### 中华人民共和国强制性国家标准

《全氟己酮灭火剂》

(报批稿) 编制说明

标准编制组 2024 年 5 月

#### 一、工作简况

#### (一) 任务来源

根据国家标准化管理委员会《关于下达<室外健身器材的安全 通用要求>等 22 项强制性国家标准制修订计划的通知》(国标委发〔2020〕22 号)的要求,强制性国家标准《全氟已酮灭火剂》制定项目由应急管理部归口,计划编号为 20201879-Q-450,应急管理部委托全国消防标准化技术委员会灭火剂分技术委员会(TC113/SC3)承担起草和技术审查任务。

### (二)制定背景

《〈关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书〉基加利修正案》于 2019 年在全球生效,对包括七氟丙烷(HFC227ea)、六氟丙烷(HFC236fa)在内的氢氟烃(HFCs)气体提出了"国际 HFC 递减协议"。 2021 年 4 月,我国宣布加入基加利协议,加强 HFCs等非二氧化碳温室气体的管控。随着传统哈龙、七氟丙烷、六氟丙烷等气体灭火剂受到环境公约的限制而逐步淘汰,环保高效的全氟已酮灭火剂受到了国内外广泛的重视。

全氟已酮即十二氟-2-甲基-3-戊酮,属全氟酮类化合物,在常温常压下为无色透明液体,沸点为 49 ℃,凝固点-108 ℃,在1个大气压下 25℃时密度为 1.6 g/mL,与水不混溶。全氟已酮作为一种卤代烃的衍生物有灭火阻燃的特性,灭火机理为物理和化学作用的组合,具有灭火效率高、毒性低、绝缘性能好、无残留,以及可常压储存和运输等优点。

全氟己酮作为灭火剂使用时较其他哈龙替代物(六氟丙烷、七氟丙烷等)有更优良的灭火性能(灭火浓度低,灭火时间短),

同时还兼具环境友好的特性。全氟已酮不含氯、溴、氮氢,其大气降解主要途径为光解,其臭氧消耗潜能值(ODP)值为0,大气寿命(ALT)为7天,全球变暖潜能值(GWP)<1。作为对比,目前国内广泛使用的七氟丙烷灭火剂在大气中的残存时间可达三十多年,GWP为3800,是典型的具有温室效应的物质。随着传统哈龙、七氟丙烷、六氟丙烷等气体灭火剂受到环境公约的限制和淘汰,以全氟已酮为代表的新型洁净高效灭火剂对于加强对精密设备、带电场所的火灾保护具有重要的战略意义。

国内已有多家氟化工企业独立开发出全氟已酮灭火剂产品,形成完整的全氟已酮灭火剂产业链和应用链。然而,由于缺乏统一的国家及行业标准,目前市场上全氟已酮灭火剂产品质量良莠不齐。全氟已酮灭火剂国家标准的制定和实施,将有利于规范产品生产和检验,提升产品的整体质量,使产品在灭火实战中发挥应有作用,保障人民群众生命财产安全。

#### 二、强制性国家标准编制原则、主要技术要求的依据及理由

#### (一) 标准编制原则

- 1. 本标准的制定立足于我国全氟己酮灭火剂产品的发展现状,兼顾各种场所、各类消防系统对全氟己酮灭火剂的需求,修订中遵循技术指标经济合理适用、利于批量生产、方便设计和使用拓展等原则,注重标准内容的实用性、易读性、可操作性;
- 2. 本标准的编写符合 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》和 GB/T 20001. 4-2015 《标准编写规则 第 4 部分 试验方法标准》中的规定;
  - 3. 本标准的制定结合国内外相关标准的最新内容, 相关试验

方法的准确度、精密度达到国际先进水平;

#### (二)标准主要技术内容及确定依据

#### 1. 范围

本标准界定了全氟己酮灭火剂的术语和定义,规定了技术要求、试验方法、检验规则、标志、充装、包装、运输和贮存,描述了对应的试验方法。

全氟己酮灭火剂的技术要求(见表 1),参考 ISO 14520-5:2019 中对全氟已酮灭火剂性能的要求,技术指标包括纯度、水分、酸度、非挥发性残留物、悬浮物或沉淀物。同时也与 ISO 14520-5:2019 最新修订工作同步,增加了对全氟-2-甲基-2-戊烯及其 HF 加成物含量、全氟-4-甲基-2-戊烯含量的要求,以上两类杂质具有一定的毒性和致敏性,因此严格限定它们在灭火剂中的含量。本文件中全氟-2-甲基-2-戊烯及其 HF 加成物含量 4000 mg/kg,以上指标略高于 ISO 14520-5:2019 修订版的要求,符合我国全氟已酮灭火剂生产技术水平。

