

《苯并三氮唑》行业标准编制说明（征求意见稿）

一、工作简况

（一）任务来源

1 基本信息

根据工信厅科[2022]94号《工业和信息化部办公厅关于印发2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》的要求，修订化工行业标准HG/T 3824-2014《苯并三氮唑》，其计划编号为2022-0138T-HG，并应于2023年完成报批。本标准由中海油天津化工研究设计院有限公司、等单位共同起草，由全国化学标准化技术委员会水处理剂分技术委员会（SAC/TC 63/SC 5）归口。

2 产品概况及修订意义

2.1 产品概况

2.1.1 苯并三氮唑的用途

苯并三氮唑（简称BTA）是一种重要的精细化工产品。它的用途很广，主要用作有色金属的缓蚀剂、照相防雾剂、金属防锈剂和有机合成中间体；还广泛应用于涂料添加剂、润滑油添加剂、合成染料中间体、合成洗涤剂的防腐剂、抗凝剂、高分子材料稳定剂、植物生长调节剂、防变色剂、气相缓蚀剂和紫外光吸收剂以及分析试剂等。随着产品作为水质稳定剂的广泛应用以及各国化学工业、汽车工业和金属加工业的不断发展，全球对苯并三氮唑的需求量也越来越大。

2.1.2 苯并三氮唑的制备

目前国内苯并三氮唑生产方法主要有：邻苯二胺法、邻硝基苯肼法、1-羟基苯并三唑法。随着各生产企业工艺改进及制造水平提高，苯并三氮唑已经实现了原料易得、操作简便、低废水、高收率、高品质的绿色环保工艺，具有显著的社会效益和经济效益。

苯并三氮唑相关生产工艺的特点分别如下：

1) 邻苯二胺法

邻苯二胺法是最经典的合成苯并三氮唑的方法，包括邻苯二胺常压合成法和经过改进的邻苯二胺高压法。但邻苯二胺常压法收率低、环境污染大，所以目前国内生产多采用邻苯二胺高压法。将邻苯二胺与亚硝酸钠在高温高压下进行重氮化反应后，再经过酸化、脱水、蒸馏、精制、干燥等工序制得成品。由于重氮化闭环反应没有酸的参与，所以减少了重氮偶合产生深颜色焦油状物的机会，从而提高了产品的收率，同时使产品的纯化变得容易。此工艺无需醋酸，副反应少、污染小、收率高且反应时间短，可以连续生产。该生产工艺经多年生产实践证明具有国际领先水平，优于其他合成方法。

2) 苯并咪唑酮法

苯并咪唑酮与亚硝酸钠在高温高压下反应75分钟，经酸化、水洗、干燥获得产品，收率为85.3%。由于苯并咪唑酮价格昂贵，制约了此合成方法的应用。

3) 邻硝基苯肼法

邻硝基苯肼在氨水、异丙醇和己二醇混合水溶液中，在140℃、高压下反应1.5小时，生成1-羟基苯并三氮唑（HBTA）。用铜-三氧化二铬作催化剂，按照92:8比例通入氢气和氮气，在160℃~170℃和高压下脱氧加氢反应1小时，HBTA脱氧加氢生成BTA，最终收率为89%。但由于邻硝基苯肼价高难求，所以该法不易实现工业化。

4) 邻硝基氯苯法

由邻硝基氯苯与水合肼直接合成1-羟基苯并三氮唑（HBTA），然后脱氧加氢生成BTA。

2.1.3 苯并三氮唑的使用方法

苯并三氮唑用作水处理剂使用时，将该产品溶于稀碱或异丙醇中后，按0.1%~2%的比例结合入水处理配方中。在处理水中的质量浓度一般控制为2mg/L~10mg/L，必要时可高至20mg/L。若水系统中的有色金属已经严重腐蚀，可加大该产品在水中的质量浓度到正常处理质量浓度的5~10倍，以使系统迅速得到钝化。该产品在低pH值时缓蚀作用是滞后的，它的pH值使用范围为5.5~10或更高；在磷系配方中，它并不因为未加 Zn^{2+} 而影响聚磷酸盐的缓蚀效果；该产品对氧化作用的抵抗力强；因此常在水处理某些配方中采用。但是，当该产品与游离氯同时存在时，也丧失了对铜的缓蚀作用，只有在氯消失以后缓蚀作用才得以恢复。

