



# 中华人民共和国石油化工行业标准

## 高纯度烃类结晶点测定法

SH/T 1491—92

2000年确认  
20002102

### 1 主题内容与适用范围

本标准规定了精密测定高纯度烃类结晶点的试验方法。

本标准适用于高纯度烃类结晶点的测定,并可依此计算其克分子纯度。

### 2 方法概要

经脱水的试样在规定的干燥条件和冷却速率下,采用精密的铂电阻温度计测定其时间-温度结晶曲线或融化曲线,以几何作图法求得结晶点。

### 3 试剂与材料

3.1 致冷剂: 固态二氧化碳(在三氯乙烯或其他合适的溶剂中)、液氮、液态空气,以及其他适宜的致冷剂。

注: ① 使用致冷剂前,必须熟悉其极冷、使人窒息、毒性等有关性质,并应准备相应的劳保措施和通风设施。

② 以液态空气作致冷剂时,由于烃类或其他可燃化合物与其混和必定导致强烈爆炸,所有盛放此类试样的玻璃器具必须配备金属外套后才能浸入液态空气中,以免因玻璃器具破碎而引起严重事故。

3.2 硅胶: 供干燥脱水用。在使用前,应将硅胶置于浅盘中,在150~250℃干燥3h,然后趁热移入气密容器中,冷却备用。

3.3 无水硫酸钙。

3.4 无水高氯酸镁。

3.5 碱石灰。

### 4 仪器与设备

4.1 结晶点测定仪: 如图1、图2、图3所示,包括结晶点试管、结晶点试管金属外套、冷却浴杜瓦瓶、加热浴杜瓦瓶、搅拌机械装置,以及适用于各部件的夹子、支架和吸收管等。杜瓦瓶外壁应包上粘胶带,以防玻璃破碎时所发生的危险。

注: 当用液态氮作制冷剂时,可引起试管和金属外套之间空隙内的氧冷凝和石棉垫圈上结冰而形成封闭间隙,因此须在金属外套的侧面和底部开适宜的孔,也防止封闭间隙内的液态氧蒸发时使结晶点试管破裂。

4.2 电阻电桥: 读数从0.0001~50Ω,间隔值为0.001Ω,并附有一个100Ω的内电阻和一个零点指示器(检流计或微伏计)。

4.3 铂电阻温度计: 精密级。在0℃时的电阻( $R_0$ )应接近25.5Ω。在使用温度范围(-190~500℃)内的温度读数值必须经计量部门校验。

4.4 秒表。

4.5 高真空泵: 能在10min内将结晶点试管外套的真空度抽至0.133Pa(0.001mmHg)。

4.6 诱晶装置: 见图4。当试样温度降低至结晶点以下时,操作者可视需要进行诱晶(以防止过冷)。操

方法如下：将一支保持适宜温度（0，-80，-180℃）的冷棒（图4中的A、B、C，有时需在螺旋状部位附少许试样结晶），在适当时刻插入试样约2s，如有必要可每隔2~3min重复一次。

晶种的制备：将数毫升试样置于小试管中，并将试管插入薄型金属套管（图4中的F）中，然后浸入度低于试样结晶点的冷浴中，使试样结晶。将在螺旋状部位（C）粘附有结晶的冷棒（图4的A、B、C）升出试管（E）的液面之上，并用软木塞固定其位置，以等待诱晶。

### 铂电阻温度计和电桥的校验

- 1 电阻电桥的校验：用具有适宜量程调节，并经过检定的外电阻标定电桥电阻的读数，或送计量部门校验。
- 2 铂电阻温度计校验：应按1968年开始采用的新国际温标（IPTS），以水的三相点、锡点、锌点、氧的点为依据，由计量部门进行校验。
- 3 冰点校验：铂电阻温度计应进行经常性的冰点校验（每月至少一次）。采用如测量电阻电桥同样的法，在冰点即0℃条件下测量铂电阻温度计的电阻值，此值与检定证书上的 $R_0$ 值之差不大于0.001Ω，则应对电桥和铂电阻温度计进行重新校验。

