

ICS 13.020.20

CCS Z 04

CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF XXXX—20XX

合成咔唑

Synthetic carbazole

(意见征求稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会 发布

目 次

| | |
|--------------------------|---|
| 前 言..... | I |
| 1 范围 | 1 |
| 2 规范性引用文件..... | 1 |
| 3 术语和定义..... | 1 |
| 4 技术要求..... | 2 |
| 5 试验方法..... | 2 |
| 6 检验规则..... | 2 |
| 7 标志、标识、包装、运输、安全和贮存..... | 3 |
| 附录 A 咪唑及副产物含量的测定 | 5 |
| 附录 B 硫含量的测定 | 9 |

征求意见稿

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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：北京海望氢能科技有限公司、北京石油化工学院、山西紫罗蓝新材料科技有限公司、湖北和昌新材料科技有限公司、北京中化联合认证有限公司。

本文件主要起草人：。

征求意见稿

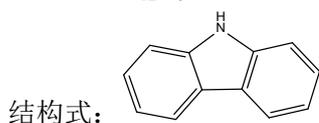
合成咔唑

1 范围

本文件规定了合成咔唑的技术要求、试验方法、检验规则、标志、标识、包装、运输、安全和贮存。

本文件适用于用有机物合成后精制而成的合成咔唑。

分子式：C₁₂H₉N



相对分子质量：167.207

CAS RN：86-74-8

注：该产品主要用作有机合成中间体/有机精细化工中间体，用于 N-烷基咔唑合成以及生产染料、颜料、光电导体、感光材料、特种油墨等。

2 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 190 危险货物包装标志

GB 15603 危险化学品仓库储存通则

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法（ISO 696:1987，MOD）

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

JT/T 617 危险货物道路运输规则

3. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

咪唑的技术指标应符合表 1 的规定：

表 1 技术要求

| 项目 | 特等品 | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
|-------------|---------|-------|-------------|-------|
| 外观 | 白色粉末状结晶 | | 白色至淡粉色粉末状结晶 | |
| 咪唑含量 (wt%) | ≥99.9 | ≥99.0 | ≥98.0 | ≥95.0 |
| 硫含量 (mg/kg) | ≤0.1 | ≤5.0 | ≤10.0 | ≤20.0 |
| 低沸物含量 (wt%) | ≤0.07 | ≤0.6 | ≤1.3 | ≤3.5 |
| 高沸物含量 (wt%) | ≤0.03 | ≤0.4 | ≤0.7 | ≤1.5 |

5. 试验方法

5.1 通则

除另有规定外，所用的试剂均为符合国家标准的分析纯试剂，使用的水符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.2 外观的测定

将试样倒入洁净、干燥的无色透明玻璃器皿中，以白色为背景，在光线充足处，目视观察。

5.3 咪唑、低沸物和高沸物的含量测定

按附录 A 规定的方法进行。

5.4 硫含量的测定

按附录 B 规定的方法进行。

6 检验规则

6.1 出厂检验

本文件第 4 章规定的所有检验项目均为出厂检验项目。

6.2 组批规则

桶装产品应以连续生产、每日包装的均匀产品为一批，每批不得超过 100t。

6.3 采样

采样按 GB/T 6678 和 GB/T 6679 中规定的方法进行。每批采样数应符合 GB/T 6678 中

7.6 的规定，所采样品包装必须完好，采样时应避免外界杂质落入产品中。采样时用探管采取包括上、中、下三部分的样品，所采样品总量不得少于 1kg。将采取样品混合均匀后分装于两个干燥洁净、密封性良好的容器中，容器上部剩余空间充满氮气（氮气纯度 $\geq 99.9\%$ ）保护，瓶上粘贴标签，注明产品名称、生产批号、采样日期、采样人姓名等。一瓶用于检验，另一瓶密封、常温避光保存用于备查。

6.4 合格判定

检验结果的判定按 GB/T 8170 中的修约值比较法进行。所有检验结果符合本文件第 4 章的要求，则该批产品合格。若检验结果有任何一项不符合本文件的要求，产品应重新加倍取样进行检验，重新检验的结果即使只有一项指标不符合本文件的要求，则该批产品为不合格。