2.2 国内外情况

目前国内产量大约20000吨/年，其中国内使用量约7000吨/年，出口市场约13000吨/年。

国内生产的产品，主要有三种形状，为颗粒的、片状的、针状。苯并三氮唑的国内厂家在使用时往往需要用溶剂溶解后再放到后续产品中。美国产的苯并三氮唑大部分都是颗粒状，不好溶解。近年来越来越多的用户使用德国洋樱集团生产的苯并三氮唑，德国产品按欧盟REACH要求出口，产品形态为针状，水油两用，既可以直接溶解在水里也可以溶解在溶剂里面，使用方便。

我国因为环保要求，狠抓苯并三氮唑的上游原料生产厂家的环保问题，因此国内的苯并三氮唑原料生产厂家大幅度减少产量，导致苯并三氮唑产品的成本价格也越来越接近进口产品的价格。

2.3 修订意义

苯并三氮唑作为铜缓蚀剂广泛应用于工业循环冷却水系统中，在提高水的重复利用率的情况下保护设备，延长设备的使用寿命，利于安全生产。随着生产水平的提高和仪器分析技术的发展，原标准HG/T 3824-2014《苯并三氮唑》的分析方法已不能满足生产和应用要求，因此急需修订该行业标准。

本标准为质量与可靠性提升专项，属于石化化工行业专用化学品，符合《2021年工业和信息化标准工作要点》中大力提升产品质量标准及加大行业标准复审修订力度，提升修订响应速度的要求；符合《原材料工业质量提升三年行动方案（2018-2020年）》中实现“大宗基础有机化工原料、重点合成材料、专用化学品的质量水平显著提升”的行动目标要求，从而鼓励、提升高端专用化学品生产技术和产品质量水平。

（二）主要工作过程

1 起草阶段（2022年5月-2023年6月）

1.1 起草工作组

由中海油天津化工研究设计院有限公司（简称“天津院”）、、、、、等单位组成。

1.2 分工情况

天津院主要负责标准制修订工作总体协调及资料收集、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

其他单位主要负责参与试验方案的讨论、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。

1.3 调查研究过程

为了按计划完成本标准的修订工作，使本标准的技术指标要求先进、合理，测定方法科学、准确、易于实施，并能充分体现该产品工艺水平的先进性，从而鼓励企业改进和提高其技术水平，适应国内及国际市场的要求，修订任务下达后，归口单位于 2022 年 6 月向国内各生产厂家发出了“产品情况调查函”，对产品产量、现执行标准及产品质量情况等进行了调研，同时对本产品进行了文献资料的查找。

经查，相关的国际标准有 ISO 3618:1994《摄影 冲洗用化学品 苯并三唑规范》，该国际标准现行有效，原标准 HG/T 3824-2014 即等效采用该国际标准制定而成。国内相关生产企业和使用单位均按 HG/T 3824-2014 组织生产和验收。

2023 年 3 月 15-18 日在云南省昆明市召开了有关单位和归口单位参加的制、修订标准工作方案会，有关生产厂家和与会代表对原标准 HG/T 3824-2014 进行了分析和研究，对标准的技术指标及标准涉及到的技术内容进行了认真细致的讨论，成立了起草工作小组，进行了国内外文献资料的查找、标准草案及编制说明的编写、试验验证等工作的分配及安排。会后，起草单位在原标准的基础上，根据我国目前苯并三氮唑的生产工艺及生产实际情况，增加了用气相色谱法测定苯并三氮唑含量的方法，同时增加了邻苯二胺含量的指标，同时修改了部分指标的测定方法，并按 GB/T 1.1-2020、GB/T 20001《标准编写规则》等相关规定编写了《苯并三氮唑》标准草案讨论稿。

