	校准参数	要求	校准/核查依据	校准/核查要点
5	反应量热仪	温度传感器	校准	12个月	物料温度	$\pm 0.15^{\circ}\text{C}$	JJG 617 JJG 1084 JJG 1036 《化学化工物性数据手册》 反应量热仪设备生产商提供的 醋酸酐水解反应参数参考范围	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(醋酸酐水解反应作为校准物质,进行反应量热测试,与设备生产商提供的反应热安全数据进行比对;水作为校准物质,测试 25°C 的比热容,对测定值与《化学化工物性数据手册》中水在 25°C 时的比热容参考值 $<4.1846\text{J/g}\cdot\text{K}>$ 之差进行t验证; 温度传感器核查方法:反应釜中加入100%体积蒸馏水,均匀搅拌、设定物料温度为室温(环境温度实测值,不启动加热),并稳定超过1小时,利用经校准后的物料温度核查夹套温度
			核查		夹套温度	$\pm 0.20^{\circ}\text{C}$		
		压力传感器	校准	12个月	物料压力	$\pm 0.06\%\text{FS}/\text{bar}$		
		电子天平	检定/校准	12个月	质量	$\pm 0.15\text{g}$		

附录 B

(资料性)

化工产品热安全检测实验室标准方法验证要求及范例

B.1 目的

确保检测人员能够正确按照xx检测标准（以SN/T 3078.1为例）进行试验，结果真实可靠。

B.1.1 方法内容

B.1.1.1 方法原理

采用加速量热仪，通过绝热隔离实现热平衡和热量测定。将样品置于绝热容器中（在绝热容器中，样品不与外界热量交换，从而保证热量测量的准确性），在绝热条件下达到热平衡，并利用热量的测定方式获得样品在近似绝热条件下发生物理变化时温度和压强随时间变化的数据。

B.1.1.2 适用范围

本测试方法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，本测试方法获得的数据可以谨慎用于预测与化学品或化学品混合物加工、存储及运输有关的危害。

B.1.2 主要的仪器、设备及材料

B.1.2.1 加速量热仪：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。

B.1.2.2 电子天平：感量 0.0001g。

B.1.2.3 试剂：过氧化二叔丁基（DTBP，分析纯）、甲苯（分析纯）。

B.1.3 测试环境条件

SN/T 3078.1未规定测试环境条件，建议温度20~25℃，湿度<75%RH。

B.1.4 检测步骤

详见附件1《xx实验室加速量热仪作业指导书》（实验室制定的作业指导书作为附件）。

B.2 验证试验

B.2.1 仪器、设备及材料的验证

B.2.1.1 加速量热仪

具体热仪表要求见表 B.1。

表 B.1 加速量热仪

设备名称/型号	加速量热仪/（规格型号）				
技术参数	温度和压力量程、分度值等				
校准验证记录	设备编号	校准日期	有效期	确认日期	确认结果

表 B.1 加速量热仪(续)

校准验证记录	设备编号	校准日期	有效期	确认日期	确认结果
设备档案 (附件2)	建设备档案	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否			
	档案信息	<input type="checkbox"/> 设备的唯一性标识 <input type="checkbox"/> 设备验证记录 <input type="checkbox"/> 制造商说明书 <input type="checkbox"/> 设备作业指导书 <input type="checkbox"/> 校准报告和验证记录 <input type="checkbox"/> 设备维护保养记录 <input type="checkbox"/> 设备使用记录 <input type="checkbox"/> 设备期间核查记录 <input type="checkbox"/> 设备损坏、故障、改装或修理的记录			

B.2.1.2 电子天平

具体电子天平要求见表 B.2。

表 B.2 电子天平

设备名称/型号	电子天平/ (规格型号)				
技术参数	温度和压力量程、分度值等				
校准验证记录	设备编号	校准日期	有效期	确认日期	确认结果
设备档案 (附件3)	建设备档案	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否			
	档案信息	<input type="checkbox"/> 设备的唯一性标识 <input type="checkbox"/> 设备验证记录 <input type="checkbox"/> 制造商说明书 <input type="checkbox"/> 设备作业指导书 <input type="checkbox"/> 校准报告和验证记录 <input type="checkbox"/> 设备维护保养记录 <input type="checkbox"/> 设备使用记录 <input type="checkbox"/> 设备期间核查记录 <input type="checkbox"/> 设备损坏、故障、改装或修理的记录			

B.2.2 试剂的验证

具体试剂要求见表B.3。

表B.3 试剂的验证

序号	试剂名称	技术参数	是否满足要求
1	DTBP	分析纯, $\geq xx. x\%$	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否
2	甲苯	分析纯, $\geq xx. x\%$	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否

