



# ZZB

## 制 造 团 体 标 准

T/ZZB 0322—2018

### 工业用四丁基溴化铵

Industrial tetrabutyl ammonium bromide

ZHEJIANG MADE

2018 - 03 - 16 发布

2018 - 04 - 01 实施

浙江省浙江制造品牌建设促进会 发布



## 前 言

本标准依据GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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这些专利的责任。

本标准由浙江省浙江制造品牌建设促进会提出并归口。

本标准由浙江省标准化研究院牵头组织制订。

本标准主要起草单位：肯特催化材料股份有限公司。

本标准参与起草单位：浙江肯特催化材料科技有限公司、江西肯特化学有限公司（排名不分先后）。

本标准主要起草人：吴尖平、项雪平、彭卫平、吴斗峰、王新伟、张媚、杨建锋、林芳燕、刘月华。

本标准由浙江省标准化研究院负责解释。

ZHEJIANG MADE





应具备季铵化合成、蒸馏分离、冷却结晶、固液分离、真空干燥的工艺设计能力。

### 3.2 原材料

3.2.1 三丁胺应符合表 1 要求。

表1 三丁胺的技术要求

项目	指标	试验方法
含量, $\omega/\%$	$\geq$ 99.0	GB/T 23961
色度, Hazen 单位(铂-钴色号)	$\leq$ 20	GB/T 3143
水分, $\omega/\%$	$\leq$ 0.3	GB/T 6283

3.2.2 溴丁烷应符合表 2 要求。

表2 溴丁烷的技术要求

项目	指标	试验方法
含量, $\omega/\%$	$\geq$ 99.0	附录 A
色度, Hazen 单位(铂-钴色号)	$\leq$ 20	GB/T 3143
水分, $\omega/\%$	$\leq$ 0.3	GB/T 6283
pH 值 (25 °C, 1:1 体积比萃取水相)	5.0~7.0	GB/T 9724

### 3.3 工艺

3.3.1 加热、保温过程采用自动检测、反馈控制。

3.3.2 投料、反应、固液分离过程采用密闭化管道输送、自动计量控制。

3.3.3 生产过程工艺参数反馈控制采用集散型控制系统 DCS 进行控制。

### 3.4 能源

3.4.1 建立能源实时监控管理系统, 具有能源利用持续改进的能力。

3.4.2 蒸馏、离心分离采用高效能源回收和换热设备, 能效等级 2 级以上。

### 3.5 安全控制

建立安全仪表系统 (SIS), 温度、压力、流量应自动连锁及报警。

### 3.6 检测能力

应具备表1、表2、表3中项目的检测能力。

## 4 技术要求

### 4.1 技术指标

工业用四丁基溴化铵应符合表3要求。

表3 工业用四丁基溴化铵技术指标

项目		指标
外观		白色至类白色固体
色度, Hazen 单位 (铂-钴色号)	≤	50
含量, ω/%	≥	99.0
游离胺 (以三丁胺计), ω/%	≤	0.1
胺盐 (以三丁胺氢溴酸盐计), ω/%	≤	0.3
水分, ω/%	≤	0.3
熔点, °C		100~104
溶剂残留	乙腈, ω/(mg/kg)	≤ 400
	乙酸乙酯, ω/(mg/kg)	≤ 2000

## 5 试验方法

### 5.1 警示

试验方法规定的一些试验过程可能导致危险情况, 操作者应采取适当的安全和防护措施。

### 5.2 一般规定

本标准中除另有规定外, 所用标准滴定溶液、标准溶液、制剂及制品, 均按GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603的规定制备和标定, 试剂均使用分析纯试剂, 所使用的水应符合GB/T 6682—2008中三级水规格。

### 5.3 鉴别试验

5.3.1 取本品 0.2 g 加 10 mL 水溶解, 滴加硝酸至呈酸性, 加入 17.0 g/L 的硝酸银溶液, 生成淡黄色凝乳状沉淀; 分离, 沉淀加氨水即溶解, 再加硝酸, 沉淀复生成。

