

三氟一溴甲烷灭火剂 (1301 灭火剂)

Fire extinguishing agent of bromotrifluorome thane

本标准是对卤代烃类灭火剂三氟一溴甲烷产品质量的具体要求。本标准不论述该产品在灭火装置中的使用条件。

本标准参照采用国际标准 ISO 7021 - 1982《消防 - 灭火剂 - 卤代烃》中关于三氟一溴甲烷灭火剂部分。

1 符号、代号

分子式：CF₃ Br

分子量：148.93

若依次按含碳、氟、氯、溴原子个数排列，则三氟一溴甲烷可简写为 1301。

2 技术要求

1301 灭火剂应符合表 1 要求：

表 1

指 标 名 称	指 标
纯度，% (mol/mol)	99.6
水分，mg/kg	10
酸度(以 HBr)计，mg/kg	3
蒸发残渣，% (m/m)	0.005
卤离子	试验合格
原灌装容器蒸气相中永久性气体(以空气表示)，% (mol/mol)	1.5
悬浮物或沉淀	试验合格

3 试验方法

3.1 取样

3.1.1 取样钢瓶及处理方法

取样钢瓶采用 GB 4065 - 83《二氟一氯一溴甲烷灭火剂》中取样钢瓶。

取样钢瓶在第一次使用前，应检查内部是否清洁，若内表面不清洁，需用水和适当的溶剂(如乙醇或丙酮)来洗涤。洗净后，在 105 ~ 110 烘箱内烘 3 ~ 4h，趁热将瓶子抽真空至绝对压力不高于 10mm g，并在此压力下保持 1 ~ 2h，关闭钢瓶阀门，以备取样。

在以后的每次取样前，必须把瓶中残留的 1301 样品放空，仍在 10mm g 内抽真空 1 h，再灌入少量 1301 后，继续抽真空 1 h，以保证取样钢瓶的清洁和干燥。

3.1.2 取样方法

用一根干燥的不锈钢细管联接在灌装 1301 钢瓶的出口阀上（不锈钢细管要尽可能短些。细管和钢瓶阀门，先用高纯氮吹 2~3min），稍稍开启钢瓶阀门，放出 1301，使其冲洗阀门及联接管 1min，然后将联接管的末端迅速与取样钢瓶阀紧密联接，把取样钢瓶浸在冰盐浴中，并放在台秤上，将 1301 钢瓶的出口阀全部打开，然后打开取样钢瓶阀门，使 1301 灌入其中。从台秤指示出的重量变化，来确定灌入样品的量。取样结束后，先关紧取样钢瓶阀门，接着关紧灌装 1301 钢瓶阀门。拆开联接管道，放下取样钢瓶。

除了测气相中的永久性气体（3.7）外，所有的试验都应从液相取样。

为保证取液相样品，在取样过程中，灌装 1301 的钢瓶应倒放（钢瓶内如有虹吸管，可直立放置）。

3.2 纯度的测定 气相色谱法

3.2.1 仪器及测定条件

3.2.1.1 仪器

SP-2305 气相色谱仪，热导检测器或灵敏度与 SP - 2305 相当的其它型号色谱仪。

3.2.1.2 测定条件

- a. 色谱柱：3 m 长不锈钢管，内径为 4 mm；
- b. 固定相：GDX - 104，60~80 目。使用前需活化，活化条件为通氮气（30~50ml/min），140 不少于 6 h；
- c. 载气：氢气，流量为 45ml/min（用皂膜流量计实测）；
- d. 温度控制：柱温为 115，汽化温度为 100，检测室温度为 100；
- e. 桥电流：200mA；
- f. 记录仪：满标量程为 5 mV，满标长度为 250mm，纸速为 10mm/min；
- g. 检测器灵敏度的控制：为确保色谱分析灵敏度，在规定的操作条件下，以 1301 为样品，灵敏度 S_{1301} 应不低于 1500mV·ml/ml，由式（1）表示。

$$S_{1301} = \frac{1.065 \times C_1 \cdot C_2 \cdot F \cdot A \cdot K}{V} \geq 1500 \text{mV} \cdot \text{ml} / \text{ml} \quad \dots\dots\dots (1)$$

