



中华人民共和国国家标准

GB/T 36692—2018

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯 [HFO-1234ze(Z)]

Cis-1,3,3,3-tetrafluoropropene[HFO-1234ze(Z)] for industrial use

2018-09-17 发布

2019-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会制冷剂分技术委员会(SAC/TC 63/SC 9)归口。

本标准负责起草单位：浙江省化工研究院有限公司、常熟三爱富中昊化工新材料有限公司、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准参加起草单位：山东东岳化工有限公司、衢州氟硅技术研究院、浙江衢化氟化学有限公司、山东华安新材料有限公司。

本标准主要起草人：史婉君、张建君、徐娇、孙海、方小青、罗霞、潘晋亨、庞银娟、黄煜、钱晓峰、盛楠、鬲春利。

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯

[HFO-1234ze(Z)]

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

1 范围

本标准规定了工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯[HFO-1234ze(Z),亦可简称为:R1234ze(Z)]的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于以四氯丙烯、五氟丙烷等为原料,在催化剂作用下和无水氟化氢反应,或由反式-1,3,3,3-四氟丙烯[HFO-1234ze(E)]异构化反应,精制而得的顺式-1,3,3,3-四氟丙烯[HFO-1234ze(Z)]。

结构简式: $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$

相对分子质量:114.04(按 2016 年国际相对原子质量)

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/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 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- 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 14193 液化气体气瓶充装规定
- GB/T 33063 制冷剂用氟代烯烃 不凝性气体(NCG)测定通用方法
- GB/T 33064 制冷剂用氟代烯烃 氯化物(Cl^-)测定通用方法
- GB/T 33065 制冷剂用氟代烯烃 酸度的测定通用方法
- GB/T 33066 制冷剂用氟代烯烃 蒸发残留物的测定通用方法
- GB/T 34237 制冷剂用氟代烯烃 水分的测定通用方法

3 要求

- 3.1 外观:无色透明液体,无可见固体颗粒。
- 3.2 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯应符合表 1 的规定。

表 1 技术指标

项目	指标	
	优等品	合格品
顺式-1,3,3,3-四氟丙烯, $w/\%$	≥ 99.8	≥ 99.5
水分, $w/\%$	≤ 0.001	≤ 0.001
酸度(以 HCl 计), $w/\%$	$\leq 0.000\ 1$	$\leq 0.000\ 1$
蒸发残留物, $w/\%$	≤ 0.005	≤ 0.01
气相中不凝性气体(25℃), $\varphi/\%$	≤ 1.5	≤ 1.5
氯化物(Cl^-)试验	通过	通过

4 试验方法

试验方法所用试剂和水在没有注明其他要求时,均指确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。

试验方法所用标准溶液、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 外观

放置液相试样于 50 mL 干燥比色管内,至试样液相体积约 10 mL 时,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、有无混浊、有无固体颗粒。

4.2 顺式-1,3,3,3-四氟丙烯含量的测定

4.2.1 方法提要

用气相色谱法,在选定的色谱条件下,试样经气化通过色谱柱,使其中的各组分分离,用氢火焰离子化检测器(FID)检测,用校正面积归一化法计算顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的含量。

4.2.2 试剂

4.2.2.1 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 氦气:体积分数大于 99.995%。

4.2.2.4 空气:经硅胶或分子筛干燥、净化。

4.2.2.5 校准用样品:主含量应在 99.9%以上,否则应予以修正,包括顺式-1,3,3,3-四氟丙烯及其相关杂质。

4.2.3 仪器

4.2.3.1 气相色谱仪:配有氢火焰离子化检测器(FID)。以苯为试样,整机灵敏度要求检出限 $D \leq 1 \times 10^{-11}$ g/s,稳定性应符合 GB/T 9722 的规定,线性范围满足分析要求。

