

# 修订《制冷机用溴化锂溶液》化工行业标准编制说明

## 1 任务来源

根据国家工业和信息化部文件“工信厅科函〔2020〕263号《工业和信息化部办公厅关于印发2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》”的要求，全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会将于2022年年底完成《制冷机用溴化锂溶液》化工行业标准的修订工作，计划编号为：2020-1392T-HG，根据工作需要拟提前至2021年年底完成，本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会归口。

主要起草单位有：镇江市富来尔制冷工程技术有限公司、河北摩尔环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、青岛仁通制冷有限公司、连云港振圣溴化锂有限公司。

## 2 目的意义

制冷机用溴化锂溶液，按添加缓蚀剂的不同分为两类：I类为铬酸锂作缓蚀剂；II类为钼酸锂作缓蚀剂类。I类外观为黄色透明液体；II类为无色透明液体。溴化锂溶液是溴化锂制冷机在制冷工作中所需的重要工质，在目前世界上广泛使用的吸收式制冷机和吸收式热泵机中起着非常重要的作用。

化工行业标准《制冷机用溴化锂溶液》（HG/T 2822-2012）已经实施近8年，随着国内溴化锂行业的发展，生产规模及产品质量都有了很大的提高，使用地区和行业也拓展了好多，对产品的指标及指标参数都有了新的要求，原标准的适用性问题便凸现出来，因此行业内生产企业提出了修标意见，特别是影响溶液吸收性能的铜、铁、钾、钠离子，增强溶液腐蚀性的氯离子等指标。

本次修订化工行业标准《制冷机用溴化锂溶液》（HG/T 2822-2012），按照产品的生产和使用的实际情况，对产品中关键性指标进行修订和补充，修改钾和钠、铁、氯化物及铵盐含量指标参数，铁含量测定增加原子吸收分光光度法，硫酸盐、氯化物、溴酸盐、铵盐含量测定增加液相色谱仪法，增加铜含量指标及试验方法。修订后标准的技术要求科学合理，试验方法经典先进，对行业真正起到与时俱进、引领和促进行业进步的作用，并达到统一和规范市场的目的。标准修订完成、发布实施后，对国内溴化锂溶液生产企业的生产管理和销售市场有着十分重要的指导意义。

## 3 产品概况

3.1 产品名称：制冷机用溴化锂溶液 英文名：Lithium bromide solution for refrigerating machine use

### 3.2 产品性质

溴化锂为白色结晶或结晶性粉末，分子式为 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ；分子量为104.86，其中LiBr占82.82%（Li6.62%，Br76.20%）， $\text{H}_2\text{O}$ 占17.18%；能溶于0.6倍的水，0.4倍的沸水；易溶于乙醇、乙二醇；也可溶于乙醚或戊醇等有机溶剂。溴化锂脱水后为无水盐，熔点 $547^\circ\text{C}$ ，分子式为 $\text{LiBr}$ ；分子量为86.84，其中Li占7.99%，Br占92.01%；相对密度3.464(25 $^\circ\text{C}$ )。溴化锂溶液由固体溴化锂溶解于水而成，无毒、无嗅有咸苦味。作为吸收式制冷机的吸收剂，它具有下列优点：与冷剂的沸点相差大；有吸收温度比它低的冷剂蒸汽的能力；粘度低，化学稳定性好；较易获得，价格低廉；无毒环保。溴化锂溶液是无色透明液体，在大气下对普通碳素钢具有较强的腐蚀性。为此在产品出厂前就加入了铬酸锂( $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ )或钼酸锂( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ )以做为缓蚀剂。加入铬酸锂的溶液呈淡黄色，并且有较轻微的毒性；加入钼酸锂的溶液仍为无色。为了降低溴化锂溶液对设备的腐蚀性，将溴化锂溶液产品调成微碱性，但在空气中能吸收二氧化碳而析出碳酸锂沉淀，所以应密封保存。

