

团 体 标 准

T/CCSAS 055—2025

用差示扫描量热法测定化学品 热稳定性的标准试验方法

Test method for thermal stability of chemicals by differential
scanning calorimetry

2025-03-03 发布

2025-03-03 实施

中国化学品安全协会 发 布
中国标准出版社 出 版

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 方法概要	2
5 仪器	3
6 样品和参比物	4
7 测试与计算	4
8 安全措施	5
9 校准	5
10 测试条件	5
11 报告	6
附录A (资料性) 高压差示扫描量热仪测试方法的附加步骤	7
附录B (资料性) 物料热稳定性数据的用途和偏差	9
参考文献	12

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。

本文件由中国化学品安全协会提出并归口。

本文件起草单位：华东理工大学、中国化学品安全协会、中国工程物理研究院化工材料研究所、上海市公安局物证鉴定中心、苏州华澈安全科技有限公司、天津大学。

本文件主要起草人：盛敏、王芳芳、王欣、吴展华、李玮晔、李诗怡、田均均、沈雯怡、吕小宝、石军、郝琳。

全国团体标准

用差示扫描量热法测定化学品 热稳定性的标准试验方法

1 范围

本文件规定了使用差示扫描量热仪(DSC)或高压差示扫描量热仪测量化学品热稳定性的标准试验方法所用的仪器和材料、试样、试验步骤、试验结果、精确度和安全事项等。

本文件适用于使用密闭高压样品容器对固体、液体或浆料物质做热稳定性测试;测试条件为绝对压力为 100 Pa~30 MPa,温度为 273 K~800 K,顶空气氛为惰性气体或反应性气体的测试。

注:如果使用高压差示扫描量热仪测定液体或固体自身的热稳定性,注意汽化效应对结果的影响。高压差示扫描量热仪用于测定需要加压反应顶空的情况(附录 A)。高压差示扫描量热仪使用密封的高压样品容器来评估液体或固体样品的固有热稳定性。

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 22232—2008 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法

ASTM E537-24 化学物质的热稳定性测定的差示扫描量热法(Standard Test Method for Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry)

ASTM E967-18 差示扫描量热和差热分析仪温度校准指南(Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters)

ASTM E968-02 差示扫描量热热流校准的指南(Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters)

ASTM E1860-23 热分析仪消逝时间校准的试验方法(Standard Test Method for Elapsed Time Calibration of Thermal Analyzers)

ASTM E2744-21 热分析仪的压力校准的标准测试方法(Standard Test Method for Pressure Calibration of Thermal Analyzers)

3 术语和定义

GB/T 22232—2008 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

DSC 曲线 DSC curve

差示扫描量热仪法测试时,以热流变化为纵坐标、以温度或时间为横坐标记录的曲线。

3.2

第一次扫描 first scan

第一次升温时,记录从开始温度到结束温度的原始样品热流信号的曲线。

3.3

重新扫描 rescan

同一被测样品在第一次扫描完成并冷却后,再次从开始温度到结束温度进行扫描,记录被加热后的原始样品或其分解产物的热流信号,可用于基线的确定。

3.4

起始温度 onset temperature or left limit

T_0

首次观察到测试样品的热流信号偏离既定热流基线的温度(图 1 和图 2 中的左极限),即第一次偏离基线或峰积分的左极限。

3.5

外推起始温度 extrapolated onset temperature

T_x

将峰值前缘拐点处的切线外推至与基线(峰值之前)的交点对应的温度。

3.6

峰值温度 peak temperature

T_p

DSC 曲线最大热流偏转所对应的温度(图 1 和图 2 中的峰值)。

3.7

顶空气相组分 headspace atmosphere

将样品放入密闭的测试容器内的气相部份。

4 方法概要

4.1 在 DSC 测试中,仪器直接测量样品焓变相关的热流(Δq),同时还测量样品或参比样品的绝对温度(T)或两者的平均温度和时间。

4.2 测试时应将待检测样品和热稳定的参比样品置于不同的容器中,在同一顶空气相组分下以 2 K/min~20 K/min(建议值为 10 K/min)的控制温升速率同时加热,并以热流变化速率(Δq)为纵坐标,温度(T)为横坐标进行记录。