7 标志、标识、包装、运输、安全和贮存

7.1 标志、标识

包装容器上应有牢固的标志，其内容应包括：供方名称及地址、产品名称、产品标准编号、生产日期、产品品级、净重，以及 GB 190 规定的“易燃固体”标志。

7.2 包装

本产品用有内衬塑料薄膜的聚丙烯编织袋或复合塑料袋包装，每袋净重 50kg。也可根据用户要求或订货协议，采用其它形式的包装，但要符合 7.1 中的规定。

7.3 质量证明书

每批出厂的产品都应附有产品质量证明书。证明书内容应包括：产品名称、产品标准编号、供方名称及地址、产品品级、生产批号、净含量、生产日期和本标准规定的各项检验结果。

7.4 运输

运输、装卸应按照货物运输规定 JT/T 617 进行，轻装、轻卸，防止撞击，防止日晒、雨淋，避免包装破损。

7.5 安全

本产品可燃，应避免高温和明火。工作场所应安装通风设施，配置必要的消防设施。应使用个人防护用品（如防护眼镜、工作服、口罩、手套等）。对着火的哞唑灭火时，可采用泡沫、干粉、二氧化碳灭火器。皮肤接触：立即脱去所有被污染的衣着，用肥皂水和清水冲洗被污染处。

7.6 贮存

本产品属于危险化学品，贮存应符合 GB 15603 规定，在阴凉、干燥条件下贮存，严防

潮湿、日晒，保持良好通风。

征求意见稿

附录 A
(规范性)
咪唑及副产物含量的测定
(气相色谱法)

A.1 方法原理

试样使用溶剂(N-甲基吡咯烷酮)溶解后用气相色谱法进行分析,以氢离子火焰检测器(FID)检测,咪唑含量用面积归一法定量计算。

A.2 仪器和设备

本方法使用以下仪器和设备:

- a) 气相色谱仪:配置氢火焰离子检测器(FID),灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722 中规定的气相色谱仪;
- b) 色谱柱:材质为毛细管柱,固定相为(50%-苯基)-甲基聚硅氧烷色谱柱,规格为:柱长 30m、柱内径 0.32mm、液膜厚度: 0.25 μ m,也可选择其他能够达到相同分离效果的毛细管色谱柱;
- c) 分析天平:精度 0.01mg;
- d) 一次性无菌注射器;
- e) 一次性有机系过滤膜,材质为尼龙 66,孔径为 0.22 μ m。

A.3 试剂和材料

使用前经过空白实验,保证气相色谱仪检测时不含有目标化合物,且在目标化合物的保留时间内没有其他干扰物质的色谱峰出现。

所用的标准试剂如下所示:

咪唑标准品(C₁₂H₉N):纯度 \geq 99.9%;

N-甲基吡咯烷酮(C₅H₉NO):分析纯。

A.4 色谱条件

常规色谱条件推荐如下所示。

可根据仪器设备不同,选取最佳分析条件。

- a) 载气:经干燥硅胶及 5A 分子筛干燥净化的氮气或氦气,纯度不低于 99.999% (体积分数);
- b) 助燃气:经干燥硅胶及 5A 分子筛干燥净化得空气,无油,流量为 300mL/min;
- c) 燃烧气:经干燥硅胶及 5A 分子筛干燥净化的氢气,纯度不低于 99.999% (体积分

数);

- d) 尾吹气: 氮气, 流量为 30mL/min;
- e) 柱流量: 1.0mL/min;;
- f) 分流比: 100 : 1;
- g) 柱温 (程序升温): 50°C保持 0min, 以 50°C/min 的速率升温至 200°C, 保持 4min, 以 20°C/min 的速率升温至 270°C保持 15min;
- h) 进样口温度: 280°C;
- i) 检测器温度: 280°C;
- j) 进样量: 1μL。

A.5 进样系统及记录装置

- a) 进样系统: 5.0μL、10.0μL 微量注射器或自动进样器;
- b) 记录装置: 积分仪或色谱工作站。

A.6 测定步骤

A.6.1 样品溶液的制备

取 0.15g~0.20g 样品于烧杯中, 加入 2mLN-甲基吡咯烷酮摇匀, 使用装有一次性有机系过滤膜的一次性无菌注射器过滤, 将滤液倒入色谱样品瓶中备用。

A.6.2 样品测定

按 A.4 中的色谱条件设定仪器的操作参数, 待仪器稳定后, 将制备样品 (A.6.1) 进样测试, 记录色谱峰的保留时间和峰面积, 去除溶剂峰, 咪唑及其副产物含量用色谱峰面积百分比法进行定量计算。

A.6.3 结果计算

A.6.3.1 咪唑含量的计算:

咪唑的组分含量为 ω_i , 以% (质量分数) 计, 按式 (1) 计算:

$$\omega_i = \frac{A_i}{\sum A_j} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

A_i —— 样品中咪唑的峰面积 ($i=6$);

A_j —— 样品中各组分的峰面积 ($j=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$)。

A.6.3.2 合成咪唑产物中低沸物含量的计算:

低沸物的组分含量为 ω_l , 以% (质量分数) 计, 按式 (2) 计算:

$$\omega_l = \frac{\sum A_l}{\sum A_j} \times 100\% \quad (2)$$

式中：

A_l —— 样品中沸点低于咪唑的组分峰面积之和 ($l=1, 2, 3, 4, 5$)；

A_j —— 样品中各组分的峰面积 ($j=1, 2, 3, 4, 5, 7, 8$)。

A.6.3.3 合成咪唑产物中高沸物含量的计算：

高沸物的组分含量为 ω_h ，以%（质量分数）计，按式（3）计算：

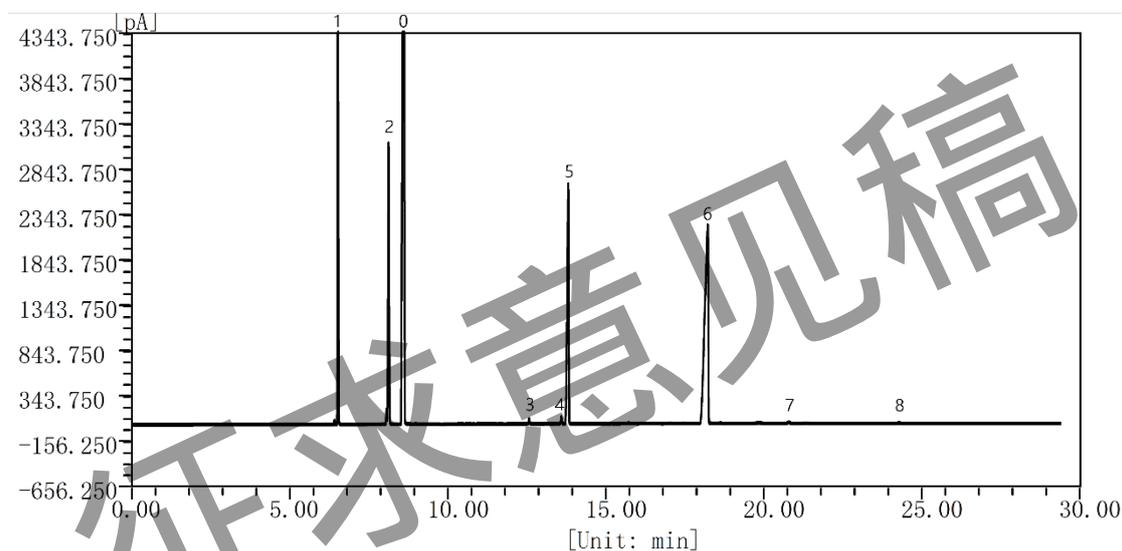
$$\omega_h = \frac{\sum A_h}{\sum A_j} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

A_h —— 样品中沸点高于咪唑的组分的峰面积之和 ($i=7, 8$)；

A_j —— 样品中各组分的峰面积 ($j=1, 2, 3, 4, 5, 7, 8$)。

合成咪唑产品气相色谱示意图见图 A.1



说明：1—苯；2—苯胺；3—N-环己基苯胺；4—2-氨基联苯；5—二苯胺；6—咪唑；7—三苯胺；8—苯基咪唑。

注：图中峰号为0者为溶剂N-甲基吡咯烷酮。

图 A.1 合成咪唑面积归一法典型色谱图（载气为 N_2 ）

A.7 重复性

在同一实验室内同一操作人员使用同一台气相色谱仪，按照同一种分析方法在相近的时间之内对同一个样品进行平行测定分析，两次独立测试结果绝对差值不应大于0.10%。

A.8 质量控制

A.8.1 实验室应当定期进行样品测试分析，以保证测试结果的准确性。

A.8.2 色谱柱长时间使用后，分离性能及保留时间会发生变化，实验室应当定期使用标准样品检验色谱柱的性能是否发生变化。

A.8.3 标准样品应当是稳定的，并且相对于被分析样品应是具有代表性的。标准样品需采用市售有证的标准样品。

征求意见稿

附录 B
(规范性)
硫含量的测定
(紫外荧光法)

B.1 方法原理

将盛有合成咪唑样品的进样舟通过固体进样器推入高温裂解炉，在氧气氛围下样品充分燃烧，样品中的硫被转化为二氧化硫（SO₂），先由载气带入高氮抑制器，除去样品中的氮元素燃烧产生的一氧化氮（NO），后由载气带入检测器，经紫外灯照射，SO₂吸收紫外光能量转变为激发态的二氧化硫（SO₂⁺）。激发态的 SO₂⁺返回到稳定态的 SO₂时所发射的荧光，由光电倍增器放大信号，光子计数器检测，采用硫标准曲线，由所得信号值计算出试样的硫含量。

