

ICS 71.040.99

CCS N 53

# 团 体 标 准

T/CCSAS 0XX—202X

## 化学品热稳定性的测试方法 绝热加速量 热法

Test method for thermal stability of chemicals by accelerating rate  
calorimetry

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国化学品安全协会 发布



## 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 方法原理 .....	4
5 仪器 .....	5
6 样品 .....	6
7 试验步骤 .....	6
7.1 测试模式 .....	6
7.2 操作规程 .....	7
8 试验数据处理和结果表示 .....	7
9 安全措施 .....	8
10 校准 .....	8
11 测试条件 .....	9
11.1 样品量 .....	9
11.2 测试温度范围 .....	9
11.3 “加热-等待-搜索”操作参数 .....	9
11.4 温升速率阈值 .....	9
11.5 样品容器的压力范围 .....	9
12 试验报告 .....	9
13 精度和偏差 .....	11
附录 A（资料性）ARC 测试典型数据示例 .....	13
附录 B（资料性）ARC 试验测试其它注意事项 .....	15
参考文献 .....	18

## 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、上海市公安局涉火案件现场物证重点实验室、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、吴微、吴展华、李玮晔、梁汝军、李鑫、吕小宝、张凯、郝琳。

# 化学品热稳定性测试方法 绝热加速量热法

## 1 范围

本文件描述了使用绝热加速量热仪（ARC）测量化学品热稳定性的标准试验方法，包含仪器、样品、试验步骤、数据处理和结果表示、安全措施、校准、测试条件、试验报告、精度和偏差等。

本文件适用于使用密闭样品容器对固体、液体或浆料物质做热稳定性测试；测试条件，压力为从全真空到样品池和压力传感器额定压力的压力范围，温度为从室温到 773 K 或更高，样品容器顶空气氛为空气或惰性气体的测试。

## 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 42300 精细化工反应安全风险评估规范

NY/T 3784 农药热安全性检测方法 绝热量热法

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

ASTM E1981-22 化学物质的热稳定性测定的绝热加速量热法（Assessing Thermal Stability of Materials by Methods of Accelerating Rate Calorimetry）

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**绝热加速量热法** accelerating rate calorimetry; ARC

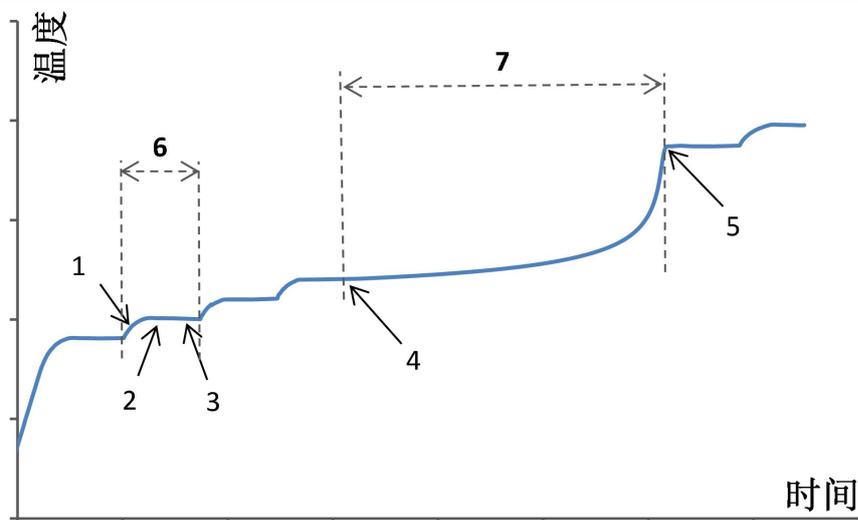
具有连续测量样品温度和压力以及环境温度的能力；当检测到放热反应时，能实现环境温度实时追踪样品温度，使得两者之间热交换量近似于零，从而实现测试样品自加热的加速升温量热测量方法(GB/T 42300)。

### 3.2

**加热-等待-搜索** heat-wait-search; H-W-S

如图 1 所示，量热仪首先“加热”样品到预先设定的温度，然后进入“等待”程序，以使样品温度和环境温度一致；等待一段时间后，当含样品的测试池体系温度达到平衡后开始“搜索”程序，当该体

系的温升速率低于设定的温升速率阈值（通常为 0.02 K/min）时，体系进入下一个循环，当样品体系的温升速率大于初始设定的温升速率阈值时，体系进入放热程序。



标引序号说明：

- 1——加热；
- 2——等待；
- 3——搜索；
- 4——放热起始，温升速率 $>0.02\text{K/min}$ ；
- 5——放热终点；
- 6——H-W-S 循环；
- 7——放热，绝热追踪。

图 1 绝热加速量热仪 ARC 的工作模式

### 3.3

#### 放热 exotherm

如图 1 所示，量热仪通过“加热-等待-搜索”循环寻找样品的自加热起始温度，即样品反应导致的温升速率大于温升速率阈值（通常为 0.02 K/min）所对应的温度，之后体系进入绝热追踪程序，即仪器通过实时监测样品温度，并动态调整加热装置的加热功率，使环境温度与样品温度保持同步，确保反应在绝热条件下进行。这一过程避免了热量散失，维持了绝热状态，同时记录温度、压力等关键数据。

### 3.4

#### 漂移 drift

由于体系（样品池或周围环境）校准的误差或校准后体系发生变化所引起的体系温度的偏移现象。

### 3.5

**起始温度** onset temperature $T_{\text{onset}}$ 

样品反应自加热导致的温升速率大于初始设定的温升速率阈值（一般为 0.02 K/min），从而引发仪器进入绝热追踪模式时对应的温度，即放热程序开始时观察到的系统温度。通常起始温度越低表明测试样品越容易在低温下分解，即热稳定性越差。

注：样品反应的开始远低于该起始温度，只因其温升速率小于温升速率阈值而不被仪器检测到；起始温度不是物质的基本性质，而是依赖于仪器的灵敏度和热惯性因子等的的数据。

## 3.6

**终点温度** final temperature $T_{\text{final}}$ 

放热程序结束时观察到的样品温度，通常为反应的温升速率下降到初始设定的温升速率阈值以下时对应的温度。

## 3.7

**实测绝热温升** observed adiabatic temperature rise, $\Delta T_{\text{obs}}$ 

放热过程中样品体系观测到的温升值，即放热的终点温度和起始温度之间的温差。

## 3.8

**热惯性因子** thermal inertia factor $\phi$ 

反映样品容器系统热容对样品温升和温升速率的干扰程度的参数。

注：用于量化测试样品容器系统热容对样品温度测量影响的关键参数；由于样品容器系统会吸收部分反应放热量，实测样品温升会低于放热反应地真实绝热温升值，热惯性因子通过考虑样品容器系统所吸收的显热来校正这种热损失，还原真实绝热温升值； $\phi$  值越大，表明样品容器系统热容占比越高，对测量结果的偏差影响越显著（参考附录 B.1），因此热惯性因子反映了样品容器系统热容对样品温升的干扰程度；参见 8.1 热惯性因子的数学公式定义。

