



中华人民共和国国家标准

GB/T 19602—2004

工业用 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)

1,1-Difluoroethane for industrial use (HFC-152a)

2004-11-23 发布

2005-05-01 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

前 言

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会(CSBTS/TC63/SC2)归口。

本标准负责起草单位：浙江蓝天环保高科技股份有限公司。

本标准参加起草单位：杭州富时特化工有限公司、常熟市中昊化工新材料有限公司、山东东岳化工股份有限公司。

本标准主要起草人：褚人财、周芊、史婉君、方小青、赵璇、王俊卿。

本标准为首次制定。

工业用 1,1-二氟乙烷(HFC-152a)

1 范围

本标准规定了工业用 1,1-二氟乙烷的要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于以氯乙烯或乙炔为原料与氟化氢反应生成的 1,1-二氟乙烷。该产品主要替代二氟二氯甲烷(F₁₂)和四氟二氯乙烷(F₁₁₄)。I 型产品主要用作致冷剂,II 型产品主要用作氟化工的生产原料,也用于气雾剂推进剂。

分子式:CHF₂CH₃

相对分子质量:66.05(按 2001 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件中的条款,通过在本标准的引用而构成本标准的条款。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。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696:1987)

GB/T 7373—1987 工业用二氟一氯甲烷(F₂₂)

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

GB/T 10627 气体分析 标准混合气体的制备 静态容积法(GB/T 10627—1989, idt ISO 6144:1981)

GB 14193 液化气体气瓶充装规定

3 要求

3.1 性状:无色透明液体,无混浊,无异臭。

3.2 工业用 1,1-二氟乙烷的质量应符合表 1 所示的技术要求。

表 1 技术要求

项 目		指 标	
		I 型	II 型
1,1-二氟乙烷的质量分数/%	≥	99.8	99.5
水的质量分数/%	≤	0.001	0.002
酸(以 HCl 计)的质量分数/%	≤	0.000 1	
蒸发残留物的质量分数/%	≤	0.01	
气相中不凝性气体的体积分数(25℃)/%	≤	1.5	—
氯化物(Cl ⁻)试验		合格	—

4 试验方法

警示：1,1-二氟乙烷为可燃物质，进行分析时应注意安全，附近禁止有明火。

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 的三级水。

分析中所用标准溶液、制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

4.1 性状

取不沸腾的冷却试样 10 mL 于内径 15 mm 的试管内，用干燥的布擦干试管外壁附着的霜或湿气，横向透视观察试样颜色及有无混浊。然后将试样稍稍加热，使其稍有沸腾，检查蒸汽有无异臭。

4.2 1,1-二氟乙烷含量的测定

4.2.1 方法提要

用气相色谱法，在选定的色谱条件下，试样经汽化通过色谱柱，使其中的各组分离，用火焰离子化检测器检测，面积归一化法计算 1,1-二氟乙烷的含量。

4.2.2 试剂

4.2.2.1 高纯氮气，体积分数大于 99.995%；

4.2.2.2 氢气，体积分数大于 99.995%；

4.2.2.3 空气，经硅胶或分子筛干燥、净化。

4.2.3 仪器

4.2.3.1 气相色谱仪：配有火焰离子化检测器(FID)。以苯为试样，整机灵敏度检出限 $D \leq 1 \times 10^{-11}$ g/s；

4.2.3.2 记录仪；色谱数据处理机或色谱工作站；

4.2.3.3 取样钢瓶；双阀型小钢瓶，工作压力大于 3.0 MPa；

4.2.3.4 采样导管；铜管或不锈钢管，内径为(3~6) mm；

4.2.3.5 进样器；1 mL 玻璃注射器或自动进样阀。

4.2.4 色谱分析条件

推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2。典型色谱图和相对保留值见附录 A。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件均可使用。