5.3.2 取本品 0.2 g 加 10 mL 水溶解, 滴加 7.0 g/L 的四苯硼钠溶液, 生成白色沉淀。

四苯硼钠溶液配制方法: 取四苯硼钠 7.0 g, 加水 50 mL 振摇使溶解, 加入新配制的氢氧化铝凝胶 25 mL, 加氯化钠 16.6 g, 充分搅匀, 加水 250 mL, 振摇 15 min, 静置 10 min, 滤过, 滤液中滴加氢氧化钠试液至 pH 8~9, 再加水稀释至 1000 mL, 摇匀。

氢氧化铝凝胶配制方法: 取三氯化铝 1.0 g, 溶于 25 mL 水中, 在不断搅拌下缓缓滴加氢氧化钠试液至 pH 8~9。

5.3.3 IR—试样的红外光谱图, 1 300  $\text{cm}^{-1}$ 、1 400  $\text{cm}^{-1}$ 、1 500  $\text{cm}^{-1}$ 、3 000  $\text{cm}^{-1}$  波数附近特征吸收峰与图 1 工业用四丁基溴化铵典型红外谱图的应没有明显差异。

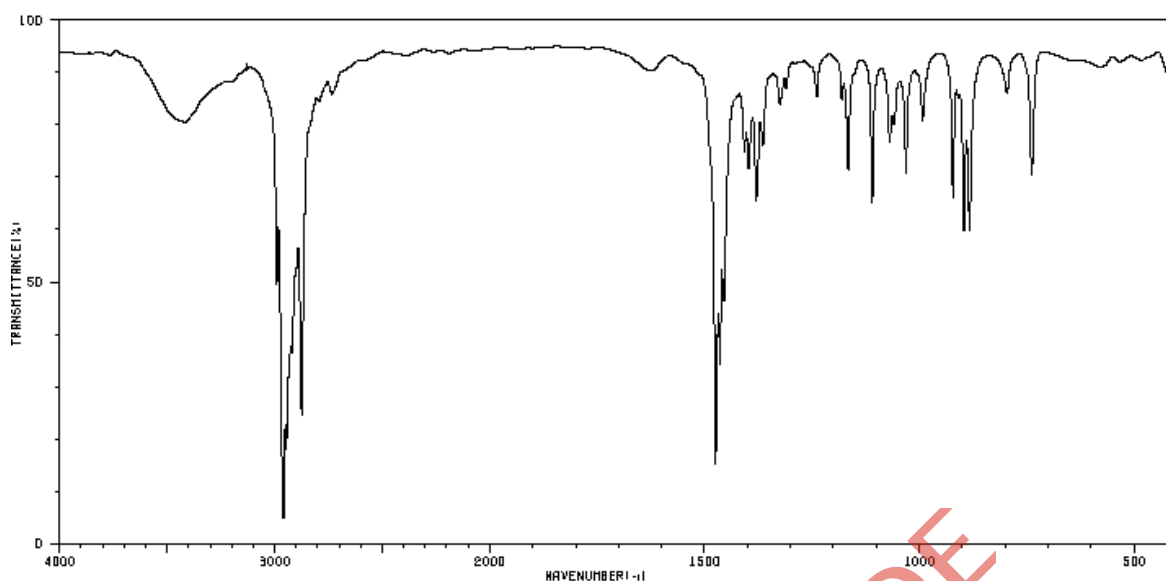


图1 工业用四丁基溴化铵典型红外谱图 (KBr 压片法)

#### 5.4 外观

取少许样品，在充足的光线下目视观察。

#### 5.5 色度

称取约 (25.0 ± 0.1) g 样品，用 25.0 mL 水溶解，摇匀，按 GB/T 3143 的规定进行。

#### 5.6 四丁基溴化铵含量

##### 5.6.1 方法提要

试样用乙醇溶解，荧光黄作指示剂，以硝酸银标准滴定溶液滴定至指示剂变色为终点，对试样中的四丁基溴化铵进行测定。

##### 5.6.2 试剂和溶液

无水乙醇。

碳酸钙。

硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

荧光黄指示液：1 g/L 乙醇溶液。

##### 5.6.3 测定步骤

称取约 0.8 g 的样品，精确至 0.0002 g，溶于 50 mL 无水乙醇中，加 25 mL 水，加 0.1 g 碳酸钙、8 滴荧光黄指示液，用硝酸银标准滴定溶液滴定至浑浊液突变为粉红色即为终点。

