

# 关于制冷剂气相中不凝性气体测定方法的探讨

胡鹏飞

浙江衢州联州致冷剂有限公司 浙江 衢州 324004

**[摘要]**对制冷设备中不凝结气体的来源、分布、对制冷设备的影响、对制冷设备的危害、解决方法等进行了分析。氟代甲烷制冷剂中的非凝结气体主要来源于液态制冷剂中的原始空气。由于制冷剂中的 NCG 含量太高, 会改变制冷机的性能, 进而影响制冷机的性能。通过与外资企业的合作, 了解到国外对制冷剂中 NCG 的含量非常重视。由于国外的标准空气价格高、操作复杂, 所以采用玻璃注射器进样, 并对面积规一化的法定量进行修正, 既简单又经济, 虽然精度比外标法稍低, 但与外标法的测量结果是完全一致的。

**[关键词]**不凝性气体; 制冷剂气体; 测定方法

**[DOI]** 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.10.411

## 引言

在制冷系统中, 所谓的“不凝性气体”就是在一个特定的温度和压力下, 在一个特定的温度和压力下, 当不凝性气体时, 压缩机的能量消耗增加, 而制冷量下降。因此, 对不凝性气体进行研究, 对其危害进行分析, 并对其进行及时的清除是十分必要的。

### 一、不凝性气体的产生

非凝性气体来自空气, 很少一部分来自冷却液体或润滑油。在大气中, 如氮气、氧气、二氧化碳等未凝性气体<sup>[1]</sup>, 经由以下通道进入制冷系统:

1. 充注制冷剂前, 制冷系统排空不充分
2. 充注制冷剂时带入制冷系统内

在冷却系统充入制冷剂前, 将充入管道中的空气, 由于人为或其他因素, 在充入制冷剂时, 管道中的空气不会被抽干, 而是与冷却系统相连。

3. 在维修制冷系统时, 容易混入不凝性气体

由于制冷设备的长时间运转, 必然要进行检修、检修、更换, 因此, 在拆装、拆装过程中经常会有空气进入制冷系统。

4. 从外界大气中渗入系统内部

在某些制冷系统中, 当工作压力比大气压低时, 空气会从不同的裂缝进入制冷系统。这种裂缝分布在各种阀门、压缩机、非焊接部位等许多部位, 因此, 通过裂缝泄漏, 进入系统的空气也是不容忽视的。

5. 来自制冷剂的化学反应

氨制冷系统的制冷剂氨在一定的温度和压力下会发生分解, 分解的速度与温度、压力呈正相关, 随着温度的升高, 压强的增大, 氨的分解速度也会加快。而在氟利昂制冷系统中, 氟利昂会与混合的杂质发生化学反应, 从而形成不凝性气体。例如R12在特定的条件下与水反应, 生成CO<sub>2</sub>。

6. 润滑油的分解也会产生不凝性气体

在冷却系统中, 某些润滑油, 例如矿物润滑油, 在复杂的工作条件下, 会分解生成各种碳氢化合物, 并与制冷剂混合。

### 二、不凝性气体的分布

在制冷系统中, 如果存在于低压端的不凝性气体, 则会迅速地将其吸入到高压端。因此, 一般情况下, 不凝性气体集中在冷凝器或高压储罐的高压系统。不管是汽化冷凝器, 还是管壳冷凝器, 非凝性气体都会黏附在传热面上, 而非凝性气体会聚集在离入口较远的空气流速较慢的地方。

### 三、不凝性气体测定方法

1. 外标法

外标法是一种与内标法相比较的方法, 它是将一定数量的标准物质(对照品)加入到一种空白溶剂中, 然后在与未知样品平行的条件下, 进行样品的加工和检验。通过对样品的不同浓度进样, 将样品的峰面积作为标准曲线, 以此来确定样品中样品的含量。比如, 用层析技术, 要了解被测试的样本的浓度。为了准确再现样品的进样, 本标准对六通阀的进样方式进行了详尽的阐述。通过阀门进样, 不但能保证样

品的定量分析和重现性, 还能使其与周围的空气隔绝, 从而防止了空气对试样的污染<sup>[2]</sup>。其具体做法是, 先用标准气测得空气的绝对反应系数, 再用同样的方法测量制冷剂试样的气相中的不凝性气体, 并将测量值修正至25℃。六通阀在日常工作中必须配备特殊的阀门进样器, 因此, 为便于操作, 本研究团队将六通阀门改造为玻璃注射器, 采用1.49%的标准气体作为外部标气, 四种标准气体(氢)作为模拟制冷剂, 并在相同的条件下, 六通阀门与玻璃注射器对不同的分析员进行测试。由上述分析可知, 使用六通阀进样, 通过外标法进行定量测量, 得到的测量值与实际样品的误差很小, 最大相对误差仅为5.93%。不同的分析者都使用了玻璃注射器进样, 外标法的定量分析结果与低浓度的不凝性气体样品的实测值有很大的差异, 但在不凝性气体含量低于1.5%的情况下, 不会影响实验结果的判断。因此, 在实际生产中, 有经验的分析员可以在工艺分析中使用玻璃注射器进样, 并通过外标法对制冷剂气相中的不凝性气体进行定量分析。

#### 2. 校正面积归一化法

修正面积归一化方法具有简单、准确、定量的优点, 定量的结果与进样量无关, 操作条件对其影响很小; 基本原理是: 采用气相色谱技术, 在所选择的层析条件下, 将不凝性气体与其他成分分开, 用热传导探测器(TCD)进行测量, 摩尔(或容积)归一化方法进行不凝性气体的含量的计算。首先, 要确定其相对摩尔(或容积)修正系数, 再在同样的条件下测量制冷剂试样的气相中的不凝性气体, 并最终校正至25℃<sup>[3]</sup>。修正区域归一与外标法相比, 无需外部采购标准气体, 无需安装专用的阀进样装置, 但是, 这种方法对样品的纯度要求很高, 或者含有的杂质全部出峰, 并且有标准物质方便地进行修正系数的计算。

#### 结束语

本文详细介绍了目前在制冷剂行业中所使用的两种非凝性气体的气相色谱法, 六通阀进样, 外标法对制冷剂样品中的不凝性气体的定量分析, 具有较高的精度。在日常分析中, 由于国外的标准空气价格高、操作复杂, 所以采用玻璃注射器进样, 并对面积规一化的法定量进行修正, 既简单又经济, 虽然精度比外标法稍低, 但与外标法的测量结果是完全一致的。探讨了不同工作人员使用玻璃注射器进样和外标法定量测定的问题。实验证明, 这种方法简单、快捷, 无需安装专用的阀式进样器, 尽管对低浓度的不凝性气体样品的测量值与实际值有很大的差异, 但在不凝性气体含量低于1.5%的情况下, 不会影响实验结果的判断。在实际生产中, 对工艺进行分析的技术人员也可以使用玻璃注射器进样, 通过外标法进行定量分析。

#### 参考文献

- [1] AHRI 700-2019, 制冷剂规格[S].
- [2] GB/T 31400-2020, 氟代烷烃不凝性气体(NCG)的测定气相色谱法[S].
- [3] GB/T 33063-2021, 制冷剂用氟代烯烃不凝性气体(NCG)测定通用方法[S].