



中华人民共和国国家标准

GB/T 22052—2008

用液体蒸气压力计测定液体的蒸气压力和 温度关系及初始分解温度的方法

Test method for vapor pressure-temperature relationship and initial
decomposition temperature of liquids by isoteniscope

2008-06-30 发布

2009-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
用液体蒸气压力计测定液体的蒸气压力和
温度关系及初始分解温度的方法

GB/T 22052—2008

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 18 千字
2008年9月第一版 2008年9月第一次印刷

*

书号: 155066·1-33458 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 22052-2008

前 言

本标准等同采用了 ASTM D 2879:97(2007)《用液体蒸气压力计测定液体的蒸气压力和温度关系及初始分解温度的方法》(英文版)。

本标准附录 A 和附录 B 是资料性附录。

本标准由全国危险化学品管理标准化技术委员会(SAC/TC 251)提出并归口。

本标准负责起草单位:中化化工标准化研究所、湖北出入境检验检疫局。

本标准主要起草人:崔海容、梅建、郭坚、王晓兵、叶诚、凌约涛、张剑锋、杨顺风、王帆。

本标准为首次发布。

用液体蒸气压力计测定液体的蒸气压力和 温度关系及初始分解温度的方法

1 范围

本标准包括了纯液体蒸气压力、混合物的蒸气压力(在一封闭管中,填充量为 40%±5%时)及纯液体和混合液体的初始热分解温度的测定。本标准适用于测试温度下,在硼硅酸盐瓶中其蒸气压在 133 Pa~101.3 kPa 间的液体蒸气压的测定。

本测试方法温度适用范围为环境温度至 748 K。如提供合适的恒温浴时,温度范围也可低于环境温度。

注:液体蒸气压力计是一个恒容的装置,使用它测定混合液体的结果与其他恒压蒸馏获得的结果不同。

大多数石油化工产品沸点的温度范围非常广泛,这可通过研究它们的蒸气压力来了解。即使是符合拉乌尔定律的理想混合物,在较轻的组分被分离出来以后,蒸气压力也会逐渐的降低,尤其是成分复杂的混合物,例如制取润滑油的溶剂脱蜡过程。混合物在封闭的容器中释放的压力可能比通过计算它平均成分得到的压力高 100 倍,可由液体蒸气压力计来模拟封闭容器。为了测定开放系统中的表面蒸气压力,推荐参照标准 ASTM D 2878。

本标准与安全性无关,仅限于使用相关性。使用者采用本标准前,有责任制定适当的安全和健康规范。其特殊危害陈述,见 6.5,6.10 和 6.12。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ASTM D 2878 润滑油的表面蒸气压力和分子量的评估和试验方法

ASTM E 230 标准化热电偶用温度电动势(EMF)图表

3 术语、定义和符号

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1.1

填充量 ullage

蒸气在封闭系统中的百分比。

注:特指图 1 中,在液体蒸气压力计部分 A 点处的右部有蒸气。

3.2 符号

下列符号适用于本标准。

t ——温度,℃;

T ——温度,K;

p ——压力,Pa;

P_e ——试验测得系统总压力;

P_a ——溶解于样品中的固定气体产生的部分压力;

P_c ——校正后蒸气压力,Pa。

$$T = t + 273.15$$

.....(1)

4 测试方法概要

- 4.1 减压条件下,通过加热样品,去除溶解和夹带在样品中的固定气体,同时从样品中除掉小量的挥发性成分。
- 4.2 在选定温度下,样品的蒸气压力通过测定与之平衡的一种惰性气体的压力获得。液体蒸气压力计的压力计部分用于测定等压。

单位为毫米

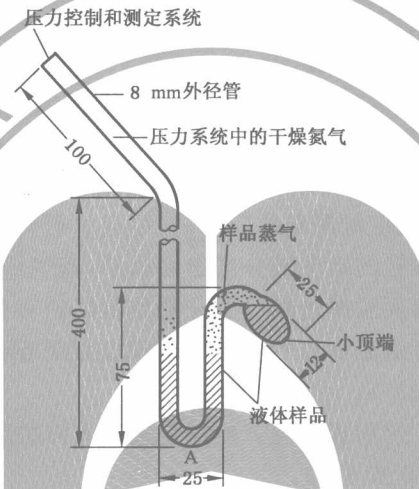


图 1 液体蒸气压力计示意图

- 4.3 起始分解温度可由蒸气压的对数值对绝对温度倒数的绘图来确定。起始分解温度是首次从线性关系脱离时对应的温度,即样品起始分解时的温度。可使用升高压力等温比的方法来测定,见附录 A。选取一些温度点,以气压上升率的对数对绝对温度的倒数绘图。当样品的气压上升率达到 185 Pa/s 时的温度,即是样品的分解温度。
- 注:当蒸气压不到 133 Pa 但大于 13.3 Pa,在选定的温度下,降低精度要求时,可直接测定。在一些情况下,样品溶解的空气会阻碍蒸气压在此范围内的直接测定。此范围内获得的较高压力时的数据点可被推断为近似蒸气压力。

