

试验和标准手册

第七修订版

修正 1



联合国
纽约和日内瓦，2021年

请回收 



© 2021年 联合国
全球版权所有

如欲转载节选内容或影印，请联系版权许可中心，网址为copyright.com。

如欲了解包括附属权在内的权利和许可信息，请联系：

United Nations Publications
405 East 42nd Street, S-09FW001
New York, NY 10017
United States of America

电子邮件：permissions@un.org

网站：<https://shop.un.org>

本出版物所用名称及材料的编制方式并不意味着联合国秘书处对任何国家、领土、城市、地区或其当局的法律地位，或对于其边界或界线的划分，表示任何意见。

联合国欧洲经济委员会印发的联合国出版物。

ST/SG/AC.10/11/Rev.7/Amend.1

eISBN: 978-92-1-005211-5

ISSN: 1014-7217

eISSN: 2412-4788

前言

《试验和标准手册》载有各种标准、试验方法和程序，可用于根据《联合国危险货物运输建议书：规章范本》对危险货物进行分类，以及根据《全球化学品统一分类和标签制度》(全球统一制度)对具有物理危险的化学品进行分类。因此，它也是对《规章范本》或《全球统一制度》衍生出的国内或国际规章的补充。

《试验和标准手册》最初由经济及社会理事会危险货物运输问题专家委员会编写，1984 年通过第一版，之后定期进行更新和修正。从 2001 年起，危险货物运输问题和全球化学品统一分类和标签制度问题专家委员会取代了原先的委员会，《手册》的更新工作现在也由新的委员会负责。

委员会第十一届会议(2020 年 12 月 11 日)通过对《手册》第七修订版的一系列的修正，已作为 ST/SG/AC.10/48/Add.2 号文件分发。本出版物载列了这些修正。第 28 章修订较多，在此刊载经修正的全章内容。

2020 年通过的新的修正包括：

- 爆炸物的运输，包括与《全球统一制度》经修订的第 2.1 章接轨；
- 自反应物质和聚合性物质的分类；以及
- 为运输自反应物质和有机过氧化物而进行的试样热稳定性评估和温度控制评估。

目录

页次

对第一部分的修正

第10节	1
第13节	2
第14节	4

对第二部分的修正

第20节	4
第28节	9

对第三部分的修正

第33节	33
第34节	33
第37节	33
第38节	33

对第四部分的修正

第41节	34
------------	----

对第五部分的修正

第51节	34
------------	----

第10节

10.1.2 修改为如下：

“10.1.2 《全球统一制度》的爆炸物这一危害种类涵盖所有部门。《规章范本》的第1类是该种类的一个子集，包含运输配置下的爆炸物。

第1类货物必须根据它们具有的危险类型划入六项中的一项(见《规章范本》第2.1章第2.1.1.4段)，并划入十三个配装组中的一个，被视为可相容的各种爆炸物列为一个配装组。项别也被用作划入《全球统一制度》爆炸物危害种类的依据，配装组有时也被用作这种依据(见《全球统一制度》第2.1章第2.1.2节)。此外，《全球统一制度》危害种类还包含无项别划定的爆炸物。

无项别划定的爆炸物禁止运输。”

10.1.2中以“图10.1是考虑列入……”为开头的原有文字移至新的10.1.3。

将原有的10.1.3和10.1.4重新编号为10.1.4和10.1.5。

10.1.4 (重新编号后的段落) 在第一句中，将“以提交运输的形式进行”改为“按运输配置进行”。
在最后一句中，将“运输分类”改为“运输配置下的分类”。

10.3.1.1 修改为如下：

“10.3.1.1 认可程序用于确定提交分类的物质或物品是否可以列入爆炸物种类。这样的决定需要通过以下方式作出，即确定该物质是否过于不敏感而无法列入这一种类，或被认可为爆炸物但被认为对机械刺激、热或火焰过于敏感而无法划定项别；或者确定该物品或包装物品是否被认可为爆炸物但被认为对撞击或热过于敏感而无法划定项别。”

图10.1 在“列为不稳定爆炸物”这个框中，删除“不稳定”，并新增一行，内容为“无项别划定”。

图10.2 在框13中，将“不稳定”改为“过于敏感而无法划定项别”。

在框16中，将“是否为不稳定爆炸物”改为“是否过于敏感而无法划定项别”。

将框17修改为：

“划为爆炸物
无项别划定”

在框19中，将“认可划入这个种类”改为“划为爆炸物”。

10.3.2.4 在第一句中，将“不稳定”改为“过于敏感而无法划定项别”。

10.3.2.5 在第一句中，将“是不稳定爆炸物吗”改为“是否过于敏感而无法划定项别”。

10.4.1.1 将头两句修改为如下：

“除非被认为过于敏感而无法划定项别，否则爆炸物根据它们具有的危险性类型划入六项中的一项(见《规章范本》第2.1.1.4段和《全球统一制度》第2.1.2节)。划定项别是运输爆炸物的先决条件(见10.1.2)。划定程序(图10.3和10.5)描述了如何划定爆炸性物质和物品的项别。爆炸物也可以一开始就被宣布为1.1项。”

在下一句中，将“划入”改为“划定”。

在倒数第二句中，将“《全球统一制度》2.1.1.2(b)段”改为“《全球统一制度》第2.1.1.2.1(b)段”。

图10.4 在框6中，删除“不稳定”，并在末尾加上句号和“无项别划定。”。

在框7中，删除“不属于不稳定爆炸物的一种”，并将分号改为句号。

图10.6 (a) 在“框13”这一行中，将“不稳定”改为“过于敏感而无法划定项别”。

图10.6 (b) 在框13中，将“不稳定”改为“过于敏感而无法划定项别”。

在框16中，将“是否是不稳定爆炸物”改为“是否过于敏感而无法划定项别”。

将框17修改为：

“划为爆炸物
无项别划定”

在框19中，将“认可划入此类”改为“划为爆炸物”。

图10.7 (a) 在“框13”这一行中，将“不稳定”改为“过于敏感而无法划定项别”。

图10.7 (b) 在框13中，将“不稳定”改为“过于敏感而无法划定项别”。

在框16中，将“是否是不稳定爆炸物”改为“是否过于敏感而无法划定项别”。

将框17修改为：

“划为爆炸物
无项别划定”

在框19中，将“认可划入此种类”改为“划为爆炸物”。

第13节

13.1 将标题下的文字修改为如下，并删除注释：

“这个试验系列用于回答图10.2框12和13中的问题，即通过确定物质对机械刺激(撞击和摩擦)、对热和对火焰的敏感度回答这些问题。如果试验类型3(c)得到的结果是“+”，框12问题的答案即为“否”，物质被认为过于敏感而无法划定项别。如果试验类型3(a)、3(b)和3(d)中任何一个得到的结果是“+”，框13问题的答案即为“是”。如果得到“+”结果，物质被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别，但可以封装或以其他方式减敏或包装以减少对外部刺激的敏感度。”

13.4.1.1 在第一句中，将“是否是不稳定爆炸物”改为“是否过于敏感而无法划定项别”。

13.4.1.4.1 在第一句中，将“被视为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。

13.4.1.4.2 在第一句中，将“被视为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。

13.4.2.1 在第一句中，将“是否为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“是否在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。

13.4.2.4 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。

- 13.4.3.1 在第一句中，将“是否为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“是否在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.3.4.1 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”，将最后一句中的“不是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下并非过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.3.4.2 在缩进段之后的段落中，将第三句中“是在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下过于敏感而无法划定项别”，并将倒数第二句中的“不是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下并非过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.4.1 将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下是否过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.4.4 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.5.1 在第一句中，将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“是否在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.5.4.2 在第一句中，将“被视为是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.5.4.3 在第一句中，将“被视为是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.6.1 将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下是否过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.6.4.1 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.6.4.2 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.7.1 将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下是否过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.7.5.1 在第一句中，将“被视为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.4.7.5.2 在第一句中，将“被视为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.5.1.1 将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下是否过于敏感而无法划定项别”。
- 13.5.1.4 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为在受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.5.2.1 将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下是否过于敏感而无法划定项别”。

- 13.5.2.4 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”，将最后一句中的“不是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下并非过于敏感而无法划定项别”。
- 13.5.3.1 将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下是否过于敏感而无法划定项别”。
- 13.5.3.4 在缩进段之后的段落中，将第一句中的“被视为受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.5.4.1 将“是否是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“在受试形态下是否过于敏感而无法划定项别”。
- 13.5.4.5 在第一句中，将“被视为是受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。
- 13.6.1.3.1 将“即为热稳定性过差，因而不能运输，并应该被列为不稳定爆炸物”改为“即被认为过于敏感而无法划定项别”。
- 13.6.1.4.2 将“应该被列为不稳定爆炸物，不允许运输”改为“因此被认为过于敏感而无法划定项别”。
- 13.6.2.4.2 将“应该被列为不稳定爆炸物，不允许运输”改为“因此被认为过于敏感而无法划定项别”。
- 13.7.1.3 在缩进段之后的段落中，将第二句中的“被视为受试形态下的不稳定爆炸物”改为“被认为在受试形态下过于敏感而无法划定项别”。

第14节

- 14.1.1 在第一句中，将“太危险不能运输”改为“过于敏感而无法划定项别”。
- 14.4.1.1 在第一句中，将“危害性太大，因而不能运输”改为“过于敏感而无法划定项别”。
- 14.4.1.4 在第一句中，将“过于危险，因而不能运输”改为“过于敏感而无法划定项别”。
- 14.5.1.4 在第一句中，将“过于危险，因而不能运输”改为“过于敏感而无法划定项别”。
- 14.5.2.4 在第一句中，将“过于危险，因而不能运输”改为“过于敏感而无法划定项别”。

第20节

- 20.3.3.3 第一句：中文不变。
将最后一句改为：“如果使用差示扫描量热法，开始温度界定为第一次发生明显放热效应(即产热信号离开基线)的温度。”