- 式中：1.065 峰面积校正系数；
 A 1301 色谱峰面积，mm²；
 C₁ 记录纸速的倒数，min/mm；
 C₂ 记录仪灵敏度，mV/mm；
 F 载气流量，ml/min；
 V 1301 进样量，ml；
 K 检测器衰减倍数。

3.2.2 测定步骤及计算方法

按 3.2.1.2 规定的条件调好色谱仪，待仪器稳定后，测定热导检测器对 1301 的灵敏度（不必每次都作此项测定）。符合要求后，即可测 1301 之纯度。取样时，先将 1301 取样钢瓶接上取样管，放倒钢瓶（取液相气化样），打开钢瓶阀门，使 1301 排气 0.5~1min，用玻璃注射器抽取 1301 样品 2~3ml，注入色谱仪，用峰

面积归一化法（或峰高定量法），按式（2）计算 1301 纯度：

$$1301\text{纯度}(\%) = \frac{A_{1301} \cdot K}{\sum A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：A₁₃₀₁ 1301 色谱峰面积，mm²；
K 检测器衰减倍数；
i 除空气峰外的各色谱峰面积之和，mm²。

3.2.3 测定结果及允许偏差

取三次平行测定结果的算术平均值为测定结果，各次测定的绝对偏差应小于 0.1。

3.3 水分的测定 卡尔费休法

3.3.1 试剂处理及配制

3.3.1.1 无水甲醇，取 5g 镁及 0.5g 碘，置圆底烧瓶中，加 70ml 甲醇，回流至镁全部变为灰白色絮状的甲醇镁，再加约 900 ml 甲醇，继续回流 30min，然后进行分馏。在 64~65 收集无水甲醇。

3.3.1.2 无水吡啶：将试剂吡啶加适量氢氧化钠，回流 4 h，再进行分馏，在 114~116 收集无水吡啶。

3.3.1.3 碘：将升华碘于硫酸干燥器中干燥 48h 以上。

3.3.1.4 二氧化硫 - 吡啶溶液：经干燥的二氧化硫，用 100ml 无水吡啶吸收（外围用冰冷却）至总体积增加到 200ml 时停止。前后称重得出二氧化硫重量。此液贮于棕色磨口瓶中，放入保温瓶加冰贮存。此溶液每毫升约含二氧化硫 0.7g 左右。

3.3.1.5 卡尔费休试剂：在带有磨口塞的 100ml 圆底烧瓶中放置 9g 碘和 500ml 无水甲醇，充分摇动使碘溶解。在此溶液中加入无水吡啶 27ml，二氧化硫 - 吡啶溶液 13ml，充分摇匀后再加入无水甲醇 460ml，摇匀后放置在干燥器中。使用前，至少放置 24 h。该试剂对水的滴定度约为 0.4mg/ml。

3.3.1.6 甲醇 - 水标准溶液：在十分干燥的 100ml 容量瓶中，加入 50ml 无水甲醇，在其中加入 2 滴蒸馏水（用滴瓶称量，以减量法称得 2 滴水之重量），再加无水甲醇至容量瓶的刻度线，充分摇匀。

3.3.2 仪器

3.3.2.1 自动微量滴定管：滴定管容积为 3 ml，最小分度为 0.01ml；贮液瓶为 1000ml 的棕色瓶。

3.3.2.2 滴定池：容积 250ml 左右，与含有卡尔费休试剂的自动微量滴定管，借助于磨口玻璃接口相联接。滴定池上的另外三个磨口接口，一个安装铂电极，另一个安装气体进样管或液体进样头，第三个接口安装硅胶干燥管，作为通入滴定池气体的排放口。滴定池下端有一个排放液体的磨口旋塞。

