



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 4896—2017

危险化学品蒸气压测定方法

Test method of vapour pressure for dangerous chemicals

2017-08-29 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本标准起草单位：中华人民共和国湖南出入境检验检疫局、中华人民共和国天津出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：王利兵、王华、朱绍华、李宁涛、龚强、成婧、焦艳娜。

引 言

本方法是 OECD104 试验方法的修订方法,其在 1981 年首次引入 OECD 试验方法并于 1995 年初次修订。在本方法中,一种新的试验方法:渗出法-等温热重分析法被引入,渗出法-等温热重分析方法源自 1992 年 EC“蒸气压测定法”及其 BASF 于 2001 年制定的适用于极低蒸气压(低于 10^{-10} Pa)物质的蒸气压测定方法^[1]。本方法对于其他几种蒸气压测定方法同时进行了适用性范围再评估。

对于纯物质,在热力学平衡条件下,蒸气压仅是温度的函数^[2,3]。目前没有单一的试验方法能够适用于 10^{-10} Pa~ 10^5 Pa 所有压力范围的蒸气压测定。

本标准的 8 种测定方法可以满足各种不同范围的蒸气压的测定。

危险化学品蒸气压测定方法

1 范围

本标准规定了固体、液体物质蒸气压测定的术语和定义、参照物、试验原理、试验方法、数据和试验报告。

本标准适用于在试验条件范围内不发生分解的固体、液体物质的蒸气压测定。对于由于技术原因不能进行测定的物质,蒸气压可采用本标准附录 A 中的方法进行计算。

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。凡是注明日期的引用文件,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 22229 工业用化学品 固体及液体的蒸气压在 10^{-3} Pa 至 1 Pa 范围内的测定 蒸气压平衡法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

蒸气压 vapour pressure

固体或液体的饱和压力。

注:在 SI 计量体系中,压力单位为帕(Pa),其他单位与该单位换算如下:

1 托(Torr)=1 毫米汞柱(1 mmHg)= 1.333×10^2 Pa

1 大气压(atm)= 1.013×10^5 Pa

1 巴(bar)= 10^5 Pa

在 SI 计量体系中,温度单位为开尔文(K),绝对温度与摄氏温度换算如下:

$T = t + 273.15$

其中 T 为绝对温度, t 为摄氏温度。

4 参照物

蒸气压测定无需参照物,仅在对比使用不同方法测定所得蒸气压结果时使用参照物。

5 试验原理

5.1 概述

根据热力学平衡原理,纯物质的蒸气压仅为温度的函数,测量不同温度条件下的物质蒸气压,在一定温度范围内,根据 Clapeyron-Clausius(克拉贝龙-克劳修斯)方程,纯物质蒸气压的对数值与绝对温度的倒数呈线性关系,如式(1)所示。

$$\lg p = \frac{\Delta H}{2.3RT} + K$$

.....(1)

式中：
 p ——蒸气压,单位为帕(Pa)；
 ΔH ——摩尔气化热,单位为焦每摩尔(J/mol)；
 R ——通用气体常数,8.314 J/(mol·K)；
 T ——绝对温度,单位为开(K)；
 K ——常数。

本标准 8 种蒸气压测量方法原理见 5.2~5.9。

5.2 动力学法

通过测量在 $10^3\text{ Pa}\sim10^5\text{ Pa}$ 范围内不同压力条件下样品的沸点进行样品蒸气压测定,同时本方法同样可以测量 600 K 以下的样品沸点。基于柱流体静力学原理,在液体表面以下 3 cm~4 cm 处沸点比表面高约 0.1 ℃。在动力学测定中,温度计置于液体表面之上的蒸气部位^[4],样品液体沸腾运动至温度计水银球上方后与大气压达到平衡的稀薄液层覆盖水银球,此时温度为该液体沸点。本方法不适用于起泡物质蒸气压测定。

5.3 静力学法

在指定温度条件下测定平衡蒸气压^[5],适用于 $10\text{ Pa}\sim10^5\text{ Pa}$ 范围内多组分液体、固体样品,同时部分适用于 $1\text{ Pa}\sim10\text{ Pa}$ 范围蒸气压测定。

5.4 液体蒸气压力计法

在较低压力条件下除去比样品更易挥发的杂质后,一定温度条件下样品蒸气压与惰性气体压力相平衡测量样品蒸气压^[6]。本方法适用于液体、固体样品蒸气压测定,但不适用于多组分样品,对于含有非挥发性杂质的样品试验误差较小,推荐测量压力范围为 $10^2\text{ Pa}\sim10^5\text{ Pa}$ 。

5.5 渗出法:蒸气压平衡^[7]

样品在锥形瓶中受热蒸发并通过已知孔径小孔逸出至平衡盘并在平衡盘中冷凝。样品蒸气的喷射力作用于平衡系统,其可分为两部分:样品蒸气的直接冲击力以及由 Hertz-Knudsen 方程计算所得蒸发速率,如式(2)所示。

$$p = G \times \sqrt{\frac{2\pi RT \times 10^3}{M}}$$

.....(2)

式中：
 p ——蒸气压,单位为帕(Pa)；
 G ——蒸发比,单位为千克每秒米[kg/(s·m)]；
 R ——通用气体常数,单位为焦每摩尔开 J/(mol·K)；
 T ——绝对温度,单位为开(K)；
 M ——摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

本方法适用蒸气压范围: $10^{-3}\text{ Pa}\sim1\text{ Pa}$ 。

5.6 渗出法:失重

通过计算单位时间由 Knudsen 池中以蒸气形式通过微孔在超真空条件下逸出的物质的量进行蒸气压测量^[8]。样品逸出量通过测定样品槽中物质的减少量或将蒸气冷凝后采用气相色谱法测定,根据

仪器参数应用 Hertz-Knudsen 方程[式(2)]计算样品蒸气压^[9]。本方法的适用蒸气压范围 10^{-3} Pa~1 Pa^[10-14]。

5.7 渗出法:等温热重分析

采用热重分析方法在高温、常压条件测量样品加速蒸发速率^[10,15-20]。样品暴露于缓慢流动的惰性气体环境中,测量一定温度、时间条件下样品质量损失计算蒸发速率 v_T 。蒸气压的对数与蒸发速率的对数呈线性关系计算样品蒸气压 p ,通过 $\log p_T \sim 1/T$ 曲线外推 20 ℃ 及 25 ℃ 蒸气压。本方法适用于 10^{-10} Pa 低蒸气压高纯度物质,并可避免由于杂质引入的质量损失误差。

5.8 气体饱和法^[21]

在一定温度及气体流量条件下,惰性气体通过样品并达到饱和。饱和惰性气体中的样品通过吸附剂吸收或色谱分析确定含量。在理想气体条件下,气体混合物总压等于各组分气体分压之和,通过已知的气体总体积及样品吸附量计算样品分压。本方法适用于固体或液体化合物,蒸气压测量范围最低 10^{-10} Pa,在 10^3 Pa 以下为最佳测量范围,高于 10^3 Pa 时会因气溶胶的形成使测量结果偏高^[10-14]。本方法在室温温度条件下进行测量,无需高温试验数据回归,避免由此引入的误差。

5.9 回转法

悬浮在磁场区域的小铁球在旋转区旋转,以传感线圈测定旋转速度^[22-24]。当小铁球达到预定旋转速度(400 r/s)时,切断外源。小铁球由于气体摩擦而减速,测量小球转速随时间下降速率,通过压力转速依赖关系测量样品蒸气压。本方法适用蒸气压范围 10^{-4} Pa~0.5 Pa。