### 3.3 产品用途

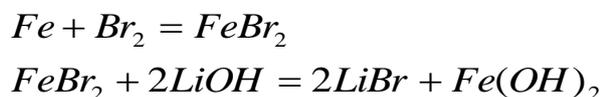
制冷机用溴化锂溶液主要用于空调系统中的冷源，广泛适用于轻纺、化工、制药、电子、冶金、食品等工矿企业，也适用于宾馆、商场、剧院、医院、大楼等场所。

### 3.4 生产工艺

#### 3.4.1 溴化亚铁法

将溴与铁屑反应后，加入氢氧化锂，冷却、分离其液体而得。

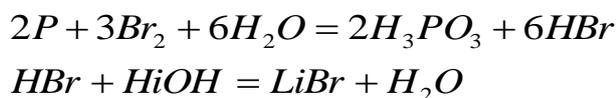
化学反应方程式：



#### 3.4.2 赤磷法

将赤磷放入盛水的反应器中，在搅拌下缓缓加入溴，使其反应得到氢溴酸，再加入氢氧化锂而得。

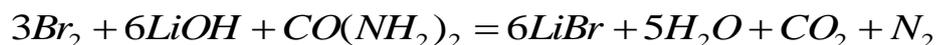
化学反应方程式：



#### 3.4.3 尿素还原法

将氢氧化锂与溴反应，然后用尿素还原反应中生成的溴酸盐，得到溶液。

化学反应方程式：



### 3.5 生产厂、产量

目前国内制冷机用溴化锂溶液生产的厂家主要有：

镇江市富来尔制冷工程技术有限公司	1500吨/年
青岛仁通制冷有限公司	1000吨/年
连云港振圣溴化锂有限公司	1000吨/年

## 4 修标原则

- 4.1 积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- 4.2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 4.3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4.4 符合用户要求，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 4.5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

## 5 国内外标准概况

到目前为止，未查阅到相关的国外标准，只有化工行业标准《冷机用溴化锂溶液》HG/T 2822-2012。

## 6 修标依据

- 6.1 《冷机用溴化锂溶液》HG/T 2822-2012；
- 6.2 用户要求；
- 6.3 生产厂家质量月报（见附表1）；
- 6.4 生产厂家试验累积数据（见附表2）。

## 7 简要编制过程

全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会接到国家工业和信息化部文件“工信厅科函〔2020〕263号《工业和信息化部办公厅关于印发2020年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》”后，全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会即展开了《制冷机用溴化锂溶液》化工行业标准修订的前期准备工作，向各有关生产企业发修标调查函，查阅相关资料，广泛征求企业、用户的意见，对收到的回执进行分析归纳总结，并组建起草小组。起草小组整理汇总标准及有关技术资料，提出了文献小结。

2021年4月由于新冠病毒疫情对标准制修订工作的影响，标准制定修订工作方案会采用网络会议形式。在会上修标工作小组对《制冷机用溴化锂溶液》化工行业标准的修订进行了认真仔细的讨论，提出修标意见和建议。主要内容包括：（1）修改铵含量指标，I类和II类由“不大于0.001%”改为“不大于0.0001%”；（2）修改铁含量指标，I类和II类由“不大于0.001%”改为“不大于0.0001%”；（3）修改金属钾钠含量指标，I类和II类由“不大于0.05%”改为“不大于0.03%”；（4）修改氯化物含量指标，I类和II类由“不大于0.1%”改为“不大于0.05%”；（5）增加金属铜含量指标，指标参数为：I类和II类“不大于0.0001%”。具体工作安排为：（1）2021年5月底前，中海油天津化工研究设计院有限公司负责完成标准征求意见稿及编制说明，生产企业提供连续两年的质量月报数据，并按照确定的试验方法进行累积试验，并提供15批实验数据；（2）2021年6月底由中海油天津化工研究设计院有限公司负责将标准征求意见稿（草案）和编制说明（草案），寄给全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会各位委员、生产厂及用户，并在www.trici.com.cn网上公开，广泛征求行业内意见

