团体标准

《三氟甲磺酸中杂质的检测》

（报批稿）

编制说明

《三氟甲磺酸中杂质的检测》标准编制组

二O二一年六月

一、项目背景

1．任务来源

2021年4月河北省标准化协会办公室下达“《2021年度第二批协会标准制订计划》的通知”，批准“三氟甲磺酸中杂质的检测”标准立项，由中船重工（邯郸）派瑞特种气体有限公司承担标准制定任务。

2．工作简要过程

本标准制定工作于2021年4月开始启动，中船重工（邯郸）派瑞特种气体有限公司收到标准制定任务通知后，成立了标准编制组，确定了人员分工和工作计划。

2021年4月至2021年5月，编制组查阅了相关资料，细化了标准制定的要点，编制了标准草案；

2021年5月至2021年6月，标准编制组通过标准试验验证解决了标准制定工作中相关技术问题。根据试验验证结果，制定了标准征求意见初稿。

2021年6月至2021年7月，标准编制组向相关单位发送标准征求意见稿，并征求意见。

2021年7月至2021年8月，编制组根据各单位提出的修改意见和建议，进一步修改完善标准征求意见稿。邀请相关专家，开展专家审定会，对标准征求意见稿进行了研讨。

2021年8月至2021年9月，编制组根据专家审定会提出的修改意见和建议，进一步修改完善，形成标准征求意见终稿及编制说明，最后完成报批稿的上报。

二、制定标准的必要性和意义

三氟甲磺酸是目前已知的最强有机酸，由于其对环境的污染小，可以降解，是硫酸、高氯酸等传统的高污染强酸的优异替代品，被誉为 21 世纪精细化工的强力支柱，已广泛应用于动力电池、医药、化工等领域，市场前景广阔。目前全球市场需求600吨以上，且每年以30%以上的速度在增长。随着新能源汽车和制药领域的蓬勃发展，三氟甲磺酸的市场需求将会有更大幅度的增长。

由于三氟甲磺酸具有技术含量极高，生产工艺复杂，过程控制严格，产品纯度要求高等特点，世界主要生产厂家主要有日本中央硝子、法国罗地亚公司，垄断程度很高。我公司已成功开发具有自主知识产权的电解氟化法制备三氟甲磺酸工艺，产品质量达到国际先进水平。目前，三氟甲磺酸生产能力为 200t/a（包含下游产品用量），并且正通过扩大规模、改进工艺，逐步提升产能。

目前我国没有针对三氟甲磺酸产品的标准，迫切需要制定三氟甲磺酸的产品标准，以促进国内行业发展，增强国产高端化学品的竞争力。

经过查阅相关文献，结合用户的使用标准，目前常见的三氟甲磺酸产品技术指标如下表1所示：

表1 三氟甲磺酸技术指标

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 项目 | 指标要求 | |
| 二级品 | 一级品 |
| 三氟甲磺酸纯度，10-2 ≥ | 99.5 | 99.5 |
| 硫酸根含量，10-6 ≤ | 300 | 50 |
| 氟化物含量，10-6 ≤ | 50 | 10 |
| 水分含量,10-6 ≤ | 2000 | 500 |
| 注：表中的纯度和含量均系质量分数 | | |

三、主要技术内容

标准主要内容规定了三氟甲磺酸中杂质的测定方法，包括测定原理、测定条件、测定步骤及测定结果处理等。采取的主要分析方法如下：

1、三氟甲磺酸含量的测定

三氟甲磺酸易溶于水，取适量的三氟甲磺酸溶于水中，然后用已知浓度的氢氧化钠标准溶液进行滴定，从消耗的氢氧化钠标准溶液体积来推算三氟甲磺酸的含量。样品平行检测两次，两次的测定结果的相对偏差不大于0.5%，取其平均值

2、硫酸根含量的测定

采用分光光度计进行分析。三氟甲磺酸极易溶于水，适量的三氟甲磺酸溶于水后，向其加入适量的氯化钡，溶液中的硫酸根与钡离子结合生成硫酸钡沉淀，同时用高纯水做空白，在420nm波长下检测其吸光度。

标准曲线法。配制一系列不同浓度的硫酸根标准，分别测定其吸光度，以吸光度为横坐标，标准溶液加入量为纵坐标，绘制标准曲线，R2≥0.99，待测样品检测的吸光度根据该标准曲线来计算硫酸根的含量。

3、氟含量的测定

将氟离子电极和参比电极浸入同一含氟溶液中，参比电极的电位保持相对恒定，而氟离子电极的电位随溶液中离子浓度的不同而有所变化，当溶液的总离子强度为定值且足够时，电池的电动势与氟离子活度的对数成直线关系，从而指示出溶液中氟离子的活度。

4、水分含量的测定

待测样品中水分参与碘对二氧化硫的氧化，第一步是与水反应，第二步是将第一步的产物亚砷酸-三氧化二砷络合物与甲醇反应，以促进第一步的反应。

卡尔费休水分仪滴定过程是由两端供电的双铂电极完成，而卡尔费休水分测定仪从去极化双铂电极中获得的电流信号控制滴定，当溶液中只有碘时，没有电流通过点击极化。当达到滴定终点时（水反应完成），溶液中的游离碘存在，使电极去极化，电流突然增加，从而使一个电极的碘氧化，另一个电极上的碘（I2）的量减少，此时，样品可根据消耗的卡尔费休试验剂量计算产品中的含水量。