表 2 推荐的色谱柱和色谱操作条件

项 目	填 充 柱	毛细管柱
固定相	Carbopack B, (180~250) μm , 1% SP-1 000	苯乙烯-二乙烯基苯多孔高聚物 (PLOT-PoraBOND Q)
柱管材质	不锈钢或玻璃管	熔融石英
柱长/m	4	25
柱内径/mm	3	0.53
液膜厚度/ μm	—	10
柱温	初始温度 40℃ 保持 10 min, 以 10℃/min 升温到 180℃ 保持 10 min	初始温度 80℃ 保持 2 min, 以 10℃/min 升温到 220℃ 保持 4 min
汽化室温度/℃	150	100
检测器温度/℃	250	300
进样量/mL	1	0.5
载气(N ₂)流量/(mL/min)	30	—
载气(N ₂)平均线速/(cm/s)	—	33
空气流量/(mL/min)	400	400
氢气流量/(mL/min)	40	40
分流比	—	1:10

4.2.5 分析步骤

启动气相色谱仪,按表2所列色谱操作条件调试仪器,稳定后准备进样分析。

倒置取样钢瓶,打开液相口阀门,调节合适的流量,用进样器从取样钢瓶液相口中抽取试样数次或连续吹扫进样器并排空,取液相气化石进样分析。以面积归一化法定量。

4.2.6 结果计算

1,1-二氟乙烷的质量分数 w_1 ,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{A}{\sum A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A——1,1-二氟乙烷的峰面积;

$\sum A_i$ ——各组分的峰面积之和。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

4.2.7 重复性

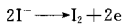
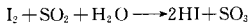
在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测试样相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于0.10%,以大于0.10%的情况不超过5%为前提。

4.2.8 以毛细管柱色谱法作为仲裁法。

4.3 水分的测定

4.3.1 方法提要

试样中的水分与电解液中的碘和二氧化硫发生定量反应,反应式为:



参加反应的碘分子数等于水的分子数,而电解生成的碘与所消耗的电量成正比,依据法拉第定律,用测量消耗的电量得出水的量。

4.3.2 仪器

4.3.2.1 库仑电量水分测定仪:配有阳极室、阴极室、电解电极、双铂检测电极等,其他能满足分析要求的微量水分测定仪也可使用;

4.3.2.2 电子天平:最大称样量不小于3 000 g,感量为0.01 g;

4.3.2.3 取样钢瓶:同4.2.3.3;

4.3.2.4 进样针头:针长(120~150) mm,内径为(0.5~0.7) mm。

4.3.3 试剂

与库仑电量水分测定仪配套使用的电解液(市售试剂)。

4.3.4 分析步骤

加入电解液,调节库仑电量水分测定仪,进行预滴定,使电解池内达到无水状态,准备进样分析。

称量装有试样的带进样针头的取样钢瓶的质量,精确至0.01 g,将进样针头另一端插入库仑电量水分测定仪电解池的底部,打开取样钢瓶液相出口阀,控制进样速度为(2~3) g/min,进样量约为10 g或根据试样含水量适当调整进样量。进样完毕后,关闭阀门拔出进样针头,再次称量带进样针头的取样钢瓶质量,精确至0.01 g。进样结束后立即进行电量滴定,在库仑电量水分测定仪显示屏上直接读取水的质量或水分。

4.3.5 结果计算

水分的质量分数 w_2 ,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m}{m_1 - m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m——试样中水的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——进样前取样钢瓶和试样的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——进样后取样钢瓶和试样的质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的相对偏差不大于30%。

4.4 酸度的测定

按 GB/T 7373—1987 中 2.3 的规定进行。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果相对偏差不大于40%。

4.5 蒸发残留物的测定

按 GB/T 7373—1987 中 2.4 的规定进行。称取试样 250 g,精确至 0.1 g。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.002%。

4.6 气相中不凝性气体含量的测定

4.6.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的工作条件下,使样品气相中的气体通过填充色谱柱,分离不凝性气体(简称 NCG)与其他组分,用热导检测器(TCD)检测,外标法计算不凝性气体的含量。

在典型的致冷剂样品中,空气是唯一有确切量的 NCG,其他气体不做日常分析。致冷剂液相和气相之间的不凝性气体平衡与温度相关,需进行适当温度校正,报告 25℃ 温度下的结果。

4.6.2 试剂

4.6.2.1 载气:氢气或氦气,体积分数大于 99.5%;