4.3 当样品经历焓变时,这种变化表现为热流记录偏离基线。

4.4 确定并报告起始温度(T_0)、外推起始温度(T_x)、峰值温度(T_p)、末端温度(T_e)和积分峰面积(焓, ΔH)。

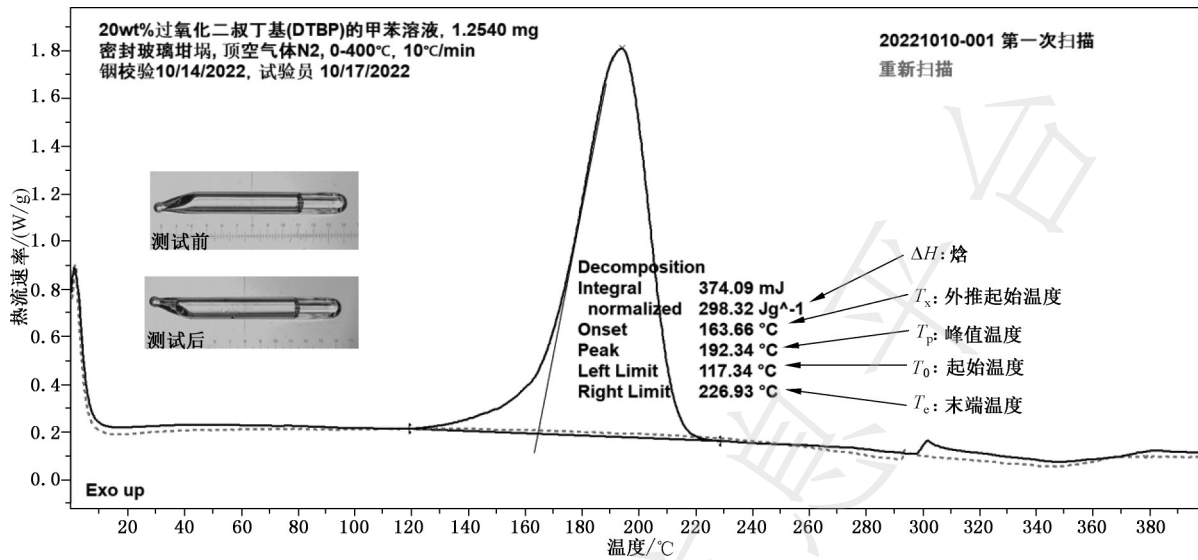


图1 典型的放热DSC曲线

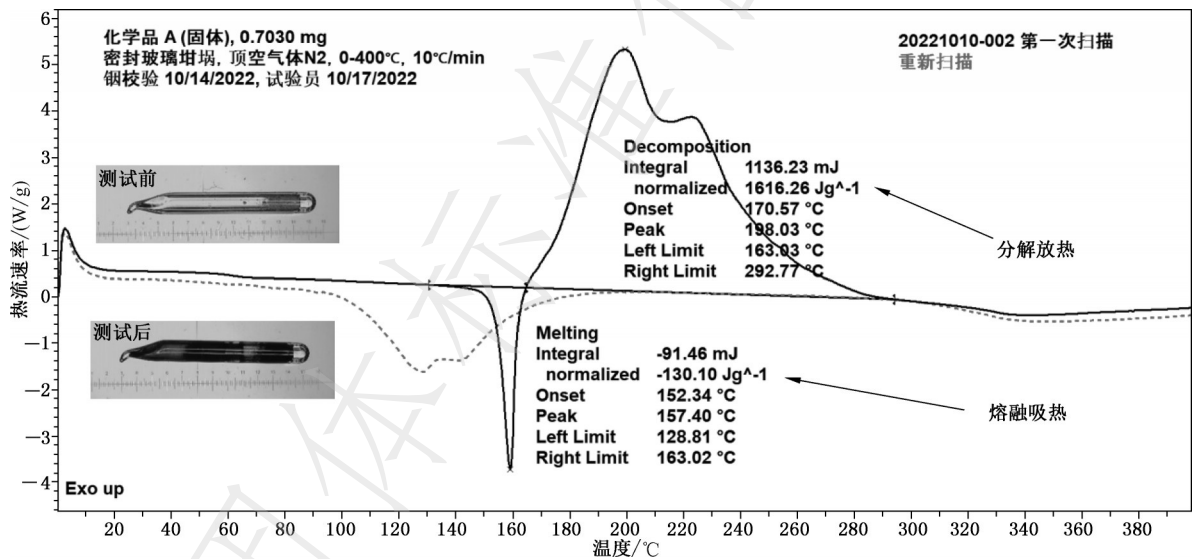


图2 描述紧随熔融后的放热分解过程的DSC曲线

5 仪器

5.1 差示扫描量热仪 DSC: 差示扫描量热法应使用能显示热流随温度、时间变化的设备。差示扫描量热仪应提供 0.1 mW 差示扫描量热能力, 包括检测室和冷却系统。