插入新的第20.3.4节，内容如下：

“20.3.4 为运输目的进行的试样热稳定性和温度控制评估

- 20.3.4.1 本节的规定仅适用于符合《规章范本》第2.4.2.3.2.4 (b)段和第2.5.3.2.5.1段而自加速分解温度不明的试样。

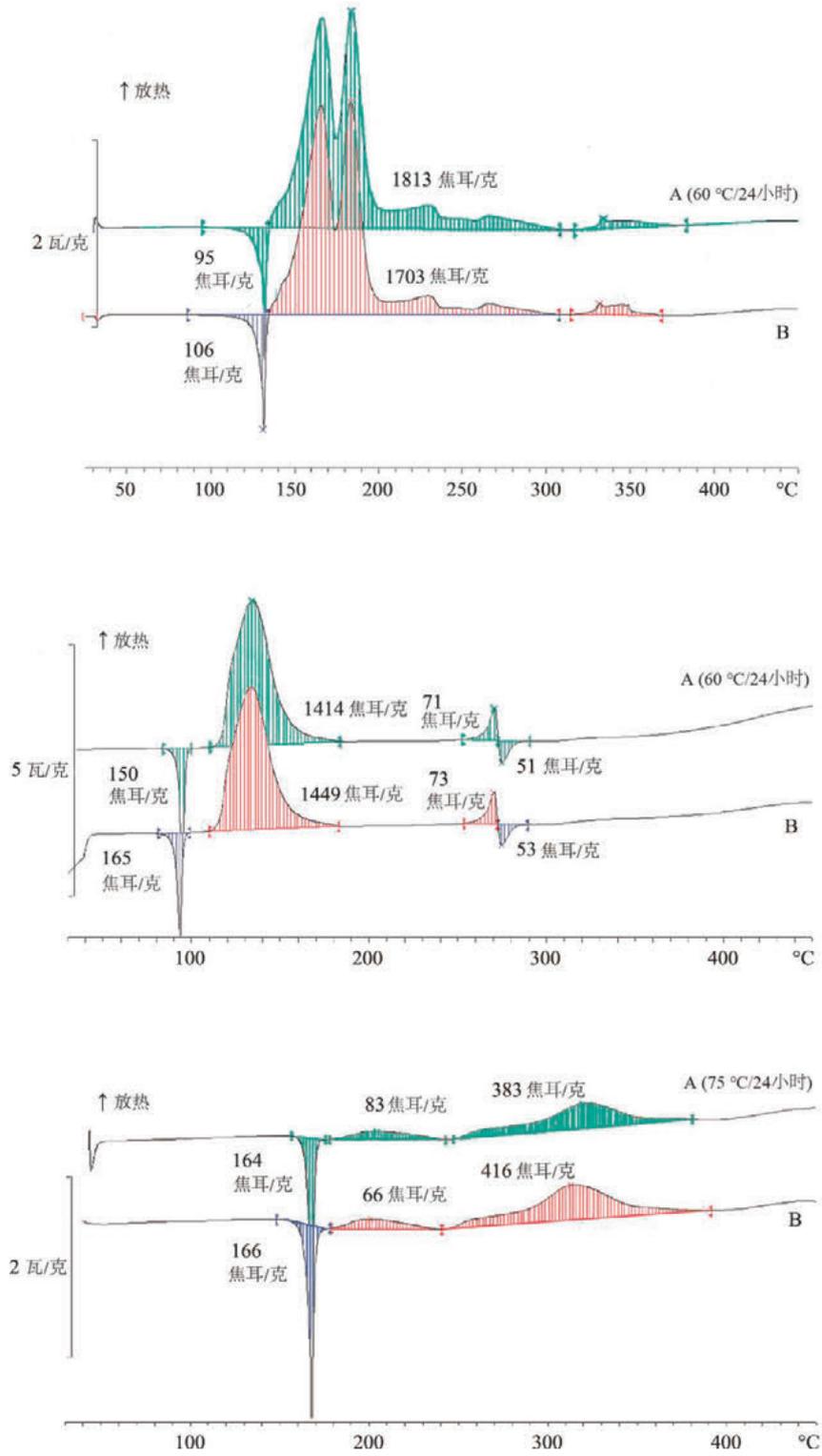
20.3.4.2 如果根据20.3.3.3使用差示扫描量热法测得的分解起始温度为160 °C或以上，则可以假定试样的自加速分解温度估计值高于55 °C。根据《规章范本》第2.4.2.3.4段，在这种情况下无需进行温度控制。发生在主要分解之前、小于20焦耳/克的孤立小幅放热可以忽略。

20.3.4.3 为确定是否需要温度控制，可以按照以下方法进行基于差示扫描量热法测量值的热应力试验：按照20.3.3.3所述，对提交运输的试样进行差示扫描量热法测量。取第二个试样，通过在封闭式差示扫描量热法坩埚中以规定恒温在一定时间内对试样进行回火，施加热应力。在标准情况下，施加应力时间达到24小时即认为足够。然后将受应力后的试样冷却至室温，再以与之前相同的加热速率进行差示扫描量热法测量。从分解起始温度、曲线形状和能量方面比较两次差示扫描量热法所得结果，如果在测量不确定度为10%的范围内，分解行为没有变化，则认为试样在所施加的应力温度下是稳定的。对于最大发热率为0.2瓦/克的平峰，在250 °C以下的温度范围内允许25%的偏差，在此限制以上的温度范围内允许40%的偏差。如果根据这些标准在60 °C通过应力试验，则不需要进行温度控制。

20.3.4.4 如果试样在60 °C未通过应力试验，则应以10开为降温步长适用相同程序，直至分解行为保持不变。所得温度应视为试样的自加速分解温度估计值，然后可以根据第28.2.3节和表28.2得出控制温度和危急温度。

20.3.4.5 通过热应力试验的示例如图20.2所示。图20.3载有试样未通过应力试验的示例。图20.4为该程序的流程图。

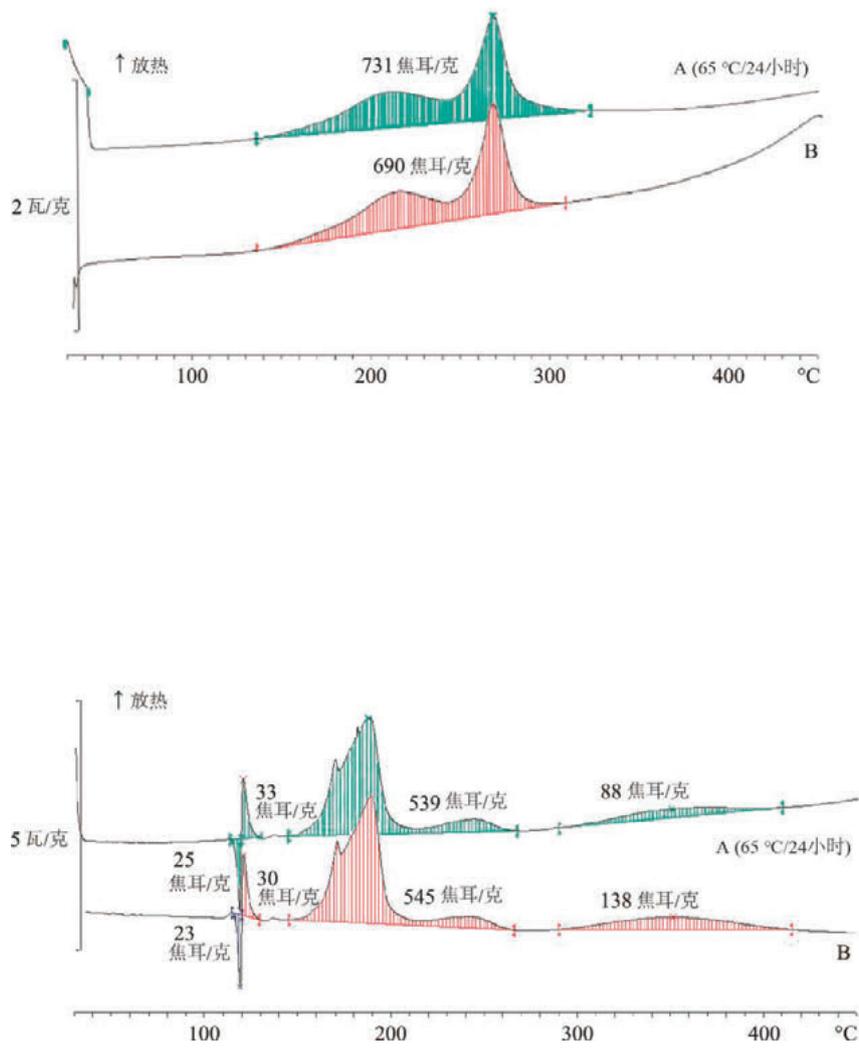
图20.2：试样通过热应力试验的示例



(A) 施加热应力后的试样

(B) 原有试样

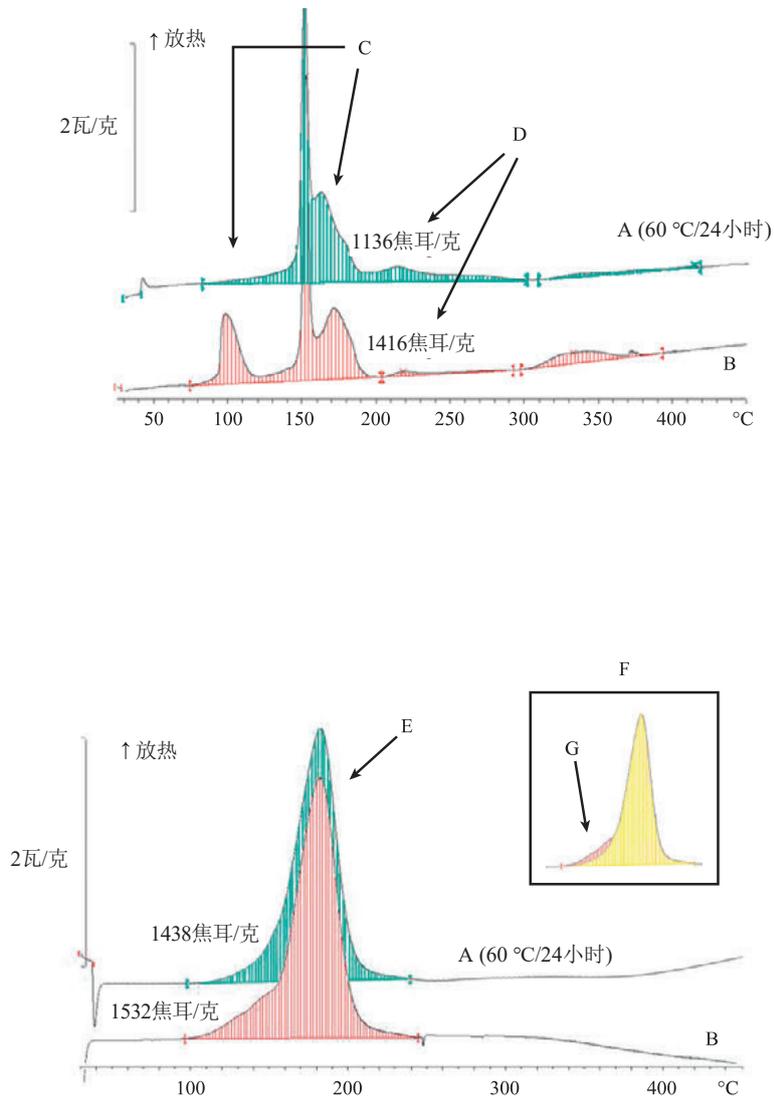
图20.2：试样通过热应力试验的示例 (续)



