

前 言

本标准表 1 中的 A 型指标、第 7 章、第 8 章为强制性,其余为推荐性。

标准是参考国内外有关标准及国内生产和使用实际需要而制定。

本标准为 2003 年 5 月 16 日网上发布标准的修订版,并代替上述网上发布的标准。

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氯碱分会(SAC/TC63/SC6)归口。

本标准起草单位:锦西化工研究院、中化化工标准化研究所。

本标准主要起草人:陈沛云、胡立明、魏静、李富荣。

次 氯 酸 钠 溶 液

1 范围

本标准规定了次氯酸钠溶液的要求、采样、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存、安全。
本标准适用于氢氧化钠经氯化而制得的次氯酸钠溶液。

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 190 危险货物包装标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质滴定用标准溶液的制备(GB/T 602—2002, neq ISO 6353-1; 1982)

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(GB/T 603—2002, neq ISO 6353-1; 1982)

GB/T 610.1—1987 化学试剂 砷测定通用方法(砷斑法)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6680 液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(GB/T 6682—1992, neq ISO 3696; 1987)

GB/T 19107 次氯酸钠包装要求

3 要求

3.1 外观：浅黄色液体。

3.2 次氯酸钠溶液应符合表 1 给出的要求。

表 1

单位为%

项 目	型 号 规 格				
	A ^a		B ^b		
	I	II	I	II	III
	指 标				
有效氯(以 Cl 计)的质量分数 ≥	10.0	5.0	13.0	10.0	5.0
游离碱(以 NaOH 计)的质量分数	0.1~1.0		0.1~1.0		
铁(以 Fe 计)的质量分数 ≤	0.005		0.005		
重金属(以 Pb 计)的质量分数 ≤	0.001		—		
砷(以 As 计)的质量分数 ≤	0.000 1		—		
^a A 型适用于消毒、杀菌及水处理等。					
^b B 型仅适用于一般工业用。					

4 采样

4.1 产品按批检验。生产企业以成品槽、一天或一个生产周期生产的次氯酸钠溶液为一批。用户以每次收到的同一批次的次氯酸钠溶液为一批。

4.2 次氯酸钠溶液用槽车、贮槽装运时,建议用 GB/T 6680 中规定的适宜的取样器,从深度不同的上、中、下三处采取等量的有代表性的样品。

4.3 次氯酸钠溶液用塑料桶(瓶)包装时,应按 GB/T 6678 中规定的采样单元数随机抽取样品。

4.4 将抽取的样品混匀,分装于两个清洁、干燥的带磨口塞的棕色广口瓶中,密封。每瓶样品量不得少于 200 mL。一瓶用于检验,一瓶用于备检。样品瓶上应贴上标签,并注明:生产企业名称、产品名称、型号规格、批号或生产日期、采样量、采样日期及取样人姓名等。

5 试验方法

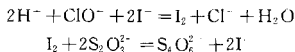
除非另有说明,在分析中仅使用分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水或相应纯度的水。

试验中所需标准溶液、试剂及制品,在没有规定时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

5.1 有效氯含量的测定

5.1.1 原理

在酸性介质中,次氯酸根与碘化钾反应,析出碘,以淀粉为指示液,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,至蓝色消失为终点。反应式如下:



5.1.2 试剂

5.1.2.1 碘化钾溶液:100 g/L。

称取 100 g 碘化钾,溶于水,稀释到 1 000 mL,摇匀。

5.1.2.2 硫酸溶液:3+100。

量取 15 mL 硫酸,缓缓注入 500 mL 水中,冷却,摇匀。

5.1.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

5.1.2.4 淀粉指示液:10 g/L。

5.1.3 仪器

一般实验室仪器。

5.1.4 分析步骤

5.1.4.1 试料

量取约 20 mL 实验室样品,置于内装约 20 mL 水并已称量(精确到 0.01 g)的 100 mL 烧杯中,称量(精确到 0.01 g),然后全部移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.1.4.2 测定

量取试料(5.1.4.1)10.00 mL,置于内装 50 mL 水的 250 mL 碘量瓶中,加入 10 mL 碘化钾溶液(5.1.2.1)和 10 mL 硫酸溶液(5.1.2.2),迅速盖紧瓶塞后水封,于暗处静置 5 min。用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.1.2.3)滴定至浅黄色,加 2 mL 淀粉指示液(5.1.2.4),继续滴定至蓝色消失即为终点。

5.1.5 结果计算

有效氯以氯的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V/1\,000)cM}{m \times 10/500} \times 100 = \frac{5VcM}{m} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确的数值,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)($M=35.453$)。

5.1.6 允许差

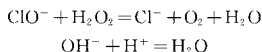
平行测定结果之差的绝对值不超过0.2%。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果。

5.2 游离碱含量的测定

5.2.1 原理

用过氧化氢分解次氯酸根,以酚酞为指示液,用盐酸标准滴定溶液滴定至微红色为终点。反应式如下:



5.2.2 试剂

5.2.2.1 过氧化氢溶液:1+5。

5.2.2.2 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.1\text{ mol/L}$ 。

5.2.2.3 酚酞指示液:10 g/L。

5.2.2.4 淀粉-碘化钾试纸。

5.2.3 仪器

一般实验室仪器。

5.2.4 分析步骤

量取试料(5.1.4.1)50.00 mL,置于250 mL锥形瓶中,滴加过氧化氢溶液(5.2.2.1)至不含次氯酸根为止(不使淀粉-碘化钾试纸变蓝),加2~3滴酚酞指示液(5.2.2.3),用盐酸标准滴定溶液(5.2.2.2)滴定至微红色为终点。

5.2.5 结果计算

游离碱以氢氧化钠(NaOH)质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(2)表示:

$$w_2 = \frac{(V/1\,000)cM}{m \times 50/500} \times 100 = \frac{VcM}{m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V ——盐酸标准滴定溶液的体积的数值,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 ——氢氧化钠的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=40.00$)。

5.2.6 允许差

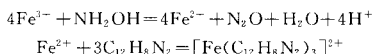
平行测定结果之差的绝对值不大于0.04%。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果。

5.3 铁含量的测定

5.3.1 原理

在不含次氯酸根的介质中,用盐酸羟胺将溶液中 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} ,在pH4~4.5缓冲溶液体系中, Fe^{2+} 同1,10-菲罗琳生成橙红色络合物,用分光光度法测定。反应式如下:



5.3.2 试剂

5.3.2.1 过氧化氢溶液:1+5。

5.3.2.2 乙酸-乙酸钠缓冲溶液: pH≈4.5。

5.3.2.3 盐酸羟胺溶液: 10 g/L。

称取 1 g 盐酸羟胺, 溶于水中, 稀释至 100 mL。

5.3.2.4 铁标准溶液: 0.1 mg/mL。

5.3.2.5 铁标准溶液: 0.01 mg/mL。

量取 25.00 mL 标准溶液(5.3.2.4), 置于 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。该溶液使用前配制。

5.3.2.6 1,10-菲罗啉指示液: 2 g/L。

5.3.2.7 淀粉-碘化钾试纸。

5.3.3 仪器

一般实验室仪器和分光光度计。

5.3.4 分析步骤

5.3.4.1 标准曲线绘制

5.3.4.1.1 量取铁标准溶液(5.3.2.5) 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、6.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 分别置于 8 个 100 mL 容量瓶中, 向每个容量瓶中分别加入 5 mL 盐酸羟胺溶液(5.3.2.3)、10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(5.3.2.2) 和 5 mL 1,10-菲罗啉指示液(5.3.2.6), 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置 10 min。

5.3.4.1.2 以不加铁标准溶液的空白溶液调整分光光度计为零, 在波长 510 nm 处, 选用合适的比色皿, 测定各溶液的吸光度。

5.3.4.1.3 以铁含量为横坐标, 与其对应的吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

5.3.4.2 空白试验

不加试料, 采用与测定试料完全相同的分析步骤、试剂和用量进行空白试验。

5.3.4.3 测定

量取 50.00 mL 试料(5.1.4.1) 置于 100 mL 容量瓶中, 滴加过氧化氢溶液(5.3.2.1) 至不含次氯酸根为止(不使淀粉-碘化钾试纸变蓝), 然后加 5 mL 盐酸羟胺溶液(5.3.2.3)、10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(5.3.2.2) 和 5 mL 1,10-菲罗啉指示液(5.3.2.6), 用水稀释至刻度, 摇匀, 静置 10 min。以下按 5.3.4.1.2 规定进行。

5.3.5 结果计算

铁含量以铁的质量分数 w_3 表示, 数值以 % 表示, 按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1/1\,000}{m \times 50/500} \times 100 = \frac{m_1}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_1 ——由标准曲线查得的试料中铁的质量的数值, 单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值, 单位为克(g)。

5.3.6 允许差

平行测定结果之差的绝对值不大于 0.001 %。

取平行测定结果的算术平均值为报告结果。

5.4 重金属含量的测定

5.4.1 原理

在弱酸性(pH3~4)的条件下, 试料中的重金属离子与硫离子生成棕黑色沉淀, 与同法处理的铅标准溶液比较, 作限量试验。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 盐酸。

5.4.2.2 过氧化氢溶液:1+5。

5.4.2.3 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH≈3。

5.4.2.4 硫化氢饱和溶液。

将硫化氢气体通入不含二氧化碳的水中,至饱和为止(此溶液使用前制备)。

5.4.2.5 铅标准溶液:0.1 mg/mL。

5.4.2.6 铅标准溶液:0.01 mg/mL。

量取铅标准溶液(5.4.2.5)稀释10倍。该溶液使用前配制。

5.4.2.7 酚酞指示液:10 g/L。

5.4.2.8 淀粉-碘化钾试纸。

5.4.3 仪器

一般实验室仪器。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 量取25.00 mL试料(5.1.4.1)置于50 mL比色管中,滴加过氧化氢溶液(5.4.2.2)至不含次氯酸根为止(不使淀粉-碘化钾试纸变蓝)。加1滴酚酞指示液(5.4.2.7),用盐酸(5.4.2.1)调节至微红色,再加5 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(5.4.2.3),摇匀,备用。