本标准中 8 种蒸气压测定方法对比如表 1 所示。

表 1 蒸气压测定方法对比

测定方法	物质		预计重复性	预计再现性	推荐范围
	固体	液体			
动力学法	低熔点	适用	最大 25% 1%~5%	最大 25% 1%~5%	10^3 Pa~ 2×10^3 Pa 2×10^3 Pa~ 10^5 Pa
静力学法	适用	适用	5%~10%	5%~10%	10 Pa~ 10^5 Pa 10^{-2} Pa~ 10^5 Pa ^a
液体蒸气压压力计法	适用	适用	5%~10%	5%~10%	10^2 Pa~ 10^5 Pa
渗出法:蒸气压平衡	适用	适用	5%~20%	最大 50%	10^{-3} Pa~1 Pa
渗出法:失重	适用	适用	10%~30%	—	10^{-10} Pa~1 Pa
渗出法:等温热重分析	适用	适用	5%~30%	最大 50%	10^{-10} Pa~1 Pa
气体饱和法	适用	适用	10%~30%	最大 50%	10^{-10} Pa~ 10^3 Pa
回转法	适用	适用	10%~20%	—	10^{-4} Pa~0.5 Pa
^a 使用电容压力计时。					

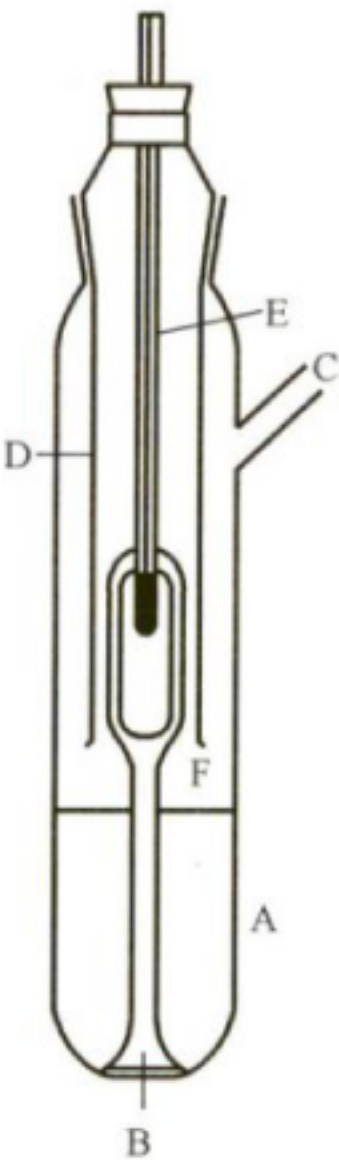
6 试验方法

6.1 动力学法

6.1.1 仪器

动力学法蒸气提升装置如图 1 所示,图中 A 为样品,铂金属丝 B 密封于装置底部均匀的沸腾液体

中,支管 C 与冷凝器相连,护套 D 防止冷凝液进入温度计 E,当液体沸腾时,漏斗型口所汇集的气泡、液体经泵 F 的两个支管流入温度计水银球测定温度。

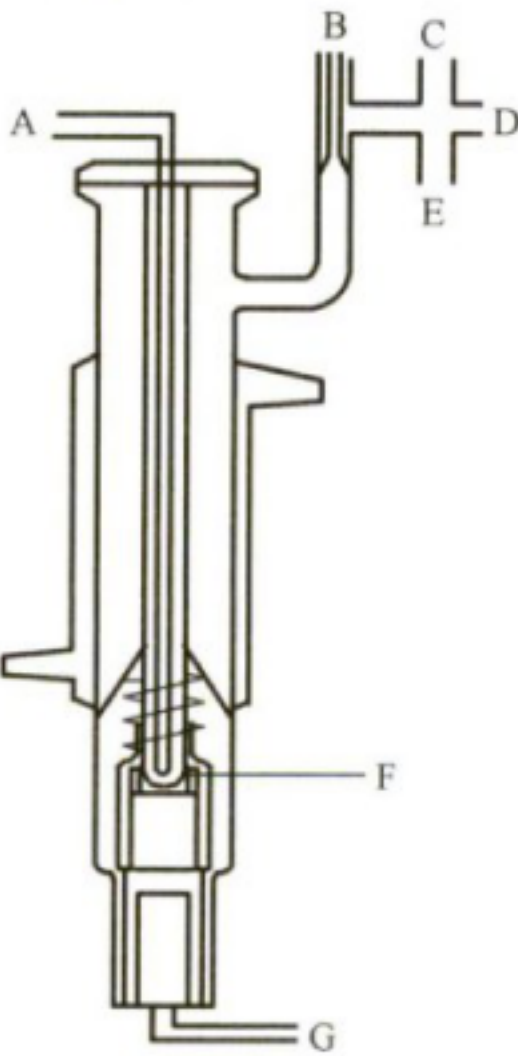


- 说明:
- | | |
|------------|-----------|
| A —— 样品; | D —— 护套; |
| B —— 铂金属丝; | E —— 温度计; |
| C —— 支管; | F —— 泵支管。 |

图 1 蒸气提升装置^[4]

蒸气压测定仪如图 2 所示,由沸腾区、冷凝管、出口管、联接法兰组成。

置于沸腾区的蒸气提升装置由电加热丝加热,温度计从顶部法兰插入测量温度,蒸气出口与压力调节系统连接。真空泵、缓冲体积、压力计调节系统压力。



- 说明:
- | | |
|--------------|-------------|
| A —— 热电偶; | E —— 真空; |
| B —— 真空缓冲体积; | F —— 温度测量点; |
| C —— 压力计; | G —— 加热器。 |
| D —— 氮气; | |

图 2 动力学法蒸气压测定仪器示意图

6.1.2 试验步骤

液体样品可直接加入沸腾区中,对于无法加入的非粉末状固体样品,可先加热熔化后加入沸腾区。

密封试验装置,抽真空脱气至最低试验压力条件,启动加热装置,开始试验。

达到平衡时,记录压力、温度。在沸腾过程中应注意避免样品爆沸,在冷凝过程中测定低熔点固体样品蒸气压时应避免冷凝管堵塞。

逐步升高系统压力至达到 10^5 Pa(共计约 5 个~10 个测量点),分别测定平衡条件下的压力、温度。试验校正时,在压力递减的条件下重复测定平衡点。

6.2 静力学法

6.2.1 仪器

静力学法蒸气压测量仪器由恒温浴(控温精度 ± 0.2 K)、真空管、样品室、压力计、压力调节系统组成。

样品室与真空管阀门相连接,采用 U 型微分液体压力计(图 3)或压力表(图 4)指示零点。可采用汞、硅酮、邻苯二甲酸酯填充 U 型微分液体压力计,汞压力计适用于常压至 100 Pa 压力范围,硅酮、邻苯二甲酸酯适用于 10 Pa~100 Pa 压力范围,部分压力表可适用于 100 Pa 以下压力范围,其中加热薄膜压力表可达 0.1 Pa 压力。

6.2.2 试验步骤

在 U 型管中注入经升温脱气的液体。

测试瓶中加入样品并降温、脱气。对于多组分混合物样品,应降温至样品组成不再发生变化,并搅拌加速平衡,使用液氮、干冰进行冷却时应避免环境中的组分冷凝。

开启样品槽上方阀门同时抽真空数分钟以除去空气,并在必要条件下应反复多次进行脱气。

关闭阀门,加热样品,蒸气压升高,U 型微分液体压力计中液体偏离零点。

导入氮气/空气至压力计归零,读取输入气体压力,为该温度条件下样品蒸气压。

在适当的温度间隔下测量样品蒸气压(共计约 5 个~10 个测量点)直至所需的最高温度。

低温条件下测定结果须经重复校正,下列原因可能导致压力读数与温度/压力曲线不吻合:

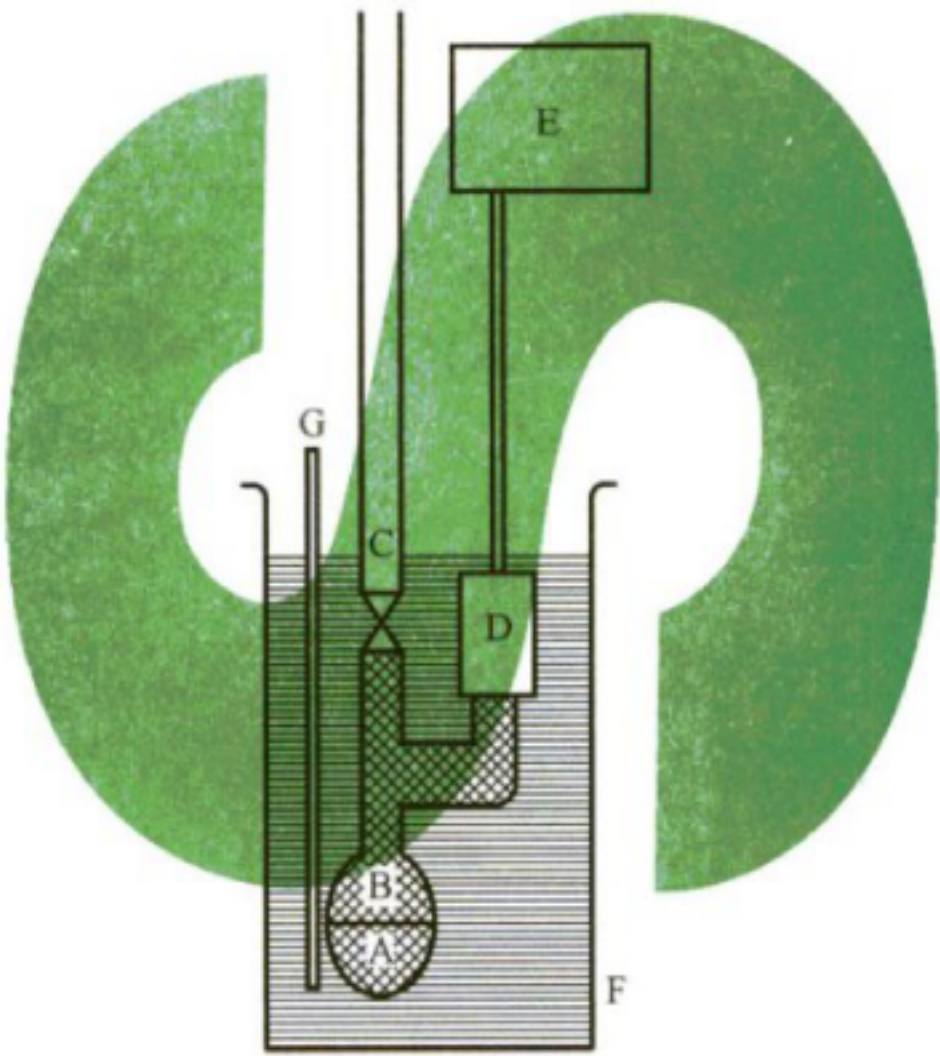
- 样品中仍含有空气(对于高黏性物质)或低沸点物质,在升温过程中不断逸散;
- 试验温度范围内物质发生了化学变化(分解、聚合)。

说明：

- A —— 样品；
- B —— 气相；
- C —— 高真空泵；
- D —— U 型管；
- E —— 压力计；

- F —— 恒温浴；
- G —— 温度计；
- H —— 接真空泵；
- I —— 排气/氮气。

图 3 U 型管测压试验示意图



说明：

- A —— 样品；
- B —— 气相；
- C —— 高真空泵；
- D —— 压力计；

- E —— 压力显示器；
- F —— 恒温浴；
- G —— 温度计。

图 4 压力表测压试验示意图

6.3 液体蒸气压力计法

6.3.1 仪器

液体蒸气压力计法测定仪器如图 5 所示^[6]。

6.3.2 试验步骤

液体样品直接注入压力计管中,充分填充球型管及压力计 U 型部分。

连接真空系统,抽真空后通入氮气,重复两次以除去残余的氧气。

将液体蒸汽压计水平放置,使样品扩散至样品球型管和压力计上形成薄层。抽真空降低系统压力至 133 Pa,缓慢加热样品至微沸,除去溶解的气体。

将液体蒸汽压计垂直放置,使样品回流至 U 型管及球形末端。保持压力 133 Pa,在球型管末端以小火加热至样品蒸气从球型管上部、压力计支管充分扩散至样品所取代部位直至压力计。