5.1.1 样品炉: 在差示扫描量热法适用的温度范围内, 以恒定温度或恒定速率(如 2 K/min~20 K/min)对样品和参比物进行均匀的受控加热。

5.1.2 温度传感器: 显示样品/样品炉温度, 误差不应超过 ± 0.1 K。

5.1.3 差示传感器: 检测样品和参比物之间相当于 0.1 mW 的温度差或热流差。

5.1.4 吹扫系统: 以一定的吹扫速率(通常为 50 mL/min \pm 5 mL/min), 维持检测室内的惰性气体(例如氮气、氦气或氩气)或活性气体(例如空气)环境。

5.1.5 温度控制器: 能操作样品炉在选定的温度范围内(273 K 或环境温度至 800 K)完成特定的温度程序, 其中温度变化速率为 2 K/min~20 K/min, 误差为 ± 0.1 K/min。设备和试验的温度范围可通过适当

的冷却扩展到 120 K,或者通过适当的设备扩展到 1 273 K 或更高。

5.1.6 数据收集记录仪:提供获取、存储和显示测量或计算信号,或两者兼而有之。差示扫描量热法输出信号应包含热流、温度和时间。

5.1.7 冷却系统:如果需要低温条件时,差示扫描量热仪应配备冷却系统,加速从高温条件冷却,并维持低温环境温度。

5.2 样品容器:密封被测样品,并应在分析过程中保持适当的压力以防止样品泄漏。

5.2.1 容器高压要求:这种高压容器宜至少能承受 7 MPa 或最高温度下样品蒸汽压力的两倍。常见容器如密封玻璃坩埚、镀金高压坩埚、高压不锈钢坩埚等。

注:非热稳定性的 DSC 分析(如熔点研究、玻璃化转变研究等)的推荐样品容器为典型的铝制坩埚(如敞口、带针孔盖和密封盖);但做热稳定性的 DSC 分析时,若使用铝制坩埚(如敞口、带针孔盖和密封盖),仅限于在 DSC 分析过程中不会熔化,也不会因分解而产生气体或液体产物的固体样品(更多信息见附录 B)。

5.2.2 容器的材料应对样品和参比物具有惰性。

注:铝与许多化学物质发生反应,如酸、碱、氧化剂和卤代化合物等。玻璃与强碱和氢氟酸反应。不锈钢与酸和氧化剂发生反应。甚至金在高温下也会与强氧化剂发生反应。

5.2.3 容器应达到试验所需的密封要求,其材质应具有一定的物理惰性,以符合本文件对盛装样品和参比物的具体要求(如避免泄漏)。

示例:水在 573 K(300 °C)时的蒸汽压为 8.5 MPa,为避免泄漏,对加热超过 573 K(300 °C)的水溶液进行 DSC 分析时,应使用至少能承受 17 MPa 的样品容器。

5.3 天平:量程应为 100 mg 或更大,用于称重样品、容器或两者之和;精度应达 ± 0.01 mg 或更低。

6 样品和参比物

6.1 样本量的选择应综合考虑物料的可获得性、所需的稀释程度、仪器的灵敏度、焓变的大小和加热速率。

6.2 样本量应与可能发生突然大能量释放的情况相适应,采用尽可能小的物料量(如 0.5 mg~5 mg)进行测试。

6.3 被测试样品应能代表所研究的物料特性,毫克级非均相样品(如两相液体、浆液或多种固体的混合物)的制备和取样应注意均匀,所取测试样品与原非均相样品物料特性一致。

6.4 参比物在研究温度范围内不应发生任何热转变。典型的参比物为一个空的样品容器。

7 测试与计算

7.1 样品制备

称量并记录空样品容器的质量 m_0 ,单位为 mg。将待测样品加入样品容器中,称重并根据前后质量差获得加入样品的质量 m_c ,单位为 mg;对于顶空气相组分不是空气的分析,调整顶空气相组分为所需气体之后,密封容器。然后,将装有待测样品的密封容器称重为 m_1 ,并将其与装有参比物的容器一起放入 DSC 中。