全氟己酮灭火剂试验方法以通用性强、准确度高、灵敏度高 为基本原则,气相色谱法测成分和杂质含量、卡尔费休滴定法测 水分、电位滴定法测酸度、杯式燃烧法测灭火浓度,方法的验证 见本编制说明第3章节"主要试验方法的确定和验证分析"。

表1全氟己酮灭火剂技术要求

序号	项 目	指标	不合格类型
1	全氟己酮纯度 <b>/</b> %(m/m)	≥99.0	A

2	全氟-2-甲基-2-戊烯及其 HF 加成物含量/(mg/kg)	€90	A
3	全氟-4-甲基-2-戊烯含量/ (mg/kg)	≤1000	A
4	水分/ (mg/kg)	≤10	A
5	酸度 (以 HC1 计)/(mg/kg)	3	A
6	非挥发性残留物 <b>/</b> % (m/m)	0.03	В
7	悬浮物或沉淀物	不可见	В

全氟己酮灭火剂的充装是影响全氟己酮灭火剂安全应用的 关键环节。充装过程的不规范可能引入杂质和水分,全氟己酮灭 火剂可与水反应产生腐蚀性有机酸,进而会增加全氟已酮的腐蚀 性,加剧全氟已酮的储存乃至应用风险。标准工作组采购了2种 型号消防钢瓶(70L焊接钢瓶和10L无缝钢瓶),分别采用不同 的充装工艺充装了8批次全氟已酮灭火剂, 充装系数为 1050-1440 kg/m³, 充装后补充高纯氮气, 气瓶压力保持 4.2 MPa, 放置在室温条件下储存一年。储存期内对灭火剂的质量进行了监 测(见表2),储存期满1年后切割钢瓶并观察了钢瓶内部腐蚀 情况(见图1)。除7#、8#样品外其余钢瓶内部均有明显的锈蚀, 说明在充装前应设置必要的程序充分置换钢瓶中的微量水分。在 无缝钢瓶中锈蚀主要发生在钢瓶上部与蒸汽相接触部分,说明气 相中水含量更高,水分在液相全氟己酮中的溶解是一个缓慢的过 程,结合表2中1#~6#灭火剂水分和酸度数据,即使充装后短 期内检测结果符合要求,但长期储存中液相水分和酸度均会缓慢 增长,对钢瓶形成明显的腐蚀。因此有必要对全氟已酮灭火剂的 充装过程进行严格的规定,全氟己酮的充装应执行国家关于液化

气体充装、气瓶安全的规定,充装单位对充装过程的安全及充装 后灭火剂的质量负责,充装后容器内灭火剂的纯度、水分、酸度 等技术指标不应有明显的下降。

表 2 全氟己酮灭火剂技术要求

				7, , _	11/2 1/2 1/11 1/2			
试验	充装工	药剂	气瓶型号		灭火剂	质量监测		钢瓶腐
编号	艺 来源	来源	规格	充装前	充装后1天	充装后 1 个月	充装后1年	蚀情况
			焊接气瓶	纯度 99.93%	纯度 99.93%	纯度 99.93%	纯度 99.93%	明日府
1		中化	/70L/材	水分 3.3	水分 7.6	水分 7.7	水分 7.8	明显腐蚀
	直接灌		质 HP345	酸度 2	酸度 2	酸度2	酸度 2	浬
	装		无缝气瓶	纯度 99.93%	纯度 99.93%	纯度 99.92%	纯度 99.93%	明显腐
2		中化	/10L/材	水分 3.3	水分 9.8	水分 27.8	水分 32.9	· 竹业阁
			质 37Mn	酸度 2	酸度 2	酸度 10	酸度 10	伍
			焊接气瓶	纯度 99.97%	纯度 99.97%	纯度 99.97%	纯度 99.96%	明显腐
3	烘干气	诺亚	/70L/材	水分 6	水分 9	水分9	水分 13	· 竹业 樹
	瓶,抽真		质 HP345	酸度 0	酸度 0	酸度 0.1	酸度 0.3	M.
	空,灌装		无缝气瓶	纯度 99.97%	纯度 99.97%	纯度 99.97%	纯度 99.95%	明显腐
4	工,准衣	诺亚	/10L/材	水分 6	水分7	水分7	水分 12	独
			质 37Mn	酸度 0	酸度 0.1	酸度 0.1	酸度 0.5	124
	   烘干气		焊接气瓶	纯度 99.93%	纯度 99.93%	纯度 99.93%	纯度 99.93%	明显腐
5		中化	/70L/材	水分 3.3	水分 6.8	水分 20.6	水分 17.3	· 奶业阀
	瓶,置换 氮气1		质 HP345	酸度2	酸度2	酸度9	酸度 9	供
	次,抽真		无缝气瓶	纯度 99.93%	纯度 99.93%	纯度 99.93%	纯度 99.93%	轻微腐
6	空,灌装	中化	/10L/材	水分 3.3	水分 3.5	水分 4.4	水分 4.9	在版图
	1 / L / K		质 37Mn	酸度 2	酸度 2	酸度 2	酸度 2	M.
	烘干气		焊接气瓶	纯度 99.97%	纯度 99.97%	纯度 99.97%	纯度 99.96%	无明显
7	瓶,置换	诺亚	/70L/材	水分 6	水分 7	水分7	水分 10	腐蚀
	版, 直接 氦气 2		质 HP345	酸度 0	酸度 0	酸度 0	酸度 0	/N /G
	次,抽真		无缝气瓶	纯度 99.97%	纯度 99.97%	纯度 99.98%	纯度 99.97%	无明显
8	空,灌装	诺亚	/10L/材	水分 6	水分7	水分7	水分 10	腐蚀
	工,作次		质 37Mn	酸度 0	酸度 0	酸度 0	酸度 0	// /公