5 意义和用途

使用液体蒸气压力计测定物质蒸气压也可反映出样品性质,包括其中的大部分挥发性成分,但不包括溶解的固定气体,例如空气。蒸气压本身是一种热力学性质,这种性质仅依赖于其组成以及稳定系统中的温度。此液体蒸气压力计方法是为了尽量减少发生在测量过程中的成分变化而设计。

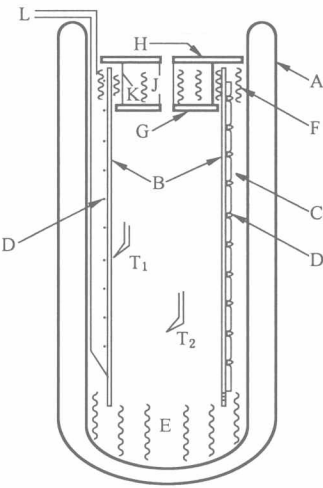
6 仪器

- 6.1 液体蒸气压力计,见图 1。
- 6.2 恒温气浴,见图 2,温度范围为环境温度至 748 K,“A”点附近的液体蒸气压力计区域的温度偏差需控制在±2 K 内,见图 1。
- 6.3 温度控制器
- 6.4 真空和气体处理系统,见图 3。
- 6.5 水银压力计,封闭终端,范围为 0 kPa~101.3 kPa。

警告——有毒性。如果吸入或吞食可能会有害或致命。蒸气有害;被加热后会放出有毒气体。在

室温下蒸气压超过职业接触的阈限值。见附录 B 中 B. 1。

6.6 麦克劳真空计, 0 kPa~2.0 kPa, 基本标准型(垂直式)。



- A——杜瓦瓶, 镀银, 内径 110 mm, 深 400 mm;
- B——硼硅酸盐玻璃管, 外径 90 mm, 长 320 mm;
- C——玻棒, 直径 3.18 mm, 长 31 mm。这三个加热元件支撑物是整支完全融合到 B 管的外部表面, 切角为 120°。插条插入融合玻璃管 9.54 mm。中间引导电炉丝 D;
- D——电阻丝, 螺旋围绕 B 管;
- E——玻璃棉垫;
- F——用于将管 B 固定于中心位置且密封环状开口的玻璃棉;
- G——下部隔热支撑板。石棉水泥板, 3.18 mm 厚, 松紧度适于管 B, 中间有孔可用于放置液体蒸气压力计;
- H——上部隔热支撑板。石棉水泥板, 3.18 mm 厚, 松紧度适于杜瓦瓶 A。中间有孔可用于放置液体蒸气压力计;
- J——玻璃棉垫用于板 G 和 H 间隔热;
- K——板间隔棒。加热器引导连接功率输出的温度控制器;
- T₁——温度-控制热电偶, 依附于管 B 的内壁;
- T₂——温度-控制热电偶, 依附于液体蒸气压力计。

图 2 恒温气浴

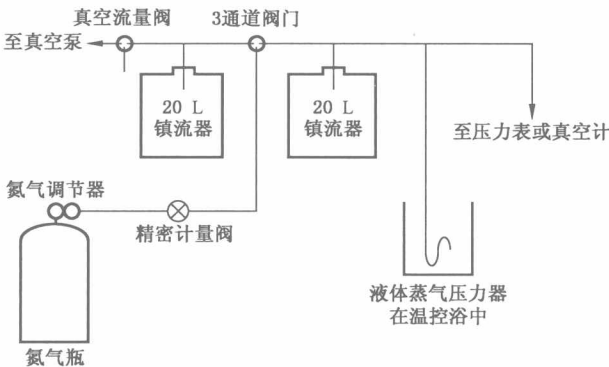


图 3 真空和气体控制系统

6.7 机械式两级真空泵。

6.8 电位分析型或是电子型温度直接读出装置。

6.9 热电偶,与美国国家标准测温热电偶(ANSI 96.1)的标准热电偶与温度电动势(EMF)图表 E 230 一致。

6.10 氮气,预纯化。

警告——压缩气体处在高压状态。气体会降低呼吸时氧的有效性。见附录 A.2。

6.11 氮气压力调节阀,单级,0 kPa~345 kPa。

6.12 酒精灯。

警告——可燃性。变性酒精有毒。见附录 B.3。

7 危害

7.1 该步骤中要求使用装有水银的装置测定压力(警告见 6.5)。此种材料的溢出会在房间内以有毒蒸气的形式造成安全危害。可在装置底部使用收集容器来阻止此种情况发生。如果发生溢出,并且房间的通风在 $0.01 \text{ m}^3/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ 以下,需彻底清洁地板,推荐使用检查汞蒸气探测设备。以下步骤可有效地清洁地板。