将液体蒸汽压力计置于恒温水浴中,调节氮气压力,当达到平衡时氮气压力即为样品蒸气压。

对于固体,将样品加入球型管末端,根据压力、温度范围,选用脱气后的硅酮或邻苯二甲酸酯填充 U 型管,升温、脱气,采用同液体样品测试相同方法,测量样品蒸气压。

单位为毫米

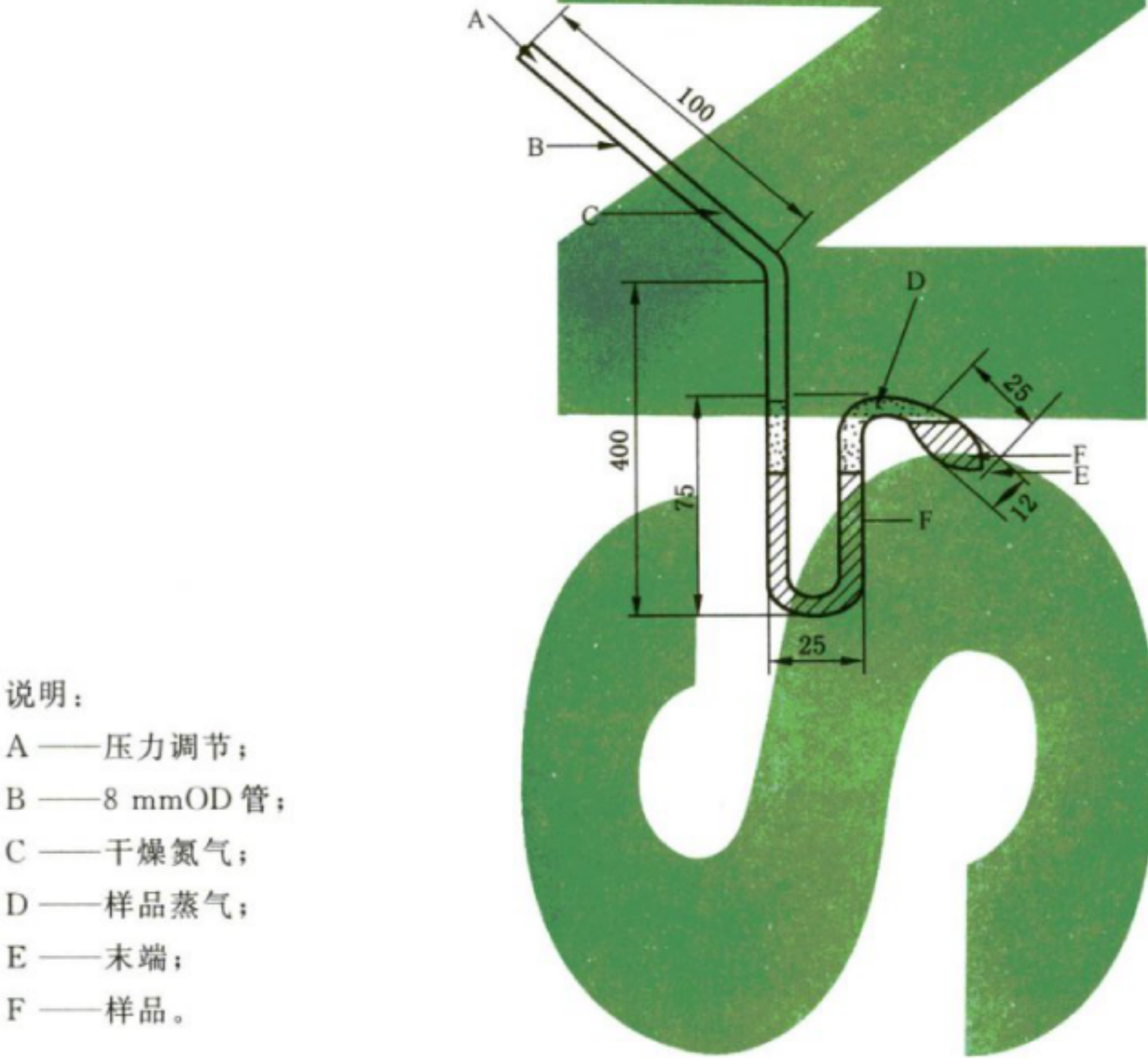
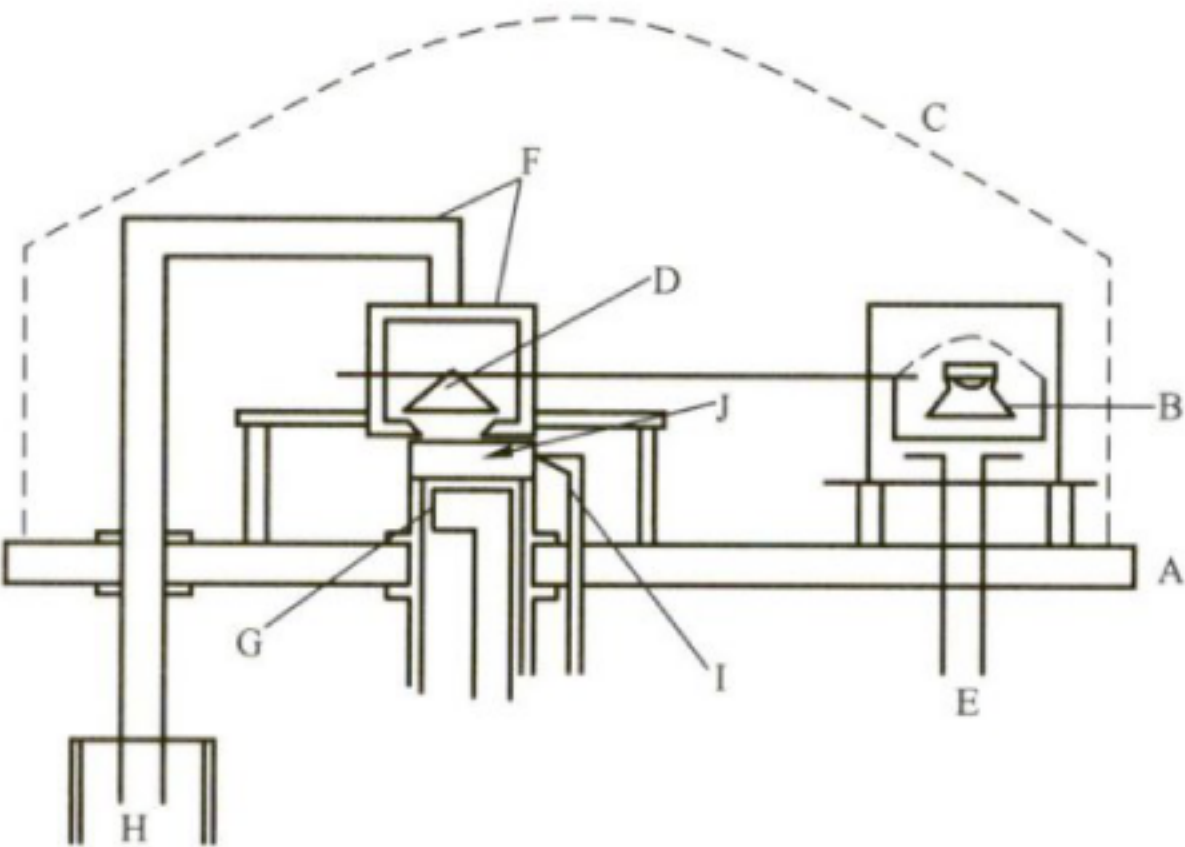


图 5 液体蒸汽压力计法仪器示意图

6.4 渗出法:蒸气压平衡^[7]

6.4.1 仪器

渗出法:蒸气压平衡测量样品蒸气压仪器结构如图 6 所示,仪器置于有保护罩保护的底座,包括蒸发炉、蒸发孔、天平、冷却装置、真空系统。



- 说明：
- A —— 基盘；
 - B —— 移动圈；
 - C —— 保护罩；
 - D —— 平衡装置；
 - E —— 真空测量；
 - F —— 冷却装置；
 - G —— 蒸发炉；
 - H —— 含液氮真空瓶；
 - I —— 防护屏；
 - J —— 样品。

图 6 渗出法：蒸气压平衡法仪器示意图

6.4.2 试验步骤

依据 GB/T 22229 要求，将样品加入蒸发炉中，保持蒸发炉位置高于冷却装置，对准小孔关闭炉盖及保护罩。

抽真空至 10^{-4} Pa，浸入冷却装置中并在 10^{-2} Pa 压力下降温，温度、压力稳定后开始测量。

开启炉盖小孔，蒸气通过小孔、冷却环喷射在 天平上并冷却，使天平失衡。

机械装置外力使天平回复平衡，记录下用于复位的外力及偏移产生的刻度，得到样品蒸气压。

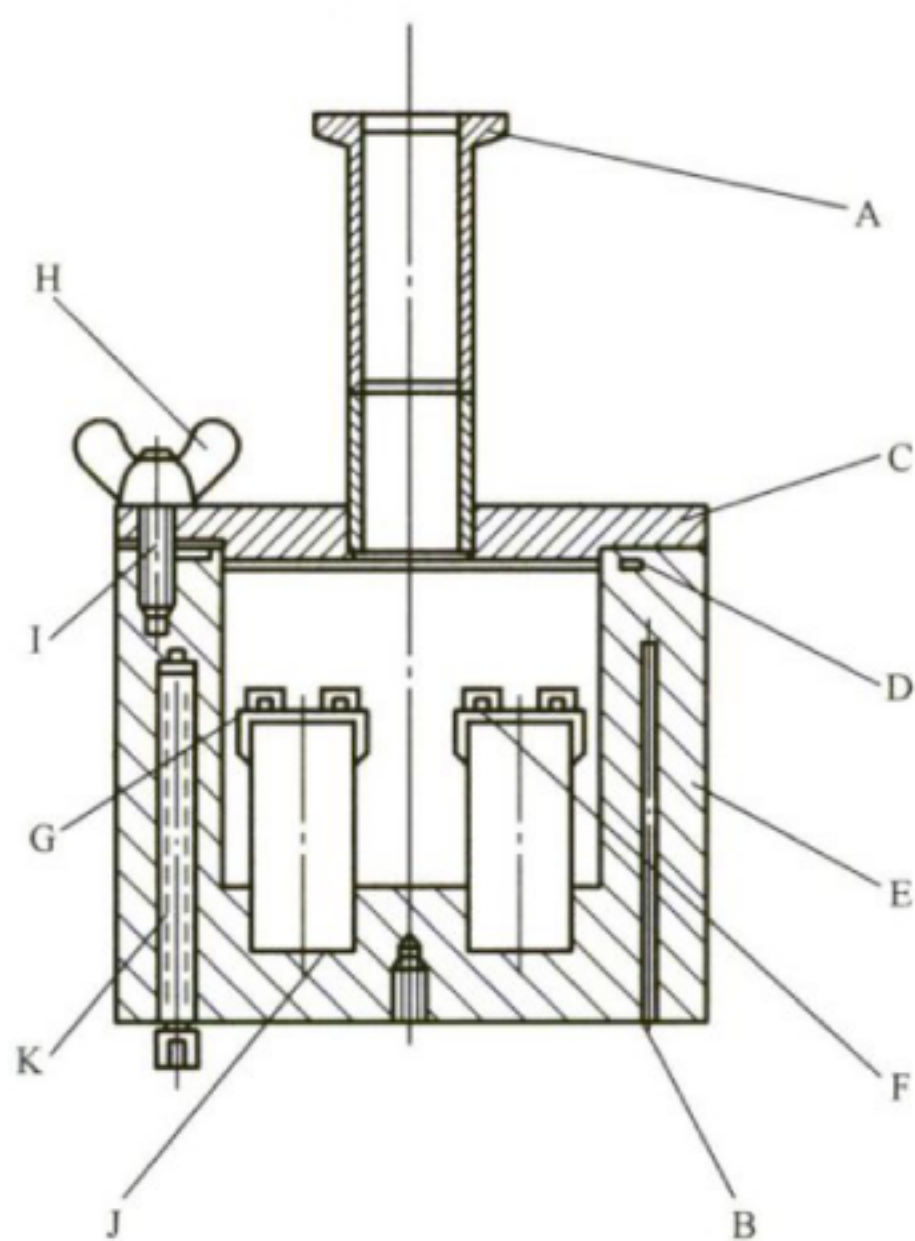
重复进行试验，逐步升高温度至所需温度，绘制不同温度下蒸气压值的对数与温度倒数曲线。