(A) 施加热应力后的试样

(B) 原有试样

图20.3：试样未通过热应力试验的示例



(A) 施加热应力后的试样

(B) 原有试样

(C) 因峰形不同而未通过

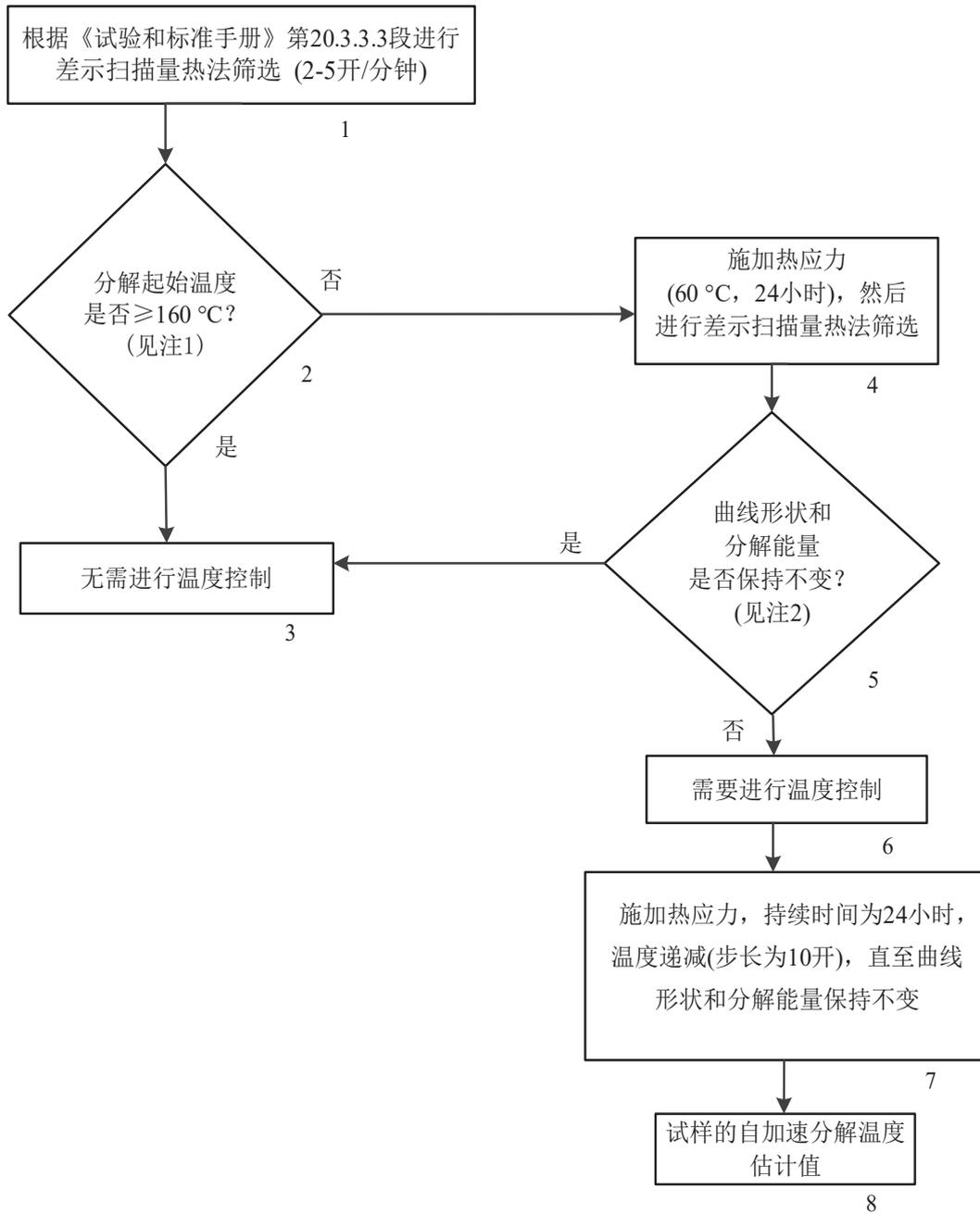
(D) 因发生降解而未通过(能量损失 > 10%)

(E) 尽管能量在允许范围内，但由于峰形不同而未通过

(F) 图形叠加

(G) 施加热应力后峰肩缺失

图20.4：根据20.3.4评估试样热稳定性的流程图



注1：发生在主要分解之前的孤立小幅放热(< 20焦耳/克)可以忽略；

注2：测量不确定性造成的能量比较一般容差：10%。对于最大发热率为0.2瓦/克的平峰，在250 °C以下的温度范围内允许25%的偏差，在此限制以上的温度范围内允许40%的偏差。”

将图20.2和20.3分别重新编号为20.5和20.6，并更新第20.5.1段中的交叉引用。

第28节

修改为如下：

“

第 28 节

试验系列 H

28.1 引言

28.1.1 本试验系列包括确定自加速分解温度和自加速聚合温度的试验方法。自加速分解温度的定义是物质在包装中可能发生自加速分解的最低温度。自加速聚合温度的定义是物质在包装中可能发生自加速聚合反应的最低温度。自加速分解温度和自加速聚合温度是衡量环境温度、反应动力学、包装件大小、物质及其包装的传热性质等的综合效应的尺度。为了帮助解释结果，可使用以下模式¹：

- (a) Semenov 模式，即对热流的主要阻力在边界(即包装)。该模式一般适用于均质液体，但也适用于包装中的固体(中型散装容器除外)；
- (b) Frank-Kamenetskii 模式，即对热流的主要阻力在物质内部。该模式一般适用于较大包装、中型散装容器或罐体中的固体；
- (c) Thomas 模式，即对热流的阻力既来自边界又来自物质；
- (d) 非稳态模式，例如有限元法或计算流体力学，都与热动力学方法相结合。

28.1.2 本项试验应与《规章范本》第 2.5.3.4 小节所载的温度控制要求一起使用。

28.1.3 自加速分解温度和自加速聚合温度都可能受到试样老化、试样中存留稳定剂或杂质(包括与物质接触的包装材料)等因素的影响。在对确定自加速分解温度和自加速聚合温度的结果进行评价时，应考虑这些可能的影响因素。

28.2 试验方法

28.2.1 试验系列 H 包括有关物质的热稳定性的试验和标准或有关确定物质是否符合自反应物质或聚合性物质定义的试验和标准。

28.2.2 这些试验或涉及储存在固定的外部温度下并观察是否引发任何反应，或涉及储存在近绝热的条件下并测量发热率与温度的关系。试验系列 H 包括的试验方法载于表 28.1。所列的每种方法都可适用于固体、液体、糊状物质和分散体。

¹ 参考资料：N.N. Semenov, *Z. Physik*, 48, 1928, 571; D.A. Frank-Kamenetskii, *Zhur. Fiz. Khim.*, 13, 1939, 738; P.H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, 60。

表 28.1: 试验系列 H 的试验方法

试验识别码	试验名称	节次
H.1	美国自加速分解温度/自加速聚合温度试验 ^a	28.4.1
H.2	绝热储存试验 ^b	28.4.2
H.3	等温储存试验 ^b	28.4.3
H.4	热积累储存试验 ^c	28.4.4

^a 建议对由包装封装的物质进行的试验。

^b 建议对由包装、中型散装容器或罐体封装的物质进行的试验。

^c 建议对由包装、中型散装容器或小型罐体封装的物质进行的试验。

表中所列的试验并非详尽无遗；也可以使用其他试验，只要它们能得出物质在包装状态下的正确的自加速分解温度或自加速聚合温度。

28.2.3 在有必要进行温度控制时(见表 28.2)，可使用表 28.3，根据自加速分解温度和自加速聚合温度推算控制温度和危急温度。

表 28.2: 温度控制标准

物质类型	温度控制标准
自反应物质	自加速分解温度 $\leq 55^{\circ}\text{C}$
B 型和 C 型有机过氧化物	自加速分解温度 $\leq 50^{\circ}\text{C}$
在封闭条件下加热呈中等效应的 D 型有机过氧化物 ^a	自加速分解温度 $\leq 50^{\circ}\text{C}$
在封闭条件下加热呈微弱效应或无效应的 D 型有机过氧化物 ^a	自加速分解温度 $\leq 45^{\circ}\text{C}$
E 型和 F 型有机过氧化物	自加速分解温度 $\leq 45^{\circ}\text{C}$
包装或中型散装容器中的聚合性物质	自加速聚合温度 $\leq 50^{\circ}\text{C}$
可移动罐柜中的聚合性物质	自加速聚合温度 $\leq 45^{\circ}\text{C}$

^a 由本《试验和标准手册》第二部分所规定的试验系列 E 确定。

表 28.3: 控制温度和危急温度的推算

贮器类型	自加速分解温度/自加速聚合温度 (SADT/SAPT) ^a	控制温度	危急温度
单个包装和中型散装容器	$\leq 20^{\circ}\text{C}$	比 SADT 低 20°C	比 SADT 低 10°C
	$> 20^{\circ}\text{C} \leq 35^{\circ}\text{C}$	比 SADT 低 15°C	比 SADT 低 10°C
	$> 35^{\circ}\text{C}$	比 SADT 低 10°C	比 SADT 低 5°C
可移动罐柜	$\leq 45^{\circ}\text{C}$	比 SADT 低 10°C	比 SADT 低 5°C

^a 即物质在包装状态下的自加速分解温度/自加速聚合温度。

28.2.4 如果对物质进行试验是为了确定它是否为自反应物质，就应进行系列 H 的一个试验或一个适当的其他试验，以确定该物质封装在 50 千克包装件内时其自加速分解温度是否小于或等于 75°C 。

28.2.5 如果对物质进行试验是为了确定它是否为聚合性物质，则应进行一项系列 H 试验或适当的其他试验，以确定该物质在其包装、中型散装容器或可移动罐柜中的自加速聚合温度是否低于或等于 75°C。

28.2.6 较大包装件得到的结果可适用于类似结构和材料的较小包装件，只要每单位质量的传热率不小于较大包装件的传热率。

28.3 试验条件

28.3.1 对于有机过氧化物和自反应物质，在进行自加速分解温度试验之前，应先进行预备程序(见第 20.3 节)并确定在封闭条件下加热的效应(试验系列 E)。应采取安全防备措施，以防试验容器灾难性失灵，并防次生燃料空气混合物点燃并释放毒性分解产物所产生的危险性。可能起爆的物质应采取特别防备措施才能进行试验。

28.3.2 选定的试验的进行方式应具有代表性，即能够反映出包装件的尺寸和材料。对于金属包装、中型散装容器或罐体，试样中可能需要包括具有代表性数量的金属，即能够反映出金属和接触面积。

