



中华人民共和国国家标准

GB/T 43094—2023

工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯 [HCFO-1233zd(E)]

Trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene[HCFO-1233zd(E)]
for industrial use

2023-09-07 发布

2024-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本文件起草单位：浙江省化工研究院有限公司、中化蓝天霍尼韦尔新材料有限公司、浙江衢化氟化学有限公司、中石化(北京)化工研究院有限公司、陕西中蓝化工科技新材料有限公司、中化蓝天氟材料有限公司、山东华安新材料有限公司、山东东岳化工有限公司、中国计量大学、泰兴梅兰新材料有限公司、浙江衢州联州致冷剂有限公司。

本文件主要起草人：李企真、汪腊时、史婉君、范涛、陈彩琴、罗莎、李敏、张勇、李洪国、王鑫、张朋越、熊菊华、蒋云菊、刘国彬、徐华军、杨进亮、王瑞英、徐铮、崔爱清、邵红才、张任琪、黄淑良、张琦炎、张诗垒、宓宏、王双双。

工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯

[HCFO-1233zd(E)]

警示——本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯[HCFO-1233zd(E)](以下简称“反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯”)的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本文件适用于以 1,1,1,3,3-五氯丙烷(HCC-240fa)或其衍生物为原料制得的工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯。

注:反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯分子式: $C_3H_2F_3Cl$;结构式: $CF_3CH=CClH$;相对分子质量:130.50(按 2022 年国际相对原子质量)。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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—2009 危险货物包装标志
- 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 3634.2 氢气 第 2 部分:纯氢、高纯氢和超纯氢
- GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则
- GB/T 4844 纯氮、高纯氮和超纯氮
- GB/T 5099(所有部分) 钢质无缝气瓶
- GB/T 5100 钢质焊接气瓶
- GB/T 6681 气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 7144—2016 气瓶颜色标志
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 8979 纯氮、高纯氮和超纯氮
- 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/T 14193 液化气体气瓶充装规定
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB/T 16804 气瓶警示标签
- GB/T 17268 工业用非重复充装焊接钢瓶
- GB/T 33064—2016 制冷剂用氟代烯烃 氯化物(Cl^-)测定通用方法
- GB/T 33065—2016 制冷剂用氟代烯烃 酸度的测定通用方法

GB/T 33066—2016 制冷剂用氟代烯烃 蒸发残留物的测定通用方法

GB/T 34237—2017 制冷剂用氟代烯烃 水分测定通用方法

TSG R0005 移动式压力容器安全技术监察规程

TSG 23 气瓶安全技术规程

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯应符合表 1 的规定。

表 1 技术要求

项目	指标	
	I 型	II 型
反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯, $w/\%$	≥ 99.8	≥ 99.8
水分, $w/\%$	≤ 0.002	≤ 0.01
酸度(以 HCl 计), $w/\%$	$\leq 0.000\ 1$	$\leq 0.000\ 1$
蒸发残留物, $w/\%$	≤ 0.01	≤ 0.01
氯化物(Cl^-)试验	通过	通过
注: I 型产品用于制冷剂, II 型产品用于发泡剂和合成中间体。		

5 试验方法

5.1 一般规定

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。分析所用的标准溶液、制剂及制品,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

5.2 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量的测定

5.2.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的色谱条件下,样品经气化通过色谱柱,使其中的各组分离,用氢火焰离子化检测器检测,用校正面积归一化法计算反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量。

5.2.2 试剂

5.2.2.1 载气:高纯氮,符合 GB/T 4844 的规定。或高纯氮,符合 GB/T 8979 的规定。

5.2.2.2 燃烧气:高纯氢,符合 GB/T 3634.2 的规定。

5.2.2.3 空气:经硅胶或分子筛干燥、净化。

5.2.3 仪器

配有氢火焰离子化检测器的气相色谱仪。以苯为样品,整机灵敏度以检测限计,要求检测限 $D \leq 1 \times 10^{-11}$ g/s,稳定性应符合 GB/T 9722 的规定。