1.4 验证过程（试验过程）

2023 年 4 月至 2023 年 6 月，由南京波涛、宁夏瑞泰、南京顺恒信等单位对以下试验内容进行了验证试验：

- 1) 气相色谱法试验条件的选择；
- 2) pH 值测定；
- 3) 气相色谱法测定苯并三氮唑及邻苯二胺含量的试验。

验证试验的结果详见“三、主要试验（或验证）的分析”。

1.5 征求意见稿的形成

根据前期讨论及试验验证等起草阶段工作情况，起草工作组于2023年6月提出征求意见稿。

2 征求意见阶段（2023 年 6 月-2023 年 7 月）

二、标准编制原则、标准体系和确定标准主要内容

（一）标准编制原则

本标准在制定过程中，起草单位遵循规范性、科学性、适用性原则，旨在能提供更为科学准确的试验方法，以达到能完善现有标准的目的。

1、规范性原则：根据 GB/T 1.1-2020、GB/T 20000、GB/T 20001 等相关规定进行编写。

2、科学性原则：任务下达后，归口单位联合起草单位查阅了相关的国内外资料。由此确定了科学准确的测定方法，并进行了相关验证实验，确保标准试验方法的可行性和可靠性，保障了标准的科学性要求。

3、适用性原则：本标准制定过程中，归口单位、起草单位以及相关检测单位多次相互交换意见及建议，探讨标准内容的可行性，确保标准要求可以有效适用于方法检测的需要。

(二) 标准体系

本标准在水处理剂标准体系中的位置：
体系类目名称：水处理剂-产品-工业水处理用药剂及材料-水质稳定剂
体系类目编号：01-063-05-02-01-02
体系编号：01-063-05-02-01-02-

(三) 确定标准修订主要内容的论据

- 1 本行业标准非等效采用 ISO 3618:1994 “Photography—Processing chemicals—Specifications for benzotriazole”，其技术内容是经过生产厂家实践、与国外客户之间共同协商以及生产实践经验总结出来，具有可靠性、代表性。经查，该国际标准目前仍继续有效，因此，本次修订继续非等效采用 ISO 3618:1994。
- 2 在技术指标上，没有进行修订，只是增加了邻苯二胺含量的指标。本标准指标与原行业标准、国际标准指标的对比见表 1。

表1 本标准指标与 HG/T 3824-2014、ISO 3618:1994 指标对比

项目	本标准指标	HG/T 3824-2014	ISO 3618:1994
苯并三氮唑含量，% ≥	99.5	99.5	98~101
熔点，℃	97.0~99.5	97.0~99.5	94~99
水分，% ≤	0.1	0.1	—
灼烧残渣，% ≤	0.05	0.05	0.5
色度，Hazen ≤	40	40	—
pH值	5.0~6.0（10g/L）	5.0~6.0（5g/L 水溶液）	—
邻苯二胺含量，μg/g ≤	20.0	—	—

- 3 增加苯并三氮唑质量分数分析方法：气相色谱法。《苯并三氮唑》化工行业标准（HG/T 3824-2014）中苯并三氮唑含量测定方法为重量法，操作过程复杂，分析耗时较长，目前许多企业均采用自己的企业标准进行快速评价，因此会存在一定的差异，对于生产企业及采购企业的工作带来不便，因此本次修订将重量法作为仲裁法，增加气相色谱法实现主含量的快速准确分析。
- 4 增加苯并三氮唑中邻苯二胺含量指标及测定方法。为了提高产品质量，提高企业生产水平，推动技术进步，增加邻苯二胺的杂质指标和相应测定方法，来监控原料的残留。

三、主要试验（或验证）的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

1 对重要步骤过程的分析

1.1 气相色谱法试验条件的选择

1.2 pH 值测定

混合溶液的制备：在 250mL 烧杯中，加入 80mL 乙醇、20mL 水，用氢氧化钠溶液（4g/L）或盐酸溶液（1+99）调整 PH 值为 7.0±0.1。称取（1.00±0.01）g 试样，置于 250mL 烧杯中，加入 100mL 混合溶液，加热使之全部溶解。待试液冷至室温后，将试液全部倒入烧杯中，置于电磁搅拌器上，将电极浸入溶液中，开动搅拌，在已定位的酸度计上读出 pH 值。