7.1.1 5%的多硫化钠溶液适用于穿透多孔表面的地板,但不用于表面为金属抛光的材质。

7.1.2 硫磺粉或农业胶体硫,可有效用于无孔地板。

7.1.3 颗粒状锌(20 目, $840 \mu\text{m}$),可有效用于较大的汞滴,锌粒使用前应在 3% 盐酸中漂洗。

7.2 该套仪器包括一个真空系统和一支用于加热的杜瓦瓶(恒温空气浴)。应选取合适的措施来避免这些系统中发生内爆。这些措施包括包裹真空容器、在杜瓦瓶外部加上挡板以及使用安全玻璃等。

8 操作步骤

8.1 向液体蒸气压力计中加入一定量的样品,样品量可填满样品瓶和压力计的短臂直至图 1 所示的 A 点处(警告——有毒。如果不慎吸入或误食,可能有害或致命。蒸气有害;加热后放出有毒气体。在室温下蒸气压超过职业接触的阈限值。见附录 A.1)。按图 3 所示连接液体压力蒸气计与真空系统,将整个系统抽真空,然后通入氮气(警告——压缩气体处在高压下。气体会影响呼吸中氧的有效性。见附录 A.2),通过麦克劳压力计控制,直至压力达到 13.3 Pa。重复抽真空和净化系统两次以清除残留氧。

8.2 将液体蒸气压力计水平放置,使少许样品能流入样品瓶和压力计部分。降低气压至 133 Pa。用酒精灯逐步加热样品以去除溶解的气体直至沸腾。继续 1 min。

注 1: 在系统开始抽真空的过程中,可能冷却挥发样品以阻止沸腾或挥发造成的损失。

注 2: 如果样品是纯化合物,在 13.3 Pa 条件下煮沸可以更容易的去除固定气体。如样品由蒸气压力不同的混合物组成,这个步骤导致组分挥发产生的误差。在这些情况下最好是缓慢的沸腾。沸腾的强度可通过加热量和压力来控制。在大多数情况下,133 Pa 为较佳的脱气压力。黏性较大的材料需要在较低的压力下脱气。易挥发性样品需要在较高的压力下脱气。当蒸气压力数据显示出脱气步骤没有完全去除溶解气体时,此时需要校正数据或是去除偏差较大的数据点(见 8.7)。脱气程序不能完全阻止样品成分的挥发。然而,该步骤使这些损失最小化,所以大部分样品经脱气后可以被认为是已去除了固定气体的样品。

8.3 样品脱气以后,关掉真空阀,转动液体蒸气压力计,使液体样品完全进入样品瓶和气压计的短臂。使用以下方法在样品瓶和压力计之间制造一个充满蒸气且没有氮气的空间:保持液体蒸气压力计的壓力与脱气时的压力一致;用小火加热样品瓶延长部分的顶端,直至样品蒸气从样品中释放出来;继续加热顶端直至使样品瓶上部和气压计臂中的样品蒸气进入液体蒸气压力计的气压计部分。

8.4 将液体蒸气压力计垂直放置于恒温浴中。液体蒸气压力计在气浴中达到温度平衡后,将氮气加入气体-样品系统直至样品压力平衡。定期调整气体-控制系统内氮气的压力以平衡样品。当液体蒸气压力计达到温度平衡时,调节氮气的压力使与样品的蒸气压力相等。系统的压力平衡是通过液体蒸气压力计的气压计部分指示的。当气压计臂两侧的液体等高时,则表示平衡。读出并记录系统平衡点的氮气压。用麦克劳气压计测量 2.0 kPa 下的压力,用水银气压计测定 2.0 kPa~101 kPa 的压力。

8.4.1 多次且细微的调节氮气压非常重要。如果氮气压过大,氮气泡可能会通过压力计与样品的蒸气混合。如果氮气压过小,样品蒸气会逃逸。如果发生以上情形之一,应立即终止试验,并重新从8.3开始。