B.2.3 测试环境条件的验证

B.2.3.1 环境温湿度控制

实验室内配备有空调(含制冷、制热及除湿功能)对环境温湿度进行调控,并配有温湿度记录仪,每天记录环境温湿度,确保温度20~25℃,湿度<75%RH。

B.2.3.2 振动源和大功率用电设备交叉污染

实验室内不含电压不稳定的设备设施，能够避免振动源和与大功率用电设备交叉污染对加速量热仪的影响。

B.2.3.3 安全防护及危害评估

B.2.3.3.1 安全防护装备及设施

实验室为检测人员配备了必要的安全防护装备及设施，包括：洗眼器/紧急喷淋装置、实验服、防护手套、护目镜、防毒面具、防爆护具、阻燃护具、灭火器（二氧化碳）和应急药箱等。

B.2.3.3.2 危害评估

具体评估要求见表 B.4。

表 B.4 危害评估表

待测样品热稳定性、冲击或摩擦敏感性预先评估	待测样品为xxx，分子中不含热不稳定、对冲击或摩擦敏感的原子基团； 待测样品为xxx，分子中含热不稳定、对冲击或摩擦敏感的原子基团，试验前采用xx方法对样品进行了预处理，装入样品测试容器x. xg。
待测样品毒性评估	待测样品为xxx，经查毒性数据（大鼠经口、经皮、吸入），不属于毒性物质； 待测样品为xxx，经查毒性数据（大鼠经口、经皮、吸入），属于毒性物质，为检测人员配备了xxx、xxx、xxx等防护装备，按照xxx方法进行操作（参见样品的SDS）。
待测样品与测试容器（罐）之间是否发生反应评估	待测样品为xxx，经查询xxx（例如SDS），常温下不与测试容器（罐）材质xx金属发生化学反应； 待测样品为xxx，经查询xxx（例如SDS），常温下能与测试容器（罐）材质xx金属发生化学反应，更换为xx材质的测试容器（罐）。
待测样品潜在能量释放危害评估	待测样品为xxx，分子结构中不含热不稳定原子基团，释放能量预计约为xxxx，样品分解放热后压强不会超过仪器承压范围； 待测样品为xxx，分子结构中含xx热不稳定原子基团，释放能量预计约为xxxx，为防止发生样品测试容器破裂，样品质量减少至x. xg。
仪器配制的压力释放装置	仪器未配制压力释放装置； 仪器配置了压力释放装置，每x天检查一次该压力释放装置是否收到腐蚀或物理损坏，检查记录详见附件4。
仪器是否放置在通风环境中	仪器未配制压力释放装置； 仪器配置了压力释放装置，仪器放置在通风环境中，见附图。
压力测试容器（罐）与压力传感器连接线是否堵塞	每x天检查一次压力测试容器（罐）与压力传感器连接线是否堵塞，检查记录详见附件4。

B.2.4 人员能力的验证

B.2.4.1 授权人员

目前经授权可进行此项目检测人员共x名，分别是xxx、xxx、xxx。

B.2.4.2 人员档案

具体人员档案信息见表 B.5。

表 B.5 人员档案表

人员档案信息	xxx	xxx	xxx
学历			
专业			
化工产品热安全检测 工作经历			
培训时间			
考核结果			
授权日期			

B.2.4.3 人员监督

对人员进行监督，确保检测人员能正确且有能力进行检测（监督记录详见附件5）。

B.2.5 方法的验证**B.2.5.1 方法的有效性**

具体有效性内容见表 B.6。

表 B.6 方法的有效性

方法类别	检测标准（方法）名称	检测标准（方法）编号	是否有效	是否最新版本	核查日期
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	是	是	xxxx. xx. xx

B.2.5.2 方法的操作指导书

详见附件1《xx实验室加速量热仪作业指导书》（实验室制定的作业指导书作为附件）。

B.2.5.3 验证试验**B.2.5.3.1 操作步骤**

将x.xg待测样品（以20%DTBP甲苯溶液为例）装入测试容器中，按照加速量热仪操作手册安装调试好仪器设备，设置测试程序，开始测试直接放热结束，获得样品在近似绝热条件下发生物理变化时温度和压强随时间变化的数据。测试完成待系统温度恢复至室温后，将测试容器从加速量热仪中取出，按符合安全的处置方式处理检测后样品。

