



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3807—2014

邻苯二甲酸酐纯度的测定 差示扫描量热法

Determination of purity of Phthalic anhydride—
Differential scanning calorimetry (DSC)

2014-01-13 发布

2014-08-01 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 所给出的规则起草。

本标准技术上参考采用 ASTM E 928-2008《用差示扫描量热法测定纯度的标准试验方法》的 A 法 (Standard Test Method for Determination of Purity by Differential Scanning Calorimetry)。

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:中华人民共和国广东出入境检验检疫局、中华人民共和国山东出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:李政军、林华山、朱慧红、温健昌、刘能盛、黄宏、余银浩、林雨霏、翟翠萍、郑建国。

邻苯二甲酸酐纯度的测定

差示扫描量热法

1 范围

本标准规定了邻苯二甲酸酐纯度的差示扫描量热法。

本标准适用于邻苯二甲酸酐(纯度大于 98.5%)的纯度测定。

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 19466.1—2004 塑料 差示扫描量热法(DSC) 第1部分:通则(ISO 11357-1:1997, IDT)

ASTM E 793 用差分扫描量热法测量熔化和结晶热焓的标准试验方法(Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry)

3 方法提要

用差示扫描量热仪测定邻苯二甲酸酐在氮气气氛下其热焓随温度的变化,对热焓-温度曲线进行积分得到相变过程中的焓变,对相变过程中某一温度下的焓变进行程序化处理,计算出该样品杂质含量,得到邻苯二甲酸酐纯度。

4 材料和仪器

4.1 正己烷,色谱纯。

4.2 钢:纯度不低于 99.99%。

4.3 氮气:纯度不低于 99.99%。

4.4 差示扫描量热仪:符合 GB/T 19466.1—2004 中 5.1 规定的差示扫描量热仪。差示量热仪必须在保持标准的实验室温度下的房间中操作。应避免通风,阳光直射和突然的温度改变。

4.5 天平:称量准确度为 $\pm 0.000\ 01\text{ g}$ 。

4.6 样品皿:符合 GB/T 19466.1—2004 中 5.2 规定。

5 校准

按照仪器生产厂的建议校准量热仪。建议用钢分析纯物质检验温度范围的准确度。

6 分析步骤

6.1 试验前样品皿需用正己烷等溶剂清洗,待溶剂完全挥发后,在高温炉中 400 °C 下加热 1 min,冷却,放入干燥器内备用。

6.2 在洁净、干燥的样品皿中称取 1 mg~3 mg 试样,称量准确至 0.01 mg,密封试样,尽可能使被封入样品皿的死体积保持最小;为避免试样在处理过程中(如称量、密封等)吸潮,应在干燥条件下操作。

6.3 将装有试样的样品皿放入量热池,稳定通入氮气,保护气流速 30 mL/min~60 mL/min,保护气纯度大于 99.99%。

6.4 将试样快速升温至比熔点(128 °C~134 °C)低 25 °C 的温度,使试样处于热平衡状态。

6.5 对试样以 0.3 °C/min~0.7 °C/min 进行程序升温并使之熔化,观察熔融峰的变化,继续升温至熔融峰回到基线并保持一段时间,保证试样熔融峰前后必要的基线。

6.6 试验结束后将试样冷却至室温,重新称量试样,如质量损失超过 1%,试验结果无效。

7 结果计算

7.1 得到附录 A 中图 A.1 所示试样熔融曲线,测定熔融峰面积 ABCA;

7.2 将熔融峰面积 ABCA 自基线向熔融曲线作垂线(DE),将熔融峰至少划分为 10 份;

7.3 确定分部 F 处的温度 T_F , T_F 为分部 F 的熔融温度, F 由式(1)给出:

$$F = \frac{A_{ADEA}}{A_{ABCA}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

F ——分部比;

A_{ADEA} ——分部面积;

A_{ABCA} ——熔融峰总面积。

7.4 分部 F 的熔融温度 T_F 的计算:由于系统误差(如热阻)的存在而易引起温度漂移对纯度计算的影响,分部 F 的熔融温度 T_F 需以纯钢熔融峰的前缘线的斜率校正确定。在与试样相同的试验条件下对钢进行试验,得到附录 A 中图 A.2 所示熔融峰。作图得到钢熔融峰前缘线的斜率 1。结合图 A.1 的熔融曲线,在试样熔融分部 ADEA 的 E 点作与斜率 1 相同的切线并与基线相交于 G, G 点处温度即为熔融分部 ADEA 对应的熔融温度。

7.5 将分部比的倒数(1/ F)为 X 轴,此分部对应的熔融温度为 Y 轴作图,见图 A.3。

7.6 通常情况下得到图 A.3 所示的向上弯曲的曲线,通过不断对熔融面积 A_{ABCA} 、 A_{ADEA} 加上面积 x 对 1/ F 重新进行修正,见式(2),直到得到经过修正的接近线性的 1/ F - T 关系。

$$\frac{1}{F} = \frac{A_{ABCA} + x}{A_{ADEA} + x} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

