

中华人民共和国国家标准

GB 1616—2003

工业过氧化氢

Hydrogen peroxide for industrial use

2003-06-13 发布

2003-12-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准中表 1 的部分指标、第 6 章、第 7 章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准非等效采用日本标准 JIS K 1463:1971(1988 年确认)《过氧化氢》,对 GB 1616—1988《工业过氧化氢》进行修订。

本标准与日本标准的主要技术差异:

——产品规格增加 27.5%、30%、70%规格,删去了 60%规格;

——增加了总碳和硝酸盐指标。

本标准与原标准的主要技术差异:

——为适应新用途和新工艺,增加了总碳和硝酸盐的要求;

——为了适应市场,增加了过氧化氢含量(质量分数)为 30%和 70%产品的规格;

——除 27.5%的规格划分成优等品和合格品两个等级外,其他规格不再分等级;

——对各指标进行了调整,提高了产品质量。

本标准的附录 A 是标准的附录。

本标准自实施之日起,代替 GB 1616—1988。

本标准由原国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会归口。

本标准主要起草单位:天津化工研究设计院、黎明化工研究院、广州金珠江化学有限公司、上海阿托菲纳双氧水有限公司、河南中原大化集团公司、赤天化集团天阳实业有限公司、泉州隆泰化工有限公司、河北沧州大化集团有限公司、中国石油天然气股份有限公司吉化分公司合成树脂厂。

本标准参加起草单位:上海远大过氧化物有限公司、江苏扬农化工集团公司、福州一化化学品有限公司、广东中成化工有限公司。

本标准主要起草人:王彦、朱爱萍、彭嘉玲、许艳萍、李现凤、李文贵、孙式恒、彭军、董学青、范国强。

本标准于 1979 年首次发布,1988 年第一次修订。

中华人民共和国国家标准

GB 1616—2003

工业过氧化氢

代替 GB 1616—1988

Hydrogen peroxide for industrial use

1 范围

本标准规定了工业过氧化氢的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于工业过氧化氢(俗名双氧水)。该产品可用作氧化剂、漂白剂和清洗剂等。它广泛用于纺织、化工、造纸、电子、环保、采矿、医药、航天及军工行业。

分子式: H_2O_2 。

相对分子质量: 34.02(按 1999 年国际相对原子质量)。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 191—2000 包装储运图示标志(eqv ISO 780:1997)

GB/T 601—2002 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602—2002 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6680—1986 液体化工产品采样通则

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

GB 13690—1992 常用危险化学品的分类及标志

GB 15603—1995 常用化学危险品贮存通则

3 要求

3.1 外观:无色透明液体。

3.2 工业过氧化氢应符合表 1 要求:

表 1 要求

项 目	指 标						
	27.5%		30%	35%	50%	70%	
	优等品	合格品					
过氧化氢的质量分数/%	≥	27.5	27.5	30.0	35.0	50.0	70.0
游离酸(以 H_2SO_4 计)的质量分数/%	≤	0.040	0.050	0.040	0.040	0.040	0.050
不挥发物的质量分数/%	≤	0.08	0.10	0.08	0.08	0.08	0.12
稳定度/%	≥	97.0	90.0	97.0	97.0	97.0	97.0

表 1 (完)

项 目	指 标						
	27.5%		30%	35%	50%	70%	
	优等品	合格品					
总碳(以 C 计)的质量分数/%	≤	0.030	0.040	0.025	0.025	0.035	0.050
硝酸盐(以 NO ₃ 计)的质量分数/%	≤	0.020	0.020	0.020	0.020	0.025	0.030

注:过氧化氢的质量分数、游离酸、不挥发物、稳定性为强制性要求。

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 中规定的三级水。

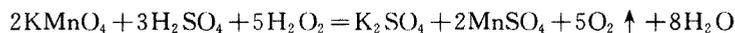
试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