B.2 仪器和设备

本方法使用以下仪器和设备：

- a) 紫外荧光总硫分析仪（配置高氮抑制器）；
- b) 5mg 微量固体进样舟及固体进样器；
- c) 分析天平：精度 0.001mg。

B.3 试剂与材料

B.3.1 载气：氩气，纯度不低于 99.99%（体积分数）。

B.3.2 氧气：纯度不低于 99.999%（体积分数）。

B.3.3 噻吩（C₄H₄S）：分析纯，纯度不低于 99.0%（质量分数），用于配制硫标准溶液。

B.3.4 二苯并噻吩（C₁₂H₈S）：分析纯，纯度不低于 99.0%（质量分数），用于配制硫标准溶液。

B.3.5 溶剂：甲苯（C₇H₈）：分析纯，纯度不低于 99.0%（质量分数），用于配制硫标准溶液。

B.3.6 异辛烷（C₈H₁₈）：分析纯，纯度不低于 99.0%（质量分数），用于配制硫标准溶液。或选用与待测样相似的其他溶剂，用于配制硫标准溶液和稀释试样。溶剂中的硫含量应不高于 0.2mg/kg，测试时需要对所选溶剂的硫含量进行空白校正。

B.3.7 配制硫标准储备溶液（硫含量为 1000mg/L）：准确称取硫标准物质（称取约 0.26g 的噻吩或 0.58g 的二苯并噻吩），精确至 0.1mg，将称量好的硫标准物质转移至 100mL 容量瓶中，用（B.3.5 或 B.3.6）所选的溶剂稀释至刻度。硫标准储备液的有效期为三个月，并且需要密封储存。

溶液中的硫含量按式（4）计算

$$c = \frac{m \times a \times \omega}{V} \times 10^6 \quad (4)$$

式中：

- c —— 标准溶液中硫含量，单位为毫克每升（mg/L）；
- m —— 硫标准物质的质量，单位为克（g）；
- a —— 硫标准物质的纯度（质量分数），%；
- ω —— 硫标准物质中硫的质量分数，%；
- V —— 硫标准储备溶液的体积，单位为毫升（mL）。

B.3.8 不同浓度的硫标准溶液：可将硫标准储备溶液（B.3.5）稀释配制成一系列适合的标准溶液，单位为 mg/L。也可以购买市售有证的硫标准溶液。

B.4 仪器与设备

B.4.1 燃烧炉

电加热，温度能达到足以使试样氧化燃烧，并使试样中的硫完全转化为二氧化硫。

B.4.2 燃烧管

由石英制成，可以使试样通过舟进样系统进入高温燃烧区。燃烧管应有氧气和载气的入口支管，燃烧管的氧化燃烧区要够大以保证样品完全氧化燃烧。

B.4.3 流量控制器

确保氧气和载气流速稳定，仪器应安装气体流量控制器。

B.4.4 干燥管

仪器需要配备用于除去进入检测器前，反应产物中水蒸气的设备。可采用膜式干燥管。

B.4.5 高氮抑制器

仪器需要配置用于除去进入检测器前，氮化物燃烧生成 NO 的设备。

B.4.6 紫外荧光检测器

定量检测器，可以检测紫外光照射后激发态的二氧化硫（ SO_2^+ ）返回稳态时所发射的荧光信号。

B.4.7 进样系统

B.4.7.1 直接进样系统：进样器可将注射器中的试样匀速注射至燃烧管中，由载气流将汽化后的试样随载气进入燃烧管的氧化区。

B.4.7.2 舟进样系统：进样舟为石英材质。进样器能将进样舟完全推入燃烧管的氧化燃烧区或从氧化燃烧区中拉出。进样口配有冷却装置，当进样舟从高温区拉出进样口时，此装置可以将进样舟完全冷却，冷却后才能进行下一次试样的测定。可在进样舟上放置石英棉，防止低沸点试样在进样前挥发。采用舟进样系统测定试样前，需要将空舟推入燃烧炉内，确保进样舟是洁净的。

B.5 测定步骤

B.5.1 仪器准备

B.5.1.1 将石英燃烧管装入燃烧炉内，连接氩气和氧气管线。

B.5.1.2 在检测器前将燃烧管尾端与高氮抑制器连接，并对整个系统进行检漏。

B.5.1.3 接通电源和气源，将炉温、气体流量等参数调节至仪器说明书推荐的条件。待基线稳定后开始进行样品测定。

B.5.2 采样

按 GB/T 6678、GB/T 6679 和 GB/T 3723 规定的技术与安全要求采样。

B.5.3 标准曲线的绘制

B.5.3.1 配制不同浓度的硫标准溶液，也可采用市售有证的硫标准溶液绘制硫标准曲线。推荐的标准曲线的浓度范围见表 B.1。

表 B.1 推荐标准曲线浓度范围

| 曲线 1 硫/(mg/L) | 曲线 2 硫/(mg/L) |
|-------------------|-------------------|
| 空白 | 空白 |
| 1.0 | 10.0 |
| 5.0 | 25.0 |
| 10.0 | 50.0 |
| 进样量：20~30 μ L | 进样量：10~20 μ L |