B.2.5.3.2 测试结果

具体测试结果见表 B.7、B.8、B.9。

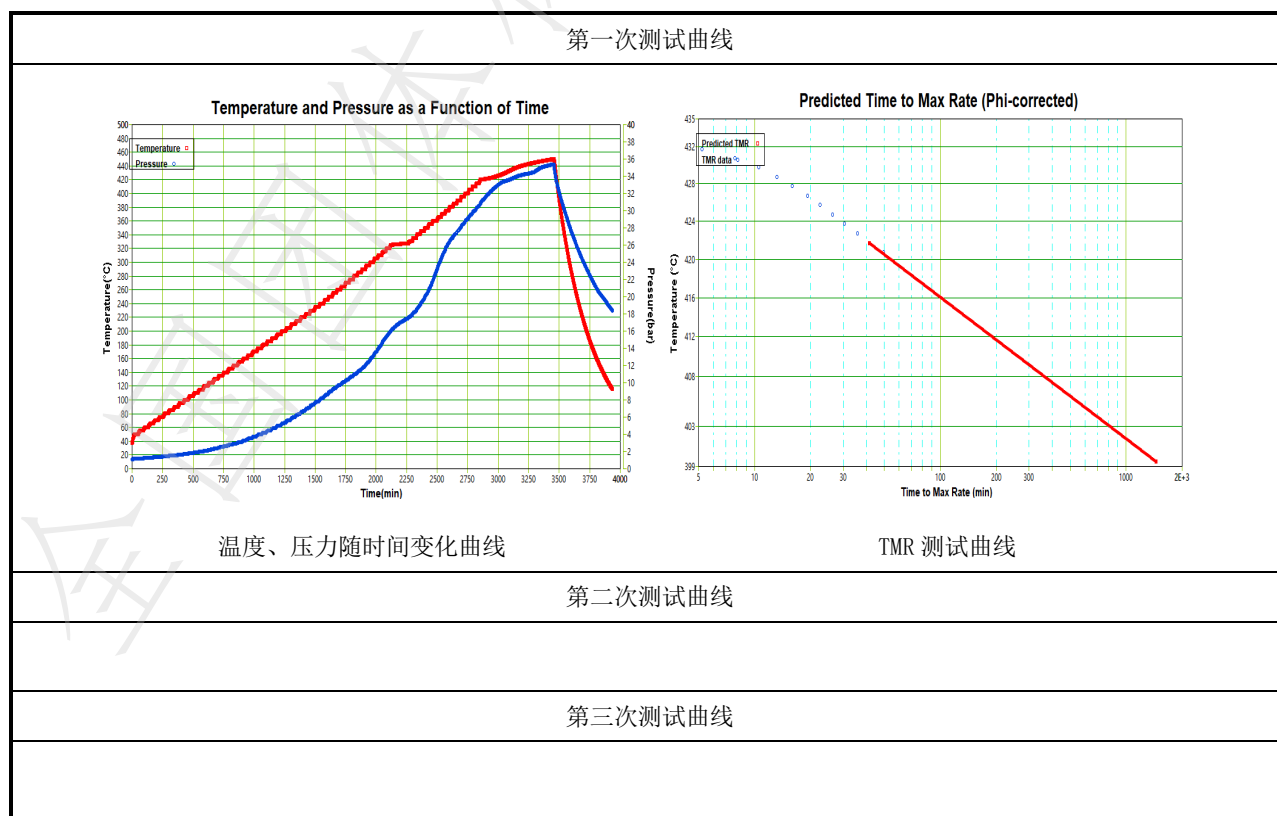
表 B.7 试验条件

样品处理	以原始状态进行试验		
测试容器（罐）类型	哈氏合金	顶部空间	空气
容积	10mL	测池质量	27.910g
测池比热容	0.427J/(kg·K)	样品质量	1.076g
样品比热容	2.0J/(kg·K)	始点温度	50℃
终点温度	450℃	升温间距	5℃
等待时间	15min	搜索时间	15min
等温等待时间	/	阈值	0.02℃/min

表 B.8 测试结果

测试次数	始点温度(℃)	实测绝热温升(℃)	计算绝热温升(℃)	反应热(J/g)	最大反应速率达到时间(min)
1					
2					
/	最低值:	最高值:	最高值:	最高值:	最低值:

表 B.9 测试曲线



B.2.5.4 精密度和偏差

SN/T 3078.1-2012未对精密度和偏差做规定，建议参照NY/T 3784-2020《农药热安全性检测方法 绝热量热法》对SN/T 3078.1-2012的方法精密度和偏差进行验证。

B.2.5.4.1 允许差

根据NY/T 3784-2020第5条款，始点温度2次平行测定结果误差要小于 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，取最低值作为检测结果，不在允许差范围内的结果不应采纳。

始点温度2次平行测定结果分别为 $\text{xxx.xx}^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{xxx.xx}^{\circ}\text{C}$ ，2次结果之差的绝对值为 $\text{x.x}^{\circ}\text{C}$ ，小于 5°C 。

B.2.5.4.2 起始温度参考值

始点温度2次平行测定结果分别为 $\text{xxx.xx}^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{xxx.xx}^{\circ}\text{C}$ ，取最低值 $\text{xxx.xx}^{\circ}\text{C}$ 为检测结果，该检测结果在NY/T 3784-2020附录A中给出的20%DTBP甲苯溶液始点温度的参考值范围内。