四、主要试验或验证情况说明

1、三氟甲磺酸含量的测定

（1）氢氧化钠标准滴定浓度试验

实验选择了氢氧化钠标准滴定浓度分别为0.1mol/L、0.5mol/L、1mol/L，每个取样量平行测定3次。

采用的测定条件如下：

三氟甲磺酸取样量为1.5ml，

在此测定条件下三氟甲磺酸含量的测定结果见表2。

表2 不同氢氧化钠标准滴定溶液浓度滴定结果

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 样品取样量/  1.5 ml | NaOH标准溶液的浓度（mol/L） | | |
| 0.1 | 0.5 | 1 | |
| 碱液消耗量  /m L | 178.5 | 38.30 | 19.01 | |
| 178.6 | 38.30 | 19.10 | |
| 178.15 | 38.35 | 19.15 | |
| 酸主含量/% | 误差较大 | 99.97 | 误差较大 | |

通过实验证明，氢氧化钠标准滴定溶液浓度为0.5mol/L能够满足测定要求。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸含量进行检测，以验证检测方法对测定结果的差异性，验证结果见表3。

表3 三氟甲磺酸中硫酸根含量的比对实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /%(M/M) | 测定值2  /%(M/M) | 平均值  /% (V/V) | 相对偏差  /% |
| 三氟甲磺酸 | 99.85 | 99.90 | 99.88 | 0.03 |

对于杂质组分的检测，不同单位检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行

2、硫酸根含量的测定

（1）标准曲线的建立

试验配制了6个不同浓度的标准溶液进行验证，加入硫酸钾标准溶液（0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50）mL 。

采用的测试条件为：在420nm波长下，测定上述系列标准溶液的吸光度以吸光度为纵坐标，硫酸钾标准溶液加入量（mL）为横坐标，绘制标准曲线。相关系数R2≥99.9，否则重新配制标准溶液。

标准曲线及相关系数：y=0.0171x+0.0005，R2=99.9

通过实验证明，该标准曲线能够满足测定要求。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸中硫酸根的含量进行检测，以验证检测方法对测定结果的差异性，验证结果见表4。

表4 三氟甲磺酸中硫酸根含量的比对实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(M/M) | 测定值2  /10-6(M/M) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| SO42- | 9.5 | 9.3 | 9.4 | 1.1 |

对于杂质组分的检测，不同单位检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

3、三氟甲磺酸中氟离子的测定

（1）仪器条件的确定

配制不同浓度的F-标准溶液，对氟离子选择电极进行校准，其校准斜率≥45mv/px为合格。

校准条件：氟离子标准溶液浓度：0.5mg/L、5mg/L、25mg/L，

在上述检测条件下，校正斜率分别为51.9mv/px和59.4mv/px，说明仪器条件可行。

（2）比对检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸中氟离子含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表5。

表5 三氟甲磺酸中氟离子含量比对实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(V/V) | 测定值2  /10-6(V/V) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| F- | 3.7 | 3.6 | 3.65 | 1.4% |

对于微量组分的检测，不同单位之间检测结果的相对偏差小于5%都是可以接受的，检测结果的相对偏差符合要求，说明建立的方法可行。

4、三氟甲磺酸中水分的测定

（1）仪器条件的确定

按照GB/T 6283-2008化工产品中水分含量的测定卡尔·费休法（通用方法）建立检测条件。

（2）对比检测试验

由中科光析化工技术研究所和中国船舶工业化学物质检测中心两家检测单位对同一批次三氟甲磺酸中氟离子含量进行检测，以验证不同检测单位对测定结果的差异性，验证结果见表6。

表6 三氟甲磺酸中水分含量比对实验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 成分 | 测定值1  /10-6(V/V) | 测定值2  /10-6(V/V) | 平均值  /10-6(V/V) | 相对偏差  /% |
| H2O | 153.2 | 159.6 | 156.4 | 2.1% |

五、征求意见情况

2021年4月制定的“三氟甲磺酸中杂质的检测”标准开始征求意见，征求单位包括：江西国化实业有限公司、芜湖纽科伦医药科技有限公司、上海康拓化工有限公司、河北工程大学、上海威方精细化工有限公司、山东省标准化研究院等共计6家，共征集意见5条，均按照意见对标准做了相应的修改，见“征求意见汇总处理表”。

六、重大分歧意见的解决过程和结果

无重大分歧意见。

七、采用国际标准和国外先进标准的情况

无。

八、与现行的法律、法规及国家标准、行业标准的关系

本标准为新制定标准，标准制定过程中依据国家法律、法规和有关标准规定，没有相互冲突的条款。

九、实施标准的要求和措施建议

标准实施后，应加强对使用单位的宣贯，特别是三氟甲磺酸生产单位和使用单位，使其了解标准的内容，测定步骤，规范三氟甲磺酸的生产和使用，做到有章可循。