4.6.2.2 氮气:体积分数大于 99.5%;

4.6.2.3 标准气:5 MPa 或 3 MPa 压力的 2 L 氮气钢瓶,内含空气(或氦气)体积分数 1.5%。标准气制备应符合 GB/T 10627 的规定。

4.6.3 仪器

4.6.3.1 气相色谱仪:配有进样阀和热导检测器(TCD),整机灵敏度(以苯为试样)应大于 1 000 (mV·mL)/mg;能满足表 3 所示条件进行操作的气相色谱仪均可使用;

4.6.3.2 色谱柱:填充柱,2 m×3 mm(内径)不锈钢柱或其他适宜材料;固定相为 Porapak Q,粒径(0.15~0.18) mm。按 GB/T 9722 的规定进行制备;

4.6.3.3 进样器:六通阀(带有 0.5 mL 定量管);

4.6.3.4 色谱数据处理机或色谱工作站;

4.6.3.5 取样钢瓶,同 4.2.3.3;

4.6.3.6 温度计:(-20~50)℃,分刻度 1℃。

4.6.4 色谱分析条件

推荐的色谱操作条件见表 3。典型色谱图和相对保留值见附录 B。其他能达到同等分离程度的色谱柱和色谱操作条件均可使用。

表 3 推荐的色谱操作条件

项 目	色谱柱老化	样品分析
载气	氮气	氢气或氦气
汽化室温度/℃	—	150
检测室温度/℃	—	150
柱箱温度/℃	起始温度 60℃,以(5~10)℃/min 速率从 60℃ 升温到 150℃,保持 180 min。	100
桥流/mA	—	120
进样量/mL(气体)	—	0.5
气体流量/(mL/min)	30	30

4.6.5 分析步骤

4.6.5.1 校正

4.6.5.1.1 用导管(聚乙烯软管或金属管)将标准气钢瓶和气相色谱仪上的进样阀连接,并将进样阀的尾气通入装有少量水的烧杯中。缓慢开启标准气钢瓶气相出口阀,使进样阀处于开启状态,保持气体流量约 1 mL/s,吹扫气体管路约 10 s,以排出系统的多余空气。

关闭标准气钢瓶出口阀,当出口装有少量水的烧杯中的气泡刚刚停止冒出时,立即转动进样阀至进样状态进样分析,出峰完全后即可进行下一次进样分析,重复进样三次。

4.6.5.1.2 空气的绝对校正因子 f_{air} 按公式(3)计算:

$$f_{air} = \frac{A_{air}}{\varphi_{air}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

A_{air} ——空气峰面积;

φ_{air} ——标准气中空气浓度的体积分数,数值以%表示。

取三次平行测定结果的算术平均值为测定结果,三次测定结果相对偏差不大于 1.6%。

4.6.5.1.3 每次分析前进行校正。

4.6.5.2 试样分析

测定试样前记录试样所在环境的温度,精确至 1℃,即为试样液相的温度。

对于小包装产品,使样品钢瓶气相出口阀与气相色谱仪进样阀进口连接,以下操作同 4.6.5.1.1。进样量与做校正时相同。当样品顶空气体总量小于 500 mL 时,采用将进样系统抽真空(真空度 133.3 Pa),然后慢慢打开样品钢瓶气相出口阀和压力表使钢瓶中气体进入进样系统并达到常压状态。以下操作同 4.6.5.1.1。

对于大包装产品,将经真空干燥的取样钢瓶与样品包装容器的出口阀连接,打开样品包装容器出口阀,再打开取样钢瓶的入口阀和出口阀,充分置换系统中的空气后,关闭取样钢瓶的出门阀,使产品包装容器中的顶空气体进入取样钢瓶并充满。取样钢瓶与样品包装容器断开,与色谱仪进样阀进口连接,以下操作同 4.6.5.1.1。

连续重复进样,直到所测空气峰面积重复,取平行测定的算术平均值为峰面积测定结果。

4.6.6 结果计算

4.6.6.1 室温下气相中不凝性气体的体积分数 φ_1 ,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$\varphi_1 = \frac{A_1}{f_{air}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