##### 5.6.4 计算

以质量分数表示的四丁基溴化铵含量  $\omega_1$ ，数值以 % 表示，按式(1)计算：

$$\omega_1 = \frac{VcM}{m \times 10} \dots\dots\dots(1)$$

式中：

$V$ ——测定试样溶液时消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$c$ ——硝酸银标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$m$ ——试样的质量，单位为克（g）；

$M$ ——四丁基溴化铵的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=322.37$ ）。

### 5.6.5 允许差

四丁基溴化铵含量两次平行测定结果之差，应不大于0.5%，取其算术平均值作为测定结果。

## 5.7 游离胺

### 5.7.1 试剂和溶液

盐酸标准滴定溶液： $c(\text{HCl})=0.01\text{ mol/L}$ ，临用前由0.1 mol/L的盐酸标准滴定溶液用煮沸并冷却的水稀释而成。

溴酚蓝指示液：2 g/L。

异丙醇。

### 5.7.2 仪器和设备

微量滴定管：10 mL，分度值0.01 mL。

### 5.7.3 测定步骤

称取约5 g的样品，精确至0.002 g，至250 mL锥形瓶，加入异丙醇50 mL，搅拌溶解，如果需要可加热。用盐酸标准滴定溶液滴定至黄色为终点。同时做空白试验。

### 5.7.4 计算

以质量分数表示的游离胺（以三丁胺计） $\omega_2$ ，数值以%表示，按式(2)计算：

$$\omega_2 = \frac{(V - V_0) c M}{m \times 10} \dots\dots\dots(2)$$

式中：

$V$ ——测定试样溶液时消耗的盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_0$ ——空白试验消耗的盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$c$ ——盐酸标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$m$ ——试样的质量，单位为克（g）；

$M$ ——三丁胺的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=185.35$ ）。

### 5.7.5 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于0.02%，取其算术平均值作为测定结果。

## 5.8 胺盐

### 5.8.1 试剂和溶液

氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=0.01\text{ mol/L}$ ，临用前由0.1 mol/L的氢氧化钠标准滴定溶液用煮沸并冷却的水稀释而成。

酚酞指示液：10 g/L。

异丙醇。

### 5.8.2 仪器和设备

微量滴定管：10 mL，分度值0.01 mL。

### 5.8.3 测定步骤

取约5 g的样品，精确至0.002 g，至250 mL锥形瓶，加入25 mL异丙醇和25 mL水，搅拌溶解，如果需要可加热。用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至粉红色，并保持30 s为终点。同时做空白试验。

### 5.8.4 计算

以质量分数表示的胺盐（以三丁胺氢溴酸盐计） $\omega_3$ ，数值以%表示，按式(3)计算：

$$\omega_3 = \frac{(V - V_0) cM}{m \times 10} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

$V$ ——测定试样溶液时消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_0$ ——空白试验消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$c$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$m$ ——试样的质量，单位为克（g）；

$M$ ——三丁胺氢溴酸盐的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M = 266.26$ ）。

