

ICS 71.040.40
G 10



中华人民共和国国家标准

GB/T 12684—2006
代替 GB/T 12684.1~12684.8—1990



2006-09-01 发布

2007-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用英国标准 BS 5688:Part 1:1979《工业用硼酸、氧化硼、四硼酸二钠、过硼酸钠和粗硼酸钠的试验方法 第 1 部分:硼酸中硼酸含量的测定》、BS 5688:Part 5:1979《工业用硼酸、氧化硼、四硼酸二钠、过硼酸钠和粗硼酸钠的试验方法 第 5 部分:硼酸、氧化硼、四硼酸二钠和粗硼酸钠中硫含量的测定》、BS 5688:Part 16:1979《工业用硼酸、氧化硼、四硼酸二钠、过硼酸钠和粗硼酸钠的试验方法 第 16 部分:硼酸、氧化硼和四硼酸二钠中氯化物含量的测定 汞量法》、BS 5688:Part 17:1979《工业用硼酸、氧化硼、四硼酸二钠、过硼酸钠和粗硼酸钠的试验方法 第 17 部分:硼酸、氧化硼、四硼酸二钠、过硼酸钠与粗硼酸钠中铁含量的测定 邻菲罗啉分光光度法》(英文版)。

本标准根据英国标准 BS 5688:Part 1:1979、BS 5688:Part 5:1979、BS 5688:Part 16:1979、BS 5688:Part 17:1979(英文版)重新起草。

在采用英国标准(英文版)时,本标准做了一些修改,有关技术性差异及结构性差异已编入正文中并在它们涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。附录 B、附录 C 给出了这些技术性差异和结构性差异及原因的一览表以供参考。

本标准代替 GB/T 12684.1—1990《工业硼酸 硼酸含量的测定》、GB/T 12684.2—1990《工业硼酸 水不溶物含量的测定》、GB/T 12684.3—1990《工业硼酸 硫酸盐含量的测定 还原滴定法》、GB/T 12684.4—1990《工业硼酸 硫酸盐含量的测定 目视比浊法》、GB/T 12684.5—1990《工业硼酸 氯化物含量的测定》、GB/T 12684.6—1990《工业硼酸 铁含量的测定》、GB/T 12684.7—1990《工业硼酸 氨含量的测定》、GB/T 12684.8—1990《工业硼酸 重金属含量的测定》。

本标准与 GB/T 12684.1~12684.8—1990 相比主要技术变化如下:

——对氢氧化钠标准滴定溶液的浓度进行了调整(本版的 4.1,GB/T 12684.1—1990 版的 3.2)。

本标准的附录 A 为规范性附录、附录 B 和附录 C 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准主要起草单位:天津出入境检验检疫局、成都市蜀阳硼业有限公司、天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:刘绍从、张莱、高淑兰、王彦。

本标准所代替标准的历次发布情况为:GB/T 12684.1~12684.8—1990。

工业硼化物 分析方法

1 范围

本标准规定了工业硼酸中硼酸含量、水不溶物含量、硫酸盐含量、氮含量和重金属含量的测定,工业硼酸、氧化硼和四硼酸二钠中氯化物含量的测定,工业硼酸、氧化硼、四硼酸二钠、过硼酸钠和粗硼酸钠中铁含量的测定。

本标准适用于工业硼化物中相应物质含量的测定方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版本均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 3049—2006 工业用化工产品铁含量测定的通用方法 1,10 菲啰啉分光光度法 (ISO 6685:1982(E), IDT)

GB/T 3051—2000 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 汞量法

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法 (eqv ISO 3696:1987)

GB/T 12737—1991 化工产品中痕量硫酸盐测定的通用方法 还原滴定法 (eqv ISO 6228:1980)

HG/T 3696.1 无机化工产品化学分析用标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用试剂及制品的制备

3 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作者必须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。使用易燃品时,严禁使用明火加热。

4 试验方法

本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—1992 中规定的三级水。试验中所需标准溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

4.1 工业硼酸中硼酸含量的测定

4.1.1 方法提要

用甘露醇(或转化糖)强化硼酸,以酚酞作指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定。

4.1.2 试剂

4.1.2.1 活性炭;

4.1.2.2 盐酸溶液:1+23;

4.1.2.3 甘露醇(中性):称取(5.00±0.01)g甘露醇,用50 mL水溶解,加5滴酚酞指示液,用氢氧化钠溶液(0.8 g/L)中和时,其用量应不大于0.30 mL。