由于较大的热惯性因子，绝热加速量热法数据很少直接表征实际化学品生产、储存和运输中的热和压力。只有在采取适当的措施后，使用本文件测试方法获得的数据，在对数据进行适当处理后，预测化学品或化学品混合物生产、储存和运输相关的热失控和超压的危险工况。

## 3.9

**矫正绝热温升** corrected adiabatic temperature rise $\Delta T_{\text{ad}}$ 

放热反应释放的所有热量仅用于提高样品的温度时，样品所获得的温升

注：实测绝热温升  $\Delta T_{\text{obs}}$  与热惯性因子  $\phi$  相乘得到。

反应放热量 heat of reaction

$\Delta H$

放热反应中释放的净热量（能量）。

注：由矫正绝热温升  $\Delta T_{ad}$  与样品比热容相乘得到。

自热 self-heating

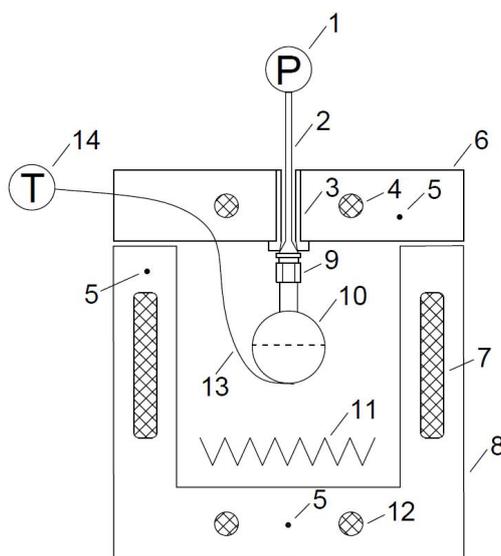
自行吸收所释放的热量而引起体系温度升高的放热过程。

热失控反应 thermal runaway reaction

反应体系中产热速率超过该体系散热速率的化学反应。

## 4 方法原理

4.1 将待检测样品置于样品池中，通过卡套接头将样品池连接到量热仪加热装置顶盖；将样品热电偶安装在样品池适当位置，连接穿线管和压力传感器，如需其它气体测试（如惰性气体）则置换相应气体；密封测试系统，关闭加热装置顶盖（可参考 ASTM E1981-22、NY/T 3784 和 SN/T 3078.1）。绝热加速量热仪的结构示意图见图 2。



标引序号说明：

1——压力传感器；

2——穿线管；

3——穿线管加热套（部分仪器已整合在加热装置顶盖里）；

4——顶端区加热电棒；

- 5——加热装置热电偶；
- 6——加热装置顶盖；
- 7——侧区加热电棒；
- 8——加热装置底部；
- 9——卡套接头；
- 10——样品池；
- 11——辐射加热丝；
- 12——底端加热电棒；
- 13——样品热电偶；
- 14——温度测量。

图 2 绝热加速量热仪 ARC 的结构示意图

4.2 通过加热-等待-搜索循环工作模式，搜索测试样品的放热起始温度，之后进入绝热追踪模式，精确调节加热装置顶盖和底部的加热器功率，使加热装置温度与样品温度保持同步，以消除样品池体系与环境的热交换，从而维持样品池的绝热条件，直到到达终点温度。

4.3 时间、温度和压力数据按指定的时间间隔或温度间隔进行记录，还可以记录或存储用户选择的其他参数。

4.4 记录的数据用于计算压力和温度随时间的变化速率。这些数据可以根据样品和样品池的比热容进行调整，以计算绝热温升和反应放热量（见第 8 章中式 3 和 4）。基于这些数据可进一步获得简单的非自催化放热反应的动力学参数，也可用于计算最大反应速率到达时间，详见 GB/T 42300 和（参考文献 2-5）。

4.5 ARC 测试可以观察到部分吸热反应，但通常不能定量测量。

## 5 仪器

5.1 绝热加速量热仪应能够测量样品（放置在合适的容器内）温度和压力随时间或温度（或两者）的变化。绝热加速量热仪应配防护结构和通风装置，以保护操作人员免受量热仪内样品池破裂或爆炸以及由此产生的任何有害物质的影响（见 9 安全措施）。

5.1.1 加热装置：在绝热加速量热仪适用的温度范围内，对样品进行受控加热，实现从样品池到其周围环境的热量损失减至最小（近似绝热）。

5.1.1.1 最大绝热温升速率：由于加热装置内加热棒的加热功率有限，一般其最大加热功率输入时对应的温升速率为该设备的最大绝热温升速率；当样品最大温升速率不大于该值时，样品的放热反应为绝热条件下完成；当样品最大温升速率大于该值时，样品的部分放热反应为非绝热条件下完成。绝热加速量热仪的最大绝热温升速率应大于 10K/min（参见附录 B.2）。

注：很多样品的实测温升速率远大于仪器的最大绝热温升速率，因此这些样品的部分测试过程中环境温度低于样品温度，即部分放热反应处于非绝热条件，使用这部分非绝热条件下的数据时应考虑该影响。

5.1.2 温度控制系统：根据不同的操作模式，控制加热装置的温度，从而获得所需的环境温度。

5.1.3 防爆组件：测试过程中样品池可能炸裂，瞬间释放的高温高压有毒有害物质和高速样品池细片可能造成操作人员严重伤害，防爆组件用于防止这类事故的发生。防爆组件可整合到加热装置中，也可额外增加物体防护。

5.1.4 样品温度测量系统：测试过程中持续监测样品池温度，包含样品热电偶和信号采集器等。

5.1.4.1 样品热电偶安装方式：样品热电偶需接触样品或样品池才能实现对其温度测量，常见的样品热电偶安装方式有底部接触式、侧面接触式，内插式（经穿线管直接插入测试样品中）、套管嵌入式（样品球有额外焊接套管）等。

注：内插式的热电偶跟化学品直接接触，易导致热电偶被严重腐蚀而失效。由于更换热电偶需完成多个校准测试（见第10章），内插式热电偶安装方式应避免在高温条件下腐蚀性强的样品，特别是与热电偶外部保护材质反应的腐蚀性强的样品。