### 5.8.5 允许差

两次平行测定结果之差，应不大于0.02%，取其算术平均值作为测定结果。

## 5.9 水分

按GB/T 6283的规定进行。

## 5.10 熔点

按GB/T 21781—2008第5章的规定进行。

## 5.11 溶剂残留

### 5.11.1 方法提要

使用顶空法进样，以30 m的OV-1301毛细管色谱柱和FID检测器，对试样中的残留溶剂进行气相色谱分离和测定。以外标法定量。

### 5.11.2 仪器和试剂

乙腈：色谱纯。

乙酸乙酯：色谱纯。

气相色谱仪：带FID检测器，顶空进样器。

色谱柱：30 m× $\phi$ 0.32 mm（ID），膜厚0.5  $\mu$ m的OV-1301毛细管柱。

色谱数据处理机。

### 5.11.3 顶空进样器条件

顶空瓶平衡温度：85 ℃，样品平衡时间：30 min，氮气流速：2.0 mL/min。

#### 5.11.4 气相色谱操作条件

柱温：40 ℃维持8 min，以8 ℃/min升温至220℃，保温10.0 min。

进样口温度：250 ℃，检测器温度250 ℃。

#### 5.11.5 气相色谱系统准备

设置顶空进样器与气相色谱仪的参数，待顶空进样器、柱箱、汽化室、检测器达到设定温度，点火，基线稳定后，开始进样。

#### 5.11.6 标准溶液的制备

贮备溶液的制备：称取乙腈约0.4 g，乙酸乙酯约2.0 g，均精确至0.0002 g，置于100 mL容量瓶中，以水定容，摇匀。

标准贮备溶液的制备：从贮备溶液中取出10.00 mL置于100 mL容量瓶中，以水定容，摇匀。

标准溶液的制备：从标准贮备溶液中取出10.00 mL置于100 mL容量瓶中，以水定容，摇匀。

#### 5.11.7 样品溶液的制备：

称取样品约1.0 g，精确至0.0002 g，于20 mL顶空瓶中，加水5.0 mL溶解，摇匀。

#### 5.11.8 操作

取标准溶液5 mL置于20 mL顶空瓶中，重复进样标准溶液6次，各溶剂峰面积相对平均偏差不得超过10%，各峰理论塔板数不低于5000，相邻各峰分离度就大于1.5，溶剂拖尾因子不得大于2.0。

取样品溶液，进样，记录色谱图至主峰保留时间的两倍。

#### 5.11.9 计算

以质量分数表示的乙腈或乙酸乙酯溶剂残留 $\omega_4$ ，数值以mg/kg表示，按式(4)计算：

$$\omega_4 = \frac{A_i \times V \times c_i \times 1\,000}{A_i' \times m} \dots\dots\dots(4)$$

式中：

$A_i$ ——样品中乙腈或乙酸乙酯色谱峰面积；

$V$ ——溶解样品的水的体积，单位为毫升（mL）；

$m$ ——样品的质量，单位为克（g）；

$A_i'$ ——标准溶液中乙腈或乙酸乙酯的峰面积；

$c_i$ ——标准溶液中乙腈或乙酸乙酯的浓度，单位为毫克每毫升（mg/mL）。

#### 5.11.10 允许差

两次平行测定结果之差，乙腈溶剂残留应不大于50 mg/kg，乙酸乙酯溶剂残留应不大于200 mg/kg，取其算术平均值作为测定结果。

## 6 检验规则

### 6.1 组批

使用相同原料，相同的工艺，连续生产或同一班组生产的、具有同等质量和特性的产品为一批。每批产品不超过100 t。

## 6.2 出厂检验

表3中的外观、色度、含量、游离胺、胺盐、水分指标项目为出厂检验项目。

## 6.3 型式检验

表3中的所有指标项目均为型式检验项目。正常生产情况下，每个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品试制鉴定；
- b) 正式生产后，如原材料、工艺、设备有较大改变，可能影响产品质量时；
- c) 根据供需双方合同有要求时；
- d) 出厂检验与上次型式检验有较大差异时；
- e) 根据供需双方合同有要求时；
- f) 国家质量监督机构提出要求时。

## 6.4 抽样

抽样按GB/T 6678的规定随机抽样。拆开包装袋，宜用GB/T 6679中适宜的采样器和方式迅速采取有代表性的样品。将采取的样品混匀，样品量不少于200 g，分装于两个清洁、干燥的玻璃瓶或铝箔袋中，密封保存。样品容器上应贴上标签，并注明产品名称、生产日期、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间1年。

## 6.5 判定规则

检验结果的判定按GB/T 8170—2008中规定的修约值比较法进行。检验结果如有任何一项指标不符合本标准的要求时，则应重新扩大样本量至原样本量的两倍取样进行复检，重新检验结果中若仍有一项指标不符合本标准的要求，则整批产品为不合格。

