

中华人民共和国国家标准

GB/T 7533—93

有机化工产品结晶点的测定方法

代替 GB 7533—87

Determination for crystallizing point of organic
chemical products for industrial use

本标准参照采用国际标准 ISO 1392—1977《结晶点测定——通用方法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了有机化工产品结晶点的测定方法。

本标准适用于结晶点在 $-10\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围的有机化工产品。

2 方法提要

液体或熔化的有机化工产品常在常压下降温,从液相到结晶的相变过程中,由于释放出潜热,观察到保持的恒定阶段的最高温度为结晶点。

3 试剂

本标准所用试剂,在没有注明其他要求时,均使用分析纯试剂。

3.1 干燥剂

3.1.1 无水硫酸钙。

3.1.2 无水氯化钙。

3.1.3 氢氧化钠。

3.1.4 5A 分子筛,使用前需经高温 $500\pm 50^{\circ}\text{C}$ 活化 2 h。

3.2 传热介质

3.2.1 碎冰和食盐的混合物,适用于作 $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ 范围内的冷却介质。

3.2.2 碎冰和水的混合物或水,适用于作 0°C 至室温范围内的冷却介质。

3.2.3 甘油:适用于室温至 150°C 范围内的冷却或加热介质。

4 仪器

一般实验室仪器及

4.1 主温度计:玻璃棒状水银温度计,分刻度 0.1°C 。水银球与中间泡距离不得大于 5 mm,全浸式并经过校正。

4.2 辅助温度计:玻璃棒状水银温度计,范围 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$,分刻度 1°C 。

4.3 结晶管:玻璃制,外径 25 mm,壁厚 2 mm,长 150 mm。

4.4 保护管:玻璃制,内径 28 mm 或 38 mm,壁厚 2 mm,长 120 mm。

4.5 秒表。

4.6 搅拌器:玻璃棒(直径 3 mm),或不锈钢丝制(直径 $1\sim 3\text{ mm}$),长 160 mm 以上,绕成与轴成直角的环,直径约为 20 mm。见图 1。

国家技术监督局 1993-12-30 批准

1994-10-01 实施

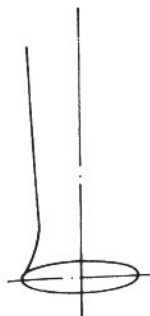


图 1 搅拌器

- 4.7 加热浴:400 mL 或 500 mL 烧杯。
4.8 冷却浴:
4.8.1 400 mL 或 500 mL 烧杯。
4.8.2 杜瓦瓶:玻璃制,内壁镀银,容积 500~600 mL。
4.9 石棉板盖:硬质石棉板,厚 5~7 mm。

5 仪器的安装

- 5.1 加热浴:填充加热用介质。
5.2 冷却浴:填充冷却用介质。
5.3 杜瓦瓶:填充冷却用介质,装在适合的座上。
5.4 辅助温度计的位置:附于主温度计上,使其水银球位于主温度计露出试样液面与结晶点温度之间距离的二分之一处。
5.5 主温度计的位置:用软木或橡胶塞子固定在结晶管口的中心处。水银球底部距结晶管底部 15 mm 以上。
5.6 搅拌器的位置:在主温度计旁的塞子上钻一孔,将搅拌器从孔中插入结晶管里,使之位于主温度计与结晶管壁之间,三者不得碰撞。
5.7 浴用温度计的位置:穿过石棉板盖上的孔,插入浴内的介质中,使水银球底部距浴底部 40 mm 处。
5.8 结晶管的位置:装入保护管里。
5.9 保护管的位置:固定在石棉板盖中心孔洞上,垂直于介质中。

6 试样的制备

液体试样,直接取样倾入结晶管里。

固体试样,装入广口瓶或玻璃管里,盖紧塞子,放入烘箱或加热浴中,控制温度高于结晶温度 10~15℃,使其全部熔化,摇匀,倾入结晶管里。

在室温下是小块、片、粉末等固体试样,混匀,倒入结晶管里,然后放在加热浴中的保护管中,控制加热浴温度高于结晶温度 10~15℃,使其全部熔化。

测定前需要干燥的试样,根据试样性质和含水量的多少,分别采用不同的干燥剂干燥,并按产品标准规定的方法进行干燥。

将干燥剂加入已熔化了了的试样里,干燥剂的量约为试样的二分之一,在与熔化试样相同的温度下干燥 15~20 min,同时应振摇或搅拌。将干燥后的上部液体试样倾入结晶管里。注意不要带入干燥剂。