28.3.3 处理做过试验的试样时应格外小心，因为物质可能发生了使它更加不稳定、更加敏感的变化。试样应在试验后尽快销毁。

28.3.4 在某一温度下做过试验而且显然无反应的试样可以再次使用，但只用于筛选目的并且需要格外小心。最终确定自加速分解温度或自加速聚合温度时应使用新的试样。

28.3.5 如果不是用整个包装件进行试验，用于确定自加速分解温度或自加速聚合温度的热损失数据应能够代表包装件、中型散装容器或罐体。对于容量不超过 50 千克(固体)或不超过 200 千克/225 升(液体)的所有类型的包装，以及容量不超过 1250 升(液体)的中型散装容器，表 28.4 列示了每单位质量的标准热损失。对于其他包装、中型散装容器或罐体，或者所需热损失值与表 28.4 所列数值不同时，必须确定单位质量的实际热损失值。在这种情况下，包装件、中型散装容器或罐体的单位质量热损失可以通过计算确定(考虑到物质的数量、包装件的大小、物质内部的热传导、通过包装的热传导以及从包装外壁至环境的热传导(见注))，或通过测量装满物质或具有类似物理性质的另一种物质的包装件的冷却半时来确定。单位质量热损失 L (瓦/千克·开)可以利用以下公式从冷却半时 $t_{1/2}$ (秒)和物质的比热 C_p (焦耳/千克·开)计算：

$$L = \ln 2 \times \left(\frac{C_p}{t_{1/2}} \right)$$

注：计算时，可以使用 5 瓦/平方米·开的外部热传导系数(即从包装外壁至环境的热传导)。

28.3.6 冷却半时可以通过测量试样与其周围环境之间的温差减少 2 倍的时间间隔来确定。例如，对于液体，可将包装注满 20°C 时视密度 0.96±0.02、25°C 时热容 1.46±0.02 焦耳/克的硅油或酞酸二甲酯，然后加热至大约 80°C。不应使用水，因为可能因蒸发/凝结而得到错误的结果。对于固体，举例而言，可在包装中填充重质纯碱(视密度大于 1 克/立方厘米)，并将其加热至约 80°C。在包括预计的自加速分解温度或自加速聚合温度在内的温度范围内测量包装件中央的温度下降。为了定标，可能需要连续测量物质和周围环境的温度，然后用线性回归获取以下公式的系数：

$$\ln \{T - T_a\} = c_0 + c \times t$$

式中： T = 物质温度(°C)；

- T_a = 环境温度(°C);
 c_0 = $\ln\{\text{初始物质温度} - \text{初始环境温度}\}$;
 c = L/C_p ;
 t = 时间(秒)。

28.3.7 表 28.4 列示了包装件、中型散装容器和罐体的标准热损失特性。实际得到的数值将取决于包装的形状、壁厚、表面涂层等。

表 28.4: 包装件、中型散装容器和罐体的单位质量热损失

贮器类型	额定容积	单位质量热损失, L (毫瓦/开·千克) ^a
液体:		
包装	不超过 200 千克/225 升	40 ^b
包装	大于 200 千克/225 升	无标准值 ^c
中型散装容器	不超过 1250 升	30
中型散装容器	大于 1250 升	无标准值 ^c
罐体	—	无标准值 ^c
固体:		
包装	不超过 50 千克	30 ^b
包装	大于 50 千克	无标准值 ^c
中型散装容器	—	无标准值 ^c
罐体	—	无标准值 ^c

^a 对于试验系列 H.4, 所用杜瓦瓶的热损失应尽可能接近表中所列数值。

^b 为豁免或分类目的而确定自加速分解温度时, 如果自加速分解温度的定义与 50 千克包装相关联, 则液体应采用 60 毫瓦/开·千克值, 固体应采用 30 毫瓦/开·千克值。使用自加速分解温度将一种新物质排除在 4.1 项自反应物质之外(见 20.2.1(e)), 或将一种物质划为 G 型自反应物质(见 20.4.2(g))或 G 型有机过氧化物(见 20.4.3(g))时, 就是这种情况。

^c 应根据实际配置确定数值。

28.4 系列 H 试验说明

28.4.1 试验 H.1: 美国自加速分解温度/自加速聚合温度试验

28.4.1.1 引言

本方法用于确定物质在特定包装件中发生自加速分解或聚合的最低恒定环境气温。225 升以下的包装件可用本方法进行试验。也可以探知源自分解的爆炸危险的迹象。

28.4.1.2 设备和材料

28.4.1.2.1 受试物质和包装应是能够代表打算用于商业用途者。包装是试验的一个必要组成部分。

28.4.1.2.2 设备是一个试验室，其中试验包装件周围的空气温度能够在至少 10 天的期间内保持不变。

28.4.1.2.3 试验室的结构应：

- (a) 有良好的绝缘；
- (b) 提供恒温控制的空气循环，以便使空气温度均匀地保持在预定温度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 内；和
- (c) 包装件各面与墙壁之间的距离至少 100 毫米。

可以使用任何类型的烤炉，只要它能够满足温度控制要求，并且不会点燃分解产物。合适的小包装件烤炉和大包装件烤炉的示例如下。

28.4.1.2.3.1 示例 1

小包装件烤炉可以用开顶的 220 升钢桶制成。这将能容纳容积多达 25 升的包装件。详细构造如图 28.4.1.1 所示。也可用于试验较大的包装件，只要包装件与炉壁之间保持 100 毫米的距离。

28.4.1.2.3.2 示例 2

使用一次的大包装件烤炉可以用 50 毫米 \times 100 毫米木料做成边长 1.2 米的立方形框架，每一面的里边和外边都镶上 6 毫米厚的防水胶合板并且全部包着 100 毫米厚的纤维玻璃绝缘层。详细构造如图 28.4.1.2 所示。框架的一面应是铰接活动的以便装入和取出试验桶。底面应用 50 毫米 \times 100 毫米的木料彼此间隔 200 毫米垫着，使试验容器离开底面并使空气能够绕着包装件自由流通。系绳板条应与门垂直以便于叉车搬动试验桶。风扇应装在与门相对的一面。气流应从烤炉上角流到放在斜对下角的排气风扇。可用 2.5 千瓦的电加热器对空气加热。热电偶应放在空气流入和流出管道内以及烤炉的顶部、中部和底部。对于自加速分解温度或自加速聚合温度低于环境温度的物质，试验应在冷却室中进行，或用固态二氧化碳冷却烤炉。

28.4.1.2.3.3 示例 3

对于温度不超过 75°C 的试验，应使用双壁金属试验室(包装件与墙壁之间的距离至少 100 毫米)，来自温度控制的循环槽的液体在预定温度下在两个壁之间流动。试验室用一个绝缘盖(例如用 10 毫米厚的聚氯乙烯制成)松动地盖着。温度控制应使液体惰性试样的预定温度在 10 天内保持偏差不超过 ± 2 开。

28.4.1.2.4 包装件中装一个热电偶套管以便把热电偶或电阻式温度检测器置于包装件中央。热电偶套管可以用玻璃、不锈钢或其他适当材料制造，但其放入包装件的方式不得降低包装件的强度或排气能力。

28.4.1.2.5 需要防火和防爆炸危害的连续测量和记录温度设备。

28.4.1.2.6 试验应在对火和爆炸危险及毒性烟气有充足防护的场所进行。建议离开公路和有人的建筑物一段安全距离，例如 90 米。如果可能有毒性烟气，可能需要更长的安全距离。

28.4.1.3 程序

28.4.1.3.1 将包装件称重。热电偶或电阻式温度检测器插入试验包装件中测量试样中心的温度。如果所需的烤炉温度低于环境温度，就应在把包装件放入烤炉之前，先将烤炉接通电源使烤炉内部冷却至所需的温度。如果所需的烤炉温度等于或高于环境温度，就应在环境温度下将包装件放入烤炉，然后将烤炉接通电源。包装件与烤炉每一面之间的距离至少应为 100 毫米。

28.4.1.3.2 加热试样并连续测量试样和试验室的温度。记下试样温度达到比试验室温度低 2°C 的时间。然后试验再继续进行 7 天，或直到试样温度上升到试验室温度以上 6°C 或更高，如不到 7 天即出现这种情况。

28.4.1.3.3 试验完成后，将试样冷却并取出试验室。记录温度随时间的变化。如果包装件完好无损，记录质量损失百分比并确定成分有无任何变化。尽快将试样处理掉。

28.4.1.3.4 如果试样温度没有比烤炉温度高 6°C 或更多，就应使用新的试样在温度高 5°C 的烤炉内再进行试验。自加速分解温度或自加速聚合温度的定义是试样温度比烤炉温度高 6°C 或更多的最低烤炉温度。如果对物质进行试验是为了确定是否需要温度控制，则应进行足够次数的试验，以确定自加速分解温度或自加速聚合温度(以 5°C 为单位取整)，或者确定自加速分解温度或自加速聚合温度是否大于表 28.2 中规定的适用温度。如果对物质进行试验是为了确定其是否符合自反应物质的自加速分解温度标准，则应进行足够次数的试验，以确定 50 千克包装件的自加速分解温度是否等于或低于 75°C。如果对物质进行试验是为了确定其是否符合聚合性物质的自加速聚合温度标准，则应进行足够次数的试验，以确定其在所用包装中的自加速聚合温度是否等于或低于 75°C。

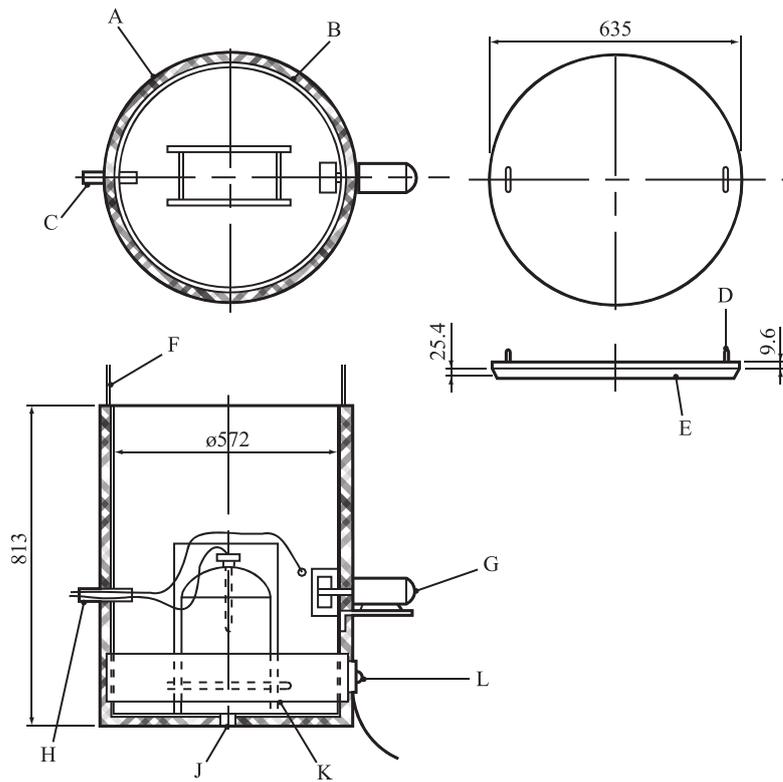
28.4.1.4 试验标准和评估结果的方法

28.4.1.4.1 自加速分解温度或自加速聚合温度是试样温度超过烤炉温度 6°C 或更多的最低烤炉温度。如果在任何一次试验中试样温度都没有超过烤炉温度 6°C 或更多，自加速分解温度或自加速聚合温度即记为大于所使用的最高烤炉温度。