注:因为大部分样品的密度都远小于水银密度,当蒸气压力值在133 Pa以上时,气压计的液面水平波动的影响可忽略。

8.5 将恒温浴的温度升高25 K。随着温度的上升,如7.4所述方法保持系统的压力平衡。当达到温度平衡,最终调整压力进行平衡。读出并记录系统的压力。以25 K为间隔,逐次升温,直至体系压力超出101 kPa。

8.6 取测得的压力的对数值对绝对温度的倒数(T^{-1})作图。

注:3或4循环的半对数坐标图对此类型的绘图有效。

8.7 如果蒸气压曲线的切线在其低温终点显示样品中含有因脱气不完全而残留有固定气体。以下三个步骤可参考使用(见图4和图5)。

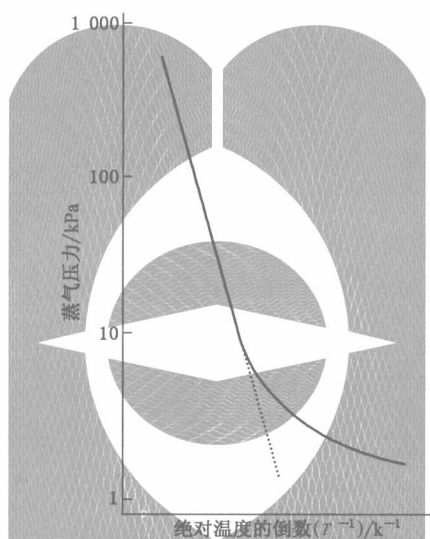


图4 线性的 $\lg p$ 对 $1/\text{绝对温度的倒数}(T^{-1})$ 作图

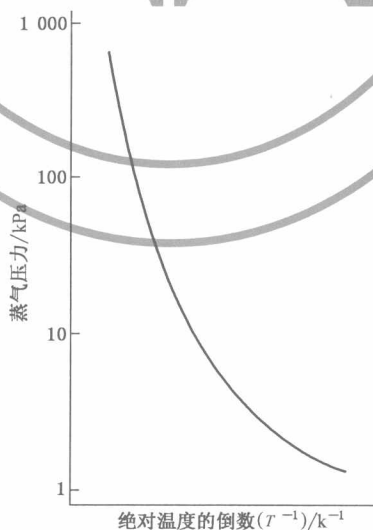


图5 非线性的 $\lg p$ 对 $1/\text{绝对温度的倒数}(T^{-1})$ 作图

8.7.1 如 8.1~8.7 所述步骤重复测定蒸气压,并加强脱气步骤。此操作步骤适用于 323 K 时蒸气压不超过 133 Pa 的纯化合物和混合物。

注:总的来说,在气浴中的温度平衡和液体蒸气压力计的压力平衡后才进行蒸气压力的测定。但是,当样品开始分解时,甚至恒温时蒸气压力都会增加。在这些情况下,体系中测得的蒸气压力不再是单一温度函数,也不是通常意义上的蒸气压。有时,当体系已变得不稳定时,继续读出的压力也是有用的。在这些情况下,可读出气浴中温度达到平衡时的压力,无论此时是否能保持压力平衡。

8.7.2 在多数情况下,尽管样品中存在固定气体,蒸气压力的绘图在大范围内可能也会是线性的(见图 4)。虽然固定气体会阻碍直接读取蒸气压力,但仍可通过外推线性部分至较低温度以估计蒸气压力。不推荐外推超出 10 倍以上的压力值。

8.7.3 如果缺乏合适的线性区间阻碍使用如 8.7.2 所述步骤,见图 5,则使用下面的运算校正步骤:假定压力在最低的温度 K_1 ,测定主要与固定气体有关。计算恒容条件固定气体加热温度为 K_2 的压力。

$$p_{a2} = p_{a1} \times K_2 / K_1 \quad \dots\dots\dots (2)$$

重复该过程的每个数据点。用已测得的各压力值 p_c 减去 p_a ,计算出校正后的样品蒸气压力值。

$$p_c = p_c - p_a \quad \dots\dots\dots (3)$$

9 计算和报告

- 9.1 以校正后的蒸气压的对数值对绝对温度的倒数做曲线,见 8.6。
- 9.2 根据校正后的蒸气压的对数值对绝对温度的倒数做曲线,直接读出所需温度(在曲线温度范围内)对应的校正后的蒸气压值。报告相应温度下对应的蒸气压值。
- 9.3 利用校正后的蒸气压的对数值对绝对温度的倒数做曲线,测定样品的起始分解的温度。起始分解的温度即蒸气压值第一次偏离直线时所对应的温度。报告样品起始分解的温度值。