B.2.5.5 试验过程原始记录

另附

B.2.5.6 方法不确定度报告

B.2.5.7 另附典型报告

B.2.5.8 另附质量监控

B.3 另附方法验证结果

经验证，实验室具备按照 SN/T 3078.1-2012 开展化学物质热稳定性参数的检测能力，满足检测标准的各项要求，可以开展此项检测工作。

附录 C (资料性)

化工产品热安全检测实验室非标准方法确认要求及范例

C.1 目的

确保检测人员能够正确按照T/CIESC 0001-2020《化学反应量热试验规程》进行试验，结果真实可靠。

C.1.1 方法内容

C.1.1.1 方法原理

反应量热仪进行反应量热测试，以获取绝热温升 ΔT_{ad} 、反应热 ΔH 、反应体系比热容 C_p 、最大热累积度 X_{ac} 、反应的最大温度 $MTSR$ 等化学反应热安全参数的过程，其中， ΔH 、 C_p 和 X_{ac} 可通过热流法反应量热直接测试得到。

C.1.1.2 适用范围

适用于非理想方式的化学反应量热测试。

C.1.2 主要的仪器、设备及材料

C.1.2.1 反应量热仪：包括反应器、高精度加热器、冷却油浴、进料单位、回流单元、控制记录系统、安全系统等组件。

C.1.2.2 电子天平：感量 0.01g。

C.1.2.3 试剂：醋酸酐（分析纯）、浓硫酸（分析纯， $\geq 98\%$ ），水（满足 GB/T 6682 中三级水要求）。

C.1.3 测试环境条件

T/CIESC 0001-2020未规定测试环境条件，建议温度20~25℃，湿度 $< 75\%RH$ 。

C.1.4 检测步骤

详见附件1《xx实验室反应量热仪作业指导书》（实验室制定的作业指导书作为附件）。

C.2 确认试验

C.2.1 仪器、设备及材料的确认

C.2.1.1 反应量热仪

具体热议内容见表 C.1。

表 C.1 反应量热议

设备名称/型号	加速量热仪/（规格型号）				
技术参数	温度和压力量程、分度值等				
校准验证记录	设备编号	校准日期	有效期	确认日期	确认结果
设备档案	建立设备档案	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否			

(附件2)	档案信息	<input type="checkbox"/> 设备的唯一性标识 <input type="checkbox"/> 制造商说明书 <input type="checkbox"/> 校准报告和验证记录 <input type="checkbox"/> 设备使用记录 <input type="checkbox"/> 设备损坏、故障、改装或修理的记录	<input type="checkbox"/> 设备验证记录 <input type="checkbox"/> 设备作业指导书 <input type="checkbox"/> 设备维护保养记录 <input type="checkbox"/> 设备期间核查记录
-------	------	--	---

C.2.1.2 电子天平

具体天平要求见表 C.2。

表 C.2 电子天平

设备名称/型号	电子天平/（规格型号）				
技术参数	温度和压力量程、分度值等				
校准验证记录	设备编号	校准日期	有效期	确认日期	确认结果
设备档案 (附件3)	建立设备档案	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否			
	档案信息	<input type="checkbox"/> 设备的唯一性标识 <input type="checkbox"/> 制造商说明书 <input type="checkbox"/> 校准报告和验证记录 <input type="checkbox"/> 设备使用记录 <input type="checkbox"/> 设备损坏、故障、改装或修理的记录	<input type="checkbox"/> 设备验证记录 <input type="checkbox"/> 设备作业指导书 <input type="checkbox"/> 设备维护保养记录 <input type="checkbox"/> 设备期间核查记录		

C.2.2 试剂的确认

具体试剂需求见表C.3。

表C.3 试剂确认

序号	试剂名称	技术参数	是否满足要求
1	醋酸酐	分析纯, $\geq xx.x\%$	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否
2	浓硫酸	分析纯, $\geq xx.x\%$	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否
3	水	满足GB/T 6682中三级水要求	<input type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否

C.2.3 测试环境条件的确认

C.2.3.1 环境温湿度控制

实验室内配备有空调（含制冷、制热及除湿功能）对环境温湿度进行调控，并配有温湿度记录仪，每天记录环境温湿度，确保温度20~25℃，湿度<75%RH。

C.2.3.2 振动源和大功率用电设备交叉污染

实验室内不含电压不稳定的设备设施，能够避免振动源和与大功率用电设备交叉污染对加速量热仪的影响。

C.2.3.3 安全防护及危害评估

C.2.3.3.1 安全防护装备及设施

实验室为检测人员配备了必要的安全防护装备及设施，包括：洗眼器/紧急喷淋装置、实验服、防护手套、护目镜、防毒面具、防爆护具、阻燃护具、灭火器（二氧化碳）和应急药箱等。

