



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3950—2014

碳氢化合物氧化起始温度测定 差示扫描量热法

Determination of oxidative onset temperature of hydrocarbons by differential—
Scanning calorimetry

2014-04-09 发布

2014-11-01 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。

本标准参照 ASTM E 2009-08《碳氢化合物氧化起始温度测定 差示扫描量热法(Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature 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。

本标准负责起草单位:中华人民共和国上海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:陈相、缪文彬、陈俊水、赵颐晴、王海婷、陶海华、蒋伟、朱洪坤、李蔚。

碳氢化合物氧化起始温度测定 差示扫描量热法

1 范围

本标准规定了在线性加热速率条件下使用差示扫描量热法或压力差示扫描量热法测试碳氢化合物氧化放热性质的测定方法。

本标准适用于碳氢化合物的氧化起始温度的测定。

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。

ASTM D3350 聚乙烯塑料管及其配件用材料

ASTM D3895 差示扫描量热法确定聚烯烃氧化诱导期的试验方法

ASTM D4565 通讯电线和电缆用绝缘体和套管的物理和环境性能特性的试验方法

ASTM D5483 压力差示扫描量热法确定润滑油油脂的氧化诱导期的试验方法

ASTM E473 与热分析相关的术语和定义

ASTM E967 示差扫描量热仪与示差热分析仪的温度校准

3 术语和定义

ASTM E473 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

氧化(外推)起始温度 **oxidation(extrapolated)onset temperature;OOT**

通过示差扫描量热法扫描温度试验记录的数据确定加热速率下的氧化稳定性的相对测试方法,观察到的起始氧化温度定义为氧化(外推)起始温度。

4 试验方法概述

4.1 试验方法 A——差示扫描量热法,用于常压氧气状态。

4.2 试验方法 B——压力差示扫描量热法,用于高压状态下,例如,3.5 MPa 氧气条件。

4.3 试验方法 C——差示扫描量热法,用于常温常压下。

4.4 在恒定的氧气(或空气)环境的加热速率条件下,加热装有试样的铝质容器和空的参比铝制容器或铝坩埚。监控温度和试样外的热流函数直至热曲线上明显出现放热氧化反应。通过扫描温度试验的记录数据确定氧化(外推)起始温度,即一种通过加热速率确定氧化能力的相对测试方法。氧化(外推)起始温度测定开始直至达到放热反应,并测定外推起始温度。

4.5 对于一些特别稳定的物质,在规定的加热速率条件下 OOT 值可能大于 300 °C,可以通过增加氧气吹扫气体的压力降低 OOT 值。与此相反,减少氧气的分压(通过使用空气)可以延缓反应进程,从而增加 OOT 值。通过适宜的比例混合氧气,例如适用氮气,可以增加 OOT 值(见 ASTM D3350 的定义和

ASTM D3895、ASTM D4565 和 ASTM D5483 试验方法)。

注：在某些系统下，使用铜坩埚催化氧化能够降低氧化起始温度，试验结果不需要与未催化的实验进行校准。

5 试剂和材料

所有的化学试剂都应为分析纯，除非另有规定。

5.1 干燥的氧气(纯度不低于 99.5%)。

5.2 干燥的空气。

5.3 铜(纯度不低于 99.9%)。

5.4 锡(纯度不低于 99.9%)。

6 仪器

6.1 示差扫描量热计(DSC)或压力差示扫描量热计(PDSC)

6.2 试样容器

铝制坩埚，并且对试样、参比物质、氧化性气体均为惰性。试样容器需具备适宜的形状和完整性，以便试样和参比物质按照本试验方法的要求进行试验。包括压力容器或类似的在压力极限下运行的任何压力下均能密封测试室的设备。试样容器应该清洁、干燥、平滑。典型的圆柱形的试样容器的尺寸如下：高度 1.5 mm~2.5 mm，外径 5.0 mm~7.0 mm。

6.3 流速计

读数为 50 mL/min，或其他流速，精确至±5%以内。保证流速计进行氧气校正。

6.4 分析天平

精度为 0.01 mg。附录 A 中描述了清洗新的试样坩埚的推荐步骤。

7 制样

7.1 如果样品为液体或粉末，在制样前混合均匀。

7.2 缺乏信息时，应分析试样。如果在分析前对试样进行热处理或机械处理，需要在氮气环境中进行，同时在报告中注明。如果在氧化试验前进行热处理，需要记录处理后的任何质量损失。

注 1：氧气为强氧化剂、极度加速燃烧。应保证表面清洁。

注 2：如果试样加热分解，将释放毒性或腐蚀性物质。

注 3：对于特定类型的 PDSC，推荐将流速设置为反向流速，以保证分解的碳氢化合物不会与设备中的氧气接触。需要查看设备对于反向流速的推荐说明。

8 仪器校准

根据 ASTM E967 方法校正仪器的输出温度，加热速率为 10 °C/min。使用铜和锡进行 OOT 值测定，在大气压力条件下进行校正。根据供应商的建议使用如下步骤校正仪器，每月至少进行一次校准。