28.4.1.5 结果示例

物质	试样质量 (千克)	包装	自加速分解温度/ 自加速聚合温度(°C)
叔戊基过氧苯甲酸酯	18.2	6HG2, 22.8 升	65
过乙酸叔丁酯(60%)	7.2	6HG2, 22.8 升	75
过氧化二苯甲酰	0.45	1G	70
二(叔丁基环己基)过氧重碳酸酯	43	1G	40
氯化锌-2,5-二乙氧基-4-吗啉代重氮苯(66%)	30	1G, 50 升	50
氯化锌-2-(N-氧羰基苯氨基)-3-甲氧基-4-(N-甲基环己氨基)重氮苯(62%)	10	6HG1, 25 升	50
过氧化二癸酰, 工业纯	20	1G	40
2,2'-偶氮二(异丁腈)	50	1G	50

图 28.4.1.1: 小包装件烤炉 (示例 1)



(A) 25 毫米厚绝缘层

(C) 19 毫米管子

(E) 钢盖上的绝缘层

(G) 风扇

(J) 排气孔

(L) 2 千瓦圆桶加热器

(B) 220 升开顶圆桶

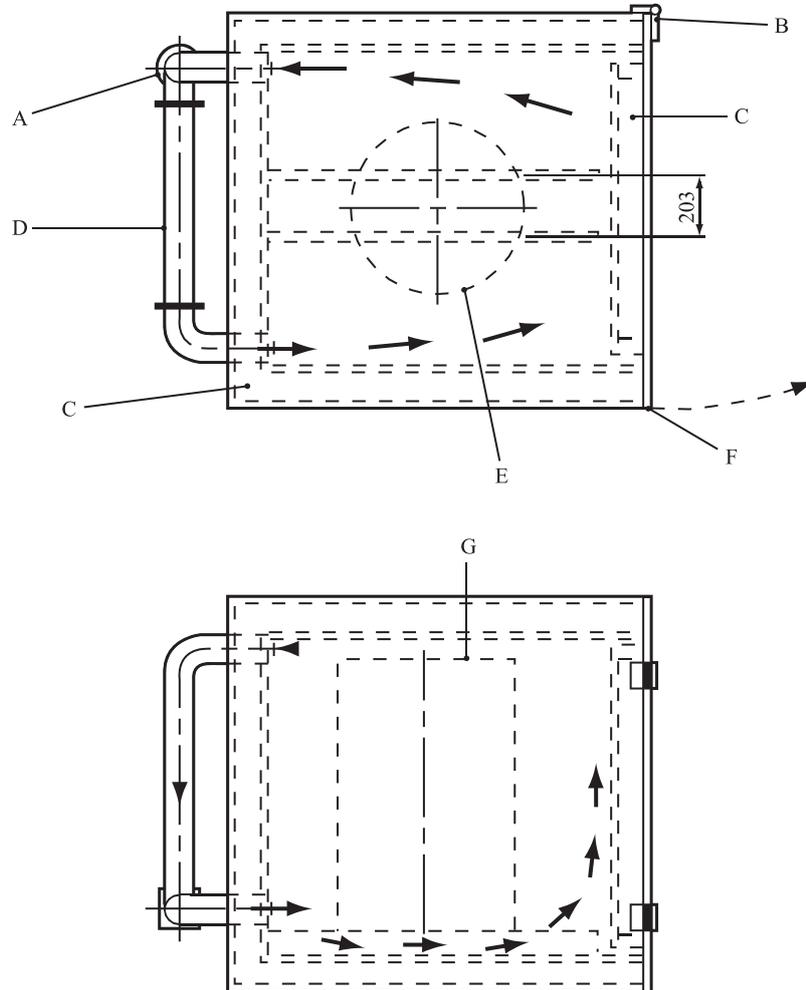
(D) 钢盖上的 9.6 毫米眼螺栓

(F) 3 毫米控制索

(H) 热电偶和控制器

(K) 25 毫米角架

图 28.4.1.2: 大包装件烤炉(顶视图和侧视图)(示例 2)



(A) 风扇

(B) 铰链(2)

(C) 绝缘层

(D) 加热器

(E) 圆桶

(F) 门闩

(G) 圆桶(例如0.58米×0.89米)

28.4.2 试验 H.2: 绝热储存试验

28.4.2.1 引言

28.4.2.1.1 本试验方法用于确定反应物质随温度而变的发热率。所得到的发热参数与包装件的热损失数据一起用于确定物质在其包装中的自加速分解温度或自加速聚合温度。本方法适用于每一种类型的包装，包括中型散装容器和罐体。绝热储存试验有两个版本：

- (a) 开放式试验：在烤炉内使用杜瓦瓶。这种装置使用毛细管防止压力上升，并使用冷却系统限制热失控反应引起的温度上升；
- (b) 封闭式试验：将试验容器(如杜瓦瓶或薄壁容器)置于烤炉中的高压釜内。此处高压釜可以防止在试验过程中向周围释放压力。

28.4.2.1.2 用这种方法可以测定的最小温度上升值取决于试样的特性，但一般相当于发热率 15 毫瓦/千克。开放式试验的上限由冷却系统安全冷却物质的能力确定(如果用水作冷却剂，最高可达 500 瓦/千克)。在高压釜中进行的封闭式试验可以忽略这一限制。最大容许误差在发热率为 15 毫瓦/千克时是 30%，在发热率为 100 毫瓦/千克至 10 瓦/千克时是 10%。绝热试验的检测限度应适合评估所考虑的包装件的热损失(例如， $L = 60$ 毫瓦/开·千克时为 100 毫瓦/千克至 500 毫瓦/千克)。如果需要从绝热试验数据中得出的发热率进行大幅外推，建议通过附加等温试验进行确认。

28.4.2.1.3 在开放式试验中，如果冷却系统在发热率超过设备冷却能力时启动，可能会发生爆炸。对于封闭式试验，爆炸可能导致高压釜或其配件破裂。**因此应小心地选择试验场所，以便尽量减少可能发生的爆炸和分解产物之后可能发生的气体爆炸(次生爆炸)所可能产生的危险。**

28.4.2.2 设备和材料

28.4.2.2.1 开放式

设备包括一个用于装试样的玻璃杜瓦瓶(最大 3 升)、一个装有使烤炉温度保持与试样温度相差 0.1°C 的微分控制系统的绝缘烤炉、一个惰性杜瓦瓶盖。在特别情况下，试样容器可能需要用其他材料制造。惰性加热线圈和冷却管穿过瓶盖插入试样内。一根足够长的惰性物质制成的毛细管(如 2 米长的聚四氟乙烯管)穿过绝缘瓶盖来防止杜瓦瓶内的压力上升。用一个恒定功率加热器将物质加热到预定的温度或用来校准。内部加热和冷却可以在预定的温度下自动停止或启动。除了冷却系统，还使用辅助安全装置，以便在预定的温度下切断通到烤炉的电源。图 28.4.2.1 是绝热储存试验开放式设备的示意图。

28.4.2.2.2 封闭式

28.4.2.2.2.1 设备包括一个用于装试样的合适的惰性容器(如杜瓦瓶或薄壁试验室)、一个高压釜和一个带差示温度控制系统的绝缘烤炉。薄壁试验室需要使用压力控制系统平衡试验室的内外压力。

28.4.2.2.2.2 系统的 ϕ 系数(装置和试样的热容量除以试样的热容量)应为已知，在评估试验结果时应予以考虑。因此，应合理搭配选择 ϕ 系数、绝缘体和物质量。还必须考虑设备的热损失和系统的检测限度。可将惰性加热线圈插入试样中。除了高压釜，还使用辅助安全装置，以便在预设温度下切断通到烤炉的电源。

28.4.2.2.2.3 对于在试验温度下具有高蒸气压的物质，最好采用封闭式试验，以防蒸发造成质量损失，对于分解时伴随压力剧烈上升的物质(在开放式试验的情况下，这将导致绝缘盖被掀开或试样从试验室中喷射出来)，最好也采用封闭式试验。应测定试样重量，检测试验过程中的质量损失。系统泄漏和由

此产生的蒸发冷却可能导致试验灵敏度显著降低、结果误差幅度较大。通过测定试验后试样的质量损失，可以评估是否适合进行开放式试验。

28.4.2.2.3 物质的温度用装在钢管或玻璃管中的热电偶或铂电阻测温计(电阻式温度检测器)在物质中心测量。周围环境的温度在与测量试样温度相同的高度上测量，也用热电偶或铂电阻测温计。需要用连续的温度测量和记录设备测量物质和烤炉中(空气)的温度。这一设备应防火和防爆炸。对于自加速分解温度或自加速聚合温度低于环境温度的物质，试验应在有充分冷却条件的情况下进行。

28.4.2.3 程序

28.4.2.3.1 确认程序

(a) 确认程序 A 如下：

- (一) 杜瓦瓶中装入合适的无机盐，最好是与受试物质物理性质相似的无机盐(如氯化钠或重质纯碱)。或，也可使用在相关温度下比热容已知的油(如 20 °C 视密度 0.96 ± 0.02 、25 °C 时热容 1.46 ± 0.02 焦耳/克的硅油)；
- (二) 将杜瓦瓶放在烤炉的瓶架上，使用已知功率(例如 0.333 瓦或 1.000 瓦)的内部加热系统按 20 °C 梯级加热确认用物质，并确定在 40 °C、60 °C、80 °C 和 100 °C 时的热损失；
- (三) 根据 28.4.2.4 中所述的方法使用这些数据确定杜瓦瓶和试验装置的热容量。

(b) 确认程序 B 如下：

- (一) 为进行确认程序 B，应充分确定试验装置的特性(例如，先进行确认程序 A)；
- (二) 必须采用 28.4.2.4 所述方法，用至少两种标准物质或混合物验证试验装置。此类标准物质可选用过氧化二异丙苯的乙苯溶液² (40:60 % w/w，热损失为 60 毫瓦/开·千克时的自加速分解温度应为 90 °C)，或第 28 章结果示例表中的任何物质。

² 参考资料：Dürstein S., Kappler C., Neuhaus I., Malow M., Michael-Schulz H., Gödde M., 2016, *Modell-based prediction of the adiabatic induction period and SADT of dicumyl peroxide solution and comparison to large-scale experiments performed using 216.5-liter barrels in the H.1 test*, *Chemical Engineering Transactions*, 48, 475-480。