7.2 DSC 测试

加热 DSC 的测量单元(第一次扫描),控制速率为 2 K/min~20 K/min,记录 DSC 曲线,继续加热,直到记录到测试程序设定的温度上限。大多数有机物的正常温度范围可为 273 K~773 K(0 °C~500 °C)。将测量单元冷却至起始温度,并以与第一次扫描相同的速率在相同的温度范围内重新加热扫描相同的样品(重新扫描)。需要记录再加热期的 DSC 热流曲线。分析完成后,将测量单元恢复到环境

温度。再次称重该容器计质量为 m_2 。将这个重量与测试前称量的质量 m_1 进行比较,应在报告中如实记录重量的变化情况;如果样品质量损失 $(m_1 - m_2)/m_c$ 大于 10%,则可能存在泄漏或密封问题,应放弃该分析结果,用更少的进样量重新测试分析。

7.3 计算

从反应放热前第一次扫描的点到反应放热后第一次扫描的点,在差热流曲线上构建基线(如图 1 所示),重新扫描可作为构建基线的参考。对反应放热下的面积以时间为函数进行积分,得到反应焓;计算的反应焓,按有效数字运算规则保留小数。记录观察到的任何反应的起始温度(T_0)、外推起始温度(T_x)、峰值温度(T_p)和末端温度(T_e)(如图 1 所示)。

8 安全措施

- 8.1 初始试验时,应在样品制备和试验过程中采取防护措施,配戴试验服、护目镜、手套等防护用品。
- 8.2 当需要通过研磨来减小样品粒度时,测试方法的使用者应假定物料对摩擦和静电放电敏感,物料在研磨前应进行适当的测试,研磨量宜不超过 20 mg。在处理不了解危险特性的物料时,宜在操作前获取且化学品安全说明(SDS),并使用 SDS 推荐的防护设备。
- 8.3 高温高压测试操作时,应采取防烫伤、防爆炸等与温度和压力相关的防护措施(例如防烫手套、防护面罩等)。
- 8.4 应将测试样品的质量限制在特定类型容器的推荐样本量内,降低高压 DSC 样品容器破裂损坏仪器的风险。
- 8.5 宜使用排气系统去除加热物料时释放的有毒或腐蚀性的废气。

9 校准

- 9.1 按照操作手册的描述,执行仪器制造商推荐的全部校准程序。
- 9.2 校准温度信号可参照 ASTM E967-18 的测试方法。
- 9.3 校准热流信号可参照 ASTM E968-02 的测试方法,建议采用 99.9% 钢金属,熔融热应为 $28.58 \text{ J/g} \pm 2.86 \text{ J/g}$,校准频率建议为每周一次。
- 9.4 校准时间信号可参照 ASTM E1860-23 的测试方法,校准范围应为 $\pm 0.5\%$ 。
- 9.5 校准物料热稳定性可参照 ASTM E537-24,建议采用 20 wt% 过氧化二叔丁基(DTBP)/80 wt% 甲苯,分解热应为 $-307.7 \text{ J/g} \pm 16.1 \text{ J/g}$,温升速率为 10 K/min 时外推起始温度为 $437.85 \text{ K} \pm 1.5 \text{ K}$ ($164.7 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1.5 \text{ }^\circ\text{C}$)^[6]。

10 测试条件

10.1 样品量

样品量宜为 0.5 mg~5 mg。如果样品容易泄漏或造成容器破裂时,应减小进样量。

注:对于特性未知的样品,先用不超过 1 mg 的样品,如果放热响应不大,再增加进样量。

10.2 升温速率

升温速率宜为 $2 \text{ K/min} \sim 20 \text{ K/min}$ (建议 10 K/min)。如果吸热峰之后立即出现放热峰(如图 2 加所示),则宜将升温速率降低至 $1 \text{ K/min} \sim 4 \text{ K/min}$ 。

注:起始温度、外推起始温度和峰值温度受升温速率的影响,比较在相同升温速率下得到的结果。

10.3 温度范围

温度范围宜为 273 K~673 K(0 °C~400 °C)或室温至 673 K(室温至 400 °C)。

10.4 样品容器的压力范围

样品容器的最大工作压力范围宜大于 7 MPa 或为最高温度下蒸汽压的两倍。

11 报告

报告至少应包含以下信息：

- 样品的名称、成分、物理状态、组合或配方,或任何样品制备或预处理过程,或两者兼有；
- 仪器信息；
- 样品容器和顶空气体；
- 升温速率和温度范围；
- 由 DSC 曲线记录确定的反应的起始温度、外推起始温度、峰值温度和结束温度,应记录任何可能干扰上述一个或多个参数测定的过程(如熔化)；
- 当使用不同的大气成分或压力或不同的加热速率重复热分析时,应注明 DSC 曲线中由于不同的试验条件而导致的任何新峰,并注明计算得到的反应焓和样品失重的百分比；
- 所使用的测试方法的具体版本日期。

