

团 体 标 准

T/FSI 005-2017

工业用 YH222 制冷剂

YH222 Refrigerating Fluid for Industry

2018-04-01 发布

2018-06-01 实施

中国氟硅有机材料工业协会 发布

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给出的规则起草。

本标准由中国氟硅有机材料工业协会提出。

本标准由中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会归口。

本标准参加起草单位：浙江永和制冷股份有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司

本标准主要起草人：柯雪梅、徐菁、袁灵红、陈敏剑、杜恒

本标准版权归中国氟硅有机材料工业协会。

本标准为首次制定。

工业用 YH222 制冷剂

1 范围

本标准规定了工业用YH222制冷剂的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存以及安全。

本标准适用于以R125、R290、R134a、R152a为原料按特定的比例均匀混配而成，主要替代R22应用于制冷系统。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 190 危险货物包装标志
- GB/T 191 包装储运图示标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6681-2003 气体化工产品采样通则
- GB/T 7373-2006 工业用二氟一氯甲烷（HCFC-22）
- GB/T 7376-2008 工业用氟代烷烃中微量水分的测定
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则
- GB/T 10248 气体分析 校准用混合气体的制备 静态体积法
- GB 14193 液化气体气瓶充装规定
- GB/T 31400 氟代烷烃 不凝性气体（NCG）的测定 气体色谱法
- GB/T 31401 氟代烷烃氯化物（Cl⁻）的测定 浊度法
- TSG R0006 气瓶安全技术监察规程（特种设备安全技术规范）
- TSG R4002 移动式压力容器充装许可规则

3 要求

3.1 性状

容器内压强大于或等于YH222饱和蒸汽压时，呈无色透明液体，无可见固体颗粒。

3.2 技术指标

工业用制冷剂 YH222 应符合表 1 所示的技术指标。

表1 技术指标

技术项目	指标	
	优等品	合格品
YH222 (R125/R290/R134a/R152a) 的质量分数/%	≥99.9	≥99.6
R125/R290/R134a/R152a 的质量分数/%	58.0~62.0/2.5~4.5/25.0~29.0/7.5~10.5	
水的质量分数/%	≤0.0010	≤0.0030
酸度 (以 HCl 计) 的质量分数/%	≤0.0001	
蒸发残留物的质量分数/%	≤0.010	
氯化物 (Cl ⁻) 试验	通过试验	
气相中不凝性气体, 体积分数 (25℃) %	≤1.5	

4 试验方法

警告：本标准规定的一些试验过程可能导致危险情况，使用者应采取适当的安全和健康防护措施。

4.1 性状

取约10mL液相试样于50mL干燥比色管内，用干燥的布擦干比色管外壁附着的霜或湿气，横向透视观察试样颜色、有无可见固体颗粒。

4.2 YH222 及各组分含量的测定

4.2.1 方法提要

用气相色谱法，在选定的工作条件下通过毛细管色谱柱，使试样中各组分分离，用火焰离子化检测器检测，校正面积归一化法计算YH222的含量。

4.2.2 仪器

4.2.2.1 气相色谱仪：配有氢火焰检测器（FID），可进行毛细管色谱柱分析。整机灵敏度应符合 GB/T 9722 的规定，线性范围满足分析要求。

4.2.2.2 记录仪：色谱数据处理机或工作站。

4.2.2.3 进样器：1mL 气密型注射器。

4.2.2.4 取样钢瓶：双阀型不锈钢小钢瓶，容积不小于 150mL，工作压力大于 3.0MPa。

4.2.2.5 取样导管：1/8" 冷媒加液管。

4.2.2.6 气体取样袋：0.5L，由铝塑复合膜或聚乙烯制成。

4.2.3 试剂

4.2.3.1 氮气：纯度的体积分数大于 99.995%。

4.2.3.2 氢气：纯度的体积分数大于 99.995%。

4.2.3.3 空气：经硅胶与分子筛干燥、净化。

4.2.4 色谱分析条件

推荐的色谱条件见表2,其他能达到同等分离程度的色谱条件均可使用。

表2 推荐的色谱条件

项目	参数
色谱柱	Gs-GasPro 60m×0.32mm
汽化室温度/℃	200
检测室温度/℃	250
柱箱温度	初始温度 50℃保持 4min,以 10℃/min 从 50℃升温至 120℃,保持 1min,以 20℃/min 从 120℃升温至 180℃,保持 3min
分流比	40:1
载气(N ₂)流量/(mL/min)	3.5
氢气流量/(mL/min)	40
空气流量/(mL/min)	450
尾吹气(N ₂)流量/(mL/min)	45