图 1 全氟己酮灭火剂长期储存后钢瓶内部腐蚀情况

#### 2. 试验方法的验证

#### (1) 纯度及杂质含量

全氟己酮的纯度测定采用气相色谱法,气相色谱可配置火焰离子化检测器 (FID) 或质谱检测器 (MS)。经筛选,固定相为60%苯基-全氟烷基聚硅氧烷的熔融石英毛细管柱对全氟已酮及其杂质的分离效果显著优于 GAS-Pro、KB-200 等氟化物的常用色谱柱,且色谱操作条件温和,适用性强。相应的色谱测试条件见表3,色谱图如图 2、图 3 所示。

表 3 色谱测试典型操作条件

载气	高纯氮气或氦气		
载气流速	0.4 mL/min		
分流比	35:1		
柱箱温度	35℃恒温		
检测器温度	200℃		
进样器温度	200℃		

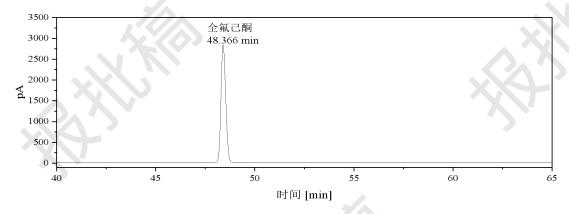


图 2 全氟已酮灭火剂色谱图

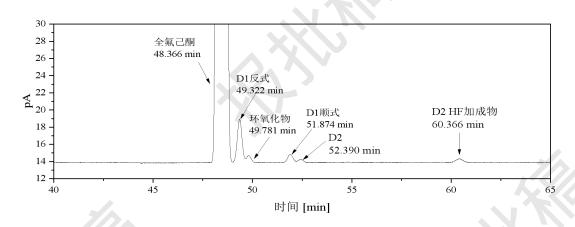


图 3 全氟己酮灭火剂色谱局部放大图

全氟己酮纯度的定量可以采用面积归一法。全氟-4-甲基-2-戊烯(图中对应 D1)、全氟-2-甲基-2-戊烯(图中对应 D2)及HF加成物的定量采用外标法,配制不同浓度的标准溶液,以标准溶液溶为横坐标,以标准溶液目标分析物色谱峰面积与样品中目标分析物色谱峰面积的差值为纵坐标,绘制标准曲线。将测试样品中目标化合物的色谱峰面积与标准曲线相对应,得到对应

的浓度。

#### (2) 水分

卡尔费休法电量法是测定微量水分含量的一种通用方法,也是测定卤代烃中水分含量的常用方法。考虑到全氟已酮化学结构存在羰基,易与甲醇等溶剂发生化学反应,在全氟已酮灭火剂水分测定时,要使用适合醛酮类物质的卡尔费休试剂。测试方法按GB/T 7376—2008 工业用氟代烷烃中微量水分的测定中 5.3 的规定进行。

