|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 17.080 |
| CCS | |  | | --- | | D:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T.pngD:\000000部门项目\09标准化插件开发\程序源代码\StandardEditor_ShanDongKeXieYuan\团标首页面字母T后面的反斜杠.png CHBAS |   L 85 |

河北省标准化协会团体标准

T/CHBAS XXXX—2021

三氟甲磺酸酐中杂质的检测

Detection of impurities in trifluoromethanesulfonic anhydride

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

河北省标准化协会  发布

目次

[前言 II](#_Toc75789907)

[1 范围 1](#_Toc75789908)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc75789909)

[3 术语和定义 1](#_Toc75789910)

[4 技术要求 1](#_Toc75789911)

[5 警示 1](#_Toc75789912)

[6 一般规定 1](#_Toc75789913)

[7 三氟甲磺酸酐中主含量的测定 2](#_Toc75789914)

[8 硫酸根含量的测定 3](#_Toc75789915)

[9 氟含量的测定 4](#_Toc75789916)

[10 三氟甲磺酸及其它含氟化合物含量的测定 5](#_Toc75789917)

[参考文献 7](#_Toc75789918)

1. 前言

本文件按照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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河北省标准化协会提出并归口。

本文件起草单位：中船重工（邯郸）派瑞特种气体有限公司。

本文件主要起草人：袁瑞玲、旷军、郑秋艳、安园园、倪珊珊。

三氟甲磺酸酐中杂质的检测

* 1. 范围

本文件规定了99.0 %三氟甲磺酸酐的检测要求，包括99.0 %三氟甲磺酸酐的试验方法、检验规则及测定结果处理。

本文件适用于99.0 %的三氟甲磺酸酐的测定。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6680 液体化工产品采样通

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

* 1. 术语和定义

“本文件没有需要界定的术语和定义。”

* 1. 技术要求
     1. 外观

无色透明液体。

* + 1. 三氟甲磺酸酐的质量应符合表1的指标要求。

表1 三氟甲磺酸酐的质量指标要求

|  |  |
| --- | --- |
| 项目名称 | 规格 |
| 三氟甲磺酸酐，10-2 ≥ | 99.0 |
| 氟化物，10-2 ≤ | 300 |
| 三氟甲磺酸，10-2 ≤ | 0.5 |
| SO42-，10-2 ≤ | 150 |
| 1. 表中的纯度和含量均系质量分数。 | |

* 1. 警示

三氟甲磺酸酐遇空气形成三氟甲磺酸，具有腐蚀性，操作者须谨慎小心！如溅到皮肤上应立即使用干布擦去，用大量碱液或水冲洗，并送医治疗。

* 1. 一般规定

本标准试验所用标准滴定溶液和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682-2008规定的一级水。

* 1. 三氟甲磺酸酐中主含量的测定
     1. 原理

三氟甲磺酸酐易溶于水，将适量的三氟甲磺酸酐溶于水中，然后用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。

* + 1. 仪器

采用50 ml的碱式滴定管。

* + 1. 测定条件

按GB/T 6680-2003规定的取样方法进行取样，GB/T 602-2002规定的方法配制氢氧化钠标准滴定溶液。测定推荐条件如下：

1. 取样量：0.5600 g~0.8500 g；
2. 氢氧化钠标准滴定溶液浓度：约0.1 mol/L（以实际标定数为准）；
3. 指示剂：0.1 %丙酮酚酞。
   * 1. 测定步骤

酸酐取样前，要对取样瓶和移液管扫氮20 s以上，用干净的玻璃管取样管伸入不锈钢桶底部，缓慢搅动液体至混合均匀，将取液管伸至液体中间取液体约100 ml~200 ml放入备好的两个玻璃瓶中并立即密封好取样瓶，观察是否有异物存在，如果有异物，则不合格；如果没有异物，一瓶拍照留档，一瓶等待检测。

1. 在锥形瓶中加入30 mL高纯水，称重，记为m0，然后在锥形瓶中移入0.5600 g～0.8500 g三氟甲磺酸酐样品，待雾状消失后，称重，记为m1；
2. 摇匀后放置30 s，待溶解完全后，待滴定；
3. 在锥形瓶中加入两滴0.1 %丙酮酚酞为指示剂，用NaOH标准溶液（约0.1 mol/L，以实际标定数值为准）滴定，当由无色恰好变为粉红色时为滴定终点，记下所消耗NaOH标准溶液的体积为V；
4. 同时做空白对照，消耗NaOH标准溶液的体积记为V0；
5. 样品平行测定两次，以平行两次测定的算术平均值为结果。
   * 1. 结果处理
6. 成品