4.2.5 分析步骤

4.2.5.1 相对质量校正因子的测定

4.2.5.1.1 校准用标准样品的配制

4.2.5.1.1.1 使用恰当的方法测定 R125、R290、R152a 和 R134a 含量,其中各组份的含量要求应大于 99.9%,本方法计算结果可不予以修正,否则应予以修正。

4.2.5.1.1.2 称重干燥且已抽真空的标准样品钢瓶质量,精确至 0.01g。

4.2.5.1.1.3 标称组份样品按沸点由高到低依次注入标准样品钢瓶中,组份*i*的质量*W_i*,单位为克,按式(1)计算

$$W_i = \frac{0.9 \times \omega_i \times V_{\text{标}}}{\sum \frac{\omega_i}{\rho_i}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

0.9——标准样品钢瓶的安全负载系数;

ω_i ——组份*i*的期望质量百分比,*i*代表 R125、R290、R152a 和 R134a;

$V_{\text{标}}$ ——标准样品钢瓶的体积,单位为毫升(mL);

ρ_i ——组份*i*在 25℃下的液相密度,其中 ρ_{R125} 以 1.190 g/mL 计, ρ_{R290} 以 0.493 g/mL 计, ρ_{R152a}

以 0.901 g/mL 计 ρ_{R134a} 以 1.210g/mL 计;

$\sum \frac{\omega_i}{\rho_i}$ ——组份*i*的期望质量百分比除以对应组份*i*在 25℃下的液相密度的总和。

T/ FSI 005-2017

4.2.5.1.1.4 进样前用最先加入的组份（如：R152a 是高沸点物质），先清除接管中的空气，然后将接管与钢瓶相连。加 R152a 到钢瓶，称重，精确至 0.01g（如 R152a 加入量少于期望值，继续加 R152a。如 R152a 加入量大于期望值，打开钢瓶阀门直至获得期望的 R152a 量）。打开钢瓶阀门只允许在加第一组份时进行。

4.2.5.1.1.5 记录装有R152a的钢瓶质量，以该质量值减去钢瓶的皮重即得所加R152a的质量。

4.2.5.1.1.6 在冰水中冷却钢瓶，然后以同样方式加入R134a。以此时钢瓶质量减去步骤4.2.5.1.1.5中装有R152a的钢瓶质量即得所加R134a的质量。

注：为避免R134a加入量大于期望值，慢慢加入R134a。在最终称量前，使钢瓶和内容物达到室温。

4.2.5.1.1.7 同步骤4.2.5.1.1.5方式加入R290。以此时钢瓶质量减去步骤4.2.5.1.1.6中装有R152a和R134a的钢瓶质量即得所加R290的质量。

4.2.5.1.1.8 同步骤4.2.5.1.1.5方式加入R125。以此时钢瓶质量减去步骤4.2.5.1.1.7中装有R152a、R134a和R290的钢瓶质量即得所加R125的质量。

4.2.5.1.1.9 R125加入完毕后，滚动标准样钢瓶30分钟。各组份的质量百分比可由加入量计算得到。在钢瓶标签上记下各组份的质量百分比、制备日期和标准样总质量。

4.2.5.1.1.10 YH222标准样可以开始使用，直至标准样钢瓶中标准样液相体积少于60%的钢瓶内积，这时需重新制备标准样。这是为了避免钢瓶中细微的标准样气液相平衡变化和标准样液相组份变化。

4.2.5.1.2 测定

取一定量的校准用液相标准样品，按表2给的条件测定。

以R125为参照物，其余组分*i*的相对质量校正因子 f_i 按（2）式计算

$$f_i = \frac{W_i A_R}{A_i W_R} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

W_i ——校准中标准样品组分*i*的质量分数，%；

A_i ——组分*i*的面积；

W_R ——参照物R的质量分数，%；

A_R ——参照物R的峰面积。

4.2.5.2 样品的测定

用高纯氮气反复置换、清洗取样袋并抽真空。倒置取样钢瓶，缓慢打开取样钢瓶的阀门，放出试样以置换连接系统。将气体取样袋与取样钢瓶连接，打开阀门，让适量的液体样品完全汽化到气体取样袋中（使袋中气体压力不高于1个大气压）。待仪器操作条件稳定后，用气密性注射器从气体取样袋中抽取试样2-3次，清洗气密性注射器，然后抽取气体试样0.1mL进样，或用自动进样阀进样。以校正面积归一化法定量。

4.2.5.2.1 结果计算

以 ω_i 表示各组分的含量，按式（3）计算：

$$\omega_i = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

f_i ——为组分*i*的质量校正因子;