#### (3) 酸度

全氟已酮灭火剂与水接触会发生反应生成酸性物质,故全氟已酮的酸度不适宜用常规方式测定。各生产企业推荐的全氟已酮酸度测试方法有比色法、核磁共振法和低温滴定法,其中比色法利用肉眼观察颜色的深浅误差较大,核磁共振波谱受限于仪器成本和方法灵敏度,标准工作组重点验证了低温电位滴定法测定酸度的可行性和准确度。

原理和步骤:低温和饱和盐溶液环境能有效抑制全氟已酮的水解,准备4份完全相同的低温饱和食盐水作为萃取溶液,1份萃取溶液与样品混合萃取样品中的酸,测定萃取液的电位值;对第一次萃取后的全氟已酮样品再利用同样的条件重复萃取两次,分别测定萃取液的电位值。最后一份萃取溶液用标准盐酸溶液依次滴定至前3次萃取液的电位值,根据标准酸溶液消耗量分别计算前3次萃取液的酸值,其中第2次、第3次萃取液的酸值主要为全氟已酮样品自身水解产生(两次测定取平均值),第1次萃取液酸值减去第2次、第3次萃取液酸值的平均值,即为样品本

身的酸度。本方法消除了全氟己酮易在萃取过程中水解导致的对酸值测定结果的影响,提高了测定的准确性和可靠性。

以三氟乙酸 (纯度  $\geq$  99.5%) 为标准品,加入到纯化后的全氟已酮样品(酸度为 0)中,加标水平分别为 1.2463 mg/kg、2.5792 mg/kg 和 2.9903 mg/kg。按照标准规定步骤检测样品酸度,每个加标水平平行测定 6 次,测试结果见表 4,各浓度水平加标回收率 93.0% ~ 104.3%,标准偏差 1.92% ~ 7.58%。

加加	炉标	加标 测试结果/ (mg/kg)					平均加	标准		
		浓度/							标回收	偏差
小	く平	(mg/kg)	1	2	3	4	5	6	率/%	/%
	1	1. 2463	1. 2787	1. 2943	1. 3076	1. 2811	1. 3467	1. 2932	104. 3	1.92
	2	2. 5792	2. 5343	2. 1592	2. 5871	2. 5487	2. 2342	2. 5224	94. 2	7. 58
	3	2. 9903	2. 8804	2. 6228	2. 8669	2. 9524	2. 6500	2. 7119	93. 0	4. 92

表 4 全氟己酮灭火剂酸度加标回收测试结果

#### (4) 非挥发性残留物

非挥发性残留物的测试方法同 GB 18614-2012 七氟丙烷灭火剂,通过加热使易挥发组分蒸发,称重测得残余非挥发性组分的比重。

#### (5) 悬浮物或沉淀物

取样于干净的比色管内,采用目视的方法定性鉴定灭火剂是否有悬浮物或沉淀物。

#### (6) 灭火浓度

产品标志上应标注产品对典型可燃物的灭火浓度,灭火浓度 的测试按照附录 B 规定的基于杯式燃烧器的灭火性能测试方法。 杯式燃烧器法是实验室测定气体灭火剂灭火浓度的国际通用方法,可参照 GB/T 20702-2006 《气体灭火剂灭火性能测试方法》。但由于全氟已酮沸点 49℃,常温下为液体,相关实验装置应进行必要的改装,增加灭火剂气化装置,全氟已酮灭火剂气化后混入空气,通过标准的杯式燃烧器装置,测试熄灭特定燃料火焰的临界浓度。

#### (7) 方法验证试验

应急管理部天津消防研究所、浙江诺亚氟化工有限公司、中 化蓝天氟材料有限公司三个实验室分别利用以上试验方法就两 批次样品开展比对试验,试验结果如表 5。不同实验室对各技术 指标测试结果的实际偏差均在可接受范围内。

表 5 不同实验室对全氟已酮灭火剂技术指标测试结果

	_		检测结果	_ ,,,,	标准偏	
样品	项目	天消所	诺亚	蓝天	平均值	差%
	纯度/%	99. 95	99. 97	99. 95	99. 96	0.01
	D2 含量/(mg/kg)	40	37	44	40. 3	8.7
	D1 含量/(mg/kg)	231	249	235	238.3	3.96
	水分/(mg/kg)	10	11	13	11.3	13.5
1	酸度/(mg/kg)	0.6	0.8	0.6	0.67	17. 3
9	非挥发性残留物/%	0.0005	0.0004	0.0005	0.0005	12. 4
	悬浮物或沉淀物	无	无	无	/	/
	灭火浓度/%	4 5	4.6	4 7	1 G	0.0
	(正庚烷)	4. 5	4.0	4.7	4.6	2. 2