……………………………………（1）

式中：

X—三氟甲磺酸酐主成分含量，%；

C—NaOH标准溶液的浓度，mol/L；

V—滴定三氟甲磺酸酐所消耗NaOH标准溶液的体积，mL；

V0—空白消耗NaOH标准溶液的体积，mL；

m1—加入样品后锥形瓶的质量，g；

m0—加入样品前锥形瓶的质量，g；

Ys—三氟甲磺酸酐中三氟甲磺酸的含量,见公式6。

1. 纯化中馏分和后馏分、酸酐一次、酸酐二次

……………………………………（2）

式中：

X—三氟甲磺酸酐主成分含量，%；

C—NaOH标准溶液的浓度，mol/L；

V—滴定三氟甲磺酸酐所消耗NaOH标准溶液的体积，mL；

V0—空白消耗NaOH标准溶液的体积，mL；

—加入样品后锥形瓶的质量，g；

m0—加入样品前锥形瓶的质量，g。

* 1. 硫酸根含量的测定
     1. 原理

采用分光光度计法。用三氟甲磺酸酐的水溶液与氯化钡反应生成硫酸钡沉淀，然后在分光光度计的波长下进行比浊计算出三氟甲磺酸酐中硫酸根的含量。

* + 1. 仪器及试剂

仪器：多功能水质分析仪。

试剂：浓氨水（优级纯以上）、稳定液、硫酸钾乙醇溶液、氯化钡溶液、硫酸钾标准溶液（7.256×10-2g/L）。

* + 1. 测定条件

检测波长：420 nm。

* + 1. 测定步骤
       1. 样品前处理

于体积为V总的聚乙烯容量瓶中，加入约一半高纯水。称重m1，用移液管准确移取体积为V0的样品加入上述容量瓶中，塞紧瓶塞，待瓶内的雾气消失后，再次称重m2，加入一定体积的浓氨水调pH至5~6，高纯水定容，摇匀待用。

* + - 1. 标准曲线的绘制

1. 用1.00 ml移液管在一系列（6个）25 mL比色管中分别加入0.25 mL硫酸钾乙醇溶液与1.00mL氯化钡溶液混合，放置1 min后，分别加入0.25 mL稳定液。然后再依次加入硫酸钾标准溶液（0.00、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50）mL，用高纯水稀释至刻度，摇匀，静置5 min；
2. 在420 nm波长下，用1 cm厚度的比色皿，测定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≥0.99，否则重新配制标准溶液。
   * + 1. 测定
3. 用1.00 ml移液管分别取0.25 mL硫酸钾乙醇溶液与1.00 mL氯化钡溶液至25 mL比色管中混合，放置1 min后，加入0.25 mL稳定液。然后再用移液管滴入样品溶液至比色管中刚出现浑浊，记录加入样品溶液的体积为V2，然后用高纯水定容。摇匀，静置5 min；
4. 在波长420 nm下，用1cm厚度吸收池，测定吸光度。
   * 1. 结果处理

根据测得的样品溶液的吸光度，从标准曲线查得对应的硫酸盐标准溶液的体积记为V1，按下式（3）计算硫酸根的含量：

……………………………………（3）

式中：

—样品中硫酸根的含量，10-6（g/g），ppm；

C1—硫酸钾标准溶液浓度，为7.265×10-2g/L；

V1—从标准曲线查得对应的硫酸盐标准溶液的体积，mL；

—样品的质量，；

m总—稀释后的样品溶液总质量，g；

V2—加入样品溶液的体积（取样量），mL；

96—硫酸根的分子量，g/mol；

174—硫酸钾的分子量，g/mol。

* 1. 氟含量的测定
     1. 原理

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。

* + 1. 仪器与试剂

仪器：SG8-pH计、氟离子选择电极和参比电极。

试剂：缓冲溶液、氟离子标准溶液。

* + 1. 测定步骤
       1. 样品前处理

于体积为V总的聚乙烯容量瓶中，加入约一半高纯水。称重m1，用移液管准确移取体积为V0的样品加入上述容量瓶中，塞紧瓶塞，待瓶内的雾气消失后，再次称重m2，加入一定体积的浓氨水，将溶液pH调至5~6，高纯水定容，摇匀待用。