C.2.3.3.2 危害评估

具体危害评估见表 C. 4。

表 C. 4 危害评估

待测化学反应涉及物料的热稳定性、冲击或摩擦敏感性预先评估	待测化学反应涉及物料分别为xxx、xxx、xxx等，分子中均不含热不稳定、对冲击或摩擦敏感的原子基团； 待测化学反应涉及物料分别为xxx、xxx、xxx等，其中xxx分子中含热不稳定、对冲击或摩擦敏感的原子基团，试验前采用xx方法对样品进行了预处理，装入样品测试容器xxg。
待测化学反应涉及物料毒性评估	待测化学反应涉及物料分别为xxx、xxx、xxx等，经查毒性数据（大鼠经口、经皮、吸入），均不属于毒性物质； 待测化学反应涉及物料分别为xxx、xxx、xxx等，经查毒性数据（大鼠经口、经皮、吸入），其中xxx属于毒性物质，为检测人员配备了xxx、xxx、xxx等防护装备，按照xxx方法进行操作（参见样品的SDS）。
待测化学反应涉及物料与测试容器之间是否发生反应评估	待测化学反应涉及物料分别为xxx、xxx、xxx等，经查询xxx（例如SDS），常温下不与测试容器材质发生化学反应； 待测化学反应涉及物料分别为xxx、xxx、xxx等，经查询xxx（例如SDS），其中xxx常温下能与测试容器（罐）材质发生化学反应，为此，将测试容器更换为xx材质。
待测化学反应涉及物料是否含有易燃易爆气体	待测化学反应涉及物料中不含有气体； 待测化学反应涉及物料中含有气体，为xxx气体，经查询xxx（例如SDS），该气体不属于易燃易爆气体； 待测化学反应涉及物料中含有气体，为xxx气体，经查询xxx（例如SDS），该气体属于易燃易爆气体，在测试区域内配备了易燃易爆气体报警器，易燃易爆气体可能泄露的区域内均采用防爆电器，定期对报警器进行检定（检定证书及确认记录见附件4），并在检定后对其进行定期监控和评审其有效性（评审记录见附件5），防止报警器失效。
待测化学反应涉及物料是否含有有毒有害气体	待测化学反应涉及物料中不含有气体； 待测化学反应涉及物料中含有气体，为xxx气体，经查询xxx（例如SDS），该气体不属于有毒有害气体； 待测化学反应涉及物料中含有气体，为xxx气体，经查询xxx（例如SDS），该气体属于有毒有害气体，在测试区域内配备了有毒有害气体报警器，定期对报警器进行检定（检定证书及确认记录见附件6），并在检定后对其进行定期监控和评审其有效性（评审记录见附件7），防止报警器失效。
待测化学反应潜在能量释放危害评估	待测化学反应理论计算反应热为xxx，反应放热后压强不会超过仪器承压范围； 待测化学反应理论计算反应热为xxx，反应放热后压强有可能超过仪器承压范围，为防止发生样品测试容器破裂，将测试容器更换为高压反应釜。
仪器是否放置在通风环境中	仪器未配制压力释放装置； 仪器配制了压力释放装置，仪器放置在通风环境中，见附图。

C. 2. 4 人员能力的确认

C. 2. 4. 1 授权人员

目前已经授权可进行此项目检测人员共x名，分别是xxx、xxx、xxx。

C. 2. 4. 2 人员档案

具体档案见表 C.5。

表 C.5 人员档案

人员档案信息	xxx	xxx	xxx
学历			
专业			
化工产品热安全检测 工作经历			
培训时间			
考核结果			
授权日期			

C.2.4.3 人员监督

对人员进行监督，确保检测人员能正确且有能力进行检测（监督记录详见附件8）。

C.2.5 方法的确认

C.2.5.1 方法的有效性

具体有效性见表 C.6。

C.6 方法的有效性

方法类别	检测标准（方法）名称	检测标准（方法）编号	是否有效	是否最新版本	核查日期
团体标准	化学反应量热试验规程	T/CIESC 0001-2020	是	是	xxxx. xx. xx

C.2.5.2 方法的操作指导书

详见附件1《xx实验室加速量热仪作业指导书》（实验室制定的作业指导书作为附件），作业指导书应包括方法使用范围、方法原理、检测步骤、结果判定、引用的参考资料等内容。

C.2.5.3 确认试验

C.2.5.3.1 醋酸酐水解反应量热测试

将400g去离子水加入反应量热仪的反应釜中，升温至45℃，将搅拌设置到150rpm；滴加1.5g浓硫酸，等待10min；利用回路控制，在10min内滴加25g（0.25mol）醋酸酐，保温60min至反应结束。