4.1.2.4 转化糖溶液:称取500 g白砂糖,置于1 000 mL烧杯中。加入350 mL水,在不断搅拌下加热使之全部溶解,并加热至沸腾。在搅拌下冷却至90℃,加入25 mL盐酸溶液,继续搅拌(3~4)min,再加

入 25 mL 氢氧化钠溶液(20 g/L)和适量活性炭。在 80℃ 水浴上放置 20 min 以上,以脱掉溶液的颜色。然后过滤,把滤液收集于清洁的玻璃容器中。稀释至 750 mL,摇匀,备用。

该溶液在使用前,加入 5 滴酚酞指示液,滴加氢氧化钠溶液(4 g/L)至所呈粉红色与标准颜色对照液的相同。

4.1.2.5 标准颜色对照液:将 50 mL 硼砂溶液(3.81 g/L)、100 mL 水、2.5 mL 盐酸标准滴定溶液(4.1.2.6)和 10 滴酚酞指示液混匀。

4.1.2.6 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})$ 为 0.20 mol/L;

4.1.2.7 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})$ 约 0.20 mol/L;

4.1.2.8 酚酞指示液;

4.1.2.9 溴甲酚绿-甲基红-酚酞混合指示液:将溴甲酚绿-甲基红指示液与酚酞指示液等体积混合。

4.1.3 分析步骤

称取约 0.4 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 锥形瓶中。加入 60 mL 水,加热溶解,但应避免沸腾。将试验溶液冷却至室温,加入 7 g 甘露醇,5 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至试验溶液所呈粉红色与等体积标准颜色对照液相同。

同时作空白试验。

碳氨法硼酸中硼酸含量的测定按附录 A 规定进行。

注 1: 可以用 35 mL 转化糖溶液代替甘露醇,但在仲裁分析工作中必须使用甘露醇。

注 2: 可以用 10 滴溴甲酚绿-甲基红-酚酞混合指示液代替酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至试验溶液由绿色变为灰色(整个变色过程为红-灰-绿-灰)。

4.1.4 结果计算

硼酸含量以硼酸(H_3BO_3)的质量分数 w_1 计,数值以 % 表示,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{[(V - V_0)/1\ 000]cM}{m} \times 100 = \frac{(V - V_0)cM}{10m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液(4.1.2.10)的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液(4.1.2.10)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

M ——硼酸摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=61.83$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

4.2 工业硼酸中水不溶物含量的测定

4.2.1 设备

4.2.1.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径(5~15) μm 。

4.2.2 分析步骤

称取约 20 g 试样,精确至 0.01 g,置于 500 mL 烧杯中,用 400 mL 热水溶解,置于沸水浴上保温 30 min,趁热用已于(105±2)℃下恒量的玻璃砂坩埚过滤,用 180 mL 热水,分 6 次,每次 30 mL,洗涤不溶物。

将带有不溶物的玻璃砂坩埚置于电热干燥箱内,在(105±2)℃干燥至恒量。

4.2.3 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_2 计,数值以 % 表示,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——玻璃砂坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——玻璃砂坩埚和不溶物质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行结果的绝对差值:优等品应不大于 0.002%,一等品和合格品不大于 0.003%。

4.3 工业硼酸中硫酸盐含量的测定

4.3.1 还原滴定法

4.3.1.1 方法提要

同 GB/T 12737—1991 第 2 章。

4.3.1.2 试剂

同 GB/T 12737—1991 第 3 章。

4.3.1.3 设备

同 GB/T 12737—1991 第 4 章。

4.3.1.4 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.001 g,置于还原瓶中。使用乙酸汞标准滴定溶液($c[\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ 为 0.001 0 mol/L)按 GB/T 12737—1991 中 5.1.1 和 5.1.3 操作。同时进行空白试验。

4.3.1.5 结果计算

硫酸盐含量以硫酸根(SO_4)的质量分数 w_3 计,数值以%表示,按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{[(V - V_0)/1000]cM}{m} \times 100 = \frac{c(V - V_0)M}{10m} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的乙酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的乙酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——乙酸汞标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——硫酸根的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=96.00$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果之差不大于 0.02%。