3.3.2.3 电磁搅拌器

3.3.2.4 终点检测装置

- a. 干电池：1.5V；
- b. 电键；
- c. 可变电阻：10k；
- d. 微安计：150μA。

3.3.2.5 天平 (或台秤): 称量 5 kg, 感量 0.1g 以下。
 仪器的装配及终点检测电路图见图 1 和图 2。

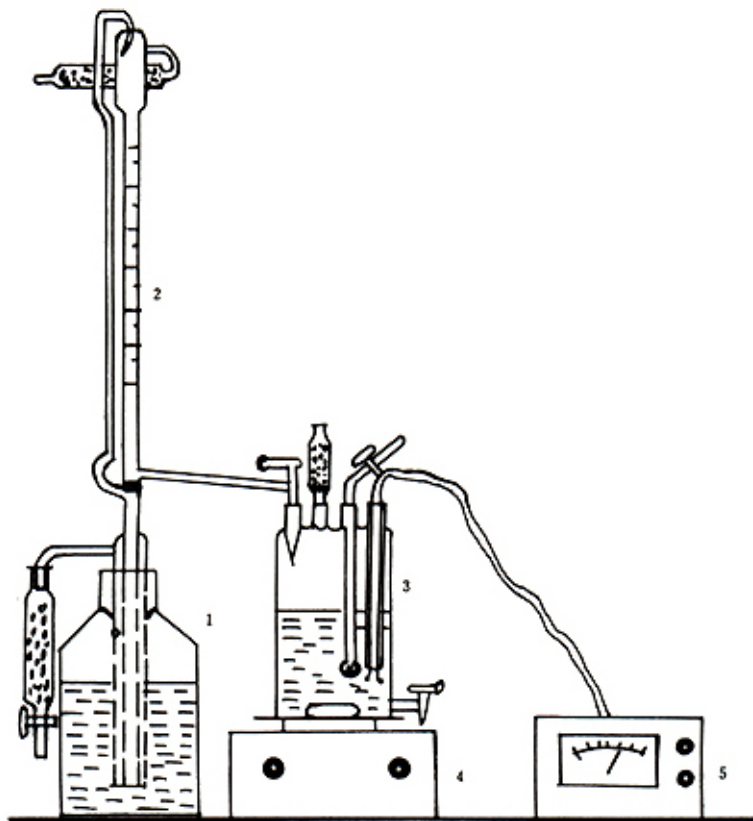


图 1 卡尔费休法水分测定装置

1 - 费休试剂贮瓶; 2 - 微量滴定管; 3 - 滴定池; 4 - 电磁搅拌; 5 - 终点控制

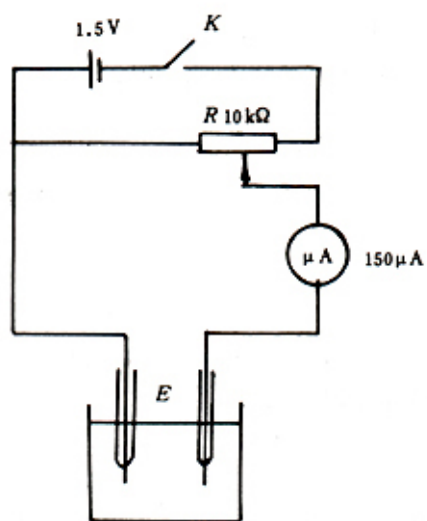


图 2 终点控制电路图

3.3.3 测定步骤

3.3.3.1 卡尔费休试剂的标定

在滴定池中加入 50ml 无水甲醇，开动电磁搅拌器，调节可变电阻，使微安计的指针指示在 $5\mu\text{A}$ 处，用待标定的卡尔费休试剂滴定至无水状态（微安计的指针偏转到 $70\mu\text{A}$ 处，并能保持半分钟以上不倒转）。