5.1.5 样品压力测量系统：测试过程中持续监测样品压力，包含压力传感器和信号采集器等，压力传感器的压力范围应大于最高温度下样品蒸汽压或反应产气的压力。连接穿线管和压力传感器之间的管路及连接件位于加热装置之外，测试过程中它们温度接近室温，处于高温样品池中的液体样品汽化再冷凝至这些管路及连接件中，使得样品池内物料组分发生变化或引起管路堵塞，因此建议尽量缩短这些管路及连接件，且尽量在压力传感器和连接件中充满硅油。

5.1.6 可选部件包括样品搅拌装置。

注：部分磁力搅拌装置难确保达到设定的搅拌速率，特别是当测试样品较黏稠或为浆料时。

5.2 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。

5.3 样品池（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。由于承压要求，样品池材质多为金属，如304不锈钢、316不锈钢、钛、哈氏合金和钨等。

5.3.1 压力要求：样品池承压应大于最高温度下样品蒸汽压或反应产气的压力。

5.3.2 化学惰性要求：样品池材质应对样品具有化学惰性。选择样品池材质可参考附录B.3。

## 6 样品

6.1 样本量的选择宜综合考虑物料的可获得性、仪器的灵敏度、反应放热量等。

6.2 对于未知样品，建议先采用如差示扫描量热仪（DSC）进行初筛测试（测试方法详见参考文献7和8），再根据起始温度和反应放热量合理设计样本量。当反应放热量不大于-1000 J/g时，建议10 mL的样品池中加入样本量为3g~5g；当反应放热量大于-1000 J/g时，首次ARC测试建议样本量不超过1g，之后可按比例增加样本量（不同样本量对测试结果的影响见附录B.1）。

6.3 对于常温下发生反应的样品（DSC起始温度低于125℃或ARC起始温度低于100℃），应使用当天制备的样品或低温储存的样品。

6.4 被测试样品应能代表所研究的物料特性，非均相样品（如两相液体、浆液或多种固体的混合物）的制备和取样应取样均匀（如摇匀后迅速取样），所取测试样品与原非均相样品物料特性一致。

## 7 试验步骤

### 7.1 测试模式

7.1.1 搜寻模式：将样品池加热到设定的初始温度（加热），并使其达到平衡（等待），然后开始搜索放热反应（搜索）。当样品池的温升速率超过设定的温升速率阈值时，就认为检测到了放热反应。如果未检测到放热，则将体系温度升高指定的增量（加热），并让样品池再次达到平衡（等待）后搜索放热反应（搜索）。重复此加热-等待-搜索循环，直到检测到放热反应或达到测试的上限温度。如果检测到放热，则进入绝热追踪模式，即动态调整加热装置的加热功率，使环境温度与样品温度保持同步，使得样品池体系保持没有热损失。由于体系在放热过程中产生的热量使得体系的温度升高，实现该体系的自热加速反应过程。

注：对于常温下发生较快反应的样品，可忽略H-W-S循环，应强制仪器直接进入绝热追踪模式。

7.1.2 等温模式：研究自催化反应时可采用恒温测试，将样品池加热到设定的初始温度，并在该温度下恒温等待一定时间（如 24 h）。如果等待过程中检测到放热反应，则直接进入绝热追踪模式。如果等待过程中未检测到放热反应，则可停止测试或启动加热-等待-搜索循环到更高温度测试。

## 7.2 操作规程

7.1.1 选取适当材质的样品池，可参考附录 B.3。样品池可以在相似样品之间重复使用；样品池在重复使用之前应清洁干净。

7.1.2 称量并记录空样品池的质量  $M_b$ ，单位为 g，通常情况下该质量不应包含卡套接头的质量。

7.1.3 将待测样品按所需样本量加入样品池中，称重并根据前后质量差获得加入样品的质量  $M_s$ ，单位为 g。如需惰性气体测试则置换相应气体后密封测试系统。

注：如固体样品装入样品池前需要对样品进行研磨时，应先评估样品的撞击感度或摩擦感度（见第 9 章）。

7.1.4 应遵从仪器操作手册中相应测试方法的详细程序，根据不同测试模式设定相应升温程序。

7.1.5 记录在整个测试过程中的样品温度和压力数据，用于计算压力和温度随时间的变化速率、绝热温升、反应放热量、动力学参数和最大反应速率到达时间等。

7.1.6 测试完成后并且测试系统温度恢复到室温时，记录下测试系统的温度和压力，用于计算不凝气体量。

7.1.7 通常测试完成后样品池内有高压有害物质，应适当的处置方式释放压力后再将样品池从量热仪中移出(见第 9 章)。

注：使用本文件中所述人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。测试过程中和结束后升起量热仪顶盖之时，可能出现样品池的高压炸裂，操作者应采取必要的预防措施。

7.1.8 另外，测试结束后收集气体及样品池内残余物，便于后续成分分析。

## 8 试验数据处理和结果表示

8.1 热惯性因子 ( $\phi$ ) 计算公式如下：

$$\phi = 1 + \frac{M_b C_{p,b}}{M_s C_{p,s}} \quad (1)$$

式中：

$C_{p,s}$ =样品比热容，

$C_{p,b}$ =样品池比热容。

由于测试样品常为液体或固体物质，式中比热容可直接取定压比热容；另外，此方程没有明确地考虑比热容随温度变化，但通常情况下低温下比热容更大，因此取室温下的比热容可使计算获得的温升速率和反应放热量更保守。样品比热容的测试方法见（参考文献 9 和 10）。

8.2 实测绝热温升计算公式如下：

$$\Delta T_{obs} = T_{final} - T_{onset} \quad (2)$$

8.3 矫正绝热温升计算公式如下：

$$\Delta T_{ad} = \phi \cdot \Delta T_{obs} \quad (3)$$

8.4 单位质量反应热计算公式如下：

$$\Delta H = \Delta T_{ad} \cdot C_{p,s} \quad (4)$$

反应放热量与样品比热容成正比，因此准确测定反应热并评估其温度依赖性非常重要。

## 9 安全措施

9.1 样品剧烈反应、样品跟样品池反应、样本量过大和样品池质量问题等都可能引起测试过程中样品池的炸裂，瞬间释放高温高压有毒有害物质和高速样品池碎片，其都可能对操作人员造成严重伤害。因此此类仪器设备应具有相应的防爆组件提供足够的防爆能力，且应具有必要的安全联锁以防止测试过程中防爆组件的失效（可参考 ASTM E1981-22、NY/T 3784 和 SN/T 3078.1）。

9.2 部分固体样品装入样品池前需要对样品进行研磨，应先评估样品的热稳定性、撞击感度或摩擦感度。样品的其他物理危害，如对静电感度，有时也需进行测定。具体测试方法见 ASTM E680-79R24。