4.3.2 目视比浊法

4.3.2.1 方法提要

在酸性介质中,用氯化钡与试料中的硫酸盐形成硫酸钡沉淀,与标准比浊溶液比较。

4.3.2.2 试剂

a) 乙醇:体积分数为 95%;

b) 二水氯化钡溶液:250 g/L;

c) 盐酸溶液:1+5;

d) 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液中含硫酸盐(SO_4)0.1 mg。

配制:用移液管取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐(SO_4^{2-})标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.3.2.3 分析步骤

a) 标准比浊溶液的制备

取 7 个 50 mL 比色管,用移液管依次加入 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、

5.00 mL、6.00 mL 硫酸盐标准溶液,加水至约 25 mL,各加入 5 mL 乙醇、1 mL 盐酸溶液,在不断摇动下加入 3 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,摇匀。放置 10 min。

b) 测定

称取约 2 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 烧杯中,加入适量水使之溶解,完全转入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。如果试验溶液混浊,则应干过滤后备用。

用移液管移取 25 mL 试验溶液,置于 50 mL 比色管中,以下操作按 4.3.2.3 的 a) 所述,从“加入 5 mL 乙醇……”开始,到“放置 10 min”为止。与标准比浊溶液比较,观察确定与试验溶液浊度相近的标准比浊溶液中所含硫酸盐的量。测定应与标准比浊溶液的制备同时进行。

4.3.2.4 结果计算

硫酸盐含量以硫酸根(SO_4^{2-})的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1}{m \times \frac{25}{250} \times 1000} \times 100 = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_1 ——与试验溶液浊度相近的标准比浊溶液中所含硫酸盐的质量,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果之差不大于 0.03%。

4.4 工业硼酸、氧化硼和四硼酸二钠(硼砂)中氯化物含量的测定

4.4.1 方法提要

同 GB/T 3051—2000 第 3 章。

4.4.2 试剂

同 GB/T 3051—2000 第 4 章。

4.4.3 设备

同 GB/T 3051—2000 第 5 章。

4.4.4 分析步骤

称取约 2 g 试样,精确至 0.01 g,置于锥形瓶中,加入 10 mL 水,加热溶解,稍冷,在硼酸未析出前,加入 30 mL 体积分数为 95% 乙醇,冷却至室温。同 GB/T 3051—2000 第 6 章。所使用的硝酸汞标准滴定溶液的浓度: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 约为 0.001 mol/L。

4.4.5 结果计算

氯化物盐含量以氯(Cl)的质量分数 w_5 计,数值以%表示,按公式(5)计算:

$$w_5 = \frac{[(V - V_0)/1000]cM}{m} \times 100 = \frac{c(V - V_0)M}{10m} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸汞标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=35.45$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果之差不大于:优等品和一等品为 0.003%,合格品为 0.02%。

4.5 工业硼酸、氧化硼和四硼酸二钠(硼砂)、过硼酸钠和粗硼酸钠中铁含量的测定

4.5.1 方法提要

同 GB/T 3049—2006 第 3 章。

4.5.2 试剂

同 GB/T 3049—2006 第 4 章。

4.5.3 仪器

4.5.3.1 分光光度计:带有厚度为 2 cm 的吸收池。

4.5.4 分析步骤

4.5.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 操作,选用 2 cm 吸收池及其对应的铁标准溶液用量,绘制工作曲线。

4.5.4.2 试样的显色

称取约 2 g 试样,精确至 0.01 g,置于 150 mL 高型烧杯中。加入 20 mL 盐酸溶液(1+1),盖上表面皿,在放有石棉网的电炉上小心加热,蒸发至干。稍冷后,加入 10 mL 盐酸溶液(1+5),再加水至约 30 mL,加热使残余物完全溶解,冷却至室温。同时做空白试验。将试验溶液和空白试验溶液,分别转移到 100 mL 容量瓶中,然后按 GB/T 3049—2006 中 6.4.1 从“加水至约 60 mL……”开始进行操作。

4.5.4.3 试样的吸光度测定

同 GB/T 3049—2006 中 6.3.3。

4.5.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_6 计,数值以%表示,按公式(6)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 - m_0}{m \times 1000} \times 100 = \frac{m_1 - m_0}{10m} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

m_1 ——根据测得的试验溶液的吸光度从工作曲线上查出的铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——根据测得的空白试验溶液的吸光度从工作曲线上查出的铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 3%。