B.5.3.2 在每次进样分析之前，用该浓度的标准溶液充分润洗注射器。进样前检查注射器抽取的样品液柱中无气泡，如有气泡则重新润洗注射器，确保液柱内无气泡后，再抽取试样。

B.5.3.3 标准溶液的移取方式可以选用体积法或重量法。

B.5.3.4 绘制标准曲线：取样后采用直接进样系统或舟进样系统，将标准溶液从注射器注入燃烧管中或进样舟内，开始检测后记录仪器中硫化物的响应值。每个样品重复测定三次，三次重复测定的相对标准偏差小于 5%（除空白样外）。扣除试剂空白结果，以每个浓度的标准溶液响应的平均值减去试剂空白响应的平均值即为净响应平均值。以每个标准溶液硫质量为横坐标，该浓度下的净响应平均值为纵坐标，绘制标准曲线。此标准曲线应为线性的，且线性相关系数应大于 0.99。

B.5.4 试样的测定

B.5.4.1 按 B.5.2.2~B.5.2.4 的操作方法，在同样的条件下采用舟进样系统，向燃烧管中推入试样；

B.5.4.2 平行测试 3 次，记录试样中硫的平均响应值，用适合浓度范围的标准曲线计算样品中硫的含量。

B.6 结果计算

使用标准工作曲线校正的仪器，咪唑中的硫含量为 ω ，单位为毫克每千克（mg/kg），按式（5）计算：

$$\omega = \frac{m}{m_0} \quad (5)$$

式中：

m —— 由标准曲线查得的硫的质量，单位为纳克（ng）；

m_0 —— 进样舟中加入咪唑的质量，单位为毫克（mg）。

B.7 重复性

在同一实验室内同一操作人员使用同一台设备，按照同一种方法在短时间之内对同一个样品进行平行分析检测，两次独立测试结果绝对差值不应大于 0.10%。

B.8 质量控制

质量控制应包括以下内容：

- a) 每天样品分析前都需要进行质量控制（QC）样品分析，此样品可以是市售有证的硫标准溶液，也可以是自配的标准溶液。
- b) 若采用自配的标准溶液来建立标准曲线，则需要使用不同于该标准溶液的质量控制样品来验证分析标准曲线。
- c) 每次使用前需要用质量控制样品检查仪器的系统性能，若测定出来的质量控制样品结果偏差大于 10%，需要按照 B.5.2 重新绘制标准曲线。

《合成咪唑》团体标准编制说明

（征求意见稿/送审/报批稿）

1. 工作简况

1.1 任务来源

根据中国石油和化学工业联合会“关于印发2023年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知”（中石化联质发（2023）231号），由北京海望氢能科技有限公司承担该团体标准制定的主要起草工作。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由中国石油和化学工业联合会技术归口。

参加标准起草的单位有北京海望氢能科技有限公司、北京石油化工学院、山西紫罗兰色彩有限公司、北京中化联合认证有限公司等。

本标准制定的起止时间为2023年8月~2025年8月。

1.2 标准制定背景、目的意义

咪唑是一种在染料、光电导体、医药、储氢等领域广泛应用的含氮杂环化合物。目前咪唑的主要生产方式是煤焦油提炼法，此项工艺存在着产生大量三废和能耗大的问题。随着“碳达峰、碳中和”、“绿色发展”战略目标的提出，咪唑的生产工艺也需要提升。

2022年全球咪唑产能约1万吨，实际产量约为8000吨。近年来受到焦化产业的收缩，咪唑的年产量在逐年下降。2022年咪唑的全球总需求量约为1.5万吨同比增长28.2%。由于咪唑在光电、染料、医药和氢能领域的进一步应用，精咪唑的需求量大幅度增长，年需求量由2018年的180吨增长至2022年的638吨。未来5年咪唑的需求量有望达到3万吨/年，精咪唑的需求量有望达到1000吨/年。

面对市场的紧迫需求，现有的咪唑生产技术又受到节能减排、绿色低碳和焦化产业紧缩的影响，导致产能严重不足。因此打造一条新型的咪唑生产路线迫在眉睫，合成咪唑的工艺路线由此产生。有别于焦化咪唑，合成咪唑是通过有机物合成生产咪唑。合成咪唑相较于焦化咪唑，有着产能高、能耗低、分离难度低、有机溶剂使用量少的优点，能够达到节能减排和减少环境污染的作用。