## 8 标准内容说明

本次修标，结合国内制冷机用溴化锂溶液生产和使用的实际情况，对化工行业标准《冷机用溴化锂溶液》HG/T 2822-2012进行修订，具体修改情况如下：

具体修订后标准的技术要求及试验方法见表1。

表1 《制冷机用溴化锂溶液》技术要求及试验方法

项 目	指 标				试验方法
	本次修标		HG/T 2822-2012		
	I类	II类	I类	II类	
溴化锂 (LiBr) w/% $\geq$	50.0	50.0	50.0	50.0	电位滴定法
铬酸锂 (Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ) w/%	0.15~0.25	—	0.15~0.25	—	分光光度法
钼酸锂 (Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ) w/%	—	0.005~0.03	—	0.005~0.03	分光光度法
钠 (Na) 和钾 (K) w/% $\leq$	0.03	0.03	0.05	0.05	原子吸收分光光度计法
钙 (Ca) w/% $\leq$	0.005	0.005	0.005	0.005	原子吸收分光光度计法
镁 (Mg) w/% $\leq$	0.001	0.001	0.001	0.001	原子吸收分光光度计法
铁 (Fe) w/% $\leq$	0.000 1	0.000 1	0.001	0.001	限量比色法、原子吸收分光光度计法
铜 (Cu) w/% $\leq$	0.000 1	0.000 1	—	—	原子吸收分光光度计法
pH (100 g/L 溶液)	9.0~10.5	9.0~10.5	9.0~10.5	9.0~10.5	pH 计法
硫酸盐 (以 SO <sub>4</sub> 计) w/% $\leq$	0.02	0.02	0.02	0.02	限量比色法、液相色谱仪法
氯化物 (以 Cl 计) w/% $\leq$	0.05	0.05	0.10	0.10	电位滴定法、液相色谱仪法
溴酸盐 (以 BrO <sub>3</sub> 计) w/% $\leq$	0.003	0.003	0.003	0.003	限量比色法、液相色谱仪法

碳酸盐（以 CO <sub>3</sub> 计） w/%	≤	0.02	0.02	0.02	0.02	限量比浊法
铵盐（以 NH <sub>4</sub> 计） w/%	≤	0.000 1	0.000 1	0.001	0.001	限量比色法、液相色谱仪法

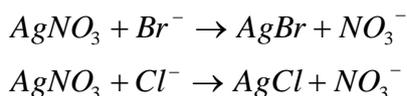
各指标项目的测定方法如下：

原化工行业标准各个指标的测定方法，经过相关单位多年的试验验证，具有实验数据准确、可靠，可操作性强的特点。但随着国内外分析科学技术的进步，各种先进的仪器检测设备已被广泛运用，使得检测工作更加高效、科学、准确，减少很多人为因素的影响，让检测结果更具真实性和公信力。因此本次修标，对增加的铜含量测定采用原子吸收分光光度计法，铁含量增加原子吸收分光光度计法，硫酸盐、氯化物、溴酸盐、铵盐含量测定增加液相色谱仪法。

#### 溴化锂含量和氯化物含量的测定

原化工行业标准采用电位滴定法测定溴化锂含量和氯化物含量。其原理是将规定的指示电极和参比电极浸入同一被测溶液中，在滴定过程中，参比电极的电位保持恒定，指示电极的电位不断改变。在化学计量点前后溶液中被测物质浓度的微小变化，会引起指示电极电位的急剧变化，指示电极电位的突跃点就是滴定终点。