C.2.5.3.2 水的比热容测试

将550g水加入1L玻璃反应釜中，设置反应釜夹套温度 T_1 为25℃，搅拌转速200rpm。待反应釜温度 T_2 也达到25℃后，将搅拌转速提升至200rpm；进行比热容测试，等待时间15min，之后进行快速校准，等待时间10min，试验结束。

C.2.5.4 精密度和正确度评估

C.2.5.4.1 精密度评估

(1) 醋酸酐水解反应热安全参数的重复性

在同一实验室内重复进行6次醋酸酐水解试验，具体见表C.7：

表C.7 醋酸酐水解试验

参数	试验编号						平均值	标准偏差 s
	1	2	3	4	5	6		
$\Delta H/\text{kJ}$	13.885	14.029	13.926	13.968	14.046	13.888	13.957	0.057
$C_p/(\text{J/g}\cdot\text{K})$	4.3704	4.3655	4.2628	4.2693	4.2222	4.3761	4.3111	0.069
$X_{ac}/\%$	21.84	22.06	21.28	22.19	21.51	22.35	21.87	0.412

计算得到的标准偏差 s 除以平均值后的百分率即为测试结果的变异系数(CV值),不同化学反应热安全参数的重复性测试结果的实验室内变异系数CV值参考GB/T 27417-2017附录B进行评价,结果见表C.8:

表C.8 变异系数

热安全参数	实验室内变异系数/%	参考值/%
$\Delta H/\text{kJ}$	0.4	2.0
$C_p/(\text{J/g}\cdot\text{K})$	1.6	
$X_{ac}/\%$	1.8	

可知,醋酸酐水解反应的热安全参数 ΔH 、 C_p 和 X_{ac} 的实验室内变异系数均小于GB/T 27417-2017附录B中参考值,证明该方法获取 ΔH 、 C_p 和 X_{ac} 的测试结果重复性偏差满足要求。

(2) 醋酸酐水解反应热安全参数的再现性

与至少3家同类型实验室进行醋酸酐水解反应热安全参数实验室间比对,选择4家已通过CNAS实验室认可且化学反应热安全参数在认可能力范围内的同类实验室进行比对,比对测试结果见表C.9:

C.9 比对测试

参数	本实验室	实验室1	实验室2	实验室3	实验室4	平均值	标准偏差 s
$\Delta H/\text{kJ}$	13.957	12.815	11.997	12.279	12.047	12.619	0.815
$C_p/(\text{J/g}\cdot\text{K})$	4.31	4.23	3.97	4.11	4.18	4.16	0.129
$X_{ac}/\%$	21.87	20.16	23.19	19.98	21.23	21.29	1.317

采用“格拉布斯(Grubbs)检验法”对本实验室与其他4家实验室的测试数据进行未知标准差情形离群值检验,具体方法见下式:

$$G_n = \frac{|x_n - \bar{x}|}{s}$$

式中, G_n 为统计量, s 为标准偏差,确定检出水平 α ,在GB/T 4883-2008表A.2中查出对应的 $G_{1-\alpha}(n)$,当 $G_n > G_{1-\alpha}(n)$ 时,判定 x_n 为离群值,反之则为非离群值。计算得到本实验室不同化学反应热安全参数 G_n 值结果见表C.10:

表C.10 反应热安全参数值

参数	检出水平 α	统计量 G_n	临界值 $G_{0.95}(5)$
$\Delta H/\text{kJ}$	0.05	1.642	1.672
$C_p/(\text{J}/\text{g}\cdot\text{K})$	0.05	1.163	
$X_{ac}/\%$	0.05	0.44	

根据上表, 确定检出水平 $\alpha=0.05$, 在表A.2中查出临界值 $G_{0.95}(5)=1.672$, 根据本实验室测试得到参数 ΔH 、 C_p 和 X_{ac} 计算得到 G_n 值均小于 $G_{0.95}(5)$, 表明本实验室测试参数均为非离群值, 证明该方法获取 ΔH 、 C_p 和 X_{ac} 的测试结果再现性偏差满足要求。

C.2.5.4.2 正确度评估

对水在25℃的比热容进行测试, 对测定值和水的比热容标准值之差按下式进行 t 验证:

$$t_c = \frac{|x - R|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

式中, x 为测试值, R 为标准值, s 为标准偏差。采用RC1e测试水的比热容(25℃)数据结果见表C.11:

表C.11 RC1e测试

试验编号	1	2	3	4	5	6	平均值
水的 $C_p/(\text{J}/\text{g}\cdot\text{K})$	4.1774	4.1656	4.1723	4.1719	4.1801	4.1723	4.1733

查《化学化工物性数据手册》可知水在25℃的标准比热容值为4.1846J/g·K, 测得水在25℃比热容平均值为4.1733J/g·K, 计算标准偏差 $s=0.011$, 则 $t_c=2.516$ 。