	纯度/%	99.95	99. 94	99. 94	99. 94	0.01
	D2 含量/(mg/kg)	58	53	60	57	6. 3
	D1 含量/(mg/kg)	393	384	411	396	3. 47
	水分/(mg/kg)	12	11	14	12. 3	12.4
2	酸度/(mg/kg)	0.4	0.1	0.5	0.43	13. 3
	非挥发性残留物/%	0.0004	0.0003	0.0005	0.0004	25.0
	悬浮物或沉淀物	无	无	无		/
X	灭火浓度/%					
	(正庚烷)	4.6	4. 5	4.6	4.6	1.3

注: 部分试验项目相对标准偏差(RSD)较大,一方面由于样本基数太小, 一方面是测试精度的问题(如酸度、非挥发性残留物)。

## 三、与法律法规及其他强制性标准的关系,配套推荐性标准的制定情况

#### (一) 与法律法规及其他强制性标准的关系

本标准符合我国《标准化法》《产品质量法》《消防法》等有关法律和《强制性国家标准管理办法》(国家市场监督管理总局令第25号)、《应急管理标准化工作管理办法》(应急[2019]68号)等有关部门规章的规定,与GB50370—2005《气体灭火系统设计规范》、GB18614—2012《七氟丙烷(HFC227ea)灭火剂》、GB25972—2010《气体灭火系统及部件》的相关要求协调一致。

(二)配套推荐性标准的制定情况 本标准无配套推荐性标准。

# 四、与国际标准化组织、其他国家或地区有关法律法规和标准的对比分析

目前国家及国外同类标准主要有 ISO 14520-5: 2019《气体 灭火系统一物理性能和系统设计一第 5 部分: FK-5-1-12 灭火系统》,其中规定了全氟己酮灭火系统在性能、规格、使用和安全等方面的技术要求,其中列出了全氟己酮灭火剂的技术要求,但没有对应的测试方法。本标准充分考虑我国消防产品的管理模式,对全氟已酮灭火剂的质量控制与技术要求进行了更加详细的规定;与 ISO 14520-5: 2019 相比,本标准对灭火剂产品技术要求增加了全氟-2-甲基-2-戊烯含量、全氟-4-甲基-2-戊烯含量(ISO 14520-5 最新修订文件也将新增这两项指标),并补充了相关技术指标的测试方法。本标准与 ISO 14520-5: 2019 中全氟己酮灭火剂技术要求对比分析见表 6。

表 6 与国际标准技术指标对比

项目	本标准	ISO 14520-5: 2019
全氟已酮纯度	≥99.0%	≥99.0%
全氟-2-甲基-2-戊烯及其 HF 加成物含量	≤90 mg/kg	不要求
全氟-4-甲基-2-戊烯含量	≤1000 mg/kg	不要求
水分	≤10 mg/kg	≤10 mg/kg
酸度(以 HC1 计)	≤3 mg/kg	≤3 mg/kg
非挥发性残留物/%	≤ 0. 03%	≤ 0. 03%
悬浮物或沉淀物	不可见	不可见

五、重大分歧意见的处理过程、处理意见和依据

无。

#### 六、强制性标准实施过渡期建议

本标准自发布日期至实施日期之间的过渡期建议为12个月。 本标准修订内容不涉及原材料和产品生产设备、生产工艺的改造 更新投入,对检测设备的更新有限。相关技术要求的提高与当前 国内全氟已酮生产工艺水平相适应,不会引起生产成本的明显增 加。因此,本标准实施所需技术条件是成熟的,建议按照正常流 程进行发布和实施,本标准自发布日期至实施日期之间的过渡期 建议为12个月。

#### 七、实施强制性国家标准的有关政策措施

本标准的实施监督部门为市场监管、消防部门。对于产品生产、销售、使用不符合强制性标准的,依照《中华人民共和国消防法》第二十四条、《中华人民共和国产品质量法》《消防产品监督管理规定》等法律、部门规章的有关规定予以查处;构成犯罪的,依法追究刑事责任。

#### 八、对外通报的建议及理由

本标准涉及的全氟己酮生产企业,部分为国外生产企业。为 了保证国际贸易的公平,促进产品进出口贸易,避免技术壁垒, 建议对本标准修订情况进行对外通报。

#### 九、废止现行有关标准的建议

无。

#### 十、涉及专利的有关说明

在本标准起草过程中,标准编制组未识别到涉及本标准的专利内容。

十一、强制性国家标准所涉及产品、过程或服务的目录本标准所涉及的产品为"全氟己酮灭火剂"产品。 十二、其他应予以说明的事项 无。