反应方程式：



使用该方法可以完全将卤素全部测定出来，并且克服了终点难以人为认定的缺点。

原化工行业标准中氯化物含量的测定是用硝酸将溴离子氧化为溴，加热蒸出除去溴，再电位滴定法测定氯化物含量。从总量中减去氯的含量，得出溴化锂的含量。

#### 铬酸锂含量的测定

采用二苯碳酰二肼分光光度法，本次修标不做修改。

#### 钼酸锂含量的测定

利用五价钼与硫氰酸盐形成橙色络合物，在 460 nm 处测定其吸光度，定量钼酸锂的含量，本次修标不做修改。

#### 钾和钠总含量的测定

采用标准加入法，用空气-乙炔火焰于原子吸收分光光度计 589.0 nm、766.5 nm 波长处，分别测定钠和钾含量。与原标准方法一致。

#### 钙含量的测定

采用标准加入法，用空气-乙炔火焰于原子吸收分光光度计波长 422.7 nm 处，测定钙含量。与原标准方法一致。

#### 镁含量的测定的测定

采用标准加入法，用空气-乙炔火焰于原子吸收分光光度计波长 285.2 nm 处，测定镁含量。与原标准方法一致。

## 铁含量的测定

本次修标，增加原子吸收分光光度计法，并作为仲裁法与原标准限量比色法并列。

限量比色法：在酸性条件下，铁( $\text{Fe}^{3+}$ )与硫氰酸铵生成红色络合物，用正丁醇萃取，有机层所呈红色与同时同样处理的铁标准比对溶液进行比较。

原子吸收分光光度计法：采用标准加入法，用空气-乙炔火焰于原子吸收分光光度计波长 248.3 nm 处，测定铁含量。

## 铜含量的测定

为新增指标，采用标准加入法，用空气-乙炔火焰于原子吸收分光光度计波长 327.4 nm 处，测定铜含量。

## pH的测定

按照《无机化工产品水溶液中 pH 值测定通用方法》GB/T 23769—2009，用 pH 计测定其 pH 值。与原标准方法一致。

## 硫酸盐的测定

本次修标，增加液相色谱仪法，并作为仲裁法与原标准限量比浊法并列。

限量比浊法：在盐酸介质中，加氯化钡与试验溶液中的硫酸根离子生成白色沉淀，与同方法处理的硫酸盐标准比浊溶液进行比较。

液相色谱仪法：试验溶液进入阴离子交换柱，经淋洗液洗脱，试验溶液中的阴离子在阴离子交换柱上发生交换—洗脱—再交换—再洗脱，被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。一定的浓度范围内组分的峰面积与组分浓度成正比，从而测定硫酸盐含量。

## 氯化物含量的测定

本次修标，增加液相色谱仪法与原标准电位滴定法并列，电位滴定法作为仲裁法。

电位滴定法：用硝酸将溴离子氧化为溴，并加热蒸出。在酸性的乙醇-水溶液中，以银（银-硫化银）电极为测量电极，甘汞电极为参比电极，用硝酸银标准滴定溶液滴定电位突跃确定其反应终点。

液相色谱仪法：试验溶液进入阴离子交换柱，经淋洗液洗脱，试验溶液中的阴离子在阴离子交换柱上发生交换—洗脱—再交换—再洗脱，被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。一定的浓度范围内组分的峰面积与组分浓度成正比，从而测定氯化物含量。

## 溴酸盐含量的测定

本次修标，增加液相色谱仪法，并作为仲裁法与原标准限量比色法并列。

限量比色法：在酸性介质中，试验溶液中的溴酸盐使溶液中的溴离子氧化而析出游离的溴，用四氯化碳萃取游离的溴，溴使四氯化碳层呈黄色，与同方法处理的溴酸盐标准比对溶液比较。

液相色谱仪法：试验溶液进入阴离子交换柱，经淋洗液洗脱，试验溶液中的阴离子在阴离子交换柱上发生交换—洗脱—再交换—再洗脱，被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。一定的浓度范围内组分的峰面积与组分浓度成正比，从而测定溴酸盐含量。