附录 A

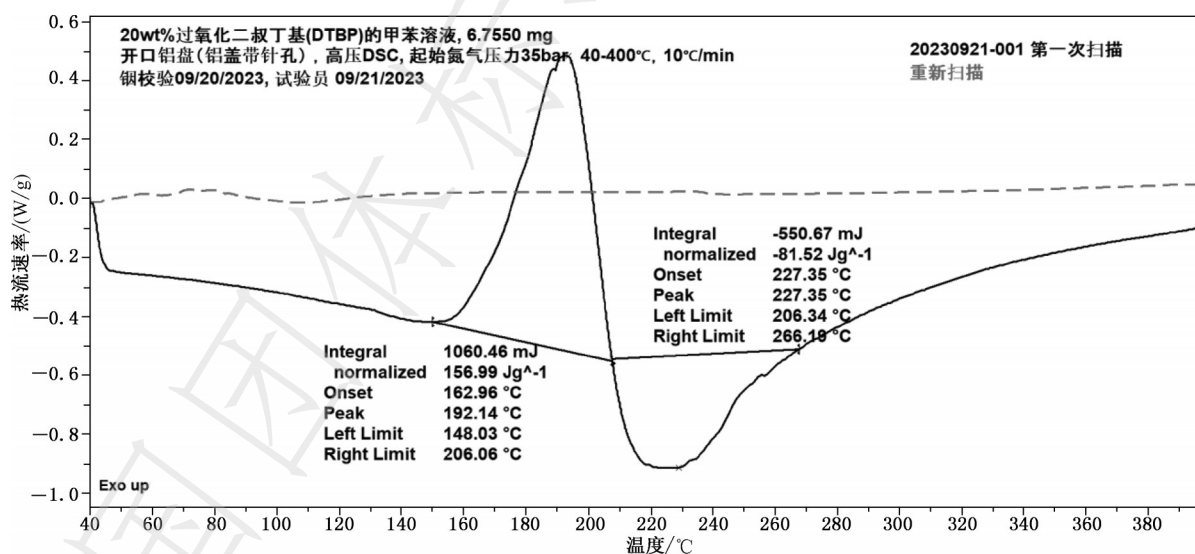
(资料性)

高压差示扫描量热仪测试方法的附加步骤

A.1 测试注意事项

A.1.1 因为在典型的高压差示扫描量热仪中,高压釜体积常比样品体积大很多倍,所以测试样品在高温条件的蒸发汽化效应可能会显著影响测量结果。故使用高压差示扫描量热仪来研究挥发性物质(液体样品,或在测试过程中熔化的固体样品)的内在热稳定性时,不宜使用开口或低压DSC样品容器。测试物质在顶空体积中的分压主要取决于其自身蒸汽压力(取决于温度)。即使顶空已含有高压的其他惰性气体,被测物质仍可能在测试过程中蒸发汽化。蒸发汽化导致的吸热效应以及测试样品在样品容器中物质损失都可能导致不可靠的热稳定性测试结果。如图A.1所示,同样的20 wt%过氧化二叔丁基(DTBP)/80 wt%甲苯样品,利用开口铝盘在高压坩埚中初始压力35 bar测量其热稳定性时,获得一个较小的放热峰和一个吸热峰,跟图1中的自身分解放热峰差别很大。

A.1.2 使用高压差示扫描量热仪的范围限于研究测试样品跟顶空气体相互作用(例如,在含氧顶空内测量液体或固体样品的氧化稳定性,详细的操作方法可参考SH/T 0790—2007和GB/T 19466.6—2009)。对于评估液体样品的自身热稳定性,即使在高压差示扫描量热仪器中,仍宜使用密封的高压样品容器,且通过高压差示扫描量热仪中样品容器外部加压能有效提高高压样品容器的抗压能力。