7 分析步骤

测定时使用的结晶管、温度计、搅拌器必须洁净干燥。

液体试样结晶点的测定,使用杜瓦瓶作冷却浴的测定装置见图 2。



图 2 液体试样结晶点测定装置

- 1—辅助温度计;2—主温度计;3—浴温度计;4—杜瓦瓶;
5—冷却介质;6—杜瓦瓶座;7—保护管;8—结晶管;
9—搅拌器

固体试样结晶点的测定,使用烧杯作冷却浴的测定装置见图 3。

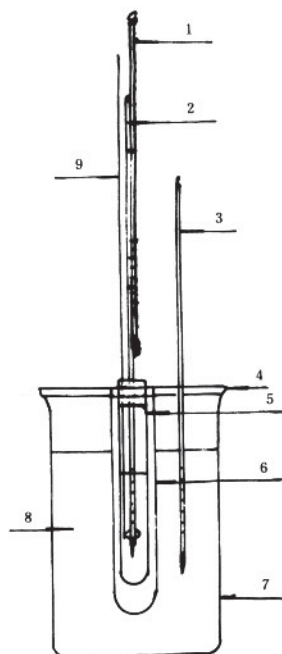


图3 固体试样结晶点测定装置

- 1—辅助温度计；2—主温度计；3—浴温度计；4—石棉盖；
5—结晶管；6—保护管；7—加热浴或冷却浴；8—加热或冷却介质；9—搅拌器

将按第6章制备的试样，倒入结晶管里，调节试样液面，高于主温度计中间泡上缘约15 mm，试样填充高度约在60 mm。将已经装好温度计、搅拌器的塞子塞在结晶管口处，使温度计水银球底部距离结晶管底部15 mm，并处于垂直状态。控制结晶管内试样温度不超过结晶点5℃，然后将结晶管插入保护管里，放入烧杯冷却浴或杜瓦瓶冷却浴中。控制冷却介质的温度低于结晶点5~7℃。

当试样温度下降至高于结晶温度3℃时，开动秒表，记录时间和温度，同时开始上下搅拌，上下移动30 mm，搅拌速度60次/min左右。搅拌器不得接触结晶管壁和温度计，开始温度每下降0.5℃记录一次，接近结晶温度时，每下降0.1℃记录一次。

测定有过冷现象的试样时，开始温度下降低于结晶温度，随后迅速自然回升，达到一定最高温度（此时停止搅拌），并在此温度停留一段时间（见图4），然后温度又重新下降。此时最高温度即为结晶点。

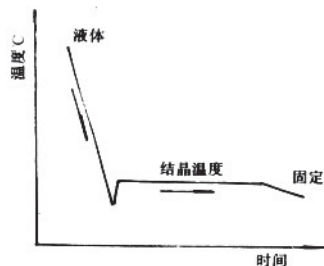


图4 有过冷现象试样的冷却曲线

温度自然回升之前,最低温度不应比所测结晶点低 3℃。

测定无过冷现象的试样时,在温度下降过程中,某一段时间里温度处于恒定(此时应停止搅拌)不再升高,继而重新下降(见图5),此恒定温度即为结晶点。

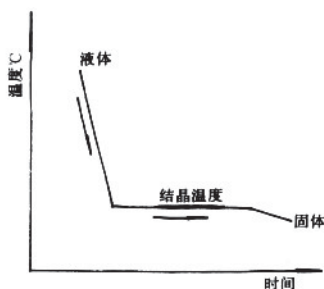


图5 无过冷现象试样的冷却曲线

在测定过程中,当出现温度下降到比结晶点低 3℃,试样仍处于液态时,表示已经出现过冷现象,应用原样或重新取样进行测定。

8 分析结果的表述和计算

8.1 冷却曲线法:

在测定过程中记录的温度为纵坐标,时间为横坐标,绘制冷却曲线。曲线中水平线段所表示的温度为试样的结晶点。

8.2 观察法:

在测定过程中可不作温度、时间的记录,直接观察到保持的恒定阶段的最高温度为试样的结晶点。

8.3 当对测定结果发生争议时,以冷却曲线法为准。

8.4 分析结果的计算:

结晶点(t)按下式计算:

$$t = t_1 + \Delta t_1 + 0.00016h(t_1 - t_2)$$

式中: t_1 ——主温度计读数,视结晶点,℃;

Δt_1 ——主温度计的校正值,℃;

t_2 ——辅助温度计的读数,℃;

h ——主温度计露出试样液面的读数与视结晶点的读数差;

0.00016 ——水银的视膨胀系数。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果之差不得大于 0.1℃。

附加说明：

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化工部北京化工研究院归口。

本标准由北京化工研究院、锦西化工总厂负责起草。

本标准主要起草人胡玉芳、马秀生。