* + - 1. 校准

用50.00 mL移液管分别移取氟标准溶液0.5 mg/L、5.0 mg/L、25.0 mg/L各50.00 mL~100 mL带磁子的聚乙烯烧杯中，再用50.00 mL移液管分别准确移入50.00 mL强离子缓冲溶液至各聚乙烯烧杯中。把氟离子选择电极和参比电极连接到SG8-pH计上，用高纯水清洗电极，并用滤纸擦干。将盛有0.5 mg/L氟标液的烧杯放到磁力搅拌器上，开启搅拌，插入电极，打开SG8-pH的开关，使仪器处于氟离子测量状态（即读数单位显示为mg/L），按下“Cal”键开始校正，待仪器读数稳定后（仪器读数稳定的判断：出现根号后，且连续15 s内读数变化小于0.03），按下“Read”键读数，然后依次校准5.0 mg/L，25.0 mg/L的标液。校准斜率≥45 mV/pX为校正合格，否则重新校准电极。

* + - 1. 测定

1. 在两个100 mL塑料容量瓶中分别加入约20 mL～30 mL高纯水，称重，质量记为m1；
2. 分别用移液管移取约2 mL三氟甲磺酸酐样品，加入容量瓶中，盖紧，混匀，冷却至室温，当雾状消失后，再次称量，质量记为m2；
3. 先加1.6 mL浓氨水，若溶液的pH值不在5~6之间，再缓慢滴加浓氨水，将pH调至6~7（用pH试纸测试）。用高纯水定容，摇匀待用；
4. 用50.00 mL移液管吸取50.00 mL上述溶液，移入100 mL带磁子的干净的聚乙烯烧杯中，再加入50.00 mL缓冲溶液，把校准好的氟离子选择电极和参比电极用高纯水清洗后插入上述混合溶液中，启动搅拌；
5. 在仪器的测量状态下，测定上述溶液的氟离子含量，读数稳定后（即连续两个5 s读数不变或15 s内读数变化<0.03），记录读数F0。
   * 1. 结果处理

氟离子含量按照公式（4）进行计算：

…………………………………………（4）

式中：

F—三氟甲磺酸酐中氟离子含量10-6（g/g），ppm；

F0—电极读数，mg/L；

V1—溶剂体积数，mL；

m1—加入三氟甲磺酸酐前容量瓶的质量，g；

m2—加入三氟甲磺酸酐后容量瓶的质量，g；

m0—加入三氟甲磺酸酐的质量，m2-m1。

* 1. 三氟甲磺酸及其它含氟化合物含量的测定
     1. 仪器与试剂

仪器：核磁共振Bruker AV300。

试剂：甲醇。

* + 1. 测定条件

仪器的线性指标如果＜5/10。

* + 1. 测定步骤

1. 样品的制备
   1. 对核磁管和取样用的滴管中进行扫氮气20 s~30 s；
   2. 在氮气的保护氛围下，快速将酸酐样品转移至核磁管中，体积约为0.6 ml，约为1/3核磁管的体积，盖好核磁帽，封口膜封紧，写上编号，将核磁管外壁擦拭干净。
2. 样品测试（委托测样）
   1. 仪器稳定性的确认

设定完测试的相应指标后，仪器的线性指标如果＜5/10，则说明仪器的稳定性较好，能进行测试。

* 1. 测试

将核磁管插入转子，调整好位置后，测试。

1. 谱图处理

在处理核磁共振的谱图时，以三氟甲磺酸的峰面积记为“1”，标注三氟甲磺酸酐及其它含氟化合物的峰面积。

* + 1. 结果处理

……………………………………（5）

……………………………………（6）

式中：

Ys—三氟甲磺酸酐中三氟甲磺酸的含量，%；

X—三氟甲磺酸酐中其它含氟化合物的含量，%；

A三氟甲磺酸酐—核磁共振谱图中三氟甲磺酸酐的峰面积；

A其它含氟化合物—核磁共振谱图中其它含氟化合物的峰面积。

参考文献

[1] GB/T 13025.8-91 制盐工业通用试验方法硫酸根离子的测定（第四部分）

[2] GB/T 13025.11-2012 制盐工业通用试验方法 氟的测定