5.4.4.2 量取1.0 mL铅标准溶液(5.4.2.6)于50 mL比色管中,加5 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液(5.4.2.3),摇匀,备用。

5.4.4.3 向各比色管中加10 mL新制备的硫化氢饱和溶液,并用水稀释至刻度,于暗处放置5 min。

5.4.4.4 将比色管置于白纸上,自上向下目视观察,试料比色管中溶液颜色不得深于标准样比色管中溶液的颜色。

5.5 砷含量的测定

5.5.1 原理

在碘化钾和氯化亚锡存在下,将试料中的高价砷还原为三价砷,三价砷与锌粒和酸产生的新生态氢作用,生成砷化氢气体,通过乙酸铅棉花除去硫化氢干扰,再与溴化汞试纸生成橙黄色色斑,与标准砷斑比较作限量试验。

5.5.2 试剂和材料

所用试剂和材料均不含砷。

5.5.2.1 盐酸。

5.5.2.2 过氧化氢溶液:1+5。

5.5.2.3 碘化钾溶液:150 g/L。

5.5.2.4 氯化亚锡溶液:400 g/L。

5.5.2.5 砷标准溶液:0.1 mg/mL。

5.5.2.6 砷标准溶液:0.001 mg/mL;量取砷标准溶液(5.5.2.5)稀释100倍。该溶液使用前配制。

5.5.2.7 乙酸铅棉花。

5.5.2.8 溴化汞试纸。

5.5.2.9 淀粉-碘化钾试纸。

5.5.2.10 锌粒。

5.5.3 仪器

一般实验室仪器和定砷仪(按GB/T 610.1—1987中规定装配)。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 量取1.0 mL砷标准液(5.5.2.6)于定砷仪的反应瓶中,加5 mL碘化钾溶液(5.5.2.3)、0.5 mL氯化亚锡(5.5.2.4)和5 mL盐酸(5.5.2.1),摇匀,静置10 min。加2 g锌粒(5.5.2.9),立即将已装好乙酸铅棉花(5.5.2.7)及溴化汞试纸(5.5.2.8)的玻璃管连接好,于暗处放置1 h。

- 5.5.4.2 量取 25.00 mL 试料(5.1.4.1)置于定砷仪的反应瓶中,滴加过氧化氢溶液(5.5.2.2),至不含次氯酸根为止(不使淀粉-碘化钾试纸变蓝)。用盐酸(5.5.2.1)调至中性,以下按 5.5.4.1 规定进行。
- 5.5.4.3 试料溴化汞试纸所呈颜色不得深于标准色斑。每次测定应同时制备标准色斑。

6 检验规则

- 6.1 本标准中次氯酸钠溶液质量指标判定,采用 GB/T 1250 中“修约值比较法”。
- 6.2 本标准中规定的检验项目全部为型式检验项目,其中有效氯和游离碱为型式检验项目中出厂检验项目,其余为型式检验项目中抽检项目。在正常生产情况下,每月至少进行一次型式检验。
- 6.3 出厂的次氯酸钠溶液应由生产企业的质量监督部门进行检验,应保证所有出厂的次氯酸钠溶液符合本标准的要求。每批出厂的次氯酸钠溶液应附有质量证明书,内容包括:生产企业名称、产品名称、型号、批号或生产日期、执行标准号。
- 6.4 用户有权按本标准规定对收到的次氯酸钠溶液进行检验,检验其质量是否符合本标准的要求。
- 6.5 如果检验结果有一项指标不符合本标准要求时,应重新加倍在包装单元中采取有代表性的样品进行复检,复检结果中即使有一项指标不符合本标准的要求,则整批产品为不合格。
- 6.6 当供需双方对产品质量发生异议时,应由有资质的检验机构仲裁检验。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

出厂的次氯酸钠溶液的外包装上应有明显牢固的标志,内容包括:生产企业名称、地址、产品名称、型号规格、净质量、执行标准、批号或生产日期、生产许可证编号及 GB 190 中规定的“腐蚀性物品”和“氧化剂”标志。

7.2 包装

按 GB 19107 规定执行。

7.3 运输

运输时要密闭,装运容器要求防腐。

7.4 贮存

贮存时应于干燥、避光处。产品从出厂日期算起,B-I 型有效氯 3 d 内不低于 12%,7 d 内不低于 11%;A-I 型和 B-II 型有效氯 3 d 内不低于 9%,7 d 内不低于 8%;A-II 型有效氯 1 个月内不低于 4.5%;B-III 型有效氯 20 d 内不低于 4.5%。超出保质期规定的,供应商与用户协商确定或在产品标识中明示。

8 安全

次氯酸钠溶液为强腐蚀性产品,接触人员应带防护眼镜、橡胶手套等防护用品。