28.4.2.3.2 试验程序

试验程序如下：

- (a) 杜瓦瓶/试验室中装入称重过的试样，包括有代表性的一定数量的包装材料(如有必要)，并将之放在烤炉的瓶架上；
- (b) 开始测量温度，然后把物质加热到可能检测到自热的预定温度。物质的比热可以从温度上升值、加热时间和加热功率计算，也可以采用任何适当的量热试验方法事先确定；
- (c) 将试样加热至调定温度，维持烤炉温度并监测试样温度。如果在系统温度达到平衡后(例如，开放式系统为 24 小时)没有观察到因自热引起的温度上升，则将温度调高 5 °C。重复这一程序直到检测到自热为止；

对于封闭式试验，可以<0.5 瓦/千克的功率对设备进行加热，直至检测到自热为止。单位质量的加热功率应始终低于试验设备或高压釜的自热检测灵敏度；

- (d) 检测到自热时，让试样在绝热条件下升温至一个预设温度，在这个温度下冷却系统启动或烤炉温度达到其极限；

对于开放式试验，应确保预设温度下的发热率不会超过系统的冷却能力；

对于封闭式试验，该温度通常是预设的最高烤炉温度。在非绝热条件下，试样可能会超过该温度。

28.4.2.4 试验标准和评估结果的方法

28.4.2.4.1 计算杜瓦瓶在用于校准程序的不同温度时的温度下降率 A (开/小时)。通过这些数值划曲线，以便确定在任何温度下的温度下降率。

28.4.2.4.2 用以下公式计算杜瓦瓶的热容量 H (焦耳/开)：

$$H = \frac{3600 \times E_1}{A + B} - (M_1 \times C_{p1})$$

- 式中：
- E_1 = 用于内部加热器的功率(瓦)
 - A = 在计算温度下的温度下降率(开/小时)
 - B = 内部加热(确认用物质)曲线在计算温度下的斜率(开/小时)
 - M_1 = 确认用物质的质量(千克)
 - C_{p1} = 确认用物质的比热(焦耳/开·千克)

28.4.2.4.3 用以下公式确定每一预定温度下的热损失 K(瓦)：

$$K = \frac{A \times (H + M_1 \times C_{p1})}{3600}$$

并通过这些数值划曲线。

28.4.2.4.4 用以下公式计算物质的比热 C_{p2} (焦耳/开·千克):

$$C_{p2} = \frac{3600 \times (E_2 + K)}{C \times M_2} - \frac{H}{M_2}$$

式中: E_2 = 用于内部加热的功率(瓦)
 C = 内部加热(试样)曲线在计算温度下的斜率(开/小时)
 M_2 = 试样的质量(千克)

28.4.2.4.5 用以下公式, 每隔 5°C 计算物质在每一温度下的发热率 Q_T (瓦/千克):

$$Q_T = \frac{(M_2 \times C_{p2} + H) \times \frac{D}{3600} - K}{M_2}$$

式中: D = 自加热阶段曲线在计算温度下的斜率(开/小时)。

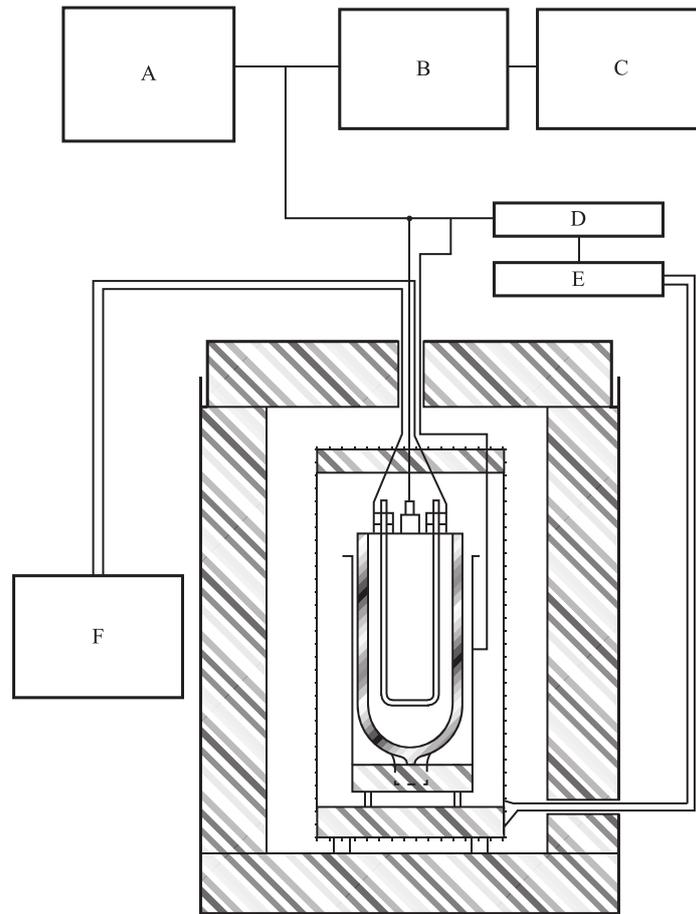
28.4.2.4.6 将计算出的单位质量发热率(Q_T)作为温度的函数在线性分度图纸上标出, 并通过这些标出的点画一条最佳拟合曲线。确定特定包装件、中型散装容器或罐体的单位质量热损失 L (瓦/开·千克)(见 28.3.5)。画一条与发热曲线相切、斜率为 L 的直线。该直线与横坐标的交点就是临界环境温度, 即物质在包装状态下不显示自加速分解的最高温度。自加速分解温度或自加速聚合温度则是临界环境温度(°C)以 5°C 为单位向上取整。图 28.4.2.2 提供了一个示例。

28.4.2.5 结果示例

物质	质量 (千克)	包装	单位质量热损失 (毫瓦/开·千克)	自加速分解温度/ 自加速聚合温度 (°C)
偶氮甲酰胺 ^a	30	1G	100	> 75
过氧苯甲酸叔丁酯 ^a	25	6HG2	70	55
叔丁基过氧-2-乙基己酸酯 ^a	25	6HG2	70	40
叔丁基过氧新戊酸酯 ^a	25	6HG2	70	25
N-乙烯基甲酰胺	1000	31H1	33	55

^a 过去在确定这些示例时, 所使用的热损失大于目前建议的为分类目的所使用的热损失(见表28.4)。

图 28.4.2.1：绝热储存试验



(A) 多点记录器和温度控制器(10毫伏)

(B) 外部零位调整装置

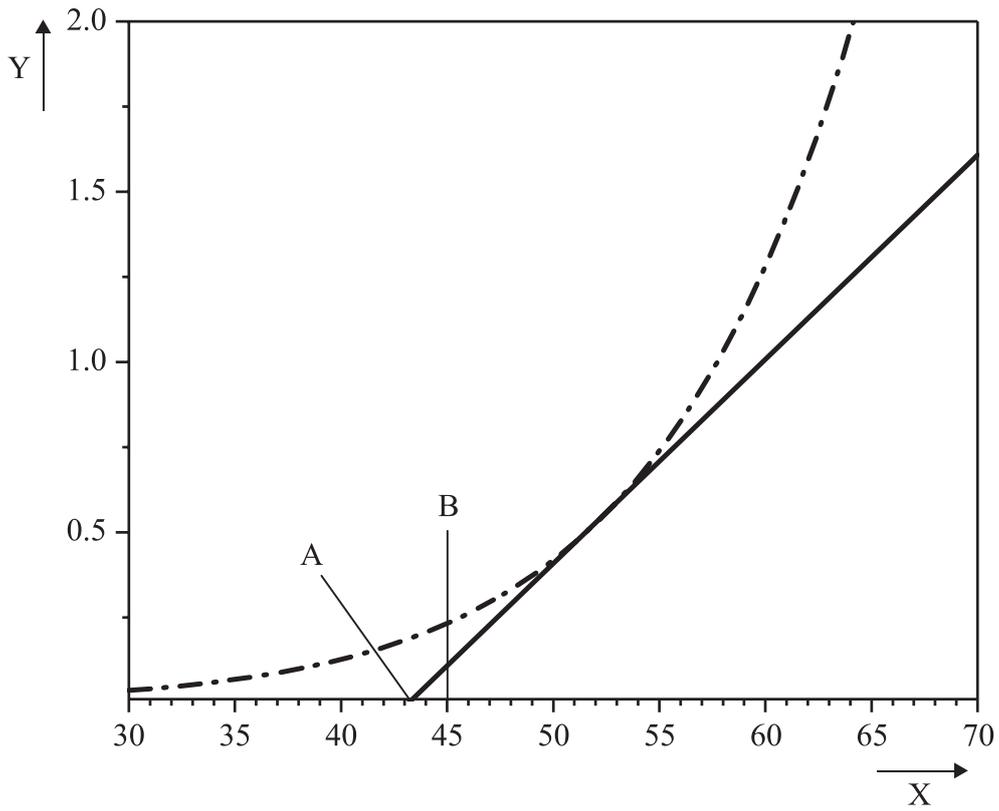
(C) 定在最大精确度的记录器

(D) 控制器

(E) 继电器

(F) 内部预热器

图 28.4.2.2：确定自加速分解温度或自加速聚合温度的示例



— · — · —	发热曲线	——	热损失曲线 $L = 0.06 \text{ 瓦/开} \cdot \text{千克}$
(A)	临界环境温度 (热损失与横坐标轴的交点)	(B)	自加速分解温度或自加速聚合温度(临界环境温度以 5°C 为单位向上取整)
(X)	温度 ($^\circ\text{C}$)	(Y)	热流量 (瓦/千克)

28.4.3 试验 H.3: 等温储存试验

28.4.3.1 引言

28.4.3.1.1 本方法用于确定反应或分解物质在恒温下随时间而变的发热率。所得到的发热参数与有关包装件的热损失数据一起用于确定物质在其包装中的自加速分解温度或自加速聚合温度。本方法适用于每一种类型的包装，包括中型散装容器和罐体。有些物质的发热率可能随着分解增加(例如由于自催化作用或诱发分解)而增大。本试验方法也考虑到这一性质。

28.4.3.1.2 由于现成设备通常结构坚固、试样数量比较少、并且操作条件明确，因此试验能够在普通实验室内进行。热爆炸效应，例如试样容器碎片和压力升高，应封隔在设备内。

28.4.3.2 设备和材料

28.4.3.2.1 等温量热法

可使用适当的等温量热计。该设备应能在-20 °C至 200 °C的温度范围内测量 1 毫瓦/千克至 1500 毫瓦/千克的发热数值。发热数值的最大误差应小于 5%。该设备应能使温度保持在调定温度 ±0.2 °C 内。受试物质的试样质量应至少为 200 毫克。应使用封闭式耐压试样容器，试样容器的材料不应受试物质的分解行为产生催化效应。为此，可选择合适的试样容器材料或对试样容器进行适当钝化处理。

28.4.3.2.2 试样容器放在热流计的上面或旁边。试样容器所装的物质质量至少为 200 毫克。容器材料应与试样相容。如果使用外参比物，其处理方法应与试样相同。

