

中华人民共和国国家标准

烟花爆竹药剂 热相容性试验
差热分析或差示扫描量热法

GB/T 15814.3—1995

Reagent of fireworks and firecrackers

—Thermal compatibility test

—Method of DTA and DSC

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用差热分析(DTA)或差示扫描量热计(DSC)进行烟花爆竹药剂热相容性试验所需的仪器设备、试验条件、试验程序及结果处理方法。

本标准适用于烟花爆竹药剂热相容性的快速筛选试验。

2 术语

2.1 内相容性:药剂中组分与组分之间的相容性。

2.2 外相容性:把药剂作为一个体系,它与相关的接触物质(另一种药剂或结构材料)之间的相容性。

3 基本原理

试样在程序控制温度下,由于化学或物理变化产生热效应引起试样温度的变化。用差热分析仪或差示扫描量热计记录试样与参比物间的温度差、能量差和相应温度的关系,即为 DTA 或 DSC 曲线。

在 DTA 或 DSC 曲线上互不相容的物质组成的混合体系,放热峰峰顶温度向低温方向漂移,一般活化能也发生较大变化。本标准主要用 DTA 或 DSC 曲线上混合体系相对于确定的基准物质的单独体系分解峰峰顶温度的改变量(ΔT_m),参考表现活化能的改变量($\Delta E/E_0$),评定烟花爆竹药剂的热相容性。

4 仪器设备

4.1 差热分析仪或差示扫描量热计:温度分度值小于等于 0.5℃。

4.2 坩埚:材质为铝、不锈钢、镍或铂等。

4.3 手动压片机。

4.4 分析天平:最大称量 20g,分度值为 0.01mg。

4.5 计算器:可进行对数回归处理的计算器。

5 材料

5.1 粉末氧化铝(HGB 3413):分析纯,经 1350℃ 高温处理成 α - Al_2O_3 。

5.2 校正温度用标准物质:铟、锡、铅、锌、铝等,纯度为 99.999%。

6 实验准备

6.1 仪器测温准确度的校验

国家技术监督局 1995-12-08 批准

1996-08-01 实施

6.1.1 称样

称取标准物质 5~10mg,准确至 0.01mg。

6.1.2 作 DTA 或 DSC 热谱图

按仪器说明书的操作规程作 DTA 或 DSC 热谱图。

6.1.3 测温误差计算

用所作图中得到的标准物质熔化温度值同标准温度值比较,温度精度应在 5℃以内。

6.1.4 校验周期

校验周期每半年一次。

6.2 实际升温速度的测定

测定不少于四个升温速度档次的仪器的实际升温速度,一般选用 2、5、10、20℃/min 四档,其值按式

(1)计算:

$$\Phi_i = \frac{\Delta T}{t} \dots\dots\dots (1)$$

式中: Φ_i ——实际升温速度,℃/min;

ΔT ——温度线上取直线段两个不同温度点的温度差值,℃;

t ——相应的时间间隔,min。

6.3 确定基准物质

6.3.1 内相容性试验基准物质的确定

明确待测药剂的化学组成及其含量,了解各组分的分解反应温度、相变和熔点,通过以上数据的比较,确定分解温度最低那种组分为本组相容性试验的基准物质。

6.3.2 外相容性试验基准物质的确定

分别做药剂与接触物质的 DTA 或 DSC 谱图,比较它们的第一放热峰值,以第一放热峰值温度低者为本组相容性试验的基准物质。

6.4 试样准备

试样必须是生产中所用的原材料,接触材料应制成粉末或剪成碎片,以保证混合后能充分接触。

7 试验程序

7.1 按仪器操作规程使仪器处于待用状态,选定差热量程或差示扫描量程,备用。

7.2 若测定药剂的内相容性,按以下程序进行。

7.2.1 在参比坩埚中称取 3~10mg 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 备用。

7.2.2 在样品坩埚中称取选定的基准物质 2~10mg 备用。

7.2.3 仪器操作条件以 5℃/min 的升温速度做基准物质的 DTA 或 DSC 谱图,确定其第一放热峰值温度。

7.2.4 在样品坩埚中称取 2~10mg 待测药剂备用。

7.2.5 仪器操作条件以 5℃/min 的升温速度做待测药剂的 DTA 或 DSC 谱图,确定其第一放热峰值温度。

7.2.6 比较基准物质与药剂的第一放热峰的温度值,若 $\Delta T_m \geq 5^\circ\text{C}$,直接填写分析报告单。

7.2.7 若 $\Delta T_m < 5^\circ\text{C}$,则基准物质与药剂均要以另外三个适当的升温速度,一般选用 2,10,20℃/min,作 DTA 或 DSC 谱图,并确定第一放热峰值温度。