4.2.3.2 记录仪:色谱工作站或色谱数据处理机。

4.2.3.3 采样钢瓶:双阀型小钢瓶,容积不小于 150 mL,工作压力应大于同等产品的压力。

4.2.3.4 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。

4.2.3.5 配气瓶:1 000 mL 或合适体积的经真空处理的干燥气瓶。

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,含量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	参数
柱长×柱内径×液膜厚度	120 m×0.32 mm×1.8 μm
固定相	键合 6%氰丙基苯基-94%二甲基聚硅氧烷
柱管材质	熔融石英
汽化室温度/℃	200
检测器温度/℃	220
柱温	初始温度 35 ℃保持 24 min,以 15 ℃/min 升温到 150 ℃保持 5 min
进样量/mL	0.2
空气流量/(mL/min)	400
氢气流量/(mL/min)	30
分流比	30 : 1

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 试验中用到的各校准用样品其含量应预先准确测定。在配制校准用混合样品时应将所取校准用样品的质量乘以其实际含量做修正。

4.2.5.1.2 当用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯作为本底样品制备校准用混合样品时,需事先在本标准规定的试验条件下进行检查,应在待测组分处无杂质峰出现,否则应予以修正。

4.2.5.1.3 根据各杂质组分气体的压力,按低压组分到高压组分顺序,用两端装有阀门的定量管逐一加入各杂质组分气体到配气瓶中,以顺式-1,3,3,3-四氟丙烯作为本底气,使各杂质的含量与待测样品组成接近。平衡约 25 min。校准用混合样品有效期为 3 d。

杂质组分 i 的气体的质量 m_i ,数值以克(g)表示,按式(1)计算:

$$m_i = \frac{M_i V_i}{24\,450} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- M_i ——加入的杂质组分 i 的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- V_i ——加入的杂质组分 i 的气体的体积,单位为毫升(mL);
- 24 450——在 25 ℃、101.325 kPa(1 atm)下 1 mol 气体的体积的数值,单位为毫升每摩尔(mL/mol)。

4.2.5.1.4 校准用混合样品中杂质组分 i 的质量分数 w_i ,按式(2)计算:

$$w_i = \frac{m_i}{m + \sum m_i} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_i ——校准用混合样品中杂质组分 i 的质量，单位为克(g)；

m ——校准用混合样品中本底样品的质量，单位为克(g)。

4.2.5.1.5 取一定量的校准用混合样品，按表 2 推荐的色谱操作条件测定。

以校准用混合样品的本底样品顺式-1,3,3,3-四氟丙烯为参照物，以参照物顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的相对质量校正因子为 1 计，杂质组分 i 的相对质量校正因子 f_i 按式(3)计算：

$$f_i = \frac{w_i A_R}{A_i w_R} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w_i ——校准用混合样品中杂质组分 i 的质量分数；

A_R ——参照物顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的峰面积；

A_i ——杂质组分 i 的峰面积；

w_R ——参照物顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的质量分数。

4.2.5.1.6 未知组分的相对质量校正因子 f_i 采用各杂质组分中最大的相对质量校正因子。

4.2.5.1.7 对于无法完全分离的同分异构体，其共用相对质量校正因子可按其加和峰面积及加和质量计算。

4.2.5.2 试样测定

按表 2 所列色谱操作条件，使仪器稳定后准备进样分析。

倒置采样钢瓶，打开液相口阀门，调节合适的流量，用注射器从采样钢瓶液相口中抽取试样数次或连续吹扫自动进样器并排空，取液相气化样进样分析。用校正面积归一化法定量。

4.2.5.3 结果计算

顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的质量分数 w_1 ，按式(4)计算：

$$w_1 = \frac{A_{\text{HFO-1234ze(Z)}} f_{\text{HFO-1234ze(Z)}}}{\sum f_i A_i} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$A_{\text{HFO-1234ze(Z)}}$ ——顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的峰面积；

$f_{\text{HFO-1234ze(Z)}}$ ——顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的相对质量校正因子；

f_i ——组分 i 的相对质量校正因子；

A_i ——组分 i 的峰面积。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果的绝对差值不得大于 0.10%。