5.2.4 测定条件

5.2.4.1 测定反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2,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	参数
固定相	6%氰丙基苯-94%二甲基聚硅氧烷
规格	柱长:135 m;柱内径:0.25 mm;膜厚:1 μm
柱管材质	熔融石英
汽化室温度/℃	200
柱温	初始温度 30 ℃,保持 25 min,以 10 ℃/min 升至 200 ℃,保持 5 min
检测器温度/℃	250
柱流量/(mL/min)	1
氢气流量/(mL/min)	40
空气流量/(mL/min)	300
分流比	40 : 1
进样量(气体)/mL	0.5

5.2.4.2 其他条件:参考仪器说明书。

5.2.5 相对质量校正因子测定

5.2.5.1 校准用标准样品的制备

制备原理应符合 GB/T 10248 的规定,校准用标准样品的制备见附录 A。

5.2.5.2 校准用标准样品的测定

在 5.2.4 规定的条件下测定校准用标准样品中各组分的色谱峰面积。

5.2.5.3 相对质量校正因子的计算

以校准用标准样品的本底样品反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯为参照物,以参照物反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的相对质量校正因子为 1 计,校准组分 i 的相对质量校正因子 f_i ,按公式(1)计算:

$$f_i = \frac{m_{iS} \times A_R}{m_R \times A_{iS}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:
 m_{iS} ——校准用标准样品中校准组分 i 的质量,单位为克(g);
 A_R ——校准用标准样品中反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的色谱峰面积;
 m_R ——校准用标准样品中反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的质量,单位为克(g);

A_{is} ——校准用标准样品中校准组分 i 的色谱峰面积。

5.2.6 样品测定

5.2.6.1 在 5.2.4 规定的条件下测定样品中各组分的色谱峰面积。

5.2.6.2 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量测定的典型色谱图及各组分相对保留值见附录 B。

5.2.7 结果计算

5.2.7.1 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量(质量分数 w_1),按公式(2)计算:

$$w_1 = \frac{f_1 \times A_1}{\sum (f_i \times A_i)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

f_1 ——反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的相对质量校正因子, $f_1 = 1$;

A_1 ——样品中反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的色谱峰面积;

A_i ——样品中组分 i 的色谱峰面积。

5.2.7.2 样品中无法校准的组分,相对质量校正因子采用组分 i 中最大的相对质量校正因子。

5.2.7.3 取连续两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。连续两次平行测定反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯结果的绝对差值不应大于 0.10%。

5.3 水分的测定

按 GB/T 34237—2017 中 4.2 的规定进行,以醛酮专用电解液试剂为仲裁法。

5.4 酸度的测定

按 GB/T 33065—2016 中 5.4.2 的规定进行。

5.5 蒸发残留物的测定

按 GB/T 33066—2016 中 5.4.2 的规定进行。

5.6 氯化物(Cl^-)的测定

按 GB/T 33064—2016 中 5.4.2 的规定进行。

6 检验规则

6.1 检验分类

6.1.1 型式检验

表 1 中规定的所有项目均为型式检验项目,在正常生产情况下,每月至少应进行一次型式检验。有下列情况之一时,也应进行型式检验:

- a) 变更关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 停产又恢复生产;
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时。

6.1.2 出厂检验

反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量和水分为出厂检验项目。

6.2 组批

同一生产线连续稳定生产的钢瓶装的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯产品为一批,每批不超过 50 t。贮槽、槽车装的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯以一贮槽、一槽车的产品量为一批。

6.3 采样

- 6.3.1 采样安全应符合 GB/T 3723 的规定。
- 6.3.2 采样应按 GB/T 6681 的规定进行,采样的总量应保证检验的需要。
- 6.3.3 采样钢瓶和采样导管应经真空干燥,样品应以液相进入采样钢瓶,采样量不应超过钢瓶的允许充装量。
- 6.3.4 采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。
- 6.3.5 钢瓶包装的工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯采样单元数应符合表 3 要求。