28.4.3.2.3 使用记录器或电脑连续地记录试样热流量随时间变化的情况(差值测量)。

28.4.3.3 程序

28.4.3.3.1 校准程序

在进行测量前，需要通过适用于所使用设备、覆盖测量温度范围的校准程序来确定空白信号和热流计的灵敏度。

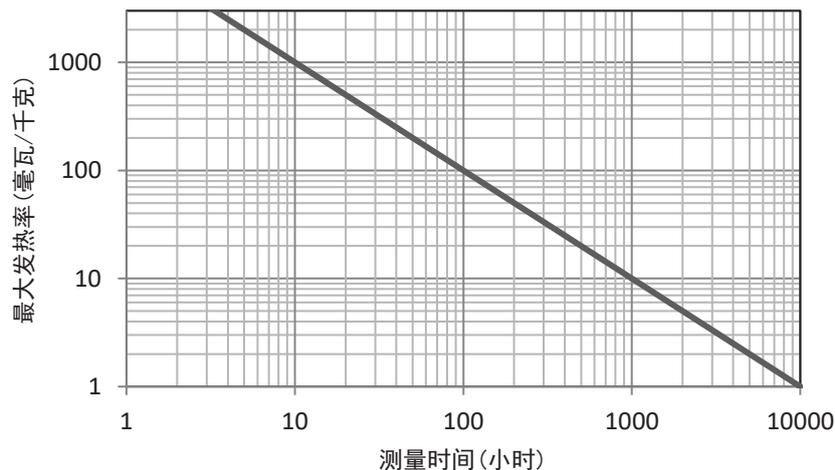
28.4.3.3.2 试验程序

试验程序如下：

- (a) 将设备调至所需的试验温度。所选温度应足够使发热率达到每千克物质 5 毫瓦至 1000 毫瓦，对罐体而言，最大发热率应在每千克物质 1 毫瓦至 100 毫瓦之间；
- (b) 试样容器内装入称重过的试样加上一定的代表包装材料(如是金属)的数量，然后将容器插入设备中；

- (c) 开始测量发热率。每次试验的持续时间取决于试验温度和发热率。图 28.4.3.1 给出的测量时间可供参考，除非图中测量时间不切实际(如大于 1000 小时)。给定这些测量时间是为了使物质达到一定的转化程度，以便将自催化效应考虑在内³；
- (d) 试验结束时应确定试样质量的变化；
- (e) 用新的试样在间隔 5 °C 的温度下重复进行试验，以便在 5 至 1000 毫瓦/千克之间取得至少 5 个最大发热率结果，对罐体而言，须在 1 至 100 毫瓦/千克之间取得至少 5 个最大发热率结果。

图 28.4.3.1：测量时间随测定的最大发热率变化的情况



28.4.3.4 试验标准和评估结果的方法

28.4.3.4.1 将计算出的单位质量最大发热率作为试验温度的函数在线性分度图纸上标出，并通过这些标出的点画一条最佳拟合曲线。确定特定包装件、中型散装容器或罐体的单位质量热损失 L (瓦/开·千克) (见 28.3.5)。画一条与发热曲线相切、斜率为 L 的直线。该直线与横坐标的交点就是临界环境温度，即物质在包装状态下不显示自加速分解的最高温度。自加速分解温度或自加速聚合温度则是临界环境温度(°C)以 5°C 为单位向上取整。图 28.4.3.2 是一个示例。

³ 参考文献：

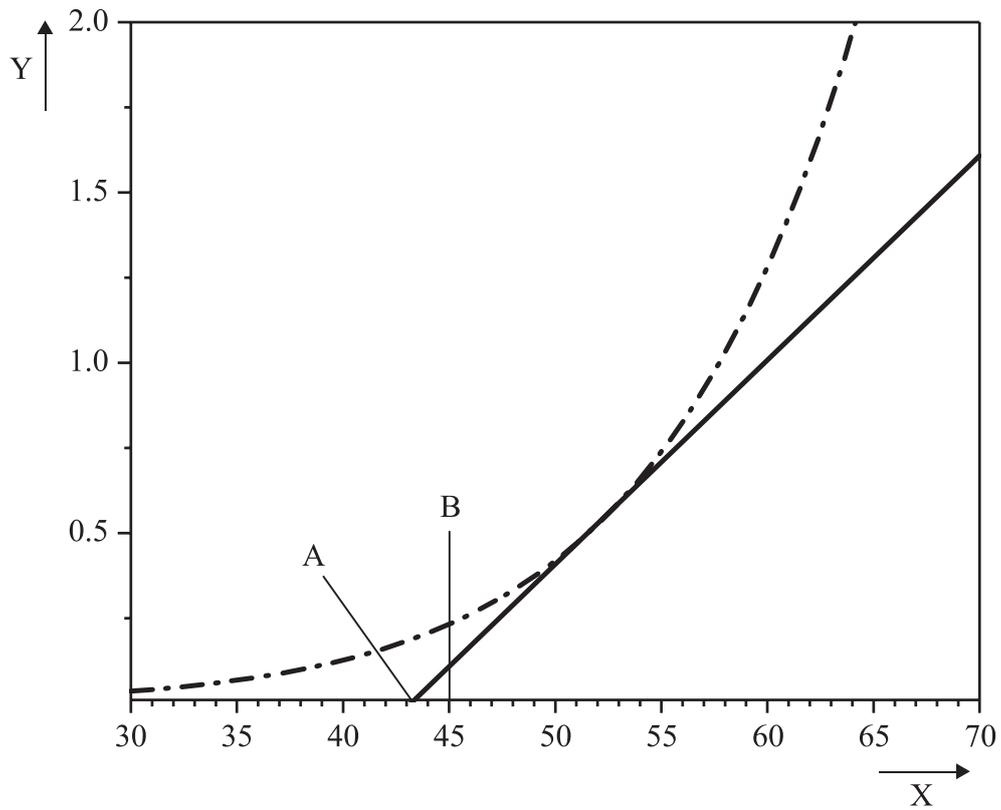
- 1) J. L. C. van Geel, *Investigations into Self-Ignition Hazard of Nitrate Ester Propellants*, Thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1969。
- 2) Barendregt, R.B., *Thermal Investigation of Unstable Substances, Including a Comparison of Different Thermal Analytical Techniques*, Thesis, Technical University of Delft, The Netherlands, 1981。

28.4.3.5 结果示例

物质	质量 (千克)	包装	单位质量热损失 (毫瓦/开·千克)	自加速分解温度/ 自加速聚合温度 (°C)
偶氮甲酰胺 ^a	30	1G	100	> 75
过氧苯甲酸叔丁酯 ^a	25	6HG2	70	55
叔丁基过氧-2-乙基己酸酯 ^a	25	6HG2	70	40
叔丁基过氧新戊酸酯 ^a	25	6HG2	70	25
氯化锌-2,5-二乙氧基-4-吗啉代重氮苯(90%) ^a	25	1G	150	45
氟硼酸-2,5-二乙氧基-4-吗啉代重氮苯(97%) ^a	25	1G	15	55
氯化锌-2,5-二乙氧基-4-苯磺酰重氮苯(67%) ^a	25	1G	15	50
氯化锌-2-(N-氧羰基苯氨基)-3-甲氧基-4-(N-甲基环己氨基)重氮苯(62%) ^a	25	1G	15	45
氟硼酸-3-甲基-4-(吡咯烷-1-基)重氮苯(95%) ^a	25	1G	15	55
过氧化新癸酸异丙苯酯(75%)	25	3H1	40	10
叔丁基过氧新癸酸酯	25	3H1	40	15
N-乙烯基甲酰胺	1000	31H1	33	55

^a 过去在确定这些示例时，所使用的热损失大于目前建议的为分类目的所使用的热损失(见表28.4)。

图 28.4.3.2: 确定自加速分解温度或自加速聚合温度的示例



— · — · — ·	发热曲线	——	热损失曲线 $L = 0.06$ 瓦/开·千克
(A)	临界环境温度 (热损失与横坐标轴的交点)	(B)	自加速分解温度或自加速聚合温度(临界环境温度以 5°C 为单位向上取整)
(X)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	(Y)	热流量 (瓦/千克)

28.4.4 试验 H.4: 热积累储存试验

28.4.4.1 引言

28.4.4.1.1 本方法用于确定热不稳定物质在该物质经包装后的典型条件下发生放热分解或聚合的最低恒定空气环境温度。本方法的根据是西门诺夫原理，即对热流的主要阻力是在容器壁。本方法可用于确定液体物质在其包装，包括中型散装容器和小型罐体(2 米³ 以下)中的自加速分解温度或自加速聚合温度，也可用于确定固体物质在最重为 50 千克的包装中的自加速分解温度或自加速聚合温度。

28.4.4.1.2 本方法的有效性取决于所选择的杜瓦瓶具有的单位质量热损失特性是否类似于包装件。

28.4.4.2 设备和材料

28.4.4.2.1 试验设备包括合适的试验室、适当的杜瓦瓶及其封闭装置、温度传感器和测量设备。

28.4.4.2.2 **试验应在耐火和耐压的试验室中进行，最好是试验室应装有降压系统，例如爆裂板。**记录系统应放置在隔开的观察区内。

28.4.4.2.3 对于温度在 75°C 以下的试验，可以使用双壁金属试验室(大约内径 250 毫米、外径 320 毫米、高 480 毫米，用厚 1.5 毫米至 2.0 毫米的不锈钢板制成)，来自温度控制的循环槽的液体在预定温度下在两个壁之间流动。试验室用一个绝缘盖(例如用 10 毫米厚的聚氯乙烯制成)松动地盖着。双壁金属试验室中空气的温度应控制到使杜瓦瓶中惰性液体试样的预定温度能够在 10 天内保持偏差不大于 ±1 °C。应测量并记录双壁金属试验室中空气的温度和杜瓦瓶中试样的温度。

28.4.4.2.4 或，特别是对于温度高于 75°C 的试验，可以使用恒温控制的干燥炉(可以配备风扇)，其大小足够让空气能够在杜瓦瓶四周流通。炉中空气的温度应控制到使杜瓦瓶中惰性液体试样的预定温度能够在 10 天内保持偏差不大于 ±1°C。应测量并记录炉中空气的温度和杜瓦瓶中试样的温度。建议炉门安装磁性门扣或用松装的绝缘盖代替炉门。可以用适当的钢内衬保护炉子，并将杜瓦瓶放置在金属丝网笼子中。

28.4.4.2.5 对于低于环境温度的试验，可以使用适当大小的双壁试验室(例如冷藏箱)，其上配有松动的门或盖(例如装有磁性闭合装置)。试验室中空气的温度应控制到预定温度的 ±1°C。应测量并记录试验室中空气的温度和杜瓦瓶中试样的温度。