A_1 ——空气的峰面积;

f_{air} ——空气的绝对校正因子。

4.6.6.2 校正为 25℃ 的气相中不凝性气体含量的体积分数 φ_2 ,数值以%表示,按公式(5)计算:

$$\varphi_2 = \frac{\varphi_1 \times P \times 298.15}{(t + 273.15) \times P_{25}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

φ_1 ——室温下气相中不凝性气体含量的体积分数,数值以%表示;

P ——试样在取样环境温度 t (℃)时的饱和蒸气压的数值,单位为千帕(kPa),该数值由附录 C(规范性附录)查得;

t ——试样在取样时的环境温度的数值,单位为摄氏度(℃);

P_{25} ——试样在 25℃ 时的饱和蒸气压的数值,单位为千帕(kPa),该值由附录 C 查得。

取连续测定结果的算术平均值为测定结果,连续测定结果的相对偏差不大于 10%。

4.7 氯化物(Cl⁻)试验

4.7.1 方法原理

在酸性条件下,1,1-二氟乙烷样品中氯化物与饱和硝酸银溶液反应生成氯化银沉淀。以观察不到氯化银沉淀为试验通过。该试验方法检测灵敏度为0.0003%。

4.7.2 试剂和材料

4.7.2.1 硝酸;

4.7.2.2 无水甲醇;

4.7.2.3 饱和硝酸银溶液;

4.7.2.4 连接管线:聚乙烯软管或金属管。

4.7.3 仪器

4.7.3.1 取样钢瓶:同4.2.3.3;

4.7.3.2 电子天平:感量为0.1g。

4.7.4 分析步骤

在100 mL烧杯中加入30 mL无水甲醇,在搅拌下加入18滴饱和硝酸银溶液和6滴硝酸。

称量取样钢瓶的质量,精确至0.1g。将与取样钢瓶连接好的导管另一端插入烧杯的溶液中,打开取样钢瓶出口阀,使样品以液相鼓泡进样,控制进样量约30g,进样时间不少于15min。观察烧杯内溶液有无混浊。

4.7.5 结果的表述

烧杯内溶液无混浊为试验合格。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目均为型式检验项目。1,1-二氟乙烷含量、水分和气相中不凝性气体含量为出厂检验项目。在正常生产情况下,每月至少进行一次型式检验。

5.2 工业用1,1-二氟乙烷应由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品都符合本标准的要求。每批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书,内容包括:产品名称、产品型号、生产厂名称和地址、批号或生产日期及本标准编号。

5.3 使用单位可按照本标准的规定对收到的工业用1,1-二氟乙烷在一个月內完成质量验收。

5.4 工业用1,1-二氟乙烷贮槽装产品以一贮槽产品量为一批,钢瓶装产品以不大于45t为一批。

5.5 工业用1,1-二氟乙烷的采样按GB/T 6680—1986中6.1的规定进行。

5.5.1 取样钢瓶和取样导管应经真空干燥,样品应以液相进入取样钢瓶。采样总量不少于700g。取样钢瓶贴上标签并注明:产品名称、产品型号、批号、采样日期及采样人姓名、供检验用。

5.5.2 钢瓶包装产品的采样单元数应符合表4要求。

5.5.3 允许生产厂在使用非重复性或一次性包装出厂产品时,在产品包装前采样。

表4 钢瓶包装的工业用1,1-二氟乙烷采样单元数

产品包装单元数(瓶)				采样数量 (瓶)
400 kg 以上 包装规格	(400~100) kg 包装规格	(100~1) kg 包装规格	1 kg 以下 包装规格	
3 以下	5 以下			1
4~10	6~20	100 以下	500 以下	2
11~20	21~50	101~500	501~1 000	3
20 以上	51~100	501~1 000	1 001~5 000	5
	100 以上	1 001~5 000	5 001~10 000	10
		5 000 以上	10 001 以上	20