表 3 钢瓶包装的工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯采样单元数

产品批量/瓶	最少抽样数量/瓶
1	1
2~500	2
501~1 000	3
≥1 001	5

6.3.6 对于贮槽、槽车装的工业用反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,应按批逐一采样检验。

6.4 检验判定和复验

- 6.4.1 数值修约应按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法进行。
- 6.4.2 对于钢瓶装的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,当所抽取样品中每一瓶的检验结果均符合本文件技术要求时,则判该批产品合格,取检验结果的平均值为报告结果。当检验结果有任何一项指标不符合本文件技术要求时,则应重新自两倍数量的包装单元中抽样检验,若检验结果符合本文件技术要求,则判除不合格的那瓶产品外,该批产品其余均合格,取检验结果的平均值为报告结果;若仍有任何一项指标不符合本文件技术要求时,则判该批产品不合格。
- 6.4.3 对于贮槽、槽车装的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,当检验结果均符合本文件技术要求时,则判该批产品合格。当检验结果有任何一项指标不符合本文件技术要求时,则判该批产品不合格。

6.5 尾气处理

测定时,应采取反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯尾气处理措施,防止污染环境。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

- 7.1.1 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯出厂时应有产品质量合格证,其内容至少应包括:
 - a) 产品名称,
 - b) 生产厂名称,
 - c) 生产日期或批号,

- d) 充装质量(kg),
- e) 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量(质量分数),
- f) 本文件编号。

7.1.2 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的包装标志应符合 GB 190—2009 中非易燃无毒气体的规定;钢瓶颜色标志应符合 GB/T 7144—2016 的规定;重复充装钢瓶外涂铝白色油漆,字色为黑色;非重复充装钢瓶外涂淡绿色油漆;标签应符合 GB 15258、GB/T 16804 的规定¹⁾。

7.2 包装、运输和贮存

7.2.1 包装反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的气瓶应符合 GB/T 5099(所有部分)、GB/T 5100 或 GB/T 17268 的规定。

7.2.2 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的充装、运输和贮存应符合 GB/T 14193、TSG R0005、TSG 23 的规定,充装、运输和贮存的其他安全管理要求见《危险化学品安全管理条例》和《特种设备安全监察条例》。

7.2.3 钢瓶包装的反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的最大充装量 m 按公式(3)计算:

$$m = F_r \times V \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

F_r ——反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的充装系数, $F_r = 1.10 \text{ kg/L}$;

V ——钢瓶标明的内容积,单位为升(L)。

7.2.4 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯应存放在阴凉、干燥、通风的库房内,应远离热源,不应暴晒。

1) 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的安全信息的提示见附录 C。

附 录 A
(资料性)
校准用标准样品的制备

A.1 仪器

- A.1.1 配气瓶:1 000 mL 或合适体积的经真空处理的干燥气瓶。
- A.1.2 电子天平:最大称量不小于 2 000 g,感量为 0.01 g。
- A.1.3 温度计:0 ℃~50 ℃,分刻度为 0.2 ℃。
- A.1.4 进样器:1.0 mL 气密型注射器或自动进样阀、微量液体进样阀。

A.2 试剂

- A.2.1 本底样品:反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,按 5.2.4 的规定测定,含量(质量分数)不低于 99.9%,在校准组分处无杂质峰出现,否则需予以修正。
- A.2.2 校准组分:其含量需预先准确测定,含量(质量分数)不低于 99.9%。当含量(质量分数)低于 99.9%时,将所取校准组分的质量乘以其实际含量作修正。