图A.1 高压DSC里用开口铝坩埚(铝盖带有针孔)测试20 wt% DTBP的甲苯溶液DSC曲线

A.2 安全注意事项

整个测试过程中的工作压力不应超过差示扫描量热仪允许的最大工作压力。

A.3 设备

A.3.1 密封高压釜的最大设计压力:不小于在本文件所要求的最高压力范围。

A.3.2 加压气源:能够在测试高压釜内维持在0.10 MPa至最高压力之间的调节压力的气体。

A.3.3 压力传感器等装置:用于测量高压釜内的压力,精度为 $\pm 5\%$ 。

A.3.4 压力调节器等装置:可将高压釜内施加的压力调节到所需值,精度为 $\pm 5\%$ 。

A.3.5 稳压器等装置:能够使测试室内的施加压力恒定,精度为 $\pm 5\%$ 。

A.3.6 阀门:用于控制测试高压釜内的加压气体或用于隔离压力系统的组件,或两者兼有。

A.3.7 样品容器:为了允许被测样品和加压气体的相互作用,宜使用开放式DSC样品容器。

A.4 校准

压力信号的校准可参照ASTM E2744-21的测试方法。

A.5 步骤

用此加压步骤代替密封样品容器步骤:将装有被测样品和参比物的DSC样品容器放在DSC传感器上后,密封试验箱,用所需气体加压至所需压力。

附录 B

(资料性)

物料热稳定性数据的用途和偏差

B.1 用途

B.1.1 本文件可用于检测包括液体、固体及挥发性化学品的热稳定性数据,并可测量这些反应发生的温度及其焓变(热量)。当对化学物质或混合物的热稳定性了解较少时,宜用本文件作为热危害的早期测试方法(或筛选测试)。

B.1.2 焓变的大小在某些特定情况下未必可以表示其相对危险性。例如,某些放热反应通常伴随着有害气体的释放。另外,某些放热反应其能量释放的程度可能因挥发性产物的受限制程度不同而有很大的差异。因此,放热反应及相应温度的存在是本文件最重要的评判标准(见图1)。

B.1.3 如果样品质量损失率(DSC样品容器分析前后的质量差除以DSC分析前的被测样品质量)大于10%,则可能已经发生泄漏。样品泄漏通常会引引起人工吸热或没有放热,从而导致不可靠的热稳定性评估数据,因此重新测试分析。

B.1.4 在进行差示扫描量热仪(DSC)分析时,当研究的固体物质能够在分析温度范围内熔化或液化时,则需要在密封的高压差DSC样品容器中进行DSC分析(在最高温度下能够容纳至少7 MPa或两倍的蒸汽压力)。这种密封的高压容器可最大程度的减少蒸发所带来的吸热效应。例如,在0℃~400℃的温度范围内,使用铝坩埚(有针孔)和铝坩埚(无孔)中分别研究20 wt%过氧化二叔丁基(DTBP)的甲苯溶液样品。两种分析的样品质量损失都超过99%,开口铝坩埚(有针孔)1由于沸点附近的蒸发(如图B.1所示)显示出一个吸热峰(DTBP的沸点为111℃,甲苯的沸点为110.6℃),而密闭铝坩埚(无孔)(如图B.2所示)显示出破裂活动。图B.1、图B.2都不显示如图1所示的物料自身分解放热信息。