因此，提出合成咪唑的产品标准是改变咪唑行业生态的重要一环。

目前北京海望氢能科技有限公司在宁东煤化工产业基地投资的年产5000吨合成咪唑的项目将在2025年4月份投产。

1.3 标准制定过程

为了切实做好《合成咪唑》标准的编制工作，我们联系了相关单位和科研机构等，成立了标准起草预研组，制定工作方案，主要工作过程如下：

(1) 2023年3-5月，负责起草单位开展标准立项预研、准备立项文件。

(2) 2023年10月17日，中国石油和化学工业联合会发布了《关于征集2023年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准计划项目的通知》（中石化联标工委发[2023]47号），北京海望氢能科技有限公司提交了《合成咪唑》团体标准的项目建议书。

(3) 2023年12月19日，中国石油和化学工业联合会召开团体标准立项审查会，起草单位重点就标准编制的背景意义、必要性及可行性进行了汇报。

(4) 2023年12月29日，中国石油和化学工业联合会发布了《关于印发2023年第二批中国石油和化学工业联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发[2023]231号），其中《合成咪唑》团体标准顺利通过立项评审。

2023年12月，本标准立项后，在中国石油和化学工业联合会的组织下成立了标准起草工作组，制定了本标准起草工作方案。

计划2023年12月-2024年12月，标准起草工作组收集企业生产的不同牌号多批次产品数据；同时对收集到的国内外产品开展验证试验。在此基础上，确定本标准测试项目和指标，形成标准征求意见稿等文件。

2. 标准编制原则

本标准以“合理利用现有资源，积极采纳国内优质产品指标和先进技术，促进技术进步，提升产品稳定性，满足用户要求，保护消费者利益，提高我国新材料的竞争力”为原则，严格按照GB/T 1.1-2020的规范要求编写。本标准在编制过程中，参照了国内外相关技术标准、企业标准和技术文件等。

本标准规定的试验方法和检验规则强调切实可行，具有可操作性，试验方法采用已有的国家标准或行业标准。

本标准的编制借鉴参考了外国相关产品的技术要求，与国际接轨，又充分考虑我国实际国情，以利于该行业的健康发展。在此基础上，对产品性能进行了从严要求。

3. 实验验证情况

相关实验验证数据详见附件1-1（每个样品平行测试3次取结果的平均值），经试验验证，焦化咪唑不适用于本文件所提出的指标。

4. 与国际、国外同类标准技术内容的对比情况、水平分析

为了解国外相关标准情况，制定此标准，工作组对国外标准进行了广泛调研及查阅。到目前为止，在 ISO、ASTM、BS、JIS 标准中均未查询到合成咪唑的相关产品标准。

5. 标准主要技术内容的确定

按本标准制定的基本原则及工作方案，标准制定工作组以调研、验证试验和数据积累为基础（具体见本编制说明的附表。），确立了标准各项技术内容的设置思路和具体内容，主要情况如下：

5.1 试用范围的确定

本文件规定了合成咪唑的命名、要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。本文件适用于有机物合成法生产的咪唑。

5.2 规范性引用文件

根据要求、试样制备与试验方法等章节的需求编制规范性引用文件，研究和验证了试验方法标准的适用性术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

5.3 产品命名的确定

本标准中提及咪唑产品的生产方法有别于传统煤焦油提炼咪唑的生产方法，本产品用有机物合成的方法生产的咪唑，为做出区分本产品命名为“合成咪唑”。

5.4 测试项目、试验方法和指标的确定

本标准的测试项目定为外观、合成咪唑纯度、低沸物含量、高沸物含量、硫含量共 4 项，各项目验证试验及指标确定分析情况如下。本标准起草单位产品的批检验数据积累情况见附表 1-2 至附表 1-5。

5.4.1 外观

外观是衡量合成咪唑产品质量最直观的指标，使用目测法便能初步评价合成咪唑产品的质量。不同纯度、品级、工艺生产的合成咪唑产品在颜色、形态上有着较大区别，因此制定本项指标。

5.4.2 合成咪唑含量

合成咪唑含量是衡量产品纯度和产品分级的主要指标,通过合成咪唑的含量来确定该产品属于哪一个分级。不同厂家、批次生产的合成咪唑产品,需要通过此项指标来评价产品的纯度和分级。因此需要制定合成咪唑含量的技术指标。