A_i ——为组分*i*的峰面积。

以 ω_{YH222} 表示工业用制冷剂YH222含量,按式(4)计算:

$$\omega_{YH222} = \omega_{R125} + \omega_{R290} + \omega_{R134a} + \omega_{R152a} + \dots \quad (4)$$

式中:

ω_{R125} , ω_{R290} , ω_{R134a} , ω_{R152a} ——各自组分的含量

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0.20%。

4.3 水分的测定

按GB/T 7376-2008中5.3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,两次平行测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的20%。

4.4 酸度(以HCl计)的测定

按GB/T 7373-2006中4.6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,两次平行测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的40%。

4.5 蒸发残留物的测定

按GB/T 7373-2006中4.7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,两次平行测定结果的绝对差值不大于0.002%。

4.6 氯化物(Cl^-)试验

按GB/T 31401的规定进行。

在酸性条件下进样,进样量约34g,样品中氯化物与饱和硝酸银溶液反应生成氯化银沉淀,以观察不到混浊为试验通过。

4.7 气相中不凝性气体含量的测定

按GB/T 31400的规定进行。

取连续测定结果的算术平均值为测定结果,连续两次测定结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的10%。

5 检验规则

5.1 型式检验

本标准中规定的所有项目均为型式检验项目。正常生产情况下,每月至少进行一次型式检验。有下列情况时之一时,也应进行型式检验:

- a) 更新关键生产工艺;
- b) 产品配方、原料或工艺有较大变化时;
- c) 产品停产半年以上,恢复生产时;
- d) 与上次型式检验结果有较大差异;
- e) 国家质量监督检验机构提出进行型式检验要求时;

T/ FSI 005-2017

f) 合同规定。

5.2 出厂检验

本标准要求中的性状、各组分含量、水分和气相中不凝性气体为出厂检测项目。

5.3 组批

工业用 YH222 制冷剂以同等质量的均匀产品为一批。钢瓶装产品以不大于 50t 为一批,或以一贮罐、一槽罐的产量为一批。

5.4 采样

5.4.1 采样按 GB/T 6681-2003 中的 7.10 的规定进行,采样的总量应保证检验的需要。

5.4.2 取样钢瓶和取样管道应经真空干燥,样品应以液相(其中气相中不凝性气体除外)进入取样钢瓶,用取样钢瓶导管的排放阀调节试样量,使液态样品不超过取样钢瓶内容积的 80%。

5.4.3 气相中不凝性气体应以包装容器中的气相样品进入取样钢瓶,达到压力平衡为宜。

5.4.4 取样钢瓶贴上标签,注明产品名称(注明气相样品、液相样品)、批号、采样日期及采样人姓名,供检验用。

5.4.5 钢瓶包装的采样单元数应符合表 3 的要求。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3 钢瓶包装的采样单元数

产品包装单元数/瓶			抽样数量/瓶
400kg 及以上包装	100-400kg	1-100kg	
≤5	≤5	≤50	1
6--20	6--30	51--200	2
21--40	31--80	201--500	3
>40	81--150	501--1000	5
-	>150	1001--5000	10
-	-	>5000	20

5.5 检验判定

检验结果的判定按 GB/T 8170 中的修约值比较法进行。检验结果有一项指标不符合本标准要求时,钢瓶装产品应重新自两倍数量的包装单元中采样进行检验,贮罐装产品及槽罐装产品应重新采样进行检验。重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品为不合格。

6 标志、包装、运输和贮存

6.1 标志

工业用 YH222 制冷剂包装容器上应有牢固清晰的标志,内容包括:

- 产品名称;
- 生产厂厂名、厂址;
- 批号或生产日期;
- 净含量;

- e) 本标准编号;
- f) GB 190 规定的“非易燃无毒气体”标志、GB/T 191 规定的“怕晒”标志。

6.2 包装

6.2.1 工业用 YH222 制冷剂采用槽车包装,应符合 TSG R4002 的规定。

6.2.2 工业用 YH222 制冷剂采用专用钢瓶包装。重复使用的钢瓶外涂铝白色油漆,并用黑色油漆标注产品名称、皮重等信息。非重复性使用的钢瓶外涂绿色油漆或按用户要求涂色。

6.2.3 每批出厂的产品包装内都应附有一定格式的质量证明书,内容包括:

- a) 生产厂名称;
- b) 产品名称、等级;
- c) 生产日期或批号;
- d) 产品质量检验结果或检验结论;
- e) 本标准编号等。

6.2.4 钢瓶充装时应符合 GB 14193 的规定 YH222 的充装系数不大于 0.78kg/L,并按要求张贴充装标志。

6.2.5 首次使用的槽车和钢瓶应确保槽车、钢瓶内干燥与清洁。对重复使用的槽车和钢瓶,在产品使用后槽车和钢瓶内应保持正压。

6.3 运输

装有工业用制冷剂 YH222 的槽车和钢瓶为带压容器,在装卸运输过程中应轻装轻卸,严禁撞击、拖拉、摔落和直接曝晒。运输过程中应符合中华人民共和国铁路、公路的对危险货物运输的相关规定,并应附有“化学品安全技术说明书”和“化学品安全标签”。

6.4 贮存

工业用制冷剂 YH222 应贮存在阴凉、干燥的地方,不得靠近热源,严禁日晒、雨淋。

7 安全

7.1 工业用 YH222 制冷剂为非易燃无毒气体。密闭操作,注意通风。防止蒸汽泄露到工作场所空气中。具窒息性,应急处理人员佩戴正压自给式呼吸器。

7.2 当人体吸入时,应迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。如呼吸、心跳停止,立即进行人工呼吸,就医。

7.3 当皮肤接触时可引起冻伤,如果发生冻伤,将患部浸泡于保持在 38-42℃ 的温水中复温。不要涂擦。不要使用热水或辐射。使用清洁、干燥的辅料包扎。如有不适感,就医。

7.4 当眼睛接触时,立即提起眼睑,用大量流动清水或生理盐水彻底冲洗。如有不适感,就医。

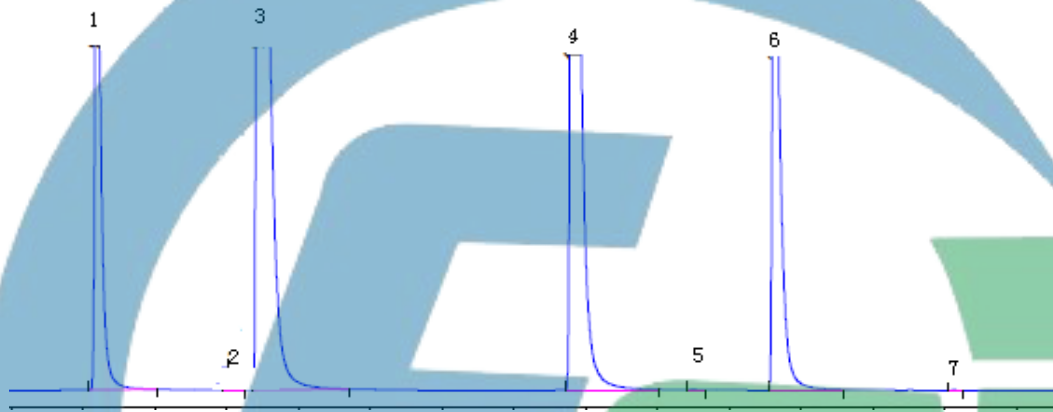
7.5 工业用 YH222 制冷剂钢瓶包装,若遇高热,容器内压力增大,有开裂和爆炸的危险。

附录 A
(规范性附录)

工业用 YH222 制冷剂中各组分含量测定的典型色谱图及相对保留时间

A.1 工业用 YH222 制冷剂中各组分含量测定的典型色谱图

典型色谱图见图 A.1



说明:

- 1——丙烷 (HC-290) ;
- 2——一氯五氟乙烷 (CFC-115) ;
- 3——1,1,1,2,2-五氟乙烷 (HFC-125) ;
- 4——1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) ;
- 5——正丁烷 (HC-600) ;
- 6——1,1-二氟乙烷 (HFC-152a) ;
- 7——1-丁烯 (HC-1390) 。

图A.1 工业用 YH222 中各组分测定的典型色谱图

A.2 工业用 YH222 中各组分的相对保留时间见表 A.1

各组分的相对保留时间见表 A.1

表A.1 相对保留时间

峰 序	组分名称	相对保留时间	保留时间/min
1	丙烷 (HC-290)	0	8.594
2	一氯五氟乙烷 (CFC-115)	0.945	9.536
3	1,1,1,2,2-五氟乙烷 (HFC-125)	1.122	9.716
4	1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a)	3.312	11.906

表A.1 (续)

峰 序	组分名称	相对保留时间	保留时间/min
5	正丁烷 (HC-600)	4.153	12.747
6	1,1-二氟乙烷 (HFC-152a)	4.718	13.312
7	1-丁烯 (HC-1390)	5.968	14.562