查 t 验证临界分布表(95%置信概率下双侧分布的 t 值), 可知临界值 $t_{0.05,5}=2.571$ 。比较 t_c 与 $t_{0.05,5}$, 可知 $t_c < t_{0.05,5}$, 说明采用RC1e测试水在25℃下比热容的测试结果与水的比热容标准值之间不存在实质性偏倚, 表明该试验方法的正确度满足要求。

C.2.5.5 影响结果因素的系统性评审

具体评审内容见C.12。

C.12 系统性评审

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
仪器校准	拆卸温度传感器、压力传感器校准后采用校准物质进行系统性能验证
仪器功能检查	加热及冷却系统功能检查、导热油液位、搅拌系统功能检查、紧急制冷系统功能检查等
环境条件的影响	例如电压波动、阳光直射、空气湿度大于80%、附件存在强电厂或强磁场等
安全防护	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

C.2.5.6 实验室间比对结果

另附。

C.2.5.7 试验过程原始记录

另附。

C.2.5.8 方法不确定度报告

另附。

C.2.5.9 典型报告

另附。

C.2.5.10 质量监控

另附。

C.3 方法确认结果

经确认，实验室具备按照T/CIESC 0001-2020《化学反应量热试验规程》开展化学反应热安全性参数的检测能力，满足检测标准的各项要求，可以开展此项检测工作。

全国团体标准信息平台

附 录 D
(资料性)
测量不确定度评定范例

D.1 外推温度测量不确定度的评定范例

D.1.1 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。

D.1.2 测量步骤

准确称取适量的热分析标准物质（钢），置于标准坩锅中，设置氮气流动速率为50mL/min，升温速率为10°C/min，选择钢的程序升温范围为120°C~180°C，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D.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。

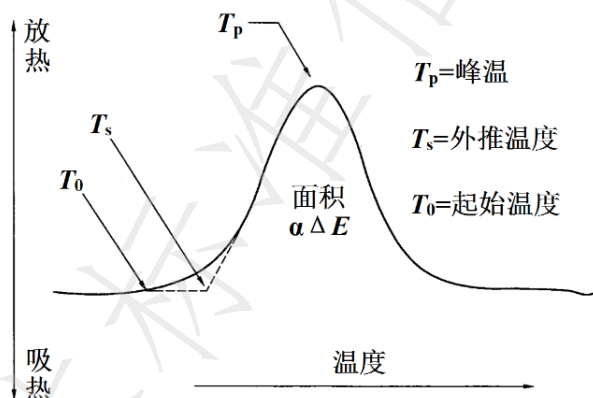


图 D.1 典型差示扫描量热放热曲线

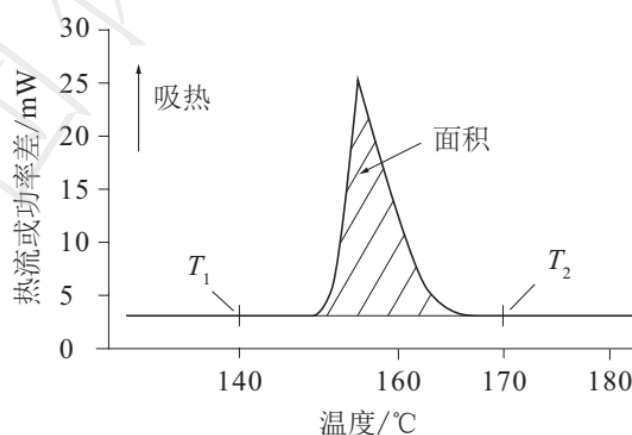


图 D.2 熔化温度和热量测量示意图

D.1.3 被测量

T_0 -标准物质熔化温度示值，°C。

D.1.4 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。根据差示扫描热量仪的测量过程分析，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 $u(T_c)$ ；
- (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 $u(T_\delta)$

D.1.4.1 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(1)计算标准偏差，结果见表D.2。

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

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 D.2 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：

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

D.1.4.2 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℃， $U=0.26^\circ\text{C}$ ($k=2$)，则由标准物质引入的标准不确定度：

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

D.1.4.3 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℃，则温度区间半宽度为0.005℃。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。

D.1.5 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：

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

D.1.6 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：

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

D.1.7 报告结果

外推温度 T_s ：(156.65±0.34)°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%。

D.2 反应热测量不确定度的评定实例

D.2.1 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。

D.2.2 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，设置氮气流动速率为50mL/min，升温速率为10°C/min，选择钢的程序升温范围为120°C~180°C，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（见图D.1）。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。