4.3 水分的测定

按 GB/T 34237 的规定进行。以卡尔·费休库仑电量法配醛酮专用电解液为仲裁法。

4.4 酸度的测定

按 GB/T 33065 的规定进行。

4.5 蒸发残留物的测定

按 GB/T 33066 的规定进行。

4.6 气相中不凝性气体含量的测定

按 GB/T 33063 的规定进行。以外标法为仲裁法。

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯气相中不凝性气体含量测定的典型色谱图及相对保留值见附录 B。不同温度下的饱和蒸气压的数值参见附录 C。

4.7 氯化物(Cl⁻)的测定

按 GB/T 33064 的规定进行。

5 检验规则

5.1 型式检验

本标准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) 更新关键生产工艺;
- 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;
- e) 合同规定。

5.2 出厂检验

第 3 章规定的外观、顺式-1,3,3,3-四氟丙烯、水分和气相中不凝性气体为出厂检验项目。

5.3 组批

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯钢瓶装产品以不大于 50 t 为一批,或以一贮槽、一槽车的产品量为一批。

5.4 采样

- 5.4.1 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 采样钢瓶和采样导管应经真空干燥,样品应以液相(其中气相中不凝性气体测定除外)进入采样钢瓶,采样量不应超过钢瓶的允许充装量。
- 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采样钢瓶,达到压力平衡后再保持 120 s 为宜。
- 5.4.4 采样钢瓶贴上标签并注明产品名称(注明气相样品、液相样品)、产品型号、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 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 钢瓶包装的工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯采样单元数

产品包装单元数/瓶				抽样数量/瓶
大于 400 kg 包装规格	400 kg~100 kg 包装规格	小于 100 kg~1 kg 包装规格	小于 1 kg 包装规格	
1~3	1~5	1	1	1
4~10	6~20	2~100	2~500	2
11~40	21~50	101~500	501~1 000	3

表 3（续）

产品包装单元数/瓶				抽样数量/ 瓶
大于 400 kg 包装规格	400 kg~100 kg 包装 规格	小于 100 kg~1 kg 包装 规格	小于 1 kg 包装规格	
大于 40	51~100	501~1 000	1 001~5 000	5
—	大于 100	1 001~5 000	5 001~10 000	10
—	—	大于 5 000	大于 10 000	20

5.5 检验判定

按 GB/T 8170 规定的修约值比较法进行。检验结果如果有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，贮槽装产品及槽车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

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯包装容器上应有牢固清晰的标志¹⁾，内容包括：

- a) 产品名称；
- b) 生产厂厂名、厂址；
- c) 净含量。

6.2 包装

6.2.1 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯应用专用钢瓶包装。重复使用的钢瓶外涂铝白色油漆，字体为红色，打上钢印号、钢瓶皮重。非重复使用的钢瓶外涂果绿色油漆。

6.2.2 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯每批出厂的产品包装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。

6.2.3 钢瓶充装时应符合 GB/T 14193 的规定，顺式-1,3,3,3-四氟丙烯充装系数不大于 1.20 kg/L，并按要求张贴充装标志。

6.2.4 首次使用的钢瓶应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。

6.3 运输

装有工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯的钢瓶和槽车为带压容器，在装卸运输过程中应轻装轻卸，容

1) 本产品有关安全信息的提示参见附录 D。

器应扣好安全帽,严禁撞击、拖拉、摔落和直接曝晒。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,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

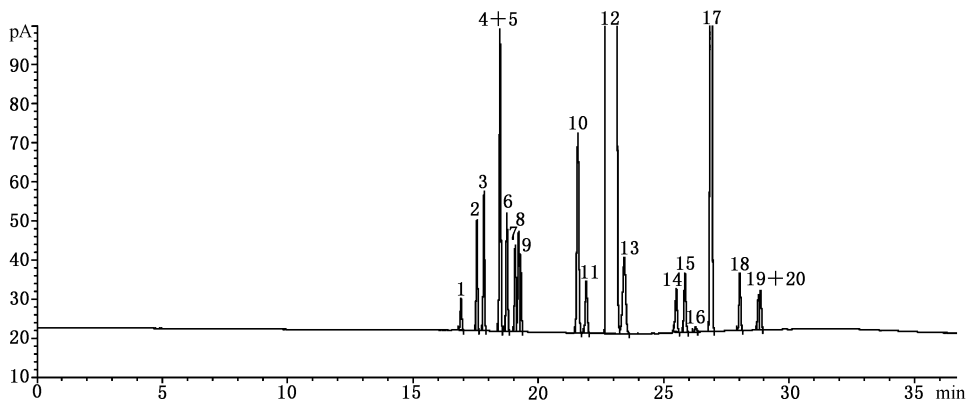
工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯应贮存在通风、阴凉、干燥的地方,不得靠近热源,严禁日晒、雨淋和接触腐蚀性物质。