5.4.3 硫含量

硫含量是合成咪唑有别于传统焦化咪唑的技术指标。硫元素是致使催化剂中毒的主要原因之一,在咪唑的进一步加工过程,例如烷基化反应生产 N-烷基咪唑中,硫元素会与催化剂的活性组分发生反应,降低反应的转化率和选择性,造成不可逆的催化剂硫中毒。因此制定合成咪唑硫含量指标的目的,是提高咪唑产品在下游生产中的应用能力。

考察合成咪唑的硫含量检测方法时,首先参考了 GB/T 214 中的艾士卡法和库伦滴定法。这两种方法的检测限较高,而合成咪唑中的含硫化合物推测是以共结晶或产物成型时夹带或包藏的形式存在,并且含量远低于这两种方法的检测限,因此这两种方法不适用于合成咪唑的硫含量检测。

选用 GB/T 6324.4、GB/T 6324.10 中微库仑法和紫外荧光法,以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定合成咪唑中的微量硫。由于咪唑是一种含氮化合物,采用微库仑法检测硫含量的过程中,咪唑燃烧后生成的一氧化氮(NO)会与滴定池中的 I₃⁻ 发生反应,完全无法对硫含量进行检测。ICP-MS 法测定微量硫,主要误差来自样品消解的过程,经一系列实验测试得到的结果重复性很差,并且 ICP-MS 的测试成本较高。使用紫外荧光法测试微量硫的过程中也会受到氮元素的影响但影响较小,通过配置高氮抑制器用于去除燃烧生成的 NO,能够有效消除 NO 对实验的影响。通过标准样品测试、加标回收率测试、样品测试的结果偏差能满足 SH/T 0689 方法的再现性要求。因此最终选择采用配置高氮抑制器的紫外荧光测硫仪测试合成咪唑中的微量硫含量。

5.4.4 低沸物含量

低沸物含量是指由不同合成路线得到的咪唑产品,经提纯后产品中剩余的反应原料及反应中间产物的含量,例如二苯胺、2-氨基联苯、邻二氯苯、环己酮等,其沸点低于咪唑的沸点。制定此项指标的目的在于,低沸物组分在咪唑下游应用中可能发生未知的副反应,例如咪唑卤代反应制 3,6-二溴咪唑、咪唑烷基化制 N-烷基咪唑等反应,造成降低生产效率、环境污染、设备腐蚀、催化剂失活等后果。因此,此项指标可以用于衡量咪唑产品的品质,为下游应用提供依据。

5.4.5 高沸物含量

高沸物含量是指由不同合成路线得到的咪唑产品,经提纯后产品中剩余的反应原料及反应中间产物的含量,例如吩噻嗪、三苯胺、苯并咪唑等,其沸点高于咪唑的沸点。制定此项指标的目的在于,合成咪唑中的高沸物组分和低沸物组分类似,都是属于合成咪唑的杂质,在下游应用中会造成和低沸物类似的后果。因此,此项指标同样用于衡量咪唑产品的品质并为下游应用提供依据。

综上,经调研研究,验证试验和数据积累情况的分析,本标准确定的主要技术指标情况见表1。

表1 合成咪唑产品的技术要求

| 项目 | 特等品 | 优等品 | 一等品 | 合格品 | 试验方法 |
|-------------|---------|-------|-------------|-------|--------------|
| 外观 | 白色粉末状结晶 | | 白色至淡粉色粉末状结晶 | | 目测 |
| 咪唑含量 (wt%) | ≥99.9 | ≥99.0 | ≥98.0 | ≥95.0 | GB/T 9722 |
| 硫含量 (mg/kg) | ≤0.1 | ≤5.0 | ≤10.0 | ≤20.0 | GB/T 6324.10 |
| 低沸物含量 (wt%) | ≤0.07 | ≤0.6 | ≤1.3 | ≤3.5 | GB/T 9722 |
| 高沸物含量 (wt%) | ≤0.03 | ≤0.4 | ≤0.7 | ≤1.5 | GB/T 9722 |

6. 与有关法律、行政法规及相关标准的关系

6.1 标准制定的原则

本标准符合现行法律法规的要求,与现行相关法律、法规及相关强制性国家标准是协调一致的。

6.2 标准制定的依据

本标准按照 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》、GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第四部分:实验方法标准》的要求和规定起草。并参照引用了以下标准,实际引用其中的部分标准:

GB 190 危险货物包装标志

GB 15603 危险化学品仓库储存通则

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 (ISO 696:1987, MOD)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9722 化学试剂 气相色谱法通则

JT/T 617 危险货物道路运输规则

7. 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

8. 涉及专利的有关说明

本标准不涉及专利。

9. 预期的经济效益、社会效益和生态效益

本标准的发布，将体现团体标准的创新性、先进性，并很好地切合了生产企业的实际需要，有助于企业降低生产成本、提高企业利润率。同时将引领促进我国在咪唑生产技术的创新和发展，提高我国技术水平和国际竞争力。本标准实施后将取得较为显著的经济效益和社会效益。