5.6 检验结果判定按 GB/T 1250 中修约值比较法进行。检验结果如果有一项目指标不符合标准要求时,钢瓶装产品应重新自两倍的包装单元中采样进行检验,贮槽装产品应重新多点采样或双倍量采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合标准要求,则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 工业用 1,1-二氟乙烷包装容器上应有牢固清晰的标志,内容包括:产品名称、商标、产品型号、生产单位名称、生产单位地址、净含量、批号和本标准编号。

6.2 工业用 1,1-二氟乙烷应用专用的 1,1-二氟乙烷包装钢瓶包装,重复使用的钢瓶外涂铝白色油漆,非重复使用的钢瓶外涂白色油漆,打上钢印号、钢瓶皮重。

6.3 钢瓶充装时应符合 GB 14193 的规定,1,1-二氟乙烷充装系数不得大于 0.79 kg/L。

6.4 首次使用的钢瓶必须确保钢瓶内干燥与清洁;对重复使用的钢瓶,在产品使用后钢瓶内应保持正压。

6.5 装有工业用 1,1-二氟乙烷的钢瓶为带压容器,在装卸运输过程中必须扣好安全帽,严禁撞击、拖拉、摔落和直接曝晒。钢瓶的运输应符合中华人民共和国铁路、公路对危险货物运输的有关规定。

6.6 工业用 1,1-二氟乙烷应贮存在通风、阴凉、干燥的地方,不得靠近热源,严禁日晒雨淋,仓贮温度不宜超过 52℃。贮存间内的照明、通风等设施应采用防爆型。

7 安全

7.1 工业用 1,1-二氟乙烷应避免接近明火和高温。应有防火防爆措施,配备相应品种和数量的消防器材。

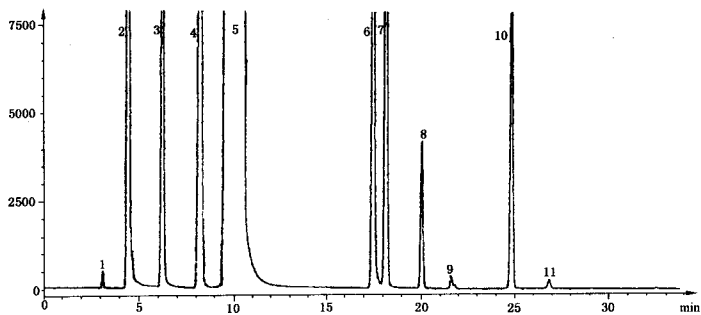
7.2 吸入工业用 1,1-二氟乙烷可能会产生通常的身体不适,如恶心、头痛、头晕等症状,应迅速到通风处。大量接触 1,1-二氟乙烷对鼻、咽喉、肺有刺激作用,严重时会产生咳嗽、呼吸困难、暂时性功能改变甚至肾功能失调,应及时就医。

7.3 当环境中工业用 1,1-二氟乙烷浓度较高时,现场人员应采取必要的防护措施,佩带防护器具。

附录 A
(规范性附录)

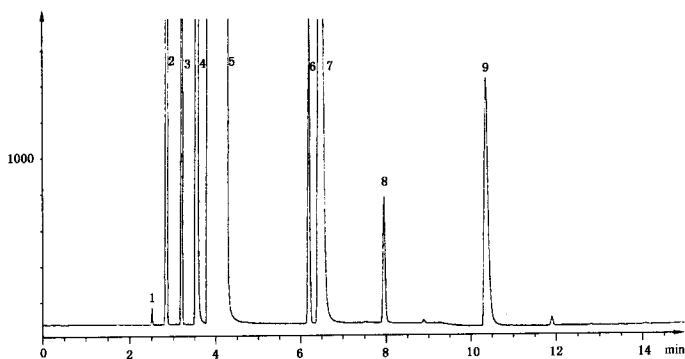
1,1-二氟乙烷含量测定的典型色谱图及相对保留时间

A.1 典型色谱图



- 1——甲烷；
- 2——乙炔；
- 3——氯乙烯；
- 4——1,1,1-三氟乙烷；
- 5——1,1-二氟乙烷；
- 6——氯乙烯；
- 7——1,1-二氟-1-氯乙烷；
- 8——1-氟-1-氯乙烷；
- 9——未知峰；
- 10——1-氟-1,1-二氟乙烷；
- 11——未知峰。