附 录 A
(规范性附录)

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯含量测定的典型配制色谱图及相对保留值

A. 1 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯含量测定的典型配制色谱图

典型配制色谱图见图 A.1。



- 说明：
- | | | | |
|-----|--------------------------------|-------|--|
| 1 | ——甲烷； | 12 | ——顺式-1,3,3,3-四氟丙烯； |
| 2 | ——六氟丙烯； | 13 | ——1,1,1,2,3-五氟丙烷； |
| 3 | ——1,1,1-三氟乙烷； | 14 | ——2-氯-1,1,1-三氟乙烷； |
| 4+5 | ——1,1,1,2,2-五氟丙烷、2,3,3,3-四氟丙烯； | 15 | ——2-氯-3,3,3-三氟丙烯； |
| 6 | ——3,3,3-三氟丙炔； | 16 | ——四氟一氯丙烯； |
| 7 | ——反式-1,3,3,3-四氟丙烯； | 17 | ——顺式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯； |
| 8 | ——3,3,3-三氟丙烯； | 18 | ——1,1-二氯-2,2-二氟乙烯； |
| 9 | ——三氟氯乙烯； | 19+20 | ——顺式-1,2-二氯-1,2-二氟乙烯、反式-1,2-二氯-1,2-二氟乙烯。 |
| 10 | ——1,1,1,3,3-五氟丙烷； | | |
| 11 | ——2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷； | | |

图 A.1 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯含量测定毛细柱气相色谱法典型配制色谱图

A.2 各组分相对保留值

各组分的相对保留值见表 A.1。

表 A.1 毛细柱气相色谱法各组分相对保留值

峰号	组分名称	保留时间/min	相对保留值
1	甲烷	16.900	0.000
2	六氟丙烯	17.532	0.109
3	1,1,1-三氟乙烷	17.812	0.158

表 A.1 (续)

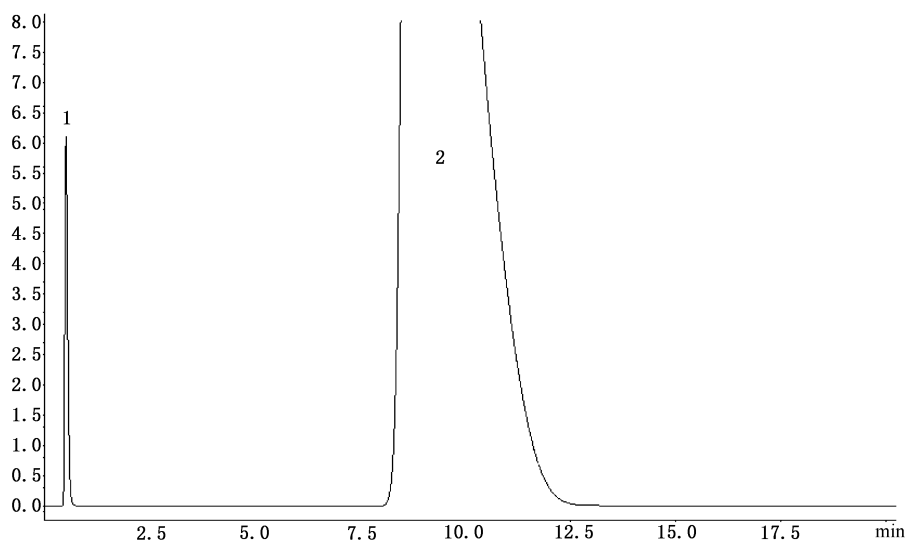
峰号	组分名称	保留时间/min	相对保留值
4+5	1,1,1,2,2-五氟丙烷、2,3,3,3-四氟丙烯	18.455	0.269
6	3,3,3-三氟丙炔	18.725	0.315
7	反式-1,3,3,3-四氟丙烯	19.060	0.373
8	3,3,3-三氟丙烯	19.199	0.397
9	三氟氯乙烯	19.272	0.410
10	1,1,1,3,3-五氟丙烷	21.558	0.805
11	2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷	21.892	0.862
12	顺式-1,3,3,3-四氟丙烯	22.689	1.000
13	1,1,1,2,3-五氟丙烷	23.407	1.124
14	2-氯-1,1,1-三氟乙烷	25.483	1.483
15	2-氯-3,3,3-三氟丙烯	25.829	1.542
16	四氟一氯丙烯	26.258	1.617
17	顺式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯	26.867	1.722
18	1,1-二氯-2,2-二氟乙烯	28.019	1.921
19	顺式 1,2-二氯-1,2-二氟乙烯、反式 1,2-二氯-1,2-二氟乙烯	28.758	2.048
20		28.848	2.064