9.3 如果仪器配置设有压力紧急释放装置，应定期检查有否受到腐蚀或物理损坏，因为这些可能导致仪器不能正常运转。

9.4 释放装置的开启或样品池的炸裂可能导致有毒有害物质释放到实验操作区。因此，量热仪应置于具有通风措施的环境中，如通风橱。

9.5 当测试结束时，在升起量热仪顶盖之前，应采取相应的预防措施，以防止操作者受样品池潜在高压炸裂的冲击影响；在升起量热仪顶盖之前，应先通过顶部排气阀或管道连接件进行样品池排气降压。

9.6 样品池与传感器连接线可能堵塞，从而阻碍顶部排气阀的正常运作。因此，试图释放压力之前应谨慎操作，并使用个人防护设备和防护装置。在测试结束之后，应采取相应的预防措施进行降压及打开样品池的操作，充分考虑到潜在的、预料之外的压力释放或物料飞溅情况及其对操作者的暴露影响。

9.7 宜充分考虑样品池中内容物的毒性，尤其是在反应之后的未知产物的毒性。

9.8 在任一测试中，宜考虑材料的不相容性，包括与样品池材质、压力传感器或连接件中的硅油或其他液体的不相容性。

9.9 应限制样品质量和总的潜在能量释放，将因超压而导致样品容器破裂的可能性降至最小。

9.10 绝热加速量热仪的所有安全联锁装置均不应失效。

## 10 校准

10.1 温度校准：利用空白实验确定样品热电偶和多个加热装置热电偶之间的测量误差，为后期真实样品测量时提供温度矫正值。应定期（建议至少一年一次）或在体系发生重大变化时进行温度校准，重大变化包括更换热电偶、更换加热器、样品池炸裂、出现不可接受的漂移等；温度矫正范围应覆盖测试物质所适用的温度范围。

10.2 压力校准：确定压力传感器测量准确性。建议定期或在体系发生重大变化时进行压力校准。

10.3 漂移校准：利用空白实验确定仪器自身漂移量不超过温升速率阈值，通常情况下空白实验的温升速率正负绝对值都小于 0.02 K/min。

10.3 物料热稳定性校准建议采用 20wt%过氧化二叔丁基（DTBP）/80wt%甲苯（比热容 1.746 J/g/K），当热惯性因子在 1.6~1.8 时，反应放热量应为  $-232 \text{ J/g} \pm 23 \text{ J/g}$ ，起始温度  $388.15 \pm 6 \text{ K}$ （ $115 \pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$ ），最大温升速率为  $6.5 \pm 3.5 \text{ K/min}$ （跟热惯性因子严重关联，详见附录 B.1）。

10.4 其它可选的物料热稳定性校准体系见附录 A，包含了使用 ARC 对这些化合物进行测试的结果摘要。

## 11 测试条件

### 11.1 样品量

根据DSC初筛测试结果，当反应放热量不大于-1000 J/g时，建议10 mL的样品池中加入样本量为3~4 g；当反应放热量大于-1000 J/g时，首次ARC测试建议样本量不超过1 g，之后可按比例增加样本量。样品量大小对测试结果的影响可参见附录B.1。

### 11.2 测试温度范围

测试温度范围宜为室温~ 773 K（室温 ~ 500 °C），建议为室温~ 623 K（室温 ~ 350 °C）；测试开始温度（第一个加热目标温度）宜为室温（298 K）或DSC起始温度减100 K；测试终止温度宜不大于773 K（500 °C），建议为623 K（350 °C）。

### 11.3 “加热-等待-搜索”操作参数

加热升温速率宜为0.5 K/min ~ 20 K/min（建议5 K/min）；加热间距（两个相邻“加热-等待-搜索”循环之间的温度差）宜为5~10 K；等待时间宜为15~30 min；搜索时间宜为5~15 min。

建议操作参数为升温间距为5 K，等待时间和搜索时间分别为20 min和10 min。

### 11.4 温升速率阈值

温升速率阈值受仪器灵敏度限制，该值不应低于仪器灵敏度，一般为0.02 K/min。

### 11.5 样品容器的压力范围

样品池承压应大于最高温度下样品蒸汽压或反应产气的压力。

## 12 试验报告

试验报告应包括以下项目：样品池类型、顶空气体、样品池质量、样品质量、样品和样品池体积、样品池和样品比热容、测试开始温度、升温间距、等待时间、搜索时间、等温等待时间（如有）、测试终止温度、温升速率阈值和搅拌速率（如有）；所有观察到的反应放热数据，包括起始温度和终点温度、观察到的最大温升速率、最大压升速率、计算绝热温升、残余压力；数据图表，包括温度压力随时间的变化曲线，示意图见图 3、温升速率随温度变化曲线，示意图见图 4、图 A1.1 和图 A1.2、压力随温度变化曲线，示意图见图 5、压升速率随温度变化曲线，示意图见图 6。