4.6 工业硼酸中氮含量的测定

4.6.1 方法提要

用水溶解试样,以溴甲酚绿-甲基红指示液为指示剂,用盐酸标准滴定溶液滴定。

4.6.2 试剂

4.6.2.1 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})$ 约为 0.1 mol/L;

4.6.2.2 溴甲酚绿-甲基红指示液。

4.6.3 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水,加热溶解,冷却至室温,加入 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液,用盐酸标准滴定溶液(4.6.2.1)滴定至溶液由绿色变为暗红色。

4.6.4 结果计算

氮含量以氨(NH_3)的质量分数 w_7 计,数值以%表示,按公式(7)计算:

$$w_7 = \frac{(V/1000)cM}{m} \times 100 = \frac{cVM}{10m} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

V ——滴定中消耗的盐酸标准滴定溶液(4.6.2.1)的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——氨的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=17.03$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果之差不得大于 0.03%。

4.7 工业硼酸中重金属含量的测定

4.7.1 方法提要

用酒石酸钾钠掩蔽易水解的高价金属离子,在碱性介质中,用硫代乙酰胺水解出的 H_2S 与重金属离子作用,溶液呈棕黄色,与标准比色溶液比较,确定重金属含量。

4.7.2 试剂

4.7.2.1 酒石酸钾钠溶液:200 g/L;

4.7.2.2 氢氧化钠溶液:200 g/L;

4.7.2.3 硫代乙酰胺溶液:20 g/L;

4.7.2.4 铅标准溶液:1 mL 溶液中含铅(Pb)0.010 mg;用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅(Pb)标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

4.7.3 分析步骤

4.7.3.1 标准比色溶液的制备

用移液管移取 2 mL 铅标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加入 10 mL 水、1 mL 酒石酸钾钠溶液,1 mL 氢氧化钠溶液和 1 mL 硫代乙酰胺溶液,稀释至刻度,摇匀,放置 3 min。

4.7.3.2 测定

称取约 2 g 试样,精确至 0.01 g,置于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL 水、1 mL 酒石酸钾钠溶液,滴加氢氧化钠溶液至试料完全溶解,并过量 1 mL。

将试验溶液全部转入 50 mL 比色管中,加入 1 mL 硫代乙酰胺溶液,稀释至刻度,摇匀,放置 3 min,和标准比色溶液比较,其颜色不得深于标准。

测定应与标准比色溶液的制备同时进行。

附录 A

(规范性附录)

碳氨法硼酸中硼酸含量的测定

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 60 mL 水,加热溶解,但应避免沸腾。冷却至室温,加入 7 g 甘露醇或 35 mL 转化糖溶液,再加入 10 滴溴甲酚绿-甲基红-酚酞混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至试液由绿色变为灰色,加热沸腾 5 min,冷却至室温,继续滴定至灰色。

附录 B

(资料性附录)

本标准与英国标准技术性差异及其原因

表 B.1 给出了本标准与英国标准技术性差异及其原因。

表 B.1 本标准与英国标准技术性差异及其原因一览表

本标准的章条编号	技术性差异	原因
4.2	本标准列出工业硼酸中水不溶物含量的分析方法	英国标准没有此项分析方法,而 GB/T 538《工业硼酸》中涉及到。
4.3.2	本标准 4.3 工业硼酸中硫酸盐含量的测定除了 4.3.1 还原滴定法,还在 4.3.2 列出目视比浊法	操作简便,适于生产中控制产品质量。
4.6	本标准列出工业硼酸中氮含量的测定	英国标准没有此项分析方法,而 GB/T 538《工业硼酸》中涉及到。
4.7	本标准列出工业硼酸中重金属含量的测定	英国标准没有此项分析方法,而 GB/T 538《工业硼酸》中涉及到。

附 录 C
(资料性附录)

本标准与英国标准结构性差异及其原因

表 C.1 给出了本标准与英国标准结构性差异及其原因。

表 C.1 本标准与英国标准结构性差异及其原因一览表

本标准章条编号	英国标准章条编号
4.1	BS 5688:Part 1;1979(1984)
4.3.1	BS 5688:Part 5;1979(1984)
4.4	BS 5688:Part 16;1979(1984)
4.5	BS 5688:Part 17;1979(1984)
<p>注：英国标准是以系列标准形式给出工业硼酸、氧化硼、四硼酸二钠、过硼酸钠和粗硼酸钠中相应物质含量的测定方法。</p>	