7.3 若测定药剂与接触物质的外相容性,则按以下程序进行。

7.3.1 在参比坩埚中称取 3~10mg 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 备用。

7.3.2 在样品坩埚中称取 2~10mg 选定的基准物质。

7.3.3 仪器条件以 5℃/min 做基准物质的 DTA 或 DSC 谱图,确定第一放热峰值温度。

- 7.3.4 将药剂与接触物质以 1:1 的比例混合均匀。
- 7.3.5 在样品坩埚中称取已混匀的混合物 2~10mg。
- 7.3.6 仪器条件以 5℃/min 的升温速度做混合物的 DTA 或 DSC 谱图,确定其第一放热峰值温度。
- 7.3.7 比较基准物质与混合物的第一放热峰值温度,若 $\Delta T_m \geq 5^\circ\text{C}$ 则直接填写分析报告单;
- 7.3.8 若 $\Delta T_m < 5^\circ\text{C}$,则基准物质与混合物均要以另外三个适当的升温速度,一般选用 2、10、20℃/min,作 DTA 或 DSC 谱图,并确定他们的第一放热峰值温度。

8 数据处理

8.1 试验数据按式(2)计算:

$$\Delta T_m = T_{m1} - T_{m2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: ΔT_m ——药剂或药剂与接触物质的混合物相对于基准物质的第一放热峰值温度的改变量;

T_{m1} ——基准物质的第一放热峰值温度;

T_{m2} ——药剂或药剂与接触物质的混合物的第一放热峰值温度。

8.2 表观活化能(E_a)的计算

将试验数据代入式(3):

$$\lg \Phi_i = \lg \left[\frac{AE_a}{RF(X)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT_{mi}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

($i=1,2,3,4,\dots$)

式中: A ——指前因子;

$F(X)$ ——机理函数;

E_a ——表观活化能, kJ/mol;

R ——气体常数, 8.314 J/K·mol;

T_{mi} ——升温速度分别为 2、5、10、20℃/min 时各自的第一分解峰值, K;

Φ_i ——升温速度为 2、5、10、20℃/min 时实际的升温速度, °C/min。

对 $\lg \Phi_i$ 和 $1/T_{mi}$ 进行对数回归处理, 求出表观活化能 E_a 。数据处理时相关系数(r)的绝对值小于 0.97 时, 应重作四种不同升温速度的 DTA 或 DSC 谱图。

8.3 表观活化能改变率($\Delta E/E_a$)的计算

$$\Delta E/E_a(\%) = \frac{E_{a1} - E_{a2}}{E_{a1}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: $\Delta E/E_a$ ——药剂或药剂与接触物质的混合物相对于基准物质的表观活化能的改变率;

ΔE ——药剂或药剂与接触物质的混合物相对于基准物质的表观活化能的改变量;

E_{a1} ——基准物质的表观活化能, kJ/mol;

E_{a2} ——药剂或药剂与接触物质的混合物的表观活化能, kJ/mol。

8.4 结果表示

按附录 A(参考件)格式报出 DTA 或 DSC 的热相容性试验结果。

附录 A

烟花爆竹药剂热相容性结果试验分析报告单

(参考件)

升温速度 Φ , °C/min		药剂名称		药剂和相关材料		药剂和相关材料	
示 值	测定值						
		T_m (K)	图号	T_m (K)	图号	T_m (K)	图号
1							
2							
5							
10							
20							
40							
Ozawa 法动力 学数据	r						
	a_0						
	b_0						
	E_a , kJ/mol						
ΔT_m							
$\Delta E/E_a$							

试验人签字_____ 复查人签字_____ 主 任_____

附加说明:

本标准由中国轻工总会提出。

本标准由全国烟花爆竹标准化技术委员会归口。

本标准由中国兵器工业第二一三研究所、陕西省烟花爆竹产品质量监督检验一站、陕西省凤翔县花炮研究所负责起草。

本标准主要起草人:姚朴、张蕊、蒲开贤。