将样品冷却后重复进行测量，对比两次试验结果曲线，若结果不同应进行第三次测定，若仍然结果不同，证明样品在测定过程中会发生分解，不适用于本方法测定。

6.5 渗出法：失重

6.5.1 仪器

渗出法：失重测量样品蒸气压仪器结构如图 7 所示。



- 说明：
- A —— 真空；
 - B —— 铂电阻；
 - C —— 真空罐罩；
 - D —— O 型环；
 - E —— 铝制真空罐；
 - F —— 逸出槽位；
 - G —— 线状端；
 - H —— 蝶形螺母；
 - I —— 螺栓；
 - J —— 不锈钢逸出槽；
 - K —— 加热器夹盘。

图 7 渗出法：失重测量蒸气压仪器示意图

6.5.2 试验步骤

将样品加入不锈钢逸出槽中，加盖，放置于真空罐中，密封真空罐，抽真空除气。真空度稳定后，加热真空罐至所需温度，采用称重或气相冷凝后色谱分析方法测量样品逸失量。

逐步升高温度至所需最高温度，测量不同温度条件下样品逸失量，由仪器参数计算样品蒸气压。

6.6 渗出法：等温热重分析

6.6.1 仪器

渗出法：等温热重分析仪器如图 8 所示。同微量天平相连的样品盘所附着的样品在恒温条件下由干燥氮气吹扫带走所蒸发的样品，并在离开恒温测量室后由吸附装置进行吸附、净化。

6.6.2 试验步骤

液体样品直接附着于粗糙玻璃样品盘表面。固体样品可采用溶剂溶解后附着，并在惰性气氛中干燥。

样品盘悬挂于等温热重分析系统中,测量样品质量损失随时间的变化,采用式(3)计算样品蒸发速率。

$$v_T = \frac{\Delta m}{F \times t}$$

.....(3)

式中:

- v_T ——蒸发速率,单位为克每平方厘米小时[$g/(cm^2 \cdot h)$];
- Δm ——质量损失,单位为克(g);
- F ——样品表面积,即样品盘面积,单位为平方厘米(cm^2);
- t ——时间,单位为小时(h)。

采用式(4)由 v_T 计算 T 温度条件下的蒸气压^[11,25,26]。

$$\log p_T = C + D \times \log v_T$$

.....(4)

式中:

- p_T ——蒸气压,单位为帕(Pa);
- C, D ——仪器常数;
- v_T ——蒸发速率,单位为克每平方厘米小时[$g/(cm^2 \cdot h)$]。

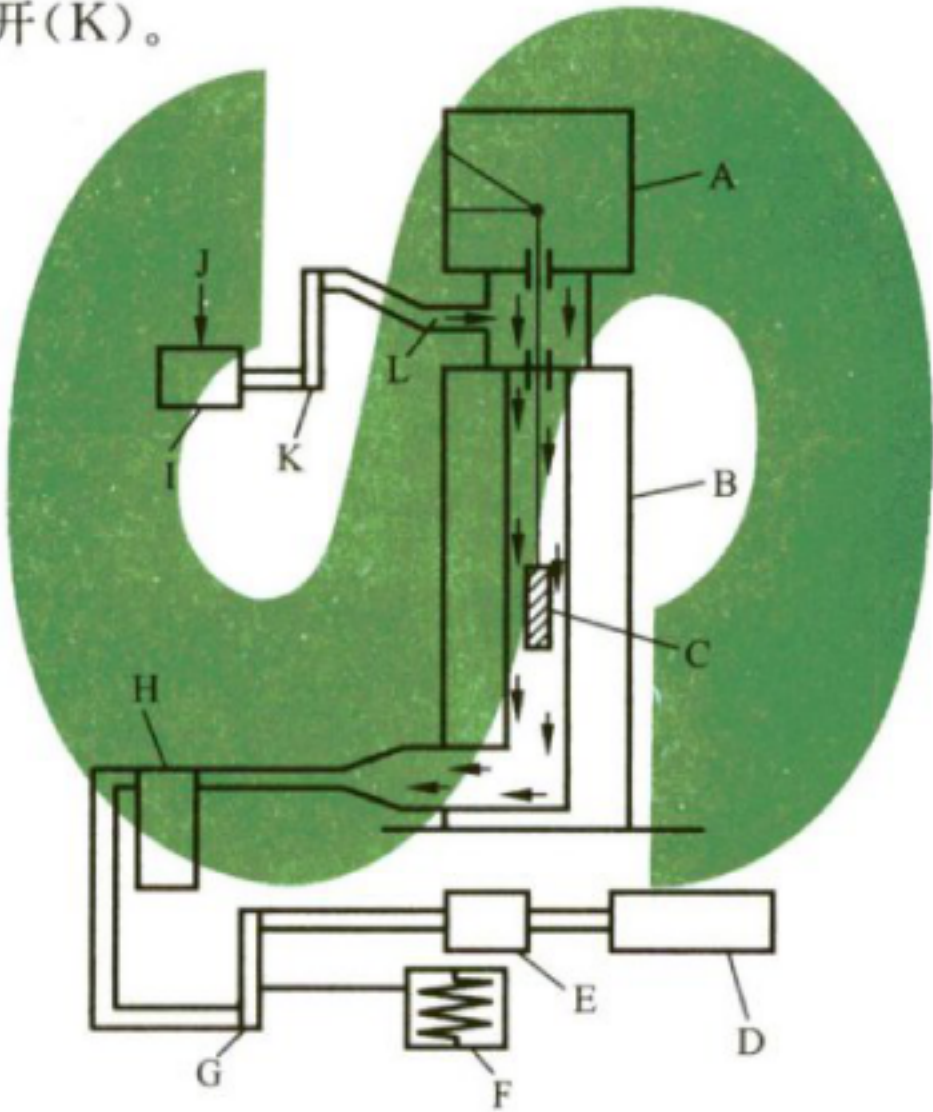
由 Kelvin 方程得知,蒸气压 p_T 与温度 T 满足式(5)所示关系,计算任意温度条件下样品蒸气压。

$$\log p_T = A + B/T$$

.....(5)