用事先经干燥处理的注射器，向滴定池中注入 0.5ml 无水甲醇，用待标定的卡尔费休试剂滴定至无水状态（微安计指示出 $70\mu\text{A}$ ），记下所用试剂体积（ V_1 ），用相同方法加入 0.5ml 甲醇 - 水标准溶液，用待标定的卡尔费休试剂滴定到微安计指针达到相同的数值（ $70\mu\text{A}$ ）并能保持至少半分钟不倒转。记下所用试剂的体积（ V_2 ）。

卡尔费休试剂对水的滴定度按式（3）计算：

$$T = \frac{W}{V_2 - V_1} \dots\dots\dots (3)$$

式中： T 卡尔费休试剂对水的滴定度，mg/ml；
 W 0.5ml 甲醇 - 水标准溶液中含的水，mg；
 V_2 滴定 0.5ml 甲醇 - 水标准溶液所用卡尔费休试剂体积，ml；
 V_1 滴定 0.5ml 无水甲醇所用卡尔费休试剂体积，ml。

3.3.3.2 样品中水分的测定

开动搅拌器，用已标定的卡尔费休试剂把滴定池中的甲醇溶液滴定至无水状态。

倒放取样钢瓶，开启瓶上针形阀，将 1301 样品导入滴定池内的甲醇溶液中，赶气 2~3min，除去管道内的水分，用卡尔费休试剂再将瓶中甲醇溶液滴定至无水状态。取样钢瓶称重后（称准至 0.1g），以约 1.5g/min 的流量将 1301 样品通入滴定池中（经校正后，可用浮子流量计来调节进气速度），使总量约为 10g 左右（取样量可视样品含水量而适当增减，控制所取样品中的总水量为 0.1mg 左右），通毕后，关闭钢瓶阀门，用卡尔费休试剂滴定至无水状态，即微安计的指针偏转到与加入样品前相同的刻度，并能保持半分钟以上。记下所用卡尔费休试剂的体积，再称取样钢瓶的重量。取样前后钢瓶重量之差即为样品之重量。

水分含量按式（4）计算：

$$x = \frac{T \cdot V}{W} \times 10^3 \dots\dots\dots (4)$$

式中： X 水分含量，mg/kg；
 T 卡尔费休试剂对水之滴定度，mg/ml；
 V 滴定样品时消耗的卡尔费休试剂体积，ml；
 W 样品重量，g。

3.3.4 测定结果及允许偏差

3.4.1 试剂及仪器

- 3.4.1.1 甲基红 (HG 3-958-76): 0.1% 乙醇溶液；
- 3.4.1.2 盐酸 (GB 622-77): 分析纯，0.0100N 标准溶液；
- 3.4.1.3 台秤：称量 2 kg，感量 1g 以下；
- 3.4.1.4 刻度吸管：0.1ml（最小分度为 0.005ml）。

3.4.2 测定步骤

在 300ml 蒸馏水中,加 10 滴 0.1% 甲基红指示剂,用 0.01N 的盐酸调节溶液呈浅橙色,此为空白溶液。

于 250ml 锥形瓶中,加入 0.185ml 0.0100N 的盐酸标准溶液和 100ml 空白溶液(此溶液为粉红色)。此溶液作为含 HBr 3mg/kg 的标准溶液。

在另一个 250ml 的气体洗瓶中加入 100ml 空白溶液,并往其中通入 50g1301 (鼓泡吸收 1 h 左右,以减量法称出样品重量),通气完毕后,摇晃瓶中溶液,将液面上部瓶壁充分洗涤,然后观察溶液的颜色,并和标准溶液相比较。样品溶液的粉红色应浅于标准溶液(或样品溶液为黄色、橙色)即为合格。