A.3 制备步骤

- A.3.1 称量配气瓶的质量 m_0 ,精确至 0.01 g。
- A.3.2 将本底样品充分气化后导入配气瓶中,至压力为 1×10^5 Pa,停止导入,再次称量导入本底样品后配气瓶的质量 m_1 ,精确至 0.01 g。导入的本底样品质量 m_R 按公式(A.1)计算:

$$m_R = m_1 - m_0 \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:
 m_1 ——导入本底样品后配气瓶的质量,单位为克(g);
 m_0 ——导入本底样品前配气瓶的质量,单位为克(g)。

- A.3.3 用进样器逐一加入校准组分 i 至配气瓶中,加入的校准组分 i 的质量 m_{iS} 按公式(A.2)计算:

$$m_{iS} = \frac{M_{iS} \times V_{iS} \times T_0}{22.4 \times 1\,000 \times (T_0 + t)} \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:
 M_{iS} ——加入的校准组分 i 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
 V_{iS} ——加入的校准组分 i 的体积,单位为毫升(mL);
 T_0 ——标准状态的绝对温度,单位为开尔文(K)($T_0 = 273.15$);
22.4 ——标准状态下的理想气体摩尔体积,单位为升每摩尔(L/mol);
 t ——环境温度,单位为摄氏度(℃)。

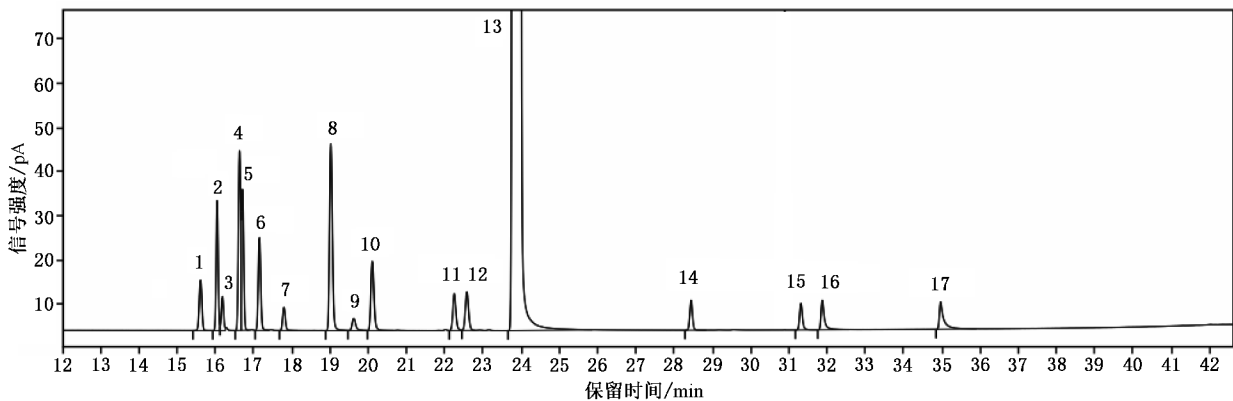
附 录 B

(资料性)

反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量测定的典型色谱图及各组分相对保留值

B.1 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量测定的典型色谱图

反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量测定的典型色谱图见图 B.1。



标引序号说明：

- 1 —— 甲烷；
- 2 —— 六氟丙烯；
- 3 —— 五氟乙烷；
- 4 —— 1,1,3,3,3-五氟丙烯；
- 5 —— 2,3,3,3-四氟丙烯；
- 6 —— 反式-1,3,3,3-四氟丙烯；
- 7 —— 一氯二氟甲烷；
- 8 —— 1,1,1,3,3-五氟丙烷；
- 9 —— 氯甲烷；
- 10 —— 顺式-1,3,3,3-四氟丙烯；
- 11 —— 2-氯-1,1,1-三氟乙烷；
- 12 —— 2-氯-3,3,3-三氟丙烯；
- 13 —— 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯；
- 14 —— 三氯一氟甲烷；
- 15 —— 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷；
- 16 —— 顺式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯；
- 17 —— 二氯甲烷。