式中:

- p_T ——蒸气压,单位为帕(Pa);
- A, B ——曲线参数;
- T ——绝对温度;单位为开(K)。



说明:

- | | |
|-----------|-------------|
| A ——微量天平; | G ——流量测量系统; |
| B ——炉体; | H ——吸附系统; |
| C ——样品盘; | I ——调节阀; |
| D ——泵; | J ——氮气(常压); |
| E ——阀; | K ——流量计; |
| F ——记录仪; | L ——氮气。 |

图 8 渗出法:等温热重分析仪器示意图

6.7 气体饱和法^[21]

6.7.1 仪器

图 9 所示为气体饱和法蒸气压测量装置示意图,由 3 个固体、3 个液体吸附剂架构成,控温精度 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

通常使用干燥的氮气作为惰性载气^[27],载气由 0.79 mm 小孔针型阀分为 6 组,进入 3.8 mm 直径铜管,待温度平衡后流经样品、吸附剂管后排出。

图 10 所示为固体样品用玻璃毛填充的 5 mm 玻璃管,图 11 所示为液体样品套管及吸附系统。液体样品蒸气压测量时为达到有效平衡,可将液体涂覆于玻璃珠或惰性材料表面填充套管,或使载气通过粗糙的玻璃材料,同时填有待测样品的柱内形成气泡。