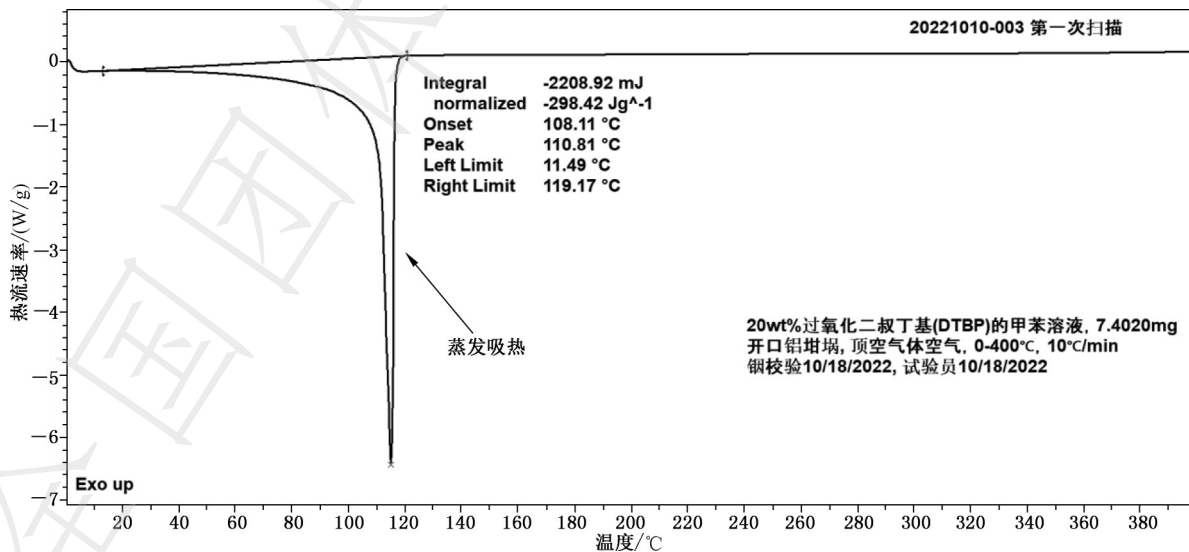


图 B.1 开口铝坩埚(有针孔)内测试 20 wt% DTBP 的甲苯溶液 DSC 曲线

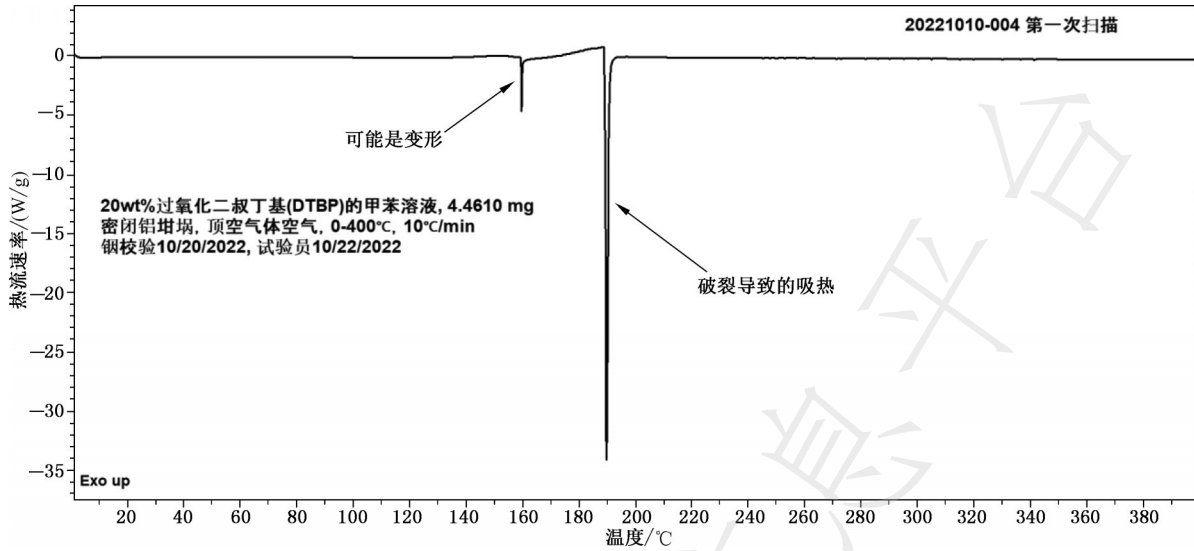
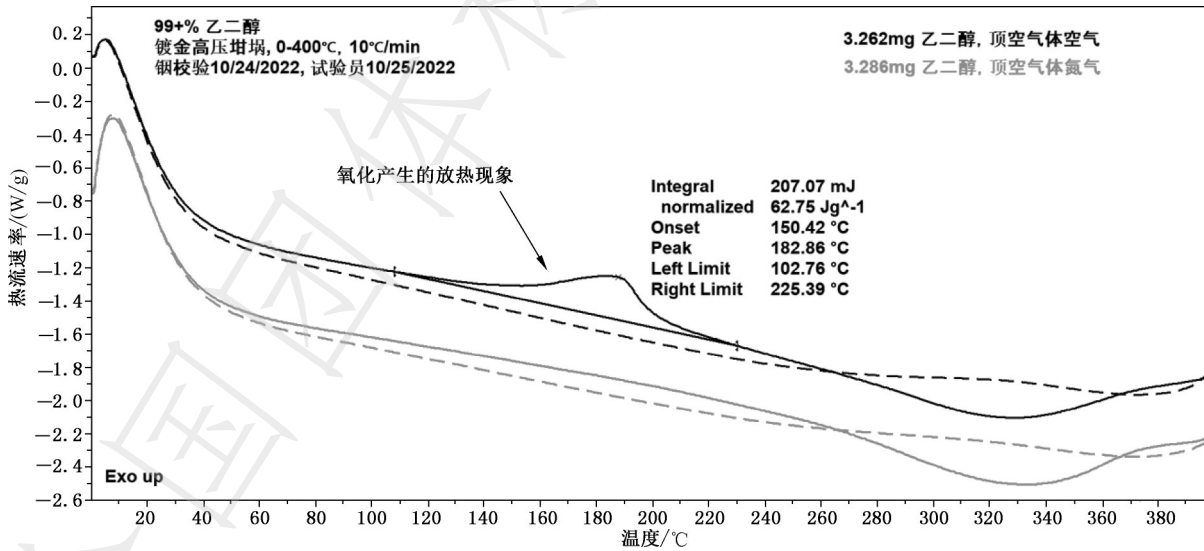