测定结果见表 2。

表 2

批号	pH 值	批号	pH 值	批号	pH 值
----	------	----	------	----	------

202302190301-02190303	5. 61	202302220301-02220303	5. 62	202302270302-02270302	5. 63
202302190302-02190301	5. 64	202302220302-02220301	5. 65	202303010302-03010303	5. 61
202302200301-02200302	5. 62	202302250302-02250301	5. 65	202303030302-03030303	5. 62
202302200302-02200303	5. 66	202302260301-02260302	5. 65	202303040301-03040301	5. 62
202302210301-02210301	5. 62	202302260302-02260303	5. 62	202303040302-03040302	5. 61
202302210302-02210302	5. 65	202302270301-02270301	5. 62	202303140301-03140303	5. 62

1.3 气相色谱法测定邻苯二胺含量的试验

1.3.1 方法提要

采用气相色谱法,在选定的色谱条件下使样品汽化后经毛细管柱分离,用氢火焰离子化检测器检测,带入校正因子计算,测定样品中邻苯二胺含量。

1.3.2 色谱操作条件

推荐的典型操作条件见下表 3。

表 3 色谱柱典型操作条件

控制参数		操作条件
载气		氮气
载气压力/psi		10
检测器温度/℃		300
汽化室温度/℃		300
燃烧气(氢气)流量/(mL/min)		300
助燃气(空气)流量/(mL/min)		30
补偿气		氮气
补偿气流量/(mL/min)		30
分流比		35:1
程序升温	初始柱温/℃	70
	保持时间/min	0
	升温速度/(℃/min)	20
	终止温度/℃	240
	终温保持时间/min	0
	升温速度/(℃/min)	3
	终止温度/℃	260
	终温保持时间/min	0
升温速度/(℃/min)		30

	终止温度/℃	300
	终温保持时间/min	15
进样量/ μ L		1
定量方法		峰面积归一化法

1.3.3 校正因子测定

称取0.1（0.0002g）邻苯二胺和0.1g（0.0002g）苯并三氮唑标样于50mL容量瓶中，用乙腈溶解稀释至刻线，摇匀装至1.5ml进样样品中，调取色谱方法自动进样，典型的色谱图见图1。



图 1 色谱图

其中t=9.6min ， 邻苯二胺；
t=12.1min ， 苯并三氮唑。

1.3.4 校正因子的计算

校正因子按式（1）计算：

$$f = \frac{\frac{m_{\text{邻}} * P_{\text{邻}}}{A_{\text{邻}}}}{\frac{m_{\text{BTA}} * P_{\text{BTA}}}{A_{\text{BTA}}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- f——校正因子；
- $m_{\text{邻}}$ ——邻苯二胺标样质量；
- $P_{\text{邻}}$ ——邻苯二胺标样含量；
- $A_{\text{邻}}$ ——邻苯二胺峰面积；
- m_{BTA} ——苯并三氮唑标样质量；
- P_{BTA} ——苯并三氮唑标样含量；
- A_{BTA} ——苯并三氮唑峰面积。

校正因子的测定结果见表4。从表2可以看出，校正因子f可以按0.84计算。

表4

序号	邻苯二胺质量g	苯并三氮唑质量g	邻苯二胺峰面积	苯并三氮唑峰面积	校正因子
1	0.1287	0.0989	939.1	606.1	0.842

2	0.1182	0.1022	862.4	628.5	0.845
3	0.1202	0.1001	872.6	611.0	0.843
4	0.1195	0.1009	869.4	619.3	0.846
5	0.1235	0.0999	898.0	610.6	0.843