3.5 蒸发残渣的测定

3.5.1 仪器

锥形瓶:100ml。

台秤:称量 2 kg,感量 1 g 以下。

3.5.2 测定步骤

在台秤上先称量已取有 1301 样品的钢瓶重量(称准至 1 g),倒放钢瓶,慢慢打开阀门,将 1301 充入事先已在 110 ± 2 干燥至恒重的 100ml 锥形瓶中,待充入的 1301 样品为 80~100g 时,关闭钢瓶阀门,重新称取样钢瓶的重量(称准至 1 g)。待锥形瓶中的 1301 蒸发尽后,于 110 ± 2 烘箱中干燥 90min,将锥形瓶移入干燥器中放置 20min,称重(称准至 0.0001g)。按式(5)计算蒸发残渣:

$$\text{蒸发残渣}(\%) = \frac{G_2 - G_1}{W} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: G_1 试验前,锥形瓶之重, g;
 G_2 试验后,锥形瓶之重, g;
 W 1301 样品重, g。

3.6 卤离子的检验

3.6.1 试剂及仪器

- 3.6.1.1 甲醇(GB 683 - 79):分析纯;
- 3.6.1.2 硝酸银(GB 670 - 77):分析纯;
- 3.6.1.3 台秤:称量 2 kg,感量 1 g 以下;
- 3.6.1.4 比色管:25ml,具磨口塞。

3.6.2 检验步骤

在干燥的比色管中加入 5 ml 甲醇并加数滴饱和硝酸银的甲醇溶液,在此溶液中通入 5 g1301 样品,轻微摇动(必要时可在冰浴中进行),无卤化银混浊或沉淀产生,即为合格。

3.7 原灌装容器蒸气相中永久性气体的测定

用气相色谱法,仪器及测定条件同 3.2.1。

3.7.1 测定步骤

用取样钢瓶从原灌装钢瓶中的气相取样,取样方法按 3.1.2 款规定。测定时,将取样钢瓶与色谱仪上的六通进样阀用金属细管或聚四氟乙烯细管联接好,开启钢瓶阀门,排气 0.5~1 min,然后用六通阀进样。若条件许可,最好从原灌装钢瓶直接取样。

3.7.2 计算方法

用峰面积归一化（或峰高定量）法，按式（6）计算原灌装容器蒸气相中永久性气体的百分含量（mol/mol）（以空气含量来表示）：

$$\text{永久性气体}(\%) = \frac{A_{\text{空气}}}{\sum A_i} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：A_{空气} 空气色谱峰面积，mm²；
A_i 包括空气峰在内的各色谱峰面积之和，mm²。

3.8 悬浮物或沉淀物的测定

用目视法检验样品的液相，应不见悬浮物或沉淀物为合格。

4 检验规则

4.1 1301 灭火剂由生产厂的质量检验部门进行检验。生产厂应保证出厂的 1301 灭火剂符合本标准的要求。

4.2 使用单位有权对所收到的 1301 灭火剂按照本标准的规定验收。

4.3 检验整批 1301 时，应按表 2 规定的比例随机抽样检验。取样方法按 3.1 条规定。所谓每批数量是指生产厂每一贮罐分装的钢瓶数量。

表 2

每批瓶数	50 以下	51 ~ 100	101 ~ 500	501 ~ 1000
抽样瓶数	2	3	5	10

4.4 检验中如有一项指标不符合本标准时，应从本批其它各瓶中按相同数量抽取新样进行复检。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 1301 灭火剂定为不合格品，不能出厂和验收。

4.5 当供需双方对产品质量发生异议时，应从原灌装钢瓶重新取样，送指定的检验单位，按本标准规定的试验方法进行检验，并以检验单位的检验结果为准。

5 标志、包装、运输、贮存

5.1 盛装 1301 灭火剂的钢瓶内部要干燥和洁净，钢瓶外面应标明“1301 灭火剂”，每瓶都应附有产品质量合格证，合格证中应标明生产厂名称、产品名称、批号、净重、本标准编号及生产日期。

5.2 灌装 1301 灭火剂的钢瓶、1301 灭火剂的运输及贮存中的安全要求，按国家劳动总局颁发的《气瓶安全监察规程》中的有关条文执行。

附加说明：

本标准由中华人民共和国公安部提出，由公安部天津消防科学研究所归口。

本标准由公安部天津消防科学研究所负责起草。

本标准主要起草人彭承欣、陈玉潜。