图 B.1 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯含量测定的典型色谱图

B.2 各组分相对保留值

各组分相对保留值见表 B.1。

表 B.1 各组分相对保留值

峰序	组分名称	保留时间/min	相对保留值
1	甲烷	15.588	0.000
2	六氟丙烯	16.026	0.053
3	五氟乙烷	16.161	0.070
4	1,1,3,3,3-五氟丙烯	16.613	0.125
5	2,3,3,3-四氟丙烯	16.684	0.134
6	反式-1,3,3,3-四氟丙烯	17.133	0.189
7	一氯二氟甲烷	17.771	0.266
8	1,1,1,3,3-五氟丙烷	19.003	0.417
9	氯甲烷	19.599	0.490
10	顺式-1,3,3,3-四氟丙烯	20.087	0.549
11	2-氯-1,1,1-三氟乙烷	22.225	0.810
12	2-氯-3,3,3-三氟丙烯	22.557	0.851
13	反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯	23.781	1.000
14	三氯一氟甲烷	28.417	1.566
15	1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷	31.292	1.917
16	顺式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯	31.852	1.985
17	二氯甲烷	34.941	2.362

附 录 C

(资料性)

反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的安全信息

C.1 基本信息

C.1.1 名称

中文名:反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯。

英文名:Trans-1-chloro-3,3,3-trifluoropropene。

C.1.2 代码

CAS号:102687-65-0。

UN号:3163。

C.1.3 物理性质

沸点:18.3℃。

临界温度:165.6℃。

临界压力:3.62 MPa。

密度(20℃):1.298 kg/L。

C.2 危险性说明

C.2.1 反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯是一种不燃、无色、有略微气味的低压液化气体。

C.2.2 与液态反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯接触会导致冻伤。

C.3 操作注意事项

C.3.1 操作人员经过专门培训,遵守操作规程,熟练掌握操作技能,具备应急处置知识。

C.3.2 远离热源、热表面、火花、明火和其他点火源。

C.4 紧急情况应对措施

C.4.1 发生火灾时,切断气源。若不能切断气源,则不要熄灭泄漏处的火焰。消防人员穿全身防火、防毒服,佩戴空气呼吸器。在上风向灭火。喷水冷却容器,直至灭火结束。尽可能将容器从火场移至空旷处。

C.4.2 灭火剂用雾状水、泡沫、干粉、二氧化碳为宜。

C.4.3 如果误吸入反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,迅速脱离现场至空气新鲜处,保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给氧。如呼吸停止,立即进行人工呼吸,就医。

C.4.4 如果发生冻伤,将患部浸泡于保持在38℃~42℃的温水中复温。不要涂擦或使用热水或辐射热。使用清洁、干燥的敷料包扎。如有不适感,就医。

C.5 泄漏处理处置

C.5.1 消除所有点火源。

C.5.2 根据气体的影响区域划定警戒区,无关人员从侧风、上风向撤离至安全区。

- C.5.3 应急处理人员穿内置正压自给式呼吸器,穿全身防化服。
- C.5.4 有液化气体泄漏,注意防冻伤。
- C.5.5 不要接触或跨越泄漏物。
- C.5.6 尽可能切断泄漏源。

C.6 存储注意事项

- C.6.1 产品包装严加密闭,防止泄漏,工作场所提供充分的局部排风和全面通风条件。
- C.6.2 存储区备有泄漏应急处理设备。

C.7 废弃处置说明

处置前参阅国家和地方有关法规,将剩余的和未回收的废弃物交给有资质的单位处理,不要直接排放。

参 考 文 献

- [1] 危险化学品安全管理条例(2002年1月26日中华人民共和国国务院令第344号公布,2011年2月16日国务院第144次常务会议第一次修订,2013年12月7日国务院令第645号第二次修订通过)
- [2] 特种设备安全监察条例(2003年3月11日中华人民共和国国务院令第373号公布,2009年1月14日国务院第46次常务会议修订通过)
-