28.4.4.2.6 所使用的杜瓦瓶及其封闭装置具有的热损失特性应能代表受试的最大尺寸的包装件(另见表 28.4)。杜瓦瓶的封闭装置应由惰性材料制成。特别是对于固体，可以使用软木塞或橡皮塞。低挥发性或中等挥发性液体和水湿润固体所用的封闭装置的一个示例如图 28.4.4.1 所示。对于在试验温度下挥发性高的试样，应使用与试样相容的材料制成的、装有降压阀的耐压容器进行试验。压力容器放在杜瓦瓶内，金属容器的热容量的影响将在计算中考虑到。

28.4.4.2.7 在进行试验之前应确定所使用系统，即杜瓦瓶及其封闭装置的热损失特性(见 28.3.6)。可以通过改变封闭装置小幅调整杜瓦瓶的热损失特性。为了取得所需水平的灵敏度，不应使用试样容量低于 0.3 升的杜瓦瓶。

28.4.4.2.8 应使用体积为 300-500 毫升、装入液体物质至其容量的 80%、热损失如表 28.4 所示的杜瓦瓶。对于更大的包装件、中型散装容器或小型罐体，应使用单位质量热损失较小的、体积更大的杜瓦瓶(见表 28.4)。

28.4.4.3 程序

28.4.4.3.1 将试验室调至选定的储存温度。将待试验物质装入杜瓦瓶至其容量的 80%，记下试样的质量。固体应适度地压实。如果是圆柱形杜瓦瓶，则将温度传感器从杜瓦瓶底部中央插入至杜瓦瓶内部高度的 1/3 处。杜瓦瓶盖密封好后将杜瓦瓶放进实验室，接通温度记录系统并关闭试验室。

28.4.4.3.2 加热试样，连续地测量试样温度和试验室温度。记下试样温度达到比试验室温度低 2°C 的时间。然后试验再继续进行 7 天，或直到试样温度上升到试验室温度以上 6°C 或更高，以较早出现者为准。

28.4.4.3.3 如果试样存留下来，将它冷却后从试验室取出，并尽快地小心处理掉。可以确定质量损失百分率和成分的变化。

28.4.4.3.4 如果对物质进行试验是为了确定是否需要温度控制，则应进行足够次数的试验，按 5°C 梯级采用新鲜试样确定自加速分解温度或自加速聚合温度(以 5°C 为单位取整)，或者确定自加速分解温度或自加速聚合温度是否等于或低于表 28.2 规定的适用温度。如果对物质进行试验是为了确定其是否符合自反应物质的自加速分解温度标准，则应进行足够次数的试验，以确定其在 50 千克包装件中的自加速分解温度是否等于或低于 75°C。如果对物质进行试验是为了确定其是否符合聚合性物质的自加速聚合温度标准，则应进行足够次数的试验，以确定其在所用包装中的自加速聚合温度是否等于或低于 75°C。

28.4.4.4 试验标准和评估结果的方法

28.4.4.4.1 自加速分解温度或自加速聚合温度是 7 天试验期内试样温度超过试验室温度 6°C 或以上的最低试验室温度(见 28.4.4.3.2)。如果在任何一次试验中试样温度都没有超过试验室温度 6°C 或更多，自加速分解温度或自加速聚合温度即记为大于所使用的最高储存温度。

28.4.4.5 结果示例

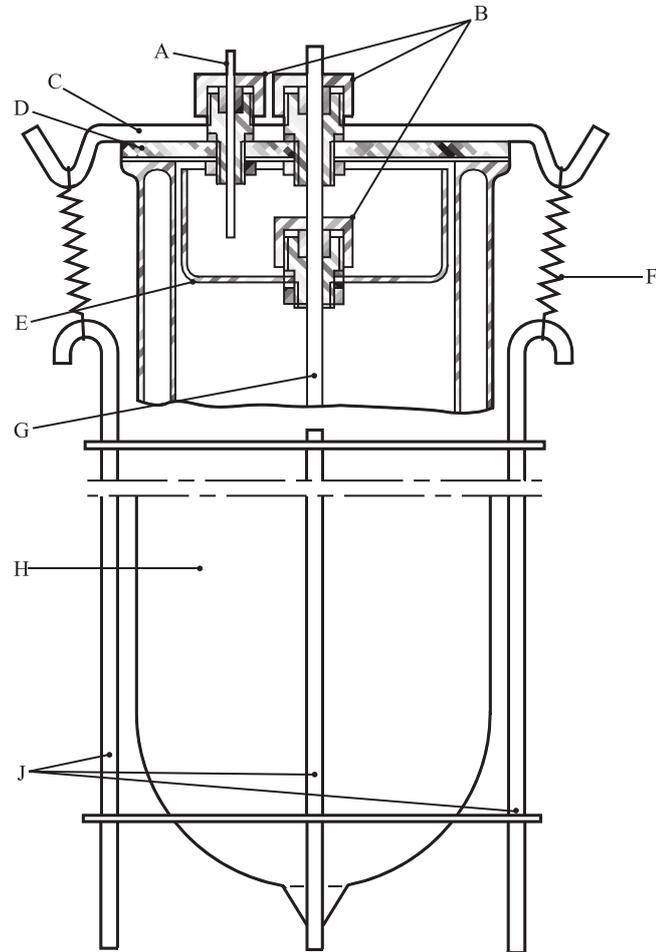
物质	试样质量 (千克)	杜瓦瓶热损失 (毫瓦/开·千克)	自加速分解温度/ 自加速聚合温度 (°C)
偶氮甲酰胺 ^c	0.28	74	>75
偶氮甲酰胺, 90%, 含 10%活化剂 ^c	0.21	70	55
2,2'-偶氮二(异丁腈)	0.28	27	50
间苯二磺酰肼, 50% ^c	0.52	81	70
叔丁基过氧化氢, 80%, 含 12%二叔丁基过氧化物 ^c	0.30	72	100 ^a
叔丁基过氧新癸酸酯, 40% ^c	0.42	65	25
过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯 ^c	0.38	79	60
过氧化二苯甲酰, 50% ^c	0.25	91	60
二(4-叔丁基环己基)过氧重碳酸酯 ^c	0.19	79	45
2,2-二-(叔丁基过氧)丁烷, 50% ^c	0.31	88	80
二-(2-乙基己基)过二碳酸酯 ^c	0.39	64	0
氯化锌-2,5-二乙氧基-4-吗啉代重氮苯(66%) ^c	0.25	58	45
二异三癸基过氧重碳酸酯 ^c	0.38	80	10
过乙酸, 15%, 含 14%过氧化氢(F型) ^c	1.00	33	>50 ^b
过氧化二月桂酰, 工业纯	0.16	26	50
过氧化(二)癸酰, 工业纯	0.20	28	40
N-乙烯基甲酰胺	0.40	33	55

^a 装在放入2升杜瓦瓶的压力容器内。

^b 装在球形的1升杜瓦瓶内。

^c 过去在确定这些示例时, 所使用的热损失大于目前建议的为分类目的所使用的热损失(见表28.4)。

图 28.4.4.1：用于试验液体和水湿润固体的杜瓦瓶及其封闭装置



(A) 聚四氟乙烯毛细管

(C) 金属条

(E) 玻璃烧杯底

(G) 玻璃保护管

(J) 钢夹持装置

(B) 带有O形密封圈的特制螺旋(聚四氟乙烯或铝)

(D) 玻璃盖

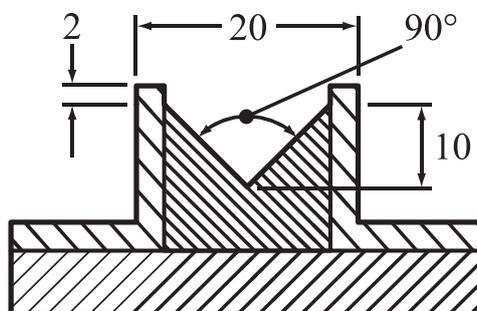
(F) 弹簧

(H) 杜瓦瓶

第33节

33.2.4.2 在第一句中的“宽”字前面插入“内”字。

图33.2.4.1 将内嵌小图A替换为下图：



A

第34节

34.4.1.2.6和34.4.3.2.3 在段后新增以下注释：

“注：如果为降低或抑制物质的氧化性而为其涂覆了显著含量(按质量计>10%)的粒径小于500微米的颗粒，则应进行两组试验：用所呈形态的物质进行试验和用所呈形态物质过筛所得粒径小于500微米的颗粒进行试验。该物质在过筛或试验之前不应研磨。最终分类应以分类最为严格的试验结果为依据。”

第37节

37.4.1 删除。

37.4.1.1 (原段落) 重新编号为37.4.1。

37.4.1.1 插入新的37.4.1.1如下：

“37.4.1.1 引言

本试验用于确定液体和在运输过程中可能变为液体的固体的腐蚀性(对金属有腐蚀性的物质，包装类别III/类别1)。”

将第37.4.2、第37.4.3、第37.4.4、第37.4.4.1和第37.4.4.2段重新编号为37.4.1.2、37.4.1.3、37.4.1.4、37.4.1.4.1和37.4.1.4.2。将图37.4.2.1和37.4.2.2分别重新编号为37.4.1.1和37.4.1.2，并相应更新第37.4节中的交叉引用。将表37.4.4.1和37.4.4.2分别重新编号为37.4.1.1和37.4.1.2。

37.4.2 (重新编号为37.4.1.2) (b) 修改为如下：

“(b) S235JR+CR (1.0037, resp. St 37-2)、S275J2G3+CR (1.0144, resp. St 44-3)型钢，ISO 3574，统一编号制度(UNS) G10200或SAE 1020。”

第38节

38.3.3 (d) 在最后一段中的“另一个带过度充电保护装置的电池组”之后插入“、车辆”。

38.3.3 (g) 在末尾新增下列段落：

“对于未安装过度充电保护装置、按设计要求只能作为部件用在另一个带过度充电保护装置的电池组、设备或车辆中的集成电池组：

- 应视情况在电池组、设备或车辆层面验证过度充电保护，并
- 应通过物理系统或过程控制防止使用没有过度充电保护的充电系统。”

38.3.5 将试验情况概要的(j)分段修改为如下：

“(j) 责任人的姓名和职衔，以证明所提供信息属实。”

第41节

41.1.3 新增41.1.3段如下：

“41.1.3 在开始撞击试验之前，应确保动态纵向撞击试验的受试可移动罐柜或多单元气体容器干燥。如果在试验过程中出现雨雪等天气条件，使得试验设施或见证机构识别潜在渗漏源的能力受到负面影响，则应终止撞击试验。只有在可移动罐柜或多单元气体容器干燥且雨雪停止之后，才能重新进行撞击试验。”

第51节

51.2.1 在脚注1中，将第一句改为：“被认为过于敏感而无法划定项别的《全球统一制度》第2.1章爆炸物，也可用退敏处理达到稳定，并因此可被划为退敏爆炸物，前提是满足《全球统一制度》第2.17章的所有标准。”。