D.2.3 被测量

$$\Delta H=A/m$$

式中：

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）。

D.2.4 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 $u(\Delta H_s)$ 。

D.2.4.1 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D.3。

表 D.3 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		

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

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， $n=7$ 。

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：

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

D. 2. 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：

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

D. 2. 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：

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

D. 2. 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：

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

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。

D. 2. 5 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：

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

D. 2. 6 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：

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

D. 2. 7 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 E
(资料性)
检测对象名称表述范例

表E.1提供了“检测对象”名称表述范例。

表 E.1 “检测对象”名称表述范例

序号	领域	产品类别	检测对象名称
1	农药	杀虫剂、除草剂、杀菌剂、熏蒸剂、杀线虫剂和杀鼠剂等	农药产品及农药原料和中间体
2	染料	直接燃料、硫化燃料、还原燃料、反应燃料、显色燃料、酸性燃料、媒介燃料、分散燃料、碱性燃料和阳离子燃料等	染料产品及原料
3	涂料（油漆）	酚醛树脂漆、醇酸树脂漆、氨基树脂漆、硝基漆、过氯乙烯漆、乙烯树脂漆、丙烯酸树脂漆、聚酯树脂漆、环氧树脂漆、聚氨酯漆等	漆与有关的表面涂料产品及原料
4	油墨	干性油墨、树脂油型油墨、有机溶剂型油墨、乙二醇型油墨等	油墨产品及原料
5	颜料	偶氮颜料、有机合成颜料等	颜料产品及原料
6	粘合剂	通用胶粘剂（聚氨酯类、氯丁橡胶类）、结构胶粘剂（环氧树脂类、酚醛树脂类、聚丙烯酸酯类、聚氨酯类）等	粘合剂产品及原料
7	防臭防霉剂	杀菌防霉剂（取代酚类、杂环化合物类、有基金属化合物类等）	杀菌防霉剂产品及原料
8	医药	化学原料药、医药中间体、制剂、药用辅料、药品等	医药化工产品及其医药化工原料

附录 F

(资料性)

化工产品热安全检测项目/参数表述范例

F.1 化学物质热稳定性检测项目/参数表述范例

表F.1提供了化学物质热稳定性检测项目/参数表述范例。

表 F.1 化学物质热稳定性检测项目/参数表述范例

序号	项目/参数	检测标准/条款号	说明	备注
1	化学物质热稳定性/起始温度、外推起始温度、反应焓	GB/T 13464-2008	绝对压力范围 100Pa~7MPa、温度范围(仪器温度测试范围)	配备耐高压金属坩埚
			常压、温度范围(仪器温度测试范围)	未配备耐高压金属坩埚
2	化学物质热稳定性/起始温度、外推起始温度、反应焓	GB/T 22232-2008	绝对压力范围 100Pa~7MPa、温度范围 27~527℃、惰性气体中进行的试验	配备耐高压金属坩埚
			常压、温度范围 27~527℃、惰性气体中进行的试验	未配备耐高压金属坩埚
3	化学物质热稳定性/反应热、绝热温升、始点温度、最大反应速率到达时间	SN/T 3078.1-2012	不测: 9.1	不具备比热容测试能力
			/	具备比热容测试能力
4	化学物质热稳定性/TG 起始温度、TG 质量变化、DTG 起始温度	SN/T 3078.2-2015	室温~800℃	
5	化学物质热稳定性/起始分解温度、分解终止温度、绝热温升、分解放热量	NY/T 3784-2020	不测: 4.6.2	不具备比热容测试能力
			/	具备比热容测试能力

F.2 化学反应热安全性检测项目/参数表述范例

表F.2提供了化学反应热安全性检测项目/参数表述范例。

表 F.2 化学反应热安全性项目/参数表述范例

序号	项目/参数	检测标准/条款号	说明	备注
1	化学反应热安全性/反应热	T/CIESC 0001-2020/5.4、6.3	压力范围、温度范围(例如: 常压反应釜只测-30℃~200℃、压力 0~50mbar; 高压反应釜只测-10℃~200℃、压力 0~60bar)	根据是否配备耐高压反应釜确定压力范围,温度范围为配备的反应量热仪温度测试范围
2	化学反应热安全性/反应体系比热容	T/CIESC 0001-2020/6.3.2.4		
3	化学反应热安全性/最大热累积度	T/CIESC 0001-2020/5.5、6.3		

参 考 文 献

- [1] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
 - [2] GB 51283—2020 精细化工企业工程设计防火标准
 - [3] SN/T 4370—2015 进出口化工产品检验监管规程 通则
 - [4] CNAS-GL051:2022 化工产品热安全检测领域实验室认可技术指南
 - [5] JJG (教委) 014—1996 热分析仪检定规程
 - [6] 《易制毒化学品管理条例》(中华人民共和国国务院令 第445号)
 - [7] 《易制爆危险化学品治安管理办法》(中华人民共和国公安部令 第154号)
-