吸附系统含前置、后置两部分,低蒸气压条件下仅少量样品被吸附,因此样品和吸附剂之间在玻璃毛及玻璃管上的吸附对检测结果有很大影响。

除吸附法外,可采用固态二氧化碳冷却蒸气法收集样品,既不会在饱和柱上产生负压同时易于移除。

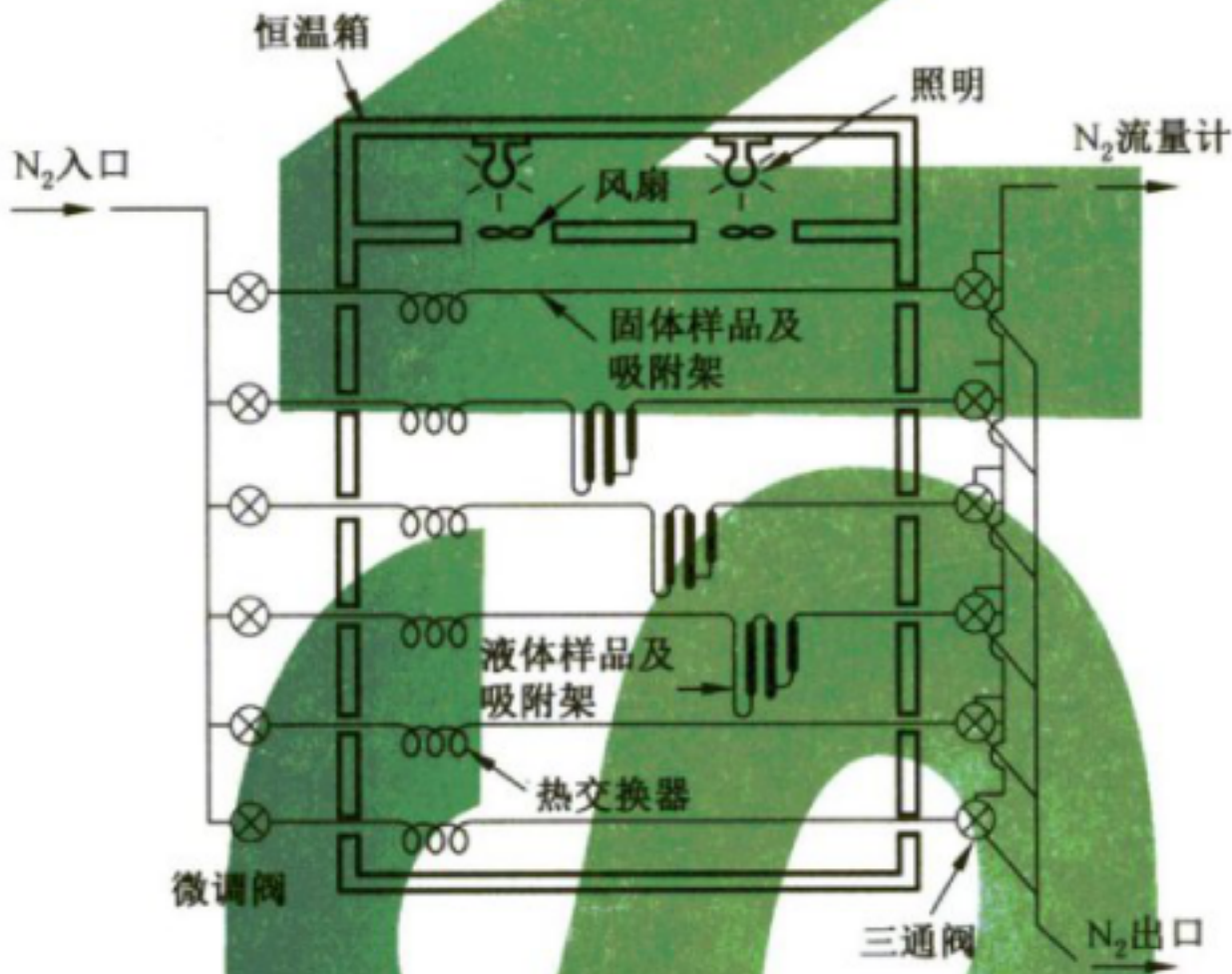


图 9 气体饱和法蒸气压测量装置示意图

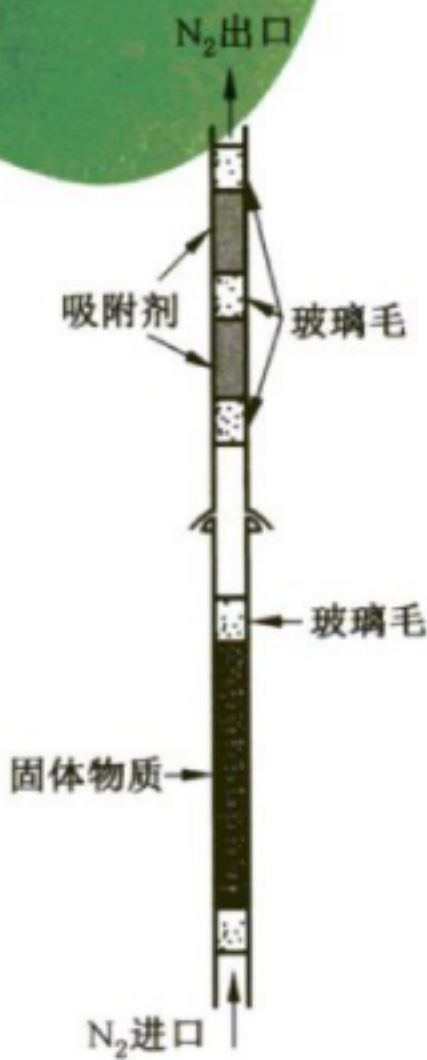


图 10 固体样品吸附系统

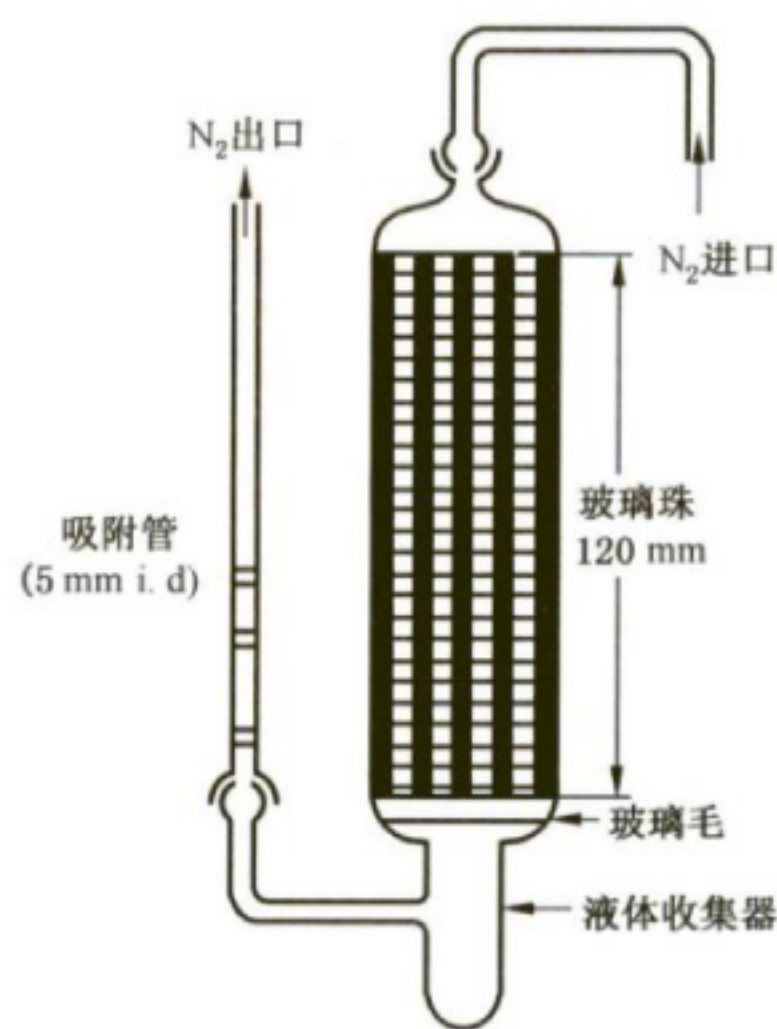


图 11 液体样品吸附系统

6.7.2 试验步骤

在恒定温度条件下,测量并校正载气流量。
采用质量流量计记录载气流量,试验过程中应保持较低载气流速使得气相达到饱和^[28]。
试验结束后分别分析吸附剂的前置、后置部分,各部分吸附样品以溶剂溶解后测定含量。依据样品性质选择合适的分析方法(吸附剂、解吸剂)测定吸附样品含量,吸附解析效率通过向吸附剂定量加入样品、解析测量,并在样品浓度条件范围内校正。
采用 3 种不同载气流速进行试验,若蒸气压结果与载气流速无关,则载气达到饱和状态,样品蒸气压采用式(6)进行计算。

$$p = \frac{W \times R \times T}{V \times M}$$

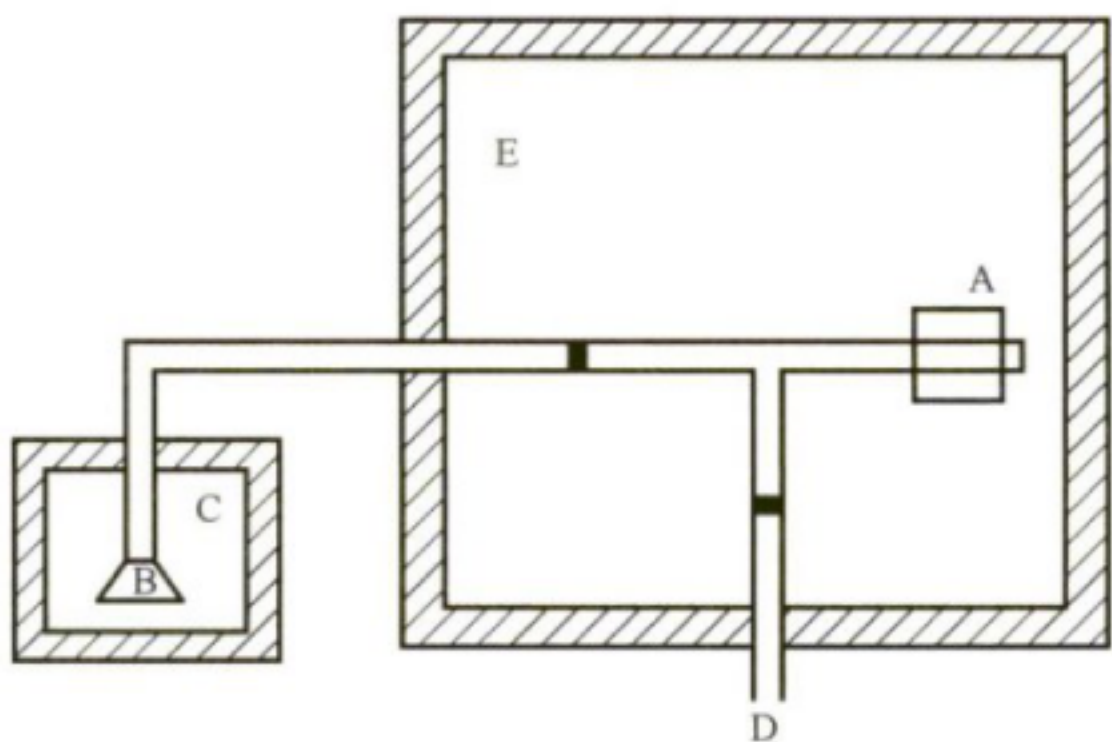
.....(6)

- 式中:
- p —— 蒸气压,单位为帕(Pa);
 - W —— 样品蒸发量,单位为克(g);
 - R —— 气体常数,8.314 J/(mol · K);
 - T —— 绝对温度,单位为开(K);
 - V —— 饱和气体体积,单位为立方米(m³);
 - M —— 样品摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

6.8 回转法

6.8.1 仪器

回转法测量样品蒸气压仪器装置如图 12 所示。仪器测量端、样品槽分别放于恒温槽中,控温精度 ±0.1 °C,其余部分保持较高温度以防止样品冷凝,整个装置与高真空系统相连。



说明：
A —— 转子感应器；
B —— 样品池；
C —— 恒温箱；
D —— 真空导管；
E —— 恒温箱。

图 12 回转法测量样品蒸气压示意图

6.8.2 试验步骤

将样品加入样品池,连接导管、真空系统,抽真空除去气体至真空度稳定。升高样品池温度至所需温度,保持导管、真空系统部分略高温防止样品冷凝。

外加磁场使转子转速达到 400 r/s,解除磁场,测量转子转速变化,采用式(7)计算样品蒸气压。

$$p = \frac{\pi \times \varphi \times d \times \rho}{20 \times \omega \times \sigma_{acc}} \times \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \dots\dots\dots (7)$$

式中：
 p —— 蒸气压,单位为帕(Pa)；
 φ —— 减速频率；
 d —— 转子直径,单位为毫米(mm)；
 ρ —— 转子密度,单位为克每立方厘米(g/cm³)；
 ω —— 转动频率；
 σ_{acc} —— 转子表面系数,理想条件下为 1；
 k —— 校正系数；
 T —— 绝对温度,单位为开(K)；
 m —— 转子质量,单位为克(g)。

7 数据和试验报告

7.1 数据

任何一种方法所得蒸气压至少应在两个温度下测定,最佳条件为 0℃～50℃ 范围内选择不少于 3 个温度条件测量以获得良好线性关系。在渗出法(失重、等温热重分析)、气体饱和法试验中,应在 120℃～150℃ 条件下进行试验而非 0℃～50℃。

7.2 试验报告

7.2.1 试验报告应包含以下内容：

- 所采用的方法；
- 样品的准确详细说明(本体和杂质)及采用的纯化方法；
- 在 0℃~50℃(或 120℃~150℃)范围内至少 2 个蒸气压-温度值,或 3 个或更多；
- 在技术条件许可时至少应有一个温度不高于 25℃；
- 所有原始数据；
- $\lg p$ 对 $1/T$ 曲线；
- 计算在 20℃或 25℃条件的蒸气压。