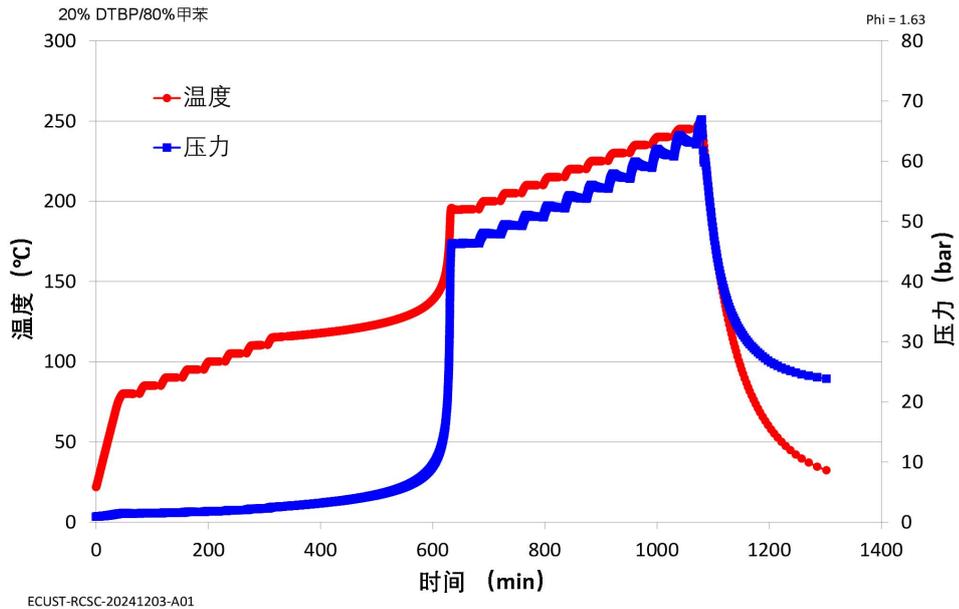


图3 温度压力随时间的变化曲线，测试样品为20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯

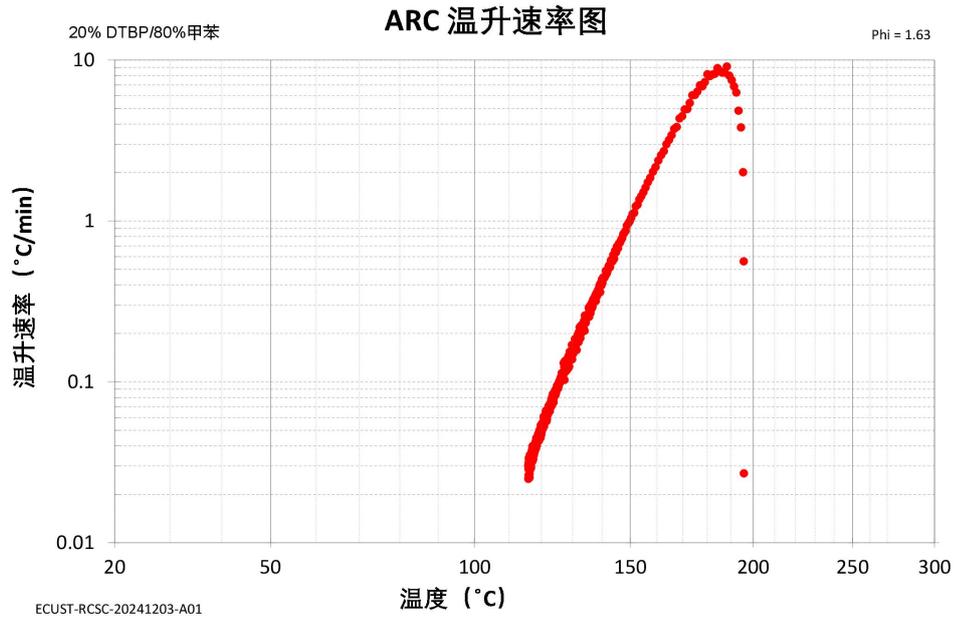


图4 温升速率随温度变化曲线，测试样品为20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯

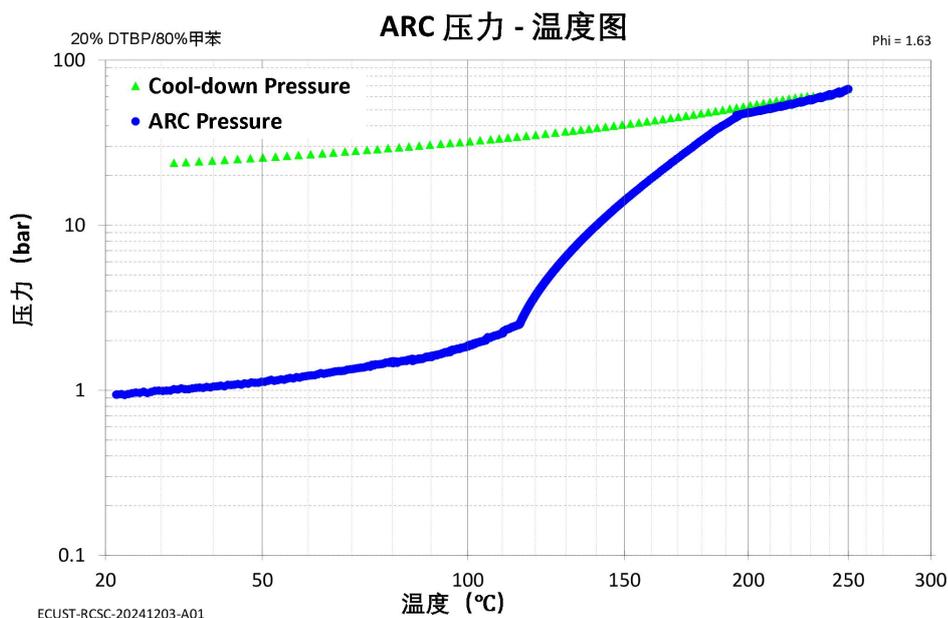


图 5 压力随温度变化曲线，测试样品为 20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯

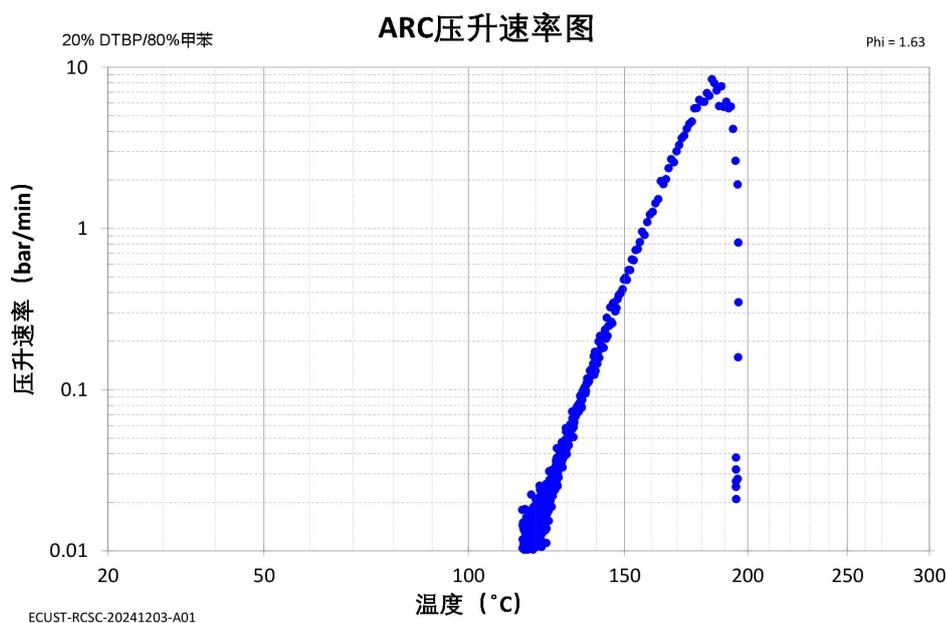


图 6 压升速率随温度变化曲线，测试样品为 20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯

### 13 精度和偏差

标准化合物的典型测试结果可在附录 A 中找到。同一个样品的 ARC 测试结果同 DSC 筛分测试结果应基本相符：通常，绝热条件下 ARC 测试的反应放热量比 DSC 少约 25%；ARC 测试的起始温度比 DSC 低 10~50 K。当然，下列因素可能产生额外的偏差：