## 7 标志、包装、运输和贮存

7.1 产品外包装上应有产品名称、生产企业名称、地址、批号、净含量、执行标准等信息。包装储运图示标志应有 GB/T 191 中规定的“怕雨”标志。

7.2 产品先用聚乙烯薄膜袋包装，封口，再装入硬纸板桶或纸塑复合袋。根据用户要求或订货协议，可以采用其它形式的包装。净含量应符合 JJF 1070 的规定。

7.3 本品应存放在阴凉、避光、通风、干燥的库房内。

7.4 本品储运时，严防潮湿和日晒。避免与皮肤、眼睛接触，防止由口鼻吸入。

## 8 质量承诺

8.1 在规定的储运条件下，产品的保质期从生产之日起为1年。超过保质期应重新检验，经检验合格后，可继续使用。

8.2 在产品质量保证期内，每批产品均有留样，保证产品可追溯性。

8.3 承诺对客户的需求和反馈 24 h 内快速响应。

8.4 在产品质量保证期内，因制造商出现的产品质量问题，制造商应免费退货并及时处理。

附录 A  
(规范性附录)  
溴丁烷含量检测方法

### A.1 仪器

气相色谱仪：带FID检测器；

色谱柱：30 m× $\phi$ 0.25 mm (id) ，膜厚0.5  $\mu$ m的SE-30毛细管柱；

微量注射器：10  $\mu$ L。

色谱数据处理机。

### A.2 气相色谱操作条件

柱温：130  $^{\circ}$ C；进样口温度：180  $^{\circ}$ C；检测器温度：180  $^{\circ}$ C；

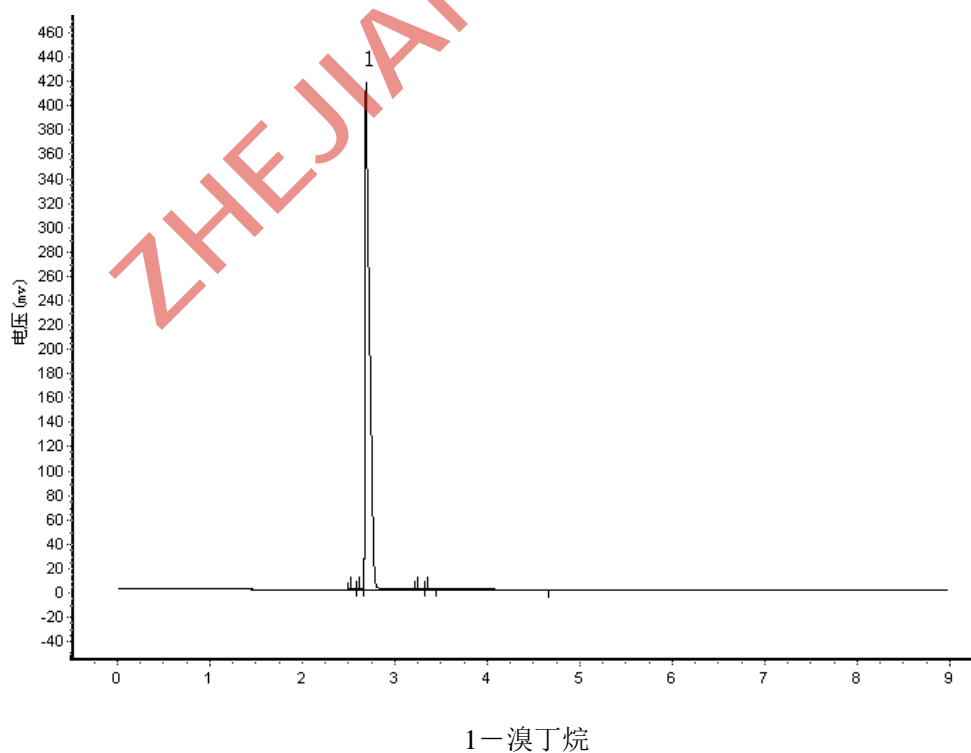
气体流速 (mL/min)：载气 ( $N_2$ )：30；氢气：30；空气：300。

分流进样：分流比1：50。

进样体积：0.4  $\mu$ L。

保留时间：溴丁烷约2 min 。

上述色谱条件系典型操作参数，可根据不同仪器的操作特点，对操作参数作适当调整，以期获得最佳效果。典型的气相色谱图见图A.1。



图A.1 溴丁烷的气相色谱图

### A.3 测定步骤

在上述操作条件下，待仪器基线稳定后，重复注入数针试样溶液，待相邻两针的相对响应值变化小于0.5%，计算含量。

### A.4 计算

以质量分数表示的溴丁烷含量 $\omega$ ，数值以 % 表示，按式 (A.1) 计算：

$$\omega = \frac{A_i \times 100}{\sum A} \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

$A_i$ ——溴丁烷的峰面积；

$\sum A$ ——试样中各色谱峰面积之和。

### A.5 允许差

含量平行测定结果之差应不大于0.5%，取其算术平均值作为测定结果。

ZHEJIANG MADE