注:线性的最初偏离常常是由于蒸气压上升速率加快所产生的。也可能会观察到蒸气压上升速率减慢的现象,这可能是样品发生聚合反应所产生的。高于起始分解温度部分的蒸气压曲线可能不是线性或近似线性。不要将非线性的原因归咎于固有气体在气体(包括样品分解所产生的气体)中的百分含量。一些样品在试验条件下是不会分解的。在这些情况下,除了在低温条件下残留的部分已知气体所产生的偏离,蒸气压曲线基本成线性关系。

10 精密度和偏差

由于蒸气压-温度的关系的测定方法 ASTM D 2879 比较复杂,检测仪器昂贵,没有足够的实验室参与进行实验室之间的精密度和偏差试验。如果有实验室参与,该程序将在随后进行。

11 关键词

分解温度;起始分解温度;液体蒸气压力计;液体;蒸气压。

附 录 A
(资料性附录)
测定分解温度的替代方法

A.1 范围

本附录描述了一种测定液体分解温度的方法,其适用于能使用本标准中所用设备测定蒸气压的液体。

A.2 方法概述

采用本标准所描述的方法去除溶解和残留于样品中的气体。在样品的预期分解温度以上选定几个温度点测定压力对时间的等温比。以压力上升速率的对数对测定等温比时样品的绝对温度的倒数做曲线,分解温度定义为样品压力增加速率等于 10 h 内压力上升 67 kPa(即 1.85 Pa/s)时的温度。

A.3 步骤

A.3.1 按本标准的第 8 章、第 9 章所述测定样品的蒸气压和起始分解温度。

A.3.2 如果发现样品有一个起始分解温度,且该温度不在 A.3.1 中的压力-温度曲线的温度范围内,取一定量的样品填充一根液态压力计,按 8.2 中程序排出样品中溶解的固定气体。按 8.3 所述制备液态压力计进行试验。将已填充好的液态压力计维持在一定的恒温条件下,在该温度条件下,压力增加速率远远大于 1.85 Pa/s。按 8.4 所述的方法维持系统的压力平衡,直至液态压力计及其内部物质均达到温度平衡。一旦温度达到均衡,立即选取一时间段检测系统压力,直至检测到出现恒速率时为止。

A.3.3 在 10 K~15 K 的温度区间段内按 A.3.2 重复测定压力上升速率,直至找到三或四个温度区间段。

A.4 计算

A.4.1 以蒸气压上升速率的对数对绝对温度的倒数作图。

A.4.2 当压力上升速率达到 1.85 Pa/s 时测定温度。以此温度作为样品分解温度出报告。

A.4.3 检测的间隔应定为最小压力变化约为 2.66 kPa。

A.4.4 如果随着样品的分解,盛样品的玻璃腔内的液体蒸气压力计压力达到 101 kPa,平衡气体压力应缓慢减小,以让部分样品流入液体蒸气压力计的压力计区域。当压力降低到可使用水平时,系统应当重新平衡,重新开始速率测定。

附 录 B
(资料性附录)
预先声明

B.1 水银

警告——有毒。如果吸入或摄入,对人体有害甚至致命;受热时释放有毒气体。室温条件下蒸气压超过职业暴露极限值。

勿呼吸其蒸气。

保持容器密封。

使用场所保持良好的通风。

请勿食入。

如果条件允许,用水覆盖暴露面,以减少蒸发。

请勿加热。

在出售或净化之前,将回收的水银盛入密封的容器内。

请勿丢入水池或垃圾堆。

B.2 氮

警告——压力下气体。该气体减少可供呼吸的氧气量。

不使用时保持盛装容器阀关闭。

使用场所保持良好的通风。

除非有良好的通风,否则勿进入储存区域。

一般使用压力调节器。在打开容器阀之前先拧松压力调节器。

请勿将气体转入另一个容器内,直接灌入较好。

请勿在容器内混合气体。

请勿丢掷容器,保持容器有支撑。

当打开容器阀门时远离容器出气口。

防止容器在太阳下直射,远离热源。

保持容器远离腐蚀环境。

请勿使用无标签的容器。

请勿使用有凹陷或破损的容器。

仅用于技术研究。请勿用于吸入。

B.3 酒精

警告——可燃。改性酒精无法保证无毒。

远离热源、火星及明火。

保持容器密封。

使用时保持良好的通风。

避免长时间呼吸其蒸气或飞沫。

避免与眼睛和皮肤接触。

请勿食入。