### 结晶曲线测定步骤

- 1 装配仪器：将仪器按图1所示进行安装，并检查干燥管、搅拌机等是否符合要求。
  - 2 向结晶点试管中通入不含二氧化碳和水的空气，流速10~20mL/min，以防止水汽侵入。同时亦以含二氧化碳和水的空气充满结晶点试管夹套。
  - 3 将适用致冷剂注入套在结晶点试管外的杜瓦瓶中，暂时移去温度计和塞子，然后注入试样（通常为液体，50mL。如果试样是普通液体，可用移液管加入。如果是一般气体，则需在合适的致冷条件下先液化成液体，然后在保持冷冻条件下倾入试管中）。试样注入前，须先经脱水处理，如试样性质许可，也可直接将试样通过硅胶漏斗（见图5）滤入结晶点试管中。每次测定结晶或融化曲线，在试样融化后，必须将试样从试管中倾出，并再通过硅胶漏斗滤入干燥的结晶点试管中，以除去水分。如果试样在室温下是挥发性或者是气体，则须先冷却结晶点试管，然后再将试样倾入，以尽可能减少试样的蒸发损失。
- 注入试样后，继续向试管中通入不含二氧化碳和水的空气，以防水汽侵入。
- 4 启动搅拌器，让试样开始冷却。
  - 5 当试样冷却至离结晶点约15℃时，开启真空泵将结晶点试管夹套抽真空。以均匀的时间间隔观察温度计的电阻，以测定试样的冷却速率。如冷却速率太慢，可通过图1中的旋塞P和P'泄入空气（不含二氧化碳和水），以加快冷却速率。当冷却速率（最佳的冷却速率将随试样性质而异）达到1℃/1~3min时，关闭结晶点试管夹套的旋塞P。
  - 6 当温度达到结晶点之上约5℃时，开始每间隔1min，记录时间和电阻值，如有必要此时可进行诱晶，时间记录至1s，电阻值记录至0.0001Ω。一直记录至得出结晶曲线平衡段。

### 融化曲线测定步骤

在融化曲线的测定步骤中，首先使试样完成结晶的操作与上述结晶曲线测定的步骤相同。然后使结晶融化，融化所需的能量可以下述两种方式之一供给：

- a. 以加热浴代替冷却浴，同时将结晶点试管夹套抽真空3~10min后，关闭结晶点试管旋塞；
- b. 仍保留冷却浴或以加热浴代替，但尽可能地将夹套抽空，并在全部融化曲线测定期间，将结晶点试管旋塞置于接通真空系统位置，从而使通过夹套的传热损失减至最小，利用搅拌器工作所产生的能量使试样融化。

连续观察融化曲线平衡段的时间和电阻，以及升温段的时间与电阻。与温度到达结晶点之上约5~

10℃时即可停止记录。

## 8 从结晶曲线上求取结晶点

8.1 求取零时间(即在有过冷而结晶开始的时间):在计算纸上以横坐标为时间轴,取标尺为10mm相当于1min。纵坐标为铂电阻温度计的电阻值,取标尺为10mm相当于 $0.02\Omega$ ( $0.2^\circ\text{C}$ ),绘制时间温度结晶曲线。结晶曲线平衡段的延长线与液体冷却线的交点即为零时间,如图6所示。

8.2 求取结晶点:为了能精确地求得结晶点相应的电阻值,另取一计算纸,时间标尺如(8.1),而将温度标尺放大10~200倍,再绘制结晶曲线,如图7所示。然后如图8所示,在曲线平衡段上选取三点G、H、I(即近点、中点、远点),以几何作图法求得取结晶点(F)。

## 9 从融化曲线上求取结晶点

9.1 求取零时间:按(8.1)所述,绘制时间-温度融化曲线。融化曲线平衡段延长线与液体升温线延长线的交点即为零时间,如图9所示。

9.2 求取结晶点:结晶点(F)的求取方法完全与结晶曲线上F点的求取方法(8.2)相同,所不同的只是向右几何外推,如图10所示。

## 10 结果的表示

用铂电阻温度计所附的电阻温度换算表,将电阻值换算成温度,精确至 $0.001^\circ\text{C}$ ,并以重复测定结果的算术平均值作为测定结果。

## 11 精密度

测定值与平均值之差应不大于下列数值:

重复性  $\pm 0.005^\circ\text{C}$

再现性  $\pm 0.015^\circ\text{C}$

注:对于极不纯的试样和对建立固/液态平衡缓慢以及冰点降低系数(A)小的化合物,其测定结果的精密度将大于上列数值。

## 12 试验报告

报告应包括以下内容:

- 有关样品的全部资料:批号、日期、时间、采样地点等;
- 测定结果;
- 在试验过程中观察到的异常现象;
- 不包括在本标准中的任何操作及自由选择的操作条件的说明。