附 录 B
(规范性附录)

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯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 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯气相中不凝性气体含量测定的典型色谱图

典型色谱图见图 B.1。



说明：

1——空气；

2——顺式-1,3,3,3-四氟丙烯[HFO-1234ze(Z)]。

图 B.1 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯气相中不凝性气体含量测定典型色谱图

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 相对保留值

峰号	组分名称	保留时间/min	相对保留值
1	空气	0.507	1
2	HFO-1234ze(Z)	9.077	17.90

附 录 C

(资料性附录)

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯不同温度下的饱和蒸气压

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯不同温度下的饱和蒸气压见表 C.1。

表 C.1 工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯不同温度下的饱和蒸气压

温度/℃	饱和蒸气压/MPa	温度/℃	饱和蒸气压/MPa	温度/℃	饱和蒸气压/MPa
0.0	0.068 23	18.0	0.138 3	36.0	0.255 5
1.0	0.071 17	19.0	0.143 4	37.0	0.263 8
2.0	0.074 20	20.0	0.148 7	38.0	0.272 2
3.0	0.077 33	21.0	0.154 1	39.0	0.280 9
4.0	0.080 57	22.0	0.159 7	40.0	0.289 7
5.0	0.083 91	23.0	0.165 4	41.0	0.298 8
6.0	0.087 37	24.0	0.171 3	42.0	0.308 1
7.0	0.090 94	25.0	0.177 4	43.0	0.317 6
8.0	0.094 62	26.0	0.183 6	44.0	0.327 4
9.0	0.098 42	27.0	0.190 0	45.0	0.337 3
10.0	0.102 3	28.0	0.196 5	46.0	0.347 5
11.0	0.106 4	29.0	0.203 3	47.0	0.358 0
12.0	0.110 5	30.0	0.210 2	48.0	0.368 7
13.0	0.114 8	31.0	0.217 3	49.0	0.379 6
14.0	0.119 3	32.0	0.224 5	50.0	0.390 7
15.0	0.123 8	33.0	0.232 0	60.0	0.516 7
16.0	0.128 5	34.0	0.239 6	70.0	0.671 4
17.0	0.133 4	35.0	0.247 5	80.0	0.858 8
注：根据美国《流体热力学与传递特性数据库(第 9.1 版)》(REFPROP: Version 9.1)。					

附 录 D
(资料性附录)
安 全

D.1 危险警告

工业用顺式-1,3,3,3-四氟丙烯应符合 GB 13690 的规定。

当吸入高浓度的顺式-1,3,3,3-四氟丙烯会引起轻度的中枢神经系统抑制及心率不齐(心率失常)。

D.2 安全措施

现场人员应采取必要的防护措施,佩带防护器具。

参 考 文 献

- [1] GB 13690 化学品分类和危险性公示 通则
-