- a) 固体样品或体系如果热传递有速率限制，可能引入额外的偏差；

b) 非均相体系可能无法得到准确的结果。非均相体系反应速率的定性测试可以通过带搅拌的绝热加速量热仪获得，但观察到的反应速率可能很大程度上取决于搅拌的速率和效果，而真实搅拌速率的不确定和搅拌丧失都可能引入很大的测量偏差；

c) 对非常高或非常低温升速率的反应准确测量可能不可靠，非常低的反应测量偏差取决于设备灵敏度高低，非常高的反应测量取决于设备加热装置的最大绝热温升速率的大小（通常的绝热加速量热仪为 10~20 K/min）；

d) 热校正因子和反应放热量都是基于对样品化学品和样品池材质的比热容（与温度相关的）的准确数据，因此比热容的误差直接导致测试结果的额外偏差。

附录 A  
(资料性)  
ARC 测试典型数据示例

A.1 绝热加速量热仪实验的典型数据示例 (ASTM E1981-22)

A.1.1 过氧化二叔丁基 (DTBP) 评估体系实验条件如下:

- a) 样品池——钛, 1.0 英寸外径球体, 0.032 英寸壁厚。
- b) 体积——5 mL。
- c) 顶空气体——空气。
- d) 起始温度——80 °C。
- e) 结束温度——250 °C。
- f) 加热间距——5 °C。
- g) 等待时间——15 min。
- h) 搜索时间——10 min。
- i) 温升速率阈值——0.02 °C/min。
- j) 样品——20%wtDTBP 溶于甲苯。

所述的体系循环测试数据 (温升速率与绝对温度倒数) 如图 A.1 所示。

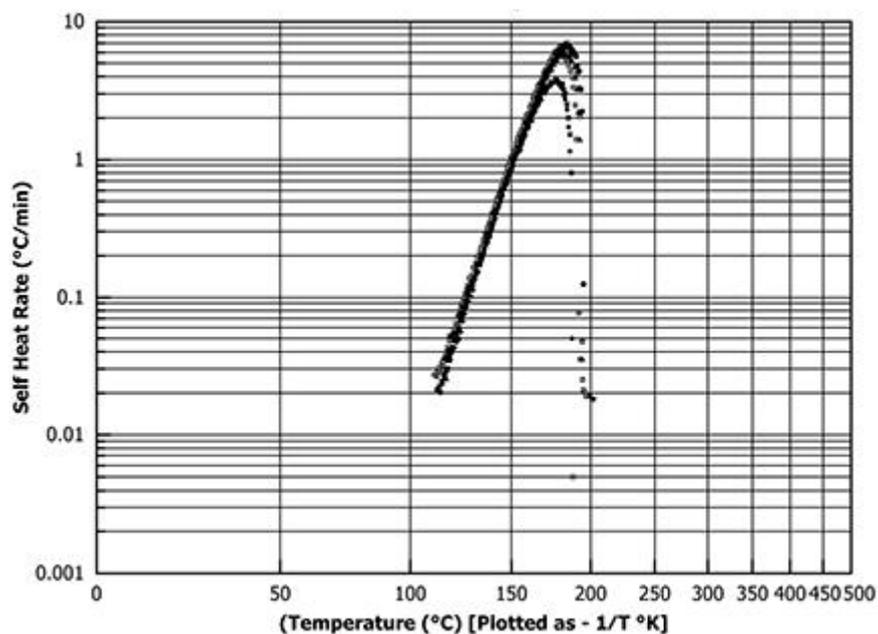


图 A.1 过氧化二叔丁基 (20%wt 溶于甲苯) 温升速率与温度关系图

A.1.2 甲醇+乙酸酐评估体系实验条件如下:

- a) 样品池-哈氏合金 C, 1.0 英寸外径球体, 0.032 英寸壁厚。
- b) 体积——4.65 mL。
- c) 顶空气体——空气。
- d) 起始温度——30 °C。
- e) 结束温度——300 °C。
- f) 加热间距——5 °C。

T/CCSAS OXX—202X

g) 等待时间——15 min。

h) 搜索时间——10 min。

i) 温升速率阈值——0.02 °C/min。

j) 样品——首先将 2.5 mL 乙酸酐装入样品池中。在 30 °C 时，将 ARC 置于 EXO 模式，并激活 HOLD 键（这使仪器能够在甲醇添加步骤中记录数据），并一次性添加 2.15 mL 甲醇。

所述的体系循环测试数据（温升速率与绝对温度倒数）如图 A.2 所示。

注：A.1——直接添加是一种非标准的样品添加方法，在采取足够的安全预防措施的情况下使用，保护操作人员免受反应物质的可能接触是十分必要的。

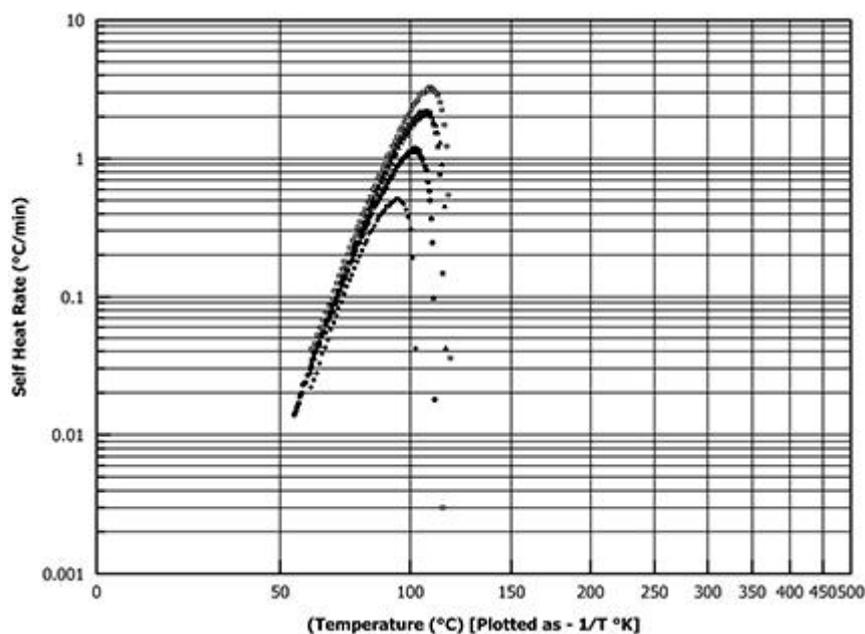


图 A.2.2：1 摩尔比——甲醇与乙酸酐的温升速率与温度关系图

A.2 测试完成后，可直接获得以下图（使用 ARC）：

a) 温度（°C/min）与时间（min）的关系，参见图 3。

b) 压力（psi）与时间（min），参见图 3。

c) 对数温升速率（°C/min）与绝对温度倒数（1/K），参见图 4、图 A1.1 和图 A1.2。

d) 对数压力（psi）与绝对温度倒数（1/K），参见图 5。

e) 对数压力速率（psi/min）与绝对温度倒数（1/K），参见图 6。

附录 B  
(资料性)