1.3.5 试样的测定

称取0.2g (0.0002g) 试样于15mL三角瓶中，加10mL乙腈溶解，过滤后手动进样调取色谱方法进样，典型的气相色谱图见图2。

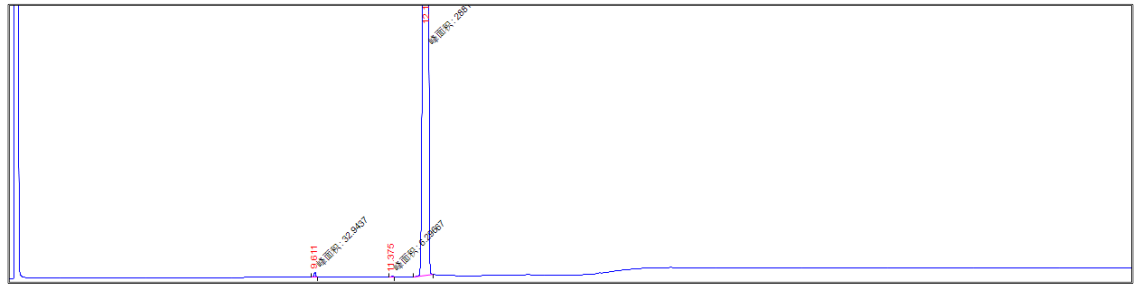


图 2 邻苯二胺含量气相色谱图

其中：
t=9.6min，邻苯二胺；
t=11.3min，甲基苯并三氮唑；
t=12.1min，苯并三氮唑。

1.3.6 邻苯二胺含量的计算

邻苯二胺的含量w按式（2）计算：

$$w = \frac{As \times f}{\sum As \times f + Ai_2 + Ai_3} * 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中：
w——邻苯二胺含量，%
As——邻苯二胺峰面积；
f——邻苯二胺校正因子；
Ai2——甲基苯并三氮唑峰面积；
Ai3——苯并三氮唑峰面积。
邻苯二胺含量测定结果见表5。

表5

编号	邻苯二胺峰面积	甲基苯并三氮唑峰面积	苯并三氮唑峰面积	校正因子	邻苯二胺含量 ppm
1	0.4	6.3	22811.8	0.84	15
2	0.3	4.6	21399.6	0.84	12
3	0.15	2.3	22983.9	0.84	5
4	0.24	2.4	21758.3	0.84	9

5	0.3	3.9	22058.5	0.84	11
---	-----	-----	---------	------	----

1.4 产品质量月报

产品质量月报见表6-表7。

表6

序号	水分	含量	灼烧残渣	PH 值	熔点	色号	醇溶
1	0.038	99.95	0.0085	5.64	98.1	25	澄清透明无杂质
2	0.030	99.95	0.0085	5.64	98.2	27	澄清透明无杂质
3	0.039	99.95	0.0087	5.62	98.4	26	澄清透明无杂质
4	0.034	99.96	0.0083	5.65	98.1	28	澄清透明无杂质
5	0.047	99.94	0.0085	5.64	98.2	29	澄清透明无杂质
6	0.032	99.95	0.0083	5.67	98.3	28	澄清透明无杂质
7	0.033	99.94	0.0085	5.66	98.1	27	澄清透明无杂质
8	0.032	99.93	0.0086	5.65	98.3	26	澄清透明无杂质
9	0.058	99.94	0.0085	5.64	98.5	23	澄清透明无杂质
10	0.041	99.95	0.0083	5.62	98.2	27	澄清透明无杂质
11	0.036	99.94	0.0083	5.62	98.1	30	澄清透明无杂质
12	0.041	99.96	0.0083	5.67	98.1	28	澄清透明无杂质
13	0.059	99.95	0.0085	5.61	98.2	23	澄清透明无杂质
14	0.041	99.97	0.0087	5.64	98.2	24	澄清透明无杂质
15	0.032	99.96	0.0084	5.61	98.4	23	澄清透明无杂质

表7

序号	生产日期	熔点℃	水分%	灼烧残渣%	主含量%
1	2023.6.10	96.5-97.8	0.059	0.021	99.97
2	2023.6.11	96.4-97.8	0.040	0.019	99.97
3	2023.6.12	96.4-97.9	0.068	0.011	99.96
4	2023.6.13	96.5-97.9	0.047	0.018	99.96
5	2023.6.14	96.5-98.0	0.042	0.022	99.96
6	2023.6.15	96.3-97.8	0.038	0.014	99.94
7	2023.6.16	96.4-97.8	0.032	0.016	99.94
8	2023.6.17	96.5-98.0	0.051	0.02	99.97

2、预期达到的经济效果

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

本标准无相关国际标准和国外先进标准。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准遵循相关的法律、法规和强制性国家标准的要求，与我国现行相关法律、法规、规章及相关标准无冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

七、标准性质的建议说明

建议将本标准作为推荐性标准使用。

八、贯彻标准的要求和措施建议

九、废止现行有关标准的建议

无。

十、其他应予说明的事项

无。

十一、专利

本标准不涉及专利问题。