## 碳酸盐的测定

盐酸与碳酸盐反应生成的二氧化碳，与氢氧化钡生成白色沉淀，与同时同样处理碳酸盐标准比对溶液进行比较。与原标准方法一致。

## 铵盐含量的测定

本次修标，增加液相色谱仪法，并作为仲裁法与原标准限量比色法并列。

限量比色法：在碱性介质中，铵盐经反应生成氨气，经吸收后与纳氏试剂反应呈黄色，与同方法处理的铵标准比对溶液进行比较。

液相色谱仪法：试验溶液进入阳离子交换柱，经淋洗液洗脱，试验溶液中的铵离子在阳离子交换柱上发生交换—洗脱—再交换—再洗脱，被淋洗液带到检测器中形成高斯分布型色谱峰。一定的浓度范围内组分的峰面积与组分浓度成正比，从而测定铵盐含量。

## 9 标准属性

本标准为您推荐性化工行业标准。

## 10 标准水平分析

本标准的修订按照国内实际生产和使用情况进行，指标设置合理，试验方法均采用经典、科学、先进的方法，可操作性强，结果稳定、精确、可靠。

综合分析，本标准达到国内先进水平。

附表1 生产厂家质量月报

## 1、镇江市富来尔制冷工程技术有限公司质量月报

时 间	溴化锂 (LiBr) w/%	铬酸锂 (Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ) w/%	钼酸锂 (Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ) w/%	钠 (Na) 和 钾 (K) w/%	钙 (Ca) w/%	镁 (Mg) w/%	铁 (Fe) w/%	pH(100 g/L 溶液)	硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> 计) w/%	氯化物(以 Cl 计) w/%	溴酸盐 (以 BrO <sub>3</sub> 计) w/%	碳酸盐 (以 CO <sub>3</sub> 计) w/%	铵盐 (以 NH <sub>4</sub> 计) w/%
2019.1	50.2	---	0.016	0.03	未检出	未检出	未检出	10.0	0.01	0.09	未检出	0.01	未检出
2019.2	50.3	---	0.016	0.02	未检出	未检出	未检出	9.65	0.01	0.04	未检出	0.01	未检出
2019.3	50.1	---	0.016	0.03	未检出	未检出	未检出	9.87	0.01	0.10	未检出	0.01	未检出
2019.4	50.1	---	0.015	0.02	未检出	未检出	未检出	10.1	0.01	0.03	未检出	0.01	未检出
2019.5	50.1	0.19	---	0.02	未检出	未检出	未检出	10.1	0.01	0.02	未检出	0.01	未检出
2019.6	50.1	0.19	---	0.02	未检出	未检出	未检出	10.5	0.01	0.08	未检出	0.01	未检出
2019.7	50.1	---	0.015	0.02	未检出	未检出	未检出	10.3	0.01	0.04	未检出	0.01	未检出
2019.8	50.1	---	0.015	0.02	未检出	未检出	未检出	10.0	0.01	0.07	未检出	0.01	未检出
2019.9	50.1	0.18	---	0.02	未检出	未检出	未检出	9.86	0.01	0.04	未检出	0.01	未检出
2019.10	50.1	0.18	---	0.02	未检出	未检出	未检出	9.66	0.01	0.04	未检出	0.01	未检出
2019.11	50.1	0.20	---	0.03	未检出	未检出	未检出	9.84	0.01	0.09	未检出	0.01	未检出
2019.12	50.1	---	0.015	0.03	未检出	未检出	未检出	10.2	0.01	0.08	未检出	0.01	未检出
2020.1	50.1	---	0.014	0.02	未检出	未检出	未检出	10.3	0.01	0.03	未检出	0.01	未检出
2020.2	50.3	0.18	---	0.03	未检出	未检出	未检出	10.2	0.01	0.09	未检出	0.01	未检出
2020.3	50.3	0.18	---	0.03	未检出	未检出	未检出	9.63	0.01	0.09	未检出	0.01	未检出
2020.4	50.3	0.18	---	0.01	未检出	未检出	未检出	9.94	0.01	0.01	未检出	0.01	未检出
2020.5	50.3	---	0.016	0.02	未检出	未检出	未检出	9.92	0.01	0.04	未检出	0.01	未检出
2020.6	50.3	0.18		0.02	未检出	未检出	未检出	10.2	0.01	0.04	未检出	0.01	未检出
2020.7	50.3	---	0.015	0.02	未检出	未检出	未检出	10.1	0.01	0.09	未检出	0.01	未检出
2020.8	50.3	0.18	---	0.02	未检出	未检出	未检出	10.2	0.01	0.04	未检出	0.01	未检出
2020.9	50.3	---	0.016	0.02	未检出	未检出	未检出	10.3	0.01	0.03	未检出	0.01	未检出
2020.10	50.3	---	0.016	0.02	未检出	未检出	未检出	9.83	0.01	0.03	未检出	0.01	未检出