7.2.2 若发现试验过程中样品发生变化(状态变化、分解),应标注以下信息:

- 变化的性质；
- 常压条件下发生变化的温度；
- 变化温度以下 10℃、20℃及变化温度以上 10℃、20℃时的蒸气压(除非变化为由固态直接转化为气态)。

7.2.3 所有与解释结果相关的信息和陈述均应报告,尤其是关于物质中杂质和状态的内容。



附 录 A

(资料性附录)

蒸气压估算方法

A.1 简介

蒸气压的估算值可用于：

- 确定合适的试验方法；
- 确定在何种情况下由于技术原因不能应用试验方法提供估算值或限值(包括蒸气压很低时,即低于 10^{-3} Pa 时)。

A.2 估算方法

只需样品沸点即可利用 Wastson 关系进行液体、固体蒸气压估算^[29],此方法适用于 10^{-5} Pa ~ 10^5 Pa 压力范围。

有关方法的详细信息参见“Handbook of Chemical Property Estimation Methods”或 OECD 环境专论 No. 67^[30,31]。

A.3 计算步骤

蒸气压采用式(A.1)进行计算。

$$\ln P_{vp} \approx \frac{\Delta H_{vp}}{\Delta Z_b R T_b} \left[1 - \left(3 - \frac{2T}{T_b} \right)^m \times \frac{T_b}{T} - 2m \left(3 - \frac{2T}{T_b} \right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_b} \right] \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

- P_{vp} —— T 温度下蒸气压；
- ΔH_{vp} —— 蒸发热；
- ΔZ_b —— 压缩系数,一般为 0.97；
- R —— 气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；
- T_b —— 正常沸点；
- T —— 测定时的温度；
- m —— 测定温度下物理状态的经验系数。

其中：

$$\frac{\Delta H_{vp}}{T_b} = K_F (8.75 + R \ln T_b) \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

K_F —— 物质极性经验参数^[30]。

通常条件下得到为压力降低情况下的沸点,此时依据式(A.3)计算蒸气压。

$$\ln P_{vp} \approx \ln P_1 + \frac{\Delta H_{v1}}{\Delta Z_b R T_1} \left[1 - \left(3 - \frac{2T}{T_1} \right)^m \times \frac{T_1}{T} - 2m \left(3 - \frac{2T}{T_1} \right)^{m-1} \ln \frac{T}{T_1} \right] \quad \dots\dots\dots (A.3)$$

式中：

ΔH_{v1} —— 压力为 P_1 时物质的蒸发热；

T_1 ——压力降低至 P_1 时的沸点。

A.4 试验报告

使用估算方法时,报告应包括有关计算结果的详尽讨论。

参 考 文 献

- [1] Official Journal of the European Communities L 383 A (1992), 26-47.
- [2] Ambrose, D. (1975). *Experimental Thermodynamics*, Vol. II, Le Neindre, B., and Vodar, B., Eds., Butterworths, London.
- [3] Weissberger R., ed. (1959). *Technique of Organic Chemistry*, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Vol. I, Part I. Chapter IX, Interscience Publ., New York.
- [4] Glasstone, S. (1946). *Textbook of Physical Chemistry*, 2nd ed., Van Nostrand Company, New York.
- [5] NF T20-048 AFNOR (September 1985). Chemical products for industrial use—Determination of vapour pressure of solids and liquids within a range from 10^{-1} to 10^5 Pa—Static method.
- [6] ASTM D2879-86, Standard test method for vapour pressure-temperature relationship and initial decomposition temperature of liquids by isoteniscope.
- [7] NF T20-047 AFNOR (September 1985). Chemical products for industrial use—Determination of vapour pressure of solids and liquids within range from 10^{-3} to 1 Pa—Vapour pressure balance method.
- [8] Knudsen, M. (1909). *Ann. Phys. Lpz.*, 29, 1979; (1911), 34, 593.
- [9] Ambrose, D., Lawrenson, I. J., Sprake, C. H. S. (1975). *J. Chem. Thermodynamics* 7, 1173.
- [10] Schmuckler, M. E., Barefoot, A. C., Kleier, D. A., Cobranchi, D. P. (2000), Vapor pressures of sulfonylurea herbicides; *Pest Management Science* 56, 521-532.
- [11] Tomlin, C. D. S. (ed.) (2000). *The Pesticide Manual*, Twelfth Edition.
- [12] Friedrich, K., Stambach, K. (1964), Gas chromatographic determination of small vapour pressures determination of the vapour pressures of some triazine herbicides. *J. Chromatog.* 16, 22-28.
- [13] Grayson, B. T., Fosbraey, L. A. (1982). *Pesticide Science* 16, 269-278.
- [14] Rordorf, B. F. (1987), Prediction of vapor pressures, boiling points and enthalpies of fusion for twenty-nine halogenated dibenzo-p-dioxins. *Thermochimica Acta* 112 Issue 1, 117-122.
- [15] Gückel, W., Synnatschke, G., Ritttig, R. (1973), A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection; *Pesticide Science* 4, 137-147.
- [16] Gückel, W., Synnatschke, G., Ritttig, R. (1974), A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection II. Application to Formulated Products; *Pesticide Science* 5, 393-400.
- [17] Gückel, W., Kaestel, R., Lewerenz, J., Synnatschke, G. (1982), A Method for Determining the Volatility of Active Ingredients Used in Plant Protection. Part III: The Temperature Relationship between Vapour Pressure and Evaporation Rate; *Pesticide Science* 13, 161-168.
- [18] Gückel, W., Kaestel, R., Kroehl, T., Parg, A. (1995), Methods for Determining the Vapour Pressure of Active Ingredients Used in Crop Protection. Part IV: An Improved Thermogravimetric Determination Based on Evaporation Rate; *Pesticide Science* 45, 27-31.
- [19] Kroehl, T., Kaestel, R., Koenig, W., Ziegler, H., Koehle, H., Parg, A. (1998), Methods for Determining the Vapour Pressure of Active Ingredients Used in Crop Protection. Part V: Thermogravimetry Combined with Solid Phase MicroExtraction (SPME); *Pesticide Science* 53, 300-310.
- [20] Tesconi, M., Yalkowsky, S. H. (1998), A Novel Thermogravimetric Method for Estimating the Saturated Vapor Pressure of Low-Volatility Compounds. *Journal of Pharmaceutical Science* 87

(12), 1512-15120.

- [21] 40 CFR, 796. (1993). pp 148-153, Office of the Federal Register, Washington D.C.
- [22] Messer G., Röhl, P., Grosse G., and Jitschin W. (1987). *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 5(4), 2440.
- [23] Comsa G., Fremerey J.K., and Lindenau, B. (1980). *J. Vac. Sci. Technol.* 17(2), 642.
- [24] Fremerey, J.K. (1985). *J. Vac. Sci. Technol. (A)*, 3(3), 1715.
- [25] Lide, D.R. (ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st ed. (2000), Vapour Pressure in the Range $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- [26] Meister, R.T. (ed.) (2002). *Farm Chemicals Handbook*, Vol. 88.
- [27] Rordorf B.F. (1985). *Thermochimica Acta* 85, 435.
- [28] Westcott et al. (1981). *Environ. Sci. Technol.* 15, 1375.
- [29] Watson, K.M. (1943). *Ind. Eng. Chem.*, 35, 398.
- [30] Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. (1982). *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*, McGraw-Hill.
- [31] OECD Environmental Monograph No. 67 (1993). *Application of Structure-Activity Relationships to the Estimation of Properties Important in Exposure Assessment*.