ARC 试验测试其它注意事项

B.1 热惯性因子和样品量的影响

热惯性因子反映了样品容器系统热容对样品温升的干扰程度，由于 ARC 测试时样品量小而样品池相对热容大，其  $\phi$  值一般较大(如 1.5~3)，而工业场景(如储罐、反应釜)的  $\phi$  往往显著更小(如 1.05~1.1)，这种热惯性差异会导致反应速率巨大差异。如图 B.1 所示，实验测试 20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯时， $\phi$  值为 1.63，实测最大温升速率仅为 9.13 K/min，根据此数据拟合动力学模型后预测当  $\phi$  值为 1.05 的最大温升速率则高达 288 K/min。可见热惯性因子对反应放热速率的巨大影响，因此 ARC 数据很少能直接用于表征实际化学品生产、储存和运输中的温升和压力变化，需在采取适当的预防措施和数据处理后，预测化学品或化学品混合物生产、储存和运输相关的热失控和超压的危险工况。

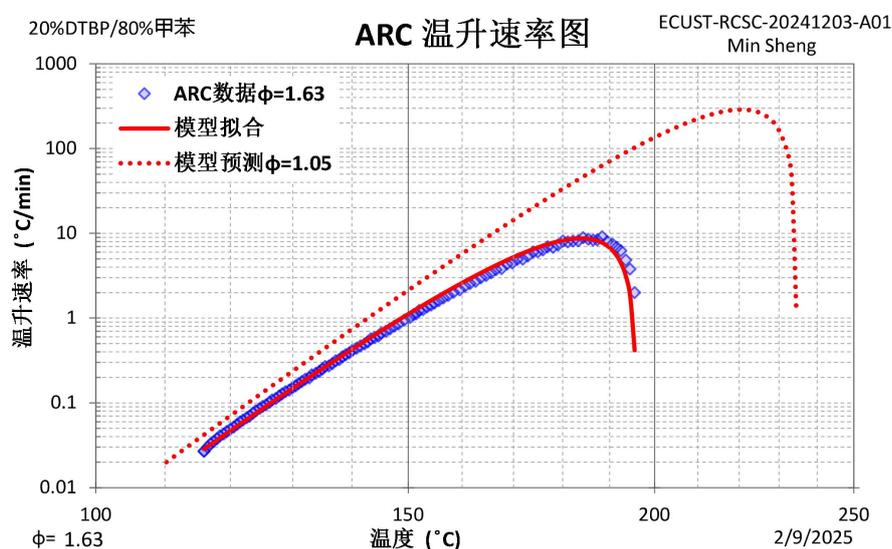


图 B.1 热惯性因子大小对样品温升速率的影响，测试样品为 20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯

由于样品池一般不能随意调整，ARC 测试过程中热惯性因子常由进样量的直接决定。而进样量的大小不但影响热惯性因子，还影响测试结果的准确性。如表 B.1 和图 B.2 为不同进样量的 20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯样品用同一个样品池(10.5 g 钛制样品池，内部体积为 9.66 mL，比热容 0.54 J/g/K)在同一台绝热加速量热仪上的测试结果。从表中数据可见，随着样品量从 5.189 g 减少至 0.913 g， $\phi$  值从 1.63 增加至 4.53，而反应放热量从 -224.9 J/g 显著降低至 -141 J/g，从图中数据可见，最大温升速率也从 9.13 K/min 显著降低至 0.46 K/min。样品量减少时，样品容器系统热容占比增大，导致  $\phi$  值升高，样品容器系统热容对样品温升的干扰程度显著增大。 $\phi$  值增加会抑制温升速率，由于仪器的温升速率阈值一定， $\phi$  值增加导致反应慢速被掩盖更多，使得最终测得的反应放热量显著降低。因此 ARC 测试时反应放热量不大于 -1000 J/g 的样品的样本量不应过小。

表 B.1 样品量大小对 ARC 测试结果的影响, 测试样品为 20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯

样品量 (g)	$\phi$ 值	起始温度 (°C)	反应放热量(J/g)
5.189	1.63	115.9	-224.9
4.013	1.79	118.3	-214.8
3.034	2.06	119.5	-200.5
2.061	2.55	120.8	-183
0.913	4.53	125.8	-141

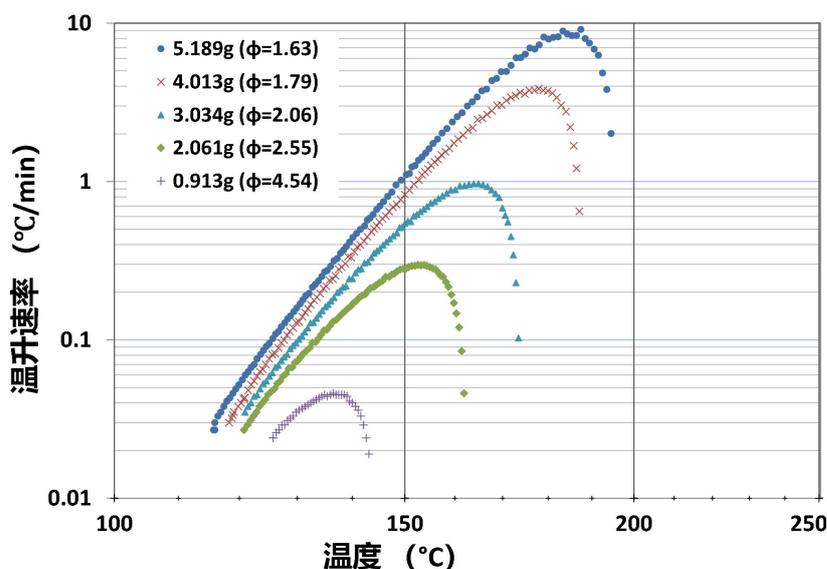


图 B.2 样品量大小对 ARC 测试结果的影响, 测试样品为 20wt%过氧化二叔丁基/80wt%甲苯

## B.2 仪器的最大绝热温升速率

ARC 测试时, 当仪器在检测到样品反应放热之后, 仪器将切换为绝热追踪模式, 该模式要求仪器加热装置的温度一直保持跟样品温度同步。当样品温升速率较小时, 仪器一般能满足该要求。但由于加热装置的加热电棒的功率有限, 仪器为达到温度均一和防爆的目的而常采用较厚的金属炉体, 直接导致了加热装置的最大温升速率远低于部分快反应样品的绝热追踪要求。很多样品的实测温升速率远大于最大绝热温升速率, 因此这些样品的部分测试过程中环境温度低于样品温度, 即部分放热反应处于非绝热条件, 使用这部分非绝热条件下的数据时应考虑该影响。