图 A.1 工业用 1,1-二氟乙烷含量测定填充柱气相色谱法典型色谱图



- 1—甲烷；
 2—乙炔；
 3—氯乙烯；
 4—1,1,1-三氟乙烷；
 5—1,1-二氟乙烷；
 6—氯乙烯；
 7—1,1-二氟-1-氯乙烷；
 8—1-氟-1-氯乙烷；
 9—1-氟-1,1-二氯乙烷。

图 A.2 工业用 1,1-二氟乙烷含量测定毛细管柱气相色谱法典型色谱图

A.2 相对保留值

表 A.1 工业用 1,1-二氟乙烷含量测定填充柱气相色谱法相对保留值

峰序	组分名称	相对保留值
1	甲烷	—
2	乙炔	0.18
3	氯乙烯	0.42
4	1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)	0.69
5	1,1-二氟乙烷(HFC-152a)	1
6	氯乙烯	1.95
7	1,1-二氟-1-氯乙烷(HCFC-142b)	2.03
8	1-氟-1-氯乙烷(HCFC-151a)	2.28
9	未知峰	2.50
10	1-氟-1,1-二氯乙烷(HCFC-141b)	2.93
11	未知峰	3.20

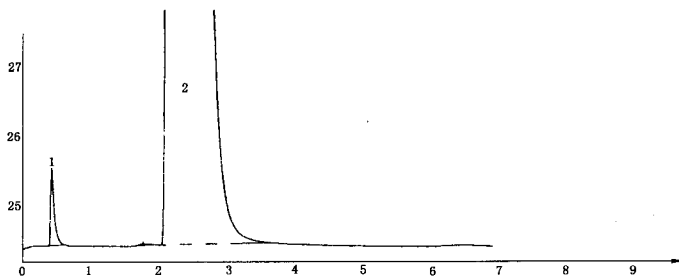
表 A.2 工业用 1,1-二氟乙烷含量测定毛细管柱气相色谱法相对保留值

峰序	组分名称	相对保留值
1	甲烷	—
2	乙炔	0.02
3	一氟乙烯	0.54
4	1,1,1-三氟乙烷(HFC-143a)	0.77
5	1,1-二氟乙烷(HFC-152a)	1
6	氯乙烯	2.85
7	1,1-二氟-1-氯乙烷(HCFC-142b)	3.00
8	1-氟-1-氯乙烷(HCFC-151a)	4.15
9	1-氟-1,1-二氯乙烷(HCFC-141b)	6.00

附录 B
(规范性附录)

工业用 1,1-二氟乙烷气相中不凝性气体含量测定
的典型色谱图及相对保留值

B.1 典型色谱图



1——空气；
2——1,1-二氟乙烷。

图 B.1 工业用 1,1-二氟乙烷气相中不凝性气体含量测定典型色谱图

B.2 相对保留值

表 B.1 相对保留值

峰序	组分名称	相对保留值
1	空气	1
2	1,1-二氟乙烷	3.06

附录 C

(规范性附录)

1,1-二氟乙烷不同温度下的饱和蒸气压

C.1 1,1-二氟乙烷不同温度下的饱和蒸气压见表 C.1。

表 C.1 1,1-二氟乙烷在不同温度下的饱和蒸气压表

温度/℃	饱和蒸气压/kPa	温度/℃	饱和蒸气压/kPa
-40	51.261	8	350.96
-35	64.943	10	374.91
-30	81.479	12	400.12
-28	88.987	14	426.64
-26	97.049	16	454.51
-24.99	101.325	18	483.78
-24	105.69	20	515.40
-22	114.95	22	546.71
-20	124.85	24	580.46
-18	135.44	26	615.81
-16	146.73	28	652.79
-14	158.77	30	691.46
-12	171.58	32	731.87
-10	185.22	34	774.07
-8	199.70	36	818.11
-6	215.08	38	864.05
-4	231.38	40	911.92
-2	248.66	42	961.78
0	266.94	44	1 013.7
2	286.27	46	1 067.7
4	306.69	48	1 123.9
6	328.24	50	1 182.2