

用色谱/质谱联用法分析研究 CFCs 及其替代物

杨成对 吴筑平 刘密新

(清华大学分析中心 北京 100084)

摘要 本文介绍了利用色谱/质谱联用法研究电冰箱中制冷剂和发泡剂的 CFCs 及其替代物,建立了分析方法,并对十几种 CFCs 及其替代物的成分进行了分析。

关键词 氯氟烃 制冷剂 发泡剂 替代物

1 前言

氯氟烃化合物 (Chlorofluorocarbons 简称 CFCs) 是广泛应用于制冷、空调、发泡和 aerosol 等行业中的一类化工产品。由于 CFCs 会破坏大气臭氧层,给人类生存造成很大的危害,为了保护环境,许多发达国家在 1987 年 9 月的蒙特利尔会议上,签定了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》,提出了限制直至禁止使用 CFCs 的实施方案。我国也于 1991 年 6 月成为蒙约的签约国,并规定 2005 年为全面停止生产和使用 CFCs 类物质的最后期限。

一个 CFCs 分子经阳光中紫外线的强烈照射产生分解,分解出的氯原子可以连续消耗数万个臭氧分子,形成紫外线光可直接透射到地球的臭氧层空洞。不同的氯氟烃类物质,对臭氧层的破坏能力是不同的,含氯原子多的破坏性有增强的趋势,不含氯原子的无破坏作用。为了方便研究,科学界引入了一个表征臭氧破坏能力的参数 ODP 值 (OZONE DEPLETION POTENTIAL, 即消耗臭氧潜能值)。CFC₁₁ 的 ODP 值被定为 1, 其他物质的 ODP 值都以此参考而产生。

CFCs 类物质不仅破坏臭氧层,而且有很高的“温室效应”。一个 CFC₁₁ 分子所造成的“温室效应”与一万个 CO₂ 分子相当。科学界将 CFC₁₁ 的 GWP 值 (GLOBAL WARMING POTENTIAL, 即全球变暖潜能值) 定为 1, 其它气体的 GWP 值都以此参考而产生。

受中国环境标志产品认证委员会和中国家用电器研究所的委托,自 1995 年 10 月以来,清

华大学分析中心对国内 26 个企业的 20 种不同型号的电冰箱的 CFCs 替代制冷剂和发泡剂的成分进行了分析,发出计量认证报告 100 份,不仅配合了国家环保局对替代物电冰箱进行了绿色标志的认证工作,而且推动了我国替代物电冰箱的研制工作。

2 分析仪器与分析条件

2.1 分析仪器: Finnigan4510 GC/MS

2.2 分析条件

GC 条件:

硅胶填充柱 柱长 2M 内径 3mm

柱温 90℃ 恒温 载气氮 流量 20ml/分

MS 条件: 电子能量 70eV 灯丝电流

0.25mA 扫描速度 1 次/秒

3 分析结果

样品为某电冰箱厂使用的电冰箱制冷剂,测

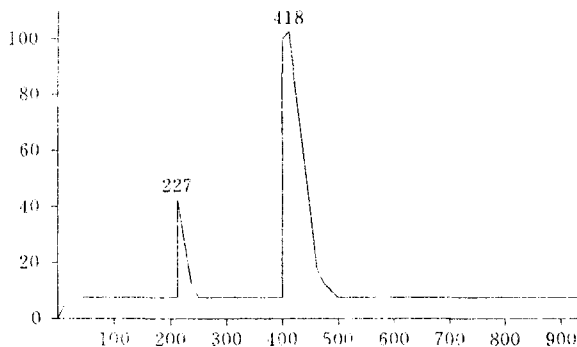


图1 电冰箱制冷剂的重建离子流色谱图

定其成分是否符合国家要求。现场从电冰箱中取出制冷剂,进行 GC/MS 测定。图 1 是电冰箱制冷剂的重建离子流色谱图。由图 1 看出,该制冷

剂是由两个主要组分组成。图2是这两个主要组分质谱图，227#为第一个峰、418#为第二个峰。

经计算机检索，两个组分分别为 HCFC₂₂ 和 HFC_{152a}。

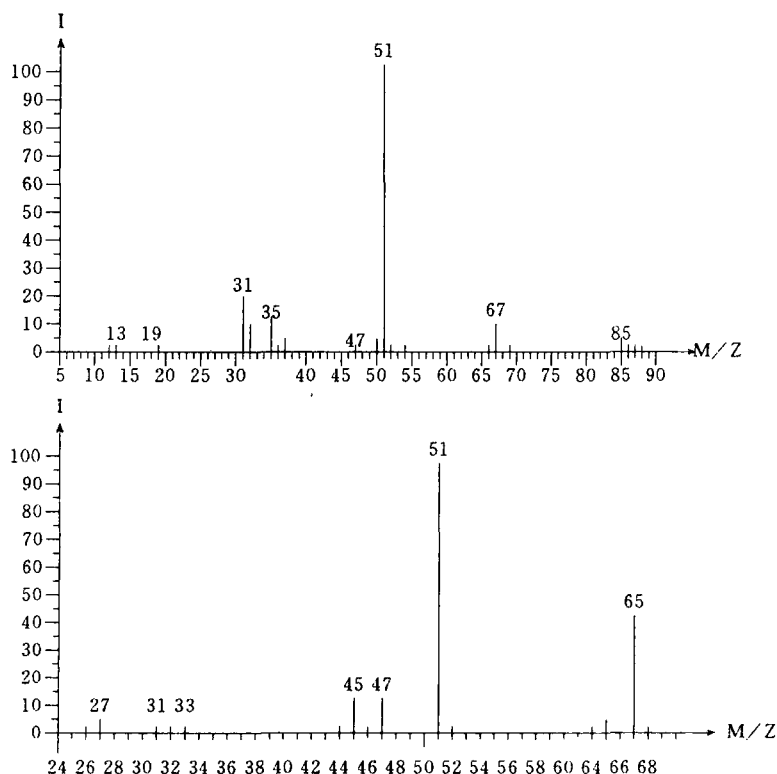


图2 两个主要组份的质谱图

利用色谱/质谱 (Finnigan 4510 型) 对电冰箱的制冷剂和发泡剂进行分析、鉴定;方法简便、可靠。检测结果证明,国内电冰箱 CFCs 的替代物制冷剂主要用 HFC_{134a}、丙烷 (HC₂₉₀)、异丁烷 (HC_{600a}) 和混合工质 (HFC_{152a} 与 HCFC₂₂ 混合)

等;国内电冰箱 CFCs 的替代物发泡剂主要用 HCFC_{141b}、环戊烷和 50% CFC₁₁ 等。国内电冰箱 CFCs 的替代物制冷剂和发泡剂的环保特性 ODP 和 GWP 比较见表 1; (其中 ODP 以 CFC₁₁ 为 1, GWP 也以 CFC₁₁ 为 1)

表 1 电冰箱 CFCs 的替代物制冷剂和发泡剂的环保特性比较

替代物	丙烷	异丁烷	HFC _{134a}	混合工质*	环戊烷	HCFC _{141b}	50% CFC ₁₁ **
ODP	0	0	0	很小	0	0.11	>0.50
GWP	0	0	0.34	较小	0	0.13	>0.50

* 混合工质 (HFC_{152a} 与 HCFC₂₂ 混合); 其中 HFC_{152a} 的 ODP 为 0, GWP 为 0.04; HCFC₂₂ 的 ODP 为 0.05, GWP 为 0.43。

** 因 CFC₁₁ 是绝对受控物质, 所以考虑 50% CFC₁₁ 的 ODP 和 GWP 没有意义。

4 电冰箱 CFCs 替代物的应用前景

众所周知,电冰箱使用的制冷剂和发泡剂的

化学物质主要是 CFCs、HCFCs、HFCs 和 HCs。CFCs 对臭氧层的破坏最严重, 而 HCFCs 比 CFCs 对臭氧层的破坏要小得多, HFCs 和 HCs

对臭氧层不会造成破坏；所以，CFCs 是首批禁用物质，HCFCs 则是 CFCs 的过渡替代物，而 HFCs 和 HCs 则可长期使用。根据两年多的分析

检测工作，我们总结出了目前国内电冰箱企业实施 CFCs 的替代物的具体方案，见表 2。

表 2 目前国内电冰箱 CFCs 的替代物的实施方案

方案	1	2	3	4	5	6	7	8
制冷剂	HFC _{134a}	异丁烷	混合工质	HFC _{134a}	丙烷	混合工质	HFC _{134a}	混合工质
发泡剂	环戊烷	环戊烷	环戊烷	HCFC _{141b}	HCFC _{141b}	HCFC _{141b}	50% CFC ₁₁	50% CFC ₁₁
替代长远性	长远	长远	过渡	过渡	过渡	过渡	短期	短期

从表 2 我们可以看出 1 和 2 是可以考虑长期使用的方案，所以，大量推广、使用 HFCs 和 HCs 作为 CFCs 的替代物是电冰箱企业的发展方向。

5 结束语

目前世界上关于 CFCs 的替代方案已基本明朗，但是所实施的方案，都不是令人十分满意的，因为一个完善的制冷剂和发泡剂必须满足以下要求：

1. 环保要求：ODP 为零，GWP 为零或接近零。
2. 热力学要求：压比，蒸发温度，临界温度，制冷量等合适。
3. 物化学要求：稳定性，溶油性，可燃性，密度等要满足要求。
4. 生理学要求：无毒，无刺激性气味。
5. 经济性要求：价格便宜，易获得。

迄今为止，世界上还没有发现一种经济性和能效超过 CFCs 的电冰箱制冷、发泡替代物质。目前我国在电冰箱生产过程中，不论是国产，还是引进国外技术，制冷剂和发泡剂的使用多种多样，尚未采用一种共同认可的方案。因此，我们衷心地希望国内电冰箱企业，加快 CFCs 替代技术的研究步伐，稳步开发、生产出即保护环境，又符合消费者利益的优质电冰箱。

参考文献

- 1 中国环境标志产品认证委员会编. 中国环境标志产品认证. 1994. 9
- 2 刘密新、吴筑平. CFCs 替代物的质谱数据库的建立与应用. 计算机与应用化学, Vol13 (1) 1996
- 3 徐敬东、周贻博、席勇. CFCs 替代电冰箱的性能及技术评估. 家用电器科技. 1997. 6
- 4 邹以文、蒋 盈. 澄清对“无氟”冰箱的消费误导. 家用电器. 1996. 11

Analysis for CFCs and Alternative by GC/MS

Yang Chengdui Wu Zhuping Liu Mixin

(Analysis Center of Tsinghua University Bijing 100084)

Abstract This paper introduces the research and analysis for CFCs and alternatives of blowing agents and refrigerants. Analytical method have been established. Over ten of CFCs and alternatives have been analyzed.

Key Words chlorofluocarbon (CFCs) refrigerant blowing agent alternatives.