加热装置内加热电棒以最大加热功率输入时对应的温升速率为该仪器的最大绝热温升速率, 可通过测量 50wt%过氧化二叔丁基 (DTBP) /50wt%甲苯 (比热容 1.818 J/g/K), 当调整热惯性因子为 2.2 时, 实测最大温升速率可高达 175 K/min。如图 B.2.1 所示, 当样品温升速率超过仪器最大温升速率之后, 环境温度一直低于样品温度, 仪器将保持最大加热功率输入 (最大温升速率) 直到二者温度相同, 通过计算该段环境温度的斜率可获得其温升速率, 即该设备的最大绝热温升速率。图 B.3 中可确定其最大温升速率只有 15 K/min, 大部分绝热加速量热仪的最大绝热温升速率为 10~20 K/min。

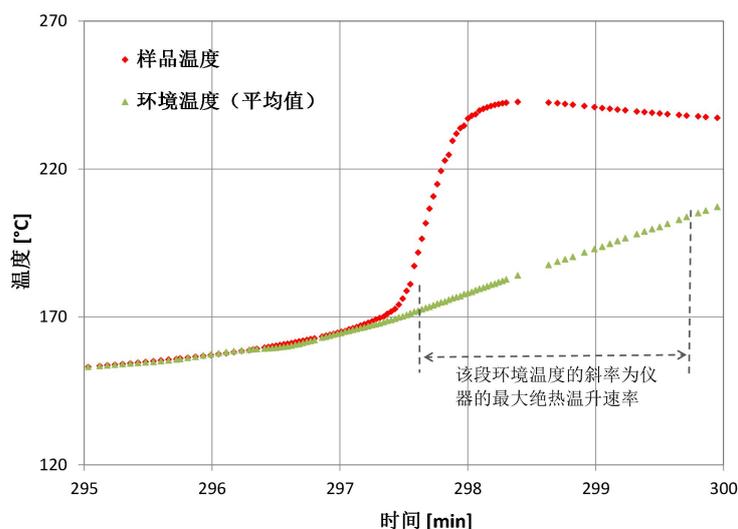


图 B.3 热惯性因子大小对 ARC 测试结果的影响

### B.3 样品池相容性

由于高温条件下的承压要求，ARC 样品池多由金属加工而成，如 304 不锈钢、316 不锈钢、钛、哈氏合金和钽等。ARC 测试过程中，被测样品直接接触样品池材质，且要求在高温高压条件下具有化学相容性(化学惰性)。当样品池材质跟测试样品的化学相容性被忽视时，其后果可能导致 ARC 测试过程中样品池的炸裂、被测样品跟样品池材质发生产气产热化学反应的假阳性结果、微量催化剂催化被测样品的过低起始温度结果等。为保证 ARC 测试结果的准确性，选择合适材质的样品池至关重要。

表 B.2 为 ARC 测试的样品池化学兼容表,该表可为不同的测试样品选择合适的 ARC 样品池提供快速指导。其中，数字为推荐程度，数字越小越推荐，如 1 为强烈推荐，2 为推荐，3 表示该样品池材质跟该类化学品（或含该基团）在高温下可能会出现产气化学反应，4 可能会出现高温下产热化学反应，N 可能会出现低温下有化学反应(如非氧化性无机酸跟 304 不锈钢和 316 不锈钢在室温下发生化学反应)。在选择样品池时，应尽量根据测试样品的化学品信息，宜尽量选择数字小（1 或 2）的样品池材质。大多数化学品的推荐样品池材质为哈氏合金，但部分化学品也应避免使用，如氧化性试剂、含丙烯酸基团、卤代烃的样品；虽然更昂贵，但在测试强氧化性和强酸样品时依然建议使用钽材质的样品池。

表 B.2 ARC 样品池的化学兼容表

样品化学物质类别	ARC 样品池材质					样品化学物质类别	ARC 样品池材质				
	哈氏合金 (Hastalloy-C)	钛 (Titanium)	钽 (Tantalum)	304 不锈钢	316 不锈钢		哈氏合金 (Hastalloy-C)	钛 (Titanium)	钽 (Tantalum)	304 不锈钢	316 不锈钢
氧化性试剂	4	N	3	N	N	硝基化合物	2	4	3	2	1
非氧化性无机酸	2	4	2	N	N	卤代烃	3	1	1	4	4
有机酸	1	2	1	3	2	醛、酮	1	2	1	3	1
强碱	2	2	N	3	3	醇类、乙二醇类	1	4	1	1	1
脂肪族胺	2	4	3	2	1	酚类、甲酚类	1	2	1	1	1
烷醇胺	2	4	4	2	1	芳烃	1	1	1	1	1
芳香胺	2	4	3	2	1	酯	1	2	1	2	1
异氰酸酯	1	4	4	1	1	醚	1	1	1	1	1
丙烯酸酯	1	2	1	2	1	可聚合单体和烯烃	1	2	2	1	1
丙烯酸和甲基丙烯酸	N	1	1	N	N	其他碳氢化合物混合物	1	1	1	1	1
环氧化物 (含环氧乙烷)	2	4	3	2	1	其它水溶液	1	1	1	2	2

注: 1- 强烈推荐; 2- 推荐; 3- 无奈之选; 4- 不推荐; N- 不兼容

参考文献

- [1] ASTM E1981-22 Assessing Thermal Stability of Materials by Methods of Accelerating Rate Calorimetry
  - [2] Whiting, L.F., Raykovitz, H.F., and Tou, J.C., “A Device for Sample Agitation in an Accelerating Rate Calorimeter,” *Thermochimica Acta*, Vol 62, 1983, pp. 65–76.
  - [3] Whiting, L.F., and Tou, J.C., “Thermal Hazard Evaluation of Styrene Polymerization by Accelerating Rate Calorimetry,” *Journal of Thermal Analysis*, Vol 24, 1982, pp. 111–132.
  - [4] Huff, J.E., “Emergency Venting Requirements,” *Plant/Operations Progress*, Vol 1, 1982, pp. 211–229.
  - [5] Townsend, D.I., *Chemical Engineering Progress*, Vol 73, 1977, p. 80.
  - [6] Sheng, M., Valco, D., Tucker, C., *Org. Process Res. Dev.* 23, 2200–2209(2019)
  - [7] ASTM E537-24 Standard Test Method for Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry
  - [8] 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
  - [9] ASTM E1269-24 Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry
  - [10] NB/SH/T 0632—2014 比热容的测定 差示扫描量热法
  - [11] ASTM E680-79R24 Standard Test Method for Drop Weight Impact Sensitivity of Solid-Phase Hazardous Materials
  - [12] WU Z., SHENG M., *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7): 3374-3382.
-