实施团体标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

1. 应在实施前保证标准文本的充足供应，使产品上下游企业、科研院所及检测机构等相关方都能及时获得本标准文本。

2. 本标准不仅与生产企业有关，而且与用户、检测机构等相关。对于标准使用过程中出现的疑问，起草单位有义务进行必要的解释。

3. 针对标准使用的不同对象，有侧重点地进行标准的培训和宣贯。建议在相关行业会议上介绍该标准的内容，使业内各企业熟悉该标准。

4. 建议在标准发布后的6个月正式开始实施，作为过渡期。

10. 其他应当说明的事项

无。

附表 1-1 产品调研数据

| 序号 | 生产厂家 | 咪唑纯度检测结果：含量 (%) | 咪唑低沸物含量检测结果：含量 (%) | 咪唑高沸物含量检测结果：含量 (%) | 咪唑硫含量检测结果：含量 (ppm) | 试验方法 |
|----|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------------|
| 1 | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 | 97.37 | 2.33 | 0.29 | 163 | 气相色谱法 (FID 检测器)； 紫外荧光法 (配置高氮抑制器) |
| 2 | 上海麦克林生化科技股份有限公司 | 98.17 | 1.37 | 0.45 | 118 | |
| 3 | 安耐吉化学 | 97.23 | 2.46 | 0.29 | 183 | |

附表 1-2 合成咪唑纯度检测

| 序号 | 批次 | 测试项目 | 检测结果：含量 (%) | 测试方法 |
|----|-----------------|----------|-------------|-----------------|
| 1 | HW-2024/05/18 | 合成咪唑纯度检测 | 99.6683 | 气相色谱法 (FID 检测器) |
| 2 | HW-2024/06/02 | | 98.9754 | |
| 3 | HW-2024/06/08-1 | | 96.9131 | |
| 4 | HW-2024/06/08-2 | | 99.8763 | |
| 5 | HW-2024/06/17 | | 99.9638 | |
| 6 | HW-2024/06/24 | | 97.4541 | |
| 7 | HW-2024/07/03 | | 95.1268 | |
| 8 | HW-2024/07/09 | | 98.7763 | |

附表 1-3 合成咪唑低沸物含量检测

| 序号 | 批次 | 测试项目 | 检测结果：含量（%） | 测试方法 |
|----|-----------------|-----------|------------|----------------|
| 1 | HW-2024/05/18 | 合成咪唑低沸物检测 | 0.2348 | 气相色谱法（FID 检测器） |
| 2 | HW-2024/06/02 | | 0.8793 | |
| 3 | HW-2024/06/08-1 | | 2.1134 | |
| 4 | HW-2024/06/08-2 | | 0.0846 | |
| 5 | HW-2024/06/17 | | 0.0228 | |
| 6 | HW-2024/06/24 | | 1.9877 | |
| 7 | HW-2024/07/03 | | 3.4587 | |
| 8 | HW-2024/07/09 | | 1.0038 | |

附表 1-4 合成咪唑高沸物含量检测

| 序号 | 批次 | 测试项目 | 检测结果：含量 (%) | 测试方法 |
|----|-----------------|-----------|-------------|-----------------|
| 1 | HW-2024/05/18 | 合成咪唑高沸物检测 | 0.0969 | 气相色谱法 (FID 检测器) |
| 2 | HW-2024/06/02 | | 0.1453 | |
| 3 | HW-2024/06/08-1 | | 0.9735 | |
| 4 | HW-2024/06/08-2 | | 0.0391 | |
| 5 | HW-2024/06/17 | | 0.0134 | |
| 6 | HW-2024/06/24 | | 0.5582 | |
| 7 | HW-2024/07/03 | | 1.4145 | |
| 8 | HW-2024/07/09 | | 0.2199 | |

附表 1-5 合成咪唑硫含量检测

| 序号 | 批次 | 测试项目 | 检测结果: 含量 (ppm) | 测试方法 |
|----|-----------------|---------|----------------|--------------------|
| 1 | HW-2024/05/18 | 合成咪唑硫检测 | 0.14 | 紫外荧光法 (配置高氮抑制器) |
| 2 | HW-2024/06/02 | | 1.32 | |
| 3 | HW-2024/06/08-1 | | 3.18 | |
| 4 | HW-2024/06/08-2 | | <0.1 | |
| 5 | HW-2024/06/17 | | <0.1 | |
| 6 | HW-2024/06/24 | | 2.62 | |
| 7 | HW-2024/07/03 | | 6.33 | |
| 8 | HW-2024/07/09 | | 2.46 | |