2020.11	50.3	—	0.016	0.02	未检出	未检出	未检出	9.77	0.01	0.09	未检出	0.01	未检出
2020.12	50.3	0.19	—	0.02	未检出	未检出	未检出	10.2	0.01	0.03	未检出	0.01	未检出

附表2 生产厂家试验累积数据

序号	溴化锂 (LiBr) w/%	铬酸锂 (Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> ) w/%	钼酸锂 (Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ) w/%	钠 (Na) 和钾 (K) w/%	钙 (Ca) w/%	镁 (Mg) w/%	铁 (Fe) w/%	铜 (Cu) w/%	pH (100 g/L 溶液)	硫酸盐(以 SO <sub>4</sub> 计) w/%	氯化物(以 Cl计) w/%	溴酸盐 (以 BrO <sub>3</sub> 计) w/%	碳酸盐 (以 CO <sub>3</sub> 计) w/%	铵盐 (以 NH <sub>4</sub> 计) w/%
1	50.1	0.18	---	0.02	未检出	未检出	未检出	未检出	9.59	0.01	0.05	0	0.01	0
2	50.1	0.18	---	0.02	未检出	0.0003	未检出	未检出	10.1	0.01	0.05	0	0.01	0
3	50.1	0.18	---	0.02	未检出	未检出	未检出	未检出	10.2	0.01	0.04	0	0.01	0
4	50.1	0.19	---	0.02	未检出	未检出	未检出	未检出	9.69	0.01	0.05	0	0.01	0
5	50.3	0.19	---	0.02	未检出	未检出	0.0001	未检出	10.2	0.01	0.05	0	0.01	0
6	50.3	0.17	---	0.02	0.001	未检出	未检出	未检出	10.4	0.01	0.05	0	0.01	0
7	50.3	0.18	---	0.02	未检出	未检出	未检出	未检出	10.1	0.01	0.02	0	0.01	0
8	50.2	---	0.016	0.02	未检出	0.0005	未检出	未检出	9.80	0.01	0.05	0	0.01	0
9	50.3	---	0.016	0.02	未检出	0.0004	未检出	未检出	9.93	0.01	0.03	0	0.01	0
10	50.1	---	0.015	0.02	未检出	未检出	未检出	未检出	9.56	0.01	0.05	0	0.01	0
11	50.3	---	0.015	0.02	0.001	未检出	未检出	0.0001	10.3	0.01	0.05	0	0.01	0
12	50.2	---	0.016	0.02	0.002	未检出	0.0001	未检出	9.62	0.01	0.05	0	0.01	0
13	50.1	---	0.015	0.02	0.001	0.0007	未检出	0.0001	9.98	0.01	0.02	0	0.01	0
14	50.1	---	0.014	0.02	未检出	未检出	未检出	未检出	10.1	0.01	0.03	0	0.01	0
15	50.1	---	0.015	0.01	未检出	未检出	未检出	0.0001	9.78	0.01	0.03	0	0.01	0