F ——分部比;

A_{ADEA} ——分部面积;

A_{ABCA} ——熔融峰总面积;

x ——修正面积。

7.7 计算经校正的 $\frac{1}{F}$ - T 直线的斜率与截距 T_0 (纯试样熔点),并由式(3)得到 T_F :

$$T_F = k \times \frac{1}{F} + T_0 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

T_F ——试样实际熔点,单位为开氏度(K);

k ——斜率;

F ——分部比;

T_0 ——纯试样熔点,单位为开氏度(K)。

7.8 由式(4)计算得到试样中杂质的摩尔分数:

$$X_2 = -(k) \times \frac{\Delta H_f}{RT_0} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

X_2 ——杂质摩尔分数;

k ——斜率;

ΔH_f ——熔融焓,单位为焦每摩尔(J/mol);

R ——气体常数,8.314 510 J/(mol·K);

T_0 ——纯试样的熔点,单位为开氏度(K)。

如果主要杂质成分的熔融焓难以从其他有效资料中获得,可参考 ASTM E 793 对样品的熔融焓进行一个恰当的估测。

7.9 由式(5)计算试样纯度的摩尔百分数:

$$X_1 = (1 - X_2) \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

X_1 ——试样纯度,单位为摩尔百分数(mol%),小数点后保留两位有效数字。

8 精密度

8.1 重复性(r)

对标准样品的测定,同一实验室内两次测定结果的标准偏差应小于 0.068 mol%(95%置信度)。

8.2 复现性(R)

对标准样品的测定,不同实验室间测定结果平均值的标准偏差应小于 0.26 mol%(95%置信度)。

SN/T 3807—2014

附录 A
(规范性附录)
样品熔融曲线

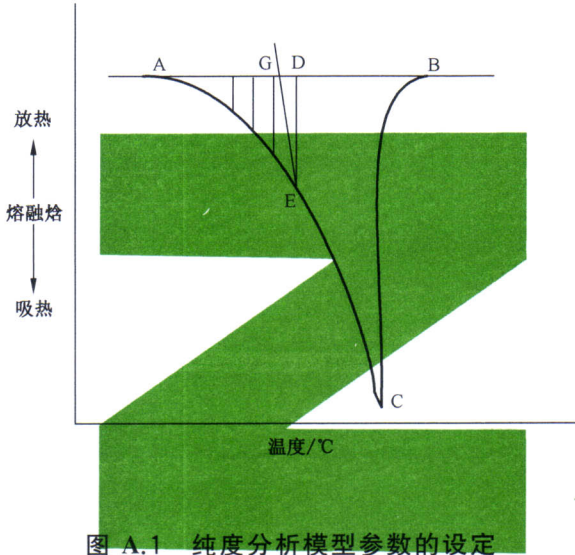


图 A.1 纯度分析模型参数的设定

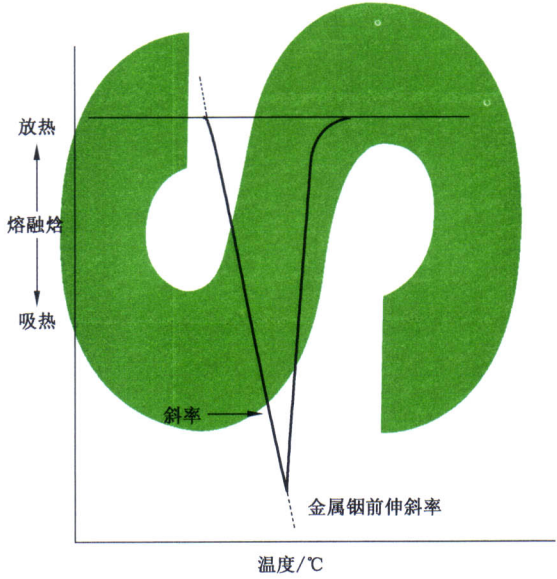


图 A.2 金属前伸斜率示意图

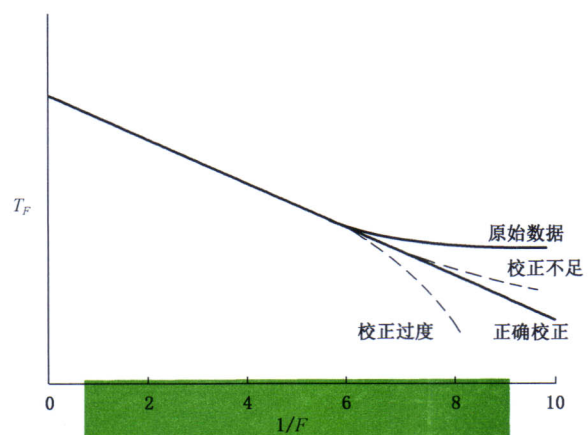


图 A.3 纯度分析模型回归校准示意图