9 仪器操作

9.1 称重 3.00 mg~3.30 mg 试样，精确至±0.01 mg，将其放在清洁的试样容器中。不在试样坩埚或

容器上方放置盖子。

注：也可以使用其他大小的试样。然而，此时的 OOT 值与 3 mg 试样的结果有所不同。也可以使用通风的试样盖，但是 OOT 值不同于敞开容器的数据。下述步骤假设使用敞开容器进行测定。

9.2 将装有处理过的试样的敞开容器放置在样品位置，将无盖的空试样容器放置在参比位置。保证容器在传感器的中心位置。

9.3 在常压下调节氧气的流速为 (50.0 ± 5) mL/min，精确至 $\pm 5\%$ 。

注：也可以使用其他的流速，但需在报告中注明。许多流量计不适用于高压操作，超过应用压力会发生爆裂。在这种情况下，推荐应该在 DSC 测试室的出口处在大气压(0.1 MPa)下检测流速。

9.4 设置设备的灵敏度，以保证获得的氧化放热现象在记录范围内。通过预试验确定此值。2 W/g 或小于 6 mW 的灵敏度是可以接受的。

9.5 吹扫试样区域 3 min~5 min，以保证大气压下空气与氧气的交换。检查高压下的流速，如需要，调节至 (50.0 ± 5) mL/min。

9.6 以 10 °C/min 的速率从常温开始程序加热。记录热流值和试样的温度。OOT 值根据基线与放热过程的外推起始温度进行测量。

9.7 当使用试验方法 A 时，在常压下保持氧气流速为 50 mL/min。当使用试验方法 B 时，缓慢调节，维持氧气的压力为 (3.5 ± 0.2) MPa，保持流速为 50 mL/min。当使用试验方法 C 时，维持常压下空气的流速为 50 mL/min。

9.8 持续进行 DSC 操作直至观察到氧化放热峰或产生拐点，且与初始基线的位移超过 3 mW 或 1 W/g。

9.9 试验完成后，冷却设备至常温 25 °C。

注：当使用试验方法 B 时，设备在释放压力前进行冷却操作。

9.10 OOT 值小于 50 °C 是不精确的。超过 300 °C 需要通过使用更高的氧气压力予以改进。

10 计算

测定 OOT 值步骤：延长氧化放热反应的记录温度的基线，从氧化放热曲线的拐点将斜率外推，两者的交点温度即为 OOT 值。见图 1。

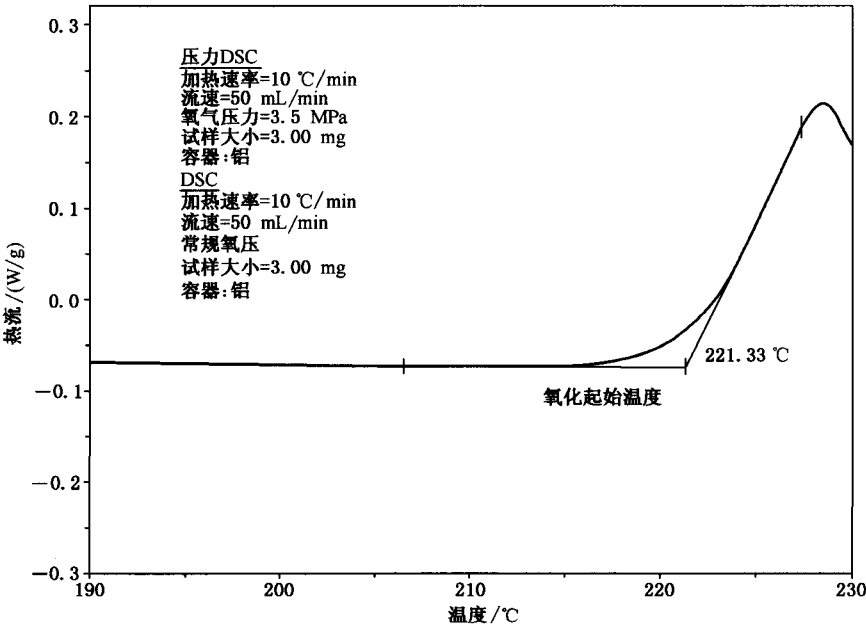


图 1 DSC 氧化起始温度(OOT),外推起始温度

SN/T 3950—2014

附 录 A
(资料性附录)

DSC 容器(坩埚)的清洗(仅针对新的坩埚)

- A.1 在配备玻璃塞的 250 mL 锥形瓶中放置 200 个坩埚。
 - A.2 加入大约 150 mL 的试剂级甲苯(足够覆盖坩埚)。
 - A.3 旋转 0.5 min~2.0 min。
 - A.4 直立 1 min。
 - A.5 倒出甲苯。
 - A.6 重复 A.2~A.5 步骤。
 - A.7 加入大约 150 mL 的试剂级丙酮。
 - A.8 旋转 0.5 min~2.0 min。直立 1 min。重复数次。
 - A.9 倒出丙酮。
 - A.10 重复 A.7, A.3, A.4 和 A.9 步骤。
 - A.11 以 150 mL/min~200 mL/min 的氮气流去除湿坩埚上的溶剂。
 - A.12 当氮气流吹入锥形瓶后,旋转锥形瓶 5 min~6 min,以防坩埚粘附在锥形瓶底部或边缘部分。
 - A.13 将坩埚储存,记录清洗日期。
-