图 B.2 密封铝坩埚(无孔)内测试 20 wt% DTBP 的甲苯溶液 DSC 曲线

B.1.5 密封高压 DSC 样品容器内的顶空气体可能影响热稳定性评估。与惰性顶空气体相比(尤其是对有机物样品),活性顶空气体可能会引入一个额外的放热峰(如使用空气时的氧化峰)。例如,乙二醇在镀金 DSC 样品容器中进行研究,顶空分别为空气(在试验台上密封)和氮气(在氮气手套箱中密封)。如图 B.3 所示,只有使用空气的 DSC 测试结果显示了额外的放热峰。

注:如果能估计出可用氧气量,则可近似计算空气氧化峰的放热焓。基于氧的氧化反应是放热的,每摩尔氧气释放大约-418.4 kJ 的能量。假设样品在常温和常压下密封(20 °C 和 1 bar),这相当于 3.65 mJ/μL 的空气。例如,在图 B.3 的测试中,将约 50 μL 的空气密封在容器中,预计能量释放为-183 mJ 或-56 J/g。



标引序号说明:

- 黑色——顶空气体为空气;
- 绿色——顶空气体为氮气。

图 B.3 乙二醇在不同顶空气体情况下在镀金高压 DSC 样品容器中的 DSC 曲线

B.1.6 对于某些物质,在测试含有低浓度该物质的混合物时,放热反应期间的焓变速率可能很小,从而使热稳定性的评估变得困难。一般来说,在较高的浓度下重复分析可以通过增加焓变率从而改善评估

结果。

B.1.7 本文件的三个重要标准是：检测焓变、事件发生时的近似温度和对其焓变的估计。

B.2 偏差

B.2.1 偏差是测试结果与公认参考值之间的差异。

B.2.2 三苯甲叠氮的反应焓、起始温度或外推起始温度无公认参考值，可不提供偏离信息。

B.2.3 三苯甲叠氮的反应焓、起始温度和外推起始温度的平均值分别为： $\Delta H = 722.8 \text{ J/g}$ ， $T_0 = 431.9 \text{ K}$ (158.7 °C)， $T_x = 469.9 \text{ K}$ (196.5 °C)。

B.2.4 某实验室对一种物料(过氧苯甲酸叔丁酯)进行实验室内检测，提供信息如下。

- a) 在 10 K/min 升温速率下，外推起始温度的平均值为 391.3 K (118.1 °C)。加热速率在 4 K/min~14 K/min 时，它的温度范围为 382.9 K~395.2 K (109.7 °C~122.0 °C)。
- b) DSC 测定的反应焓平均值为 $987 \text{ J/g} \pm 83 \text{ J/g}$ 。该数值与文献中用微量热法测定的有机溶剂中热分解的值 ($709 \text{ J/g} \pm 23 \text{ J/g}$) 基本相符^[9]。

参 考 文 献

- [1] ASTM E967-18 Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters
- [2] ASTM E968-02 Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters
- [3] ASTM E1860-23 Standard Test Method for Elapsed Time Calibration of Thermal Analyzers
- [4] ASTM E2744-21 Standard Test Method for Pressure Calibration of Thermal Analyzers
- [5] ASTM E537-24 Standard Test Method for Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry
- [6] Sheng, M., Valco, D., Tucker, C., Org. Process Res. Dev. 23 卷, 2200-2209(2019).
- [7] SH/T 0790—2007 润滑脂氧化诱导期测定法(压力差示扫描量热法)
- [8] GB/T 19466.6—2009 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第6部分:氧化诱导时间(等温 OIT)和氧化诱导温度(动态 OIT)的测定
- [9] Villenave, J.J., Filliarre, C., Mallard, B., thermochimica acta, 39 卷, 215-226(1980).
-