安全提示:标准所用盐酸、硝酸、硫酸及过氧化氢等化学品具有腐蚀性,使用者应小心操作避免溅到皮肤上。一旦溅在皮肤上立即用大量水冲洗,严重者治疗。

4.1 过氧化氢含量的测定

4.1.1 方法提要

在酸性介质中,过氧化氢与高锰酸钾发生氧化还原反应。根据高锰酸钾标准滴定溶液的消耗量,计算过氧化氢的含量。反应式如下:



4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 硫酸溶液:1+15;

4.1.2.2 高锰酸钾标准滴定溶液: $c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 约为 0.1 mol/L。

4.1.3 分析步骤

用 10 mL~25mL 的滴瓶以减量法称取各种规格的试样,质量分数为 27.5%~30%的过氧化氢称取约 0.15 g~0.20 g;35%的过氧化氢称取约 0.12 g~0.16 g,精确至 0.0002 g。置于一已加有 100 mL 硫酸溶液的 250 mL 锥形瓶中。50%~70%的过氧化氢称取约 0.8 g~1.0 g,精确至 0.0002 g,置于 250 mL 容量瓶中稀释至刻度,用移液管移取 25 mL 稀释后的溶液于已加有 100 mL 硫酸溶液的 250 mL 锥形瓶中。用约 0.1 mol/L 的高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色,并在 30 s 内不消失即为终点。

4.1.4 结果计算

27.5%~35%的过氧化氢的质量分数 w_1 ,数值以%表示,按式(1)计算:

$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{Vc \times M/2000}{m} \times 100 \\ &= \frac{1.701 Vc}{m} \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

50%~70%的过氧化氢的质量分数 w_2 ,数值以%表示,按式(2)计算:

$$\begin{aligned} w_2 &= \frac{Vc \times M/2000}{m \times \frac{25}{250}} \times 100 \\ &= \frac{17.01Vc}{m} \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

式中: V ——滴定中消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——高锰酸钾标准滴定溶液的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——过氧化氢的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=34.02$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.1.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于0.10%。

4.2 游离酸含量的测定

4.2.1 方法提要

以甲基红-亚甲基蓝为指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样中的游离酸,从而测定试样中的游离酸含量。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})$ 约为0.1 mol/L;

4.2.2.2 甲基红-次甲基蓝混合指示液。

4.2.3 仪器、设备

微量滴定管:分度值为0.02 mL或0.01 mL。

4.2.4 分析步骤

称取约30 g试样,精确至0.01 g。用100 mL不含二氧化碳的水将试样全部移入锥形瓶中,加入2~3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为暗蓝色即为终点。

4.2.5 结果计算

游离酸(以 H_2SO_4 计)的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{Vc \times M/2000}{m} \times 100$$

$$= \frac{4.904 Vc}{m} \dots\dots\dots (3)$$

式中: V ——滴定试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,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 ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——硫酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=98.08$)。

4.2.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于0.001%。

4.3 不挥发物含量的测定

4.3.1 方法提要

在一定温度下,将一定量的试样在水浴上蒸干后经烘干恒重,从而测定不挥发物含量。

4.3.2 试剂和材料

铂片或铂丝。

4.3.3 仪器、设备

瓷蒸发皿:75 mL。

4.3.4 分析步骤

称取约20 g试样,精确至0.01 g,置于已恒重的盛有铂片或铂丝的瓷蒸发皿中,在沸水浴上蒸干后,于105℃~110℃的烘箱内烘至恒重。

4.3.5 结果计算

不挥发物的质量分数 w_4 ,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_1 ——经蒸发烘至恒重后的瓷蒸发皿、铂片或铂丝和残渣的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——烘至恒重后的瓷蒸发皿、铂片或铂丝的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.3.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.005%。

4.4 稳定度的测定

4.4.1 方法提要

把一定量的试样置于沸水浴上,恒温一定时间,冷却后,加水至原体积,然后测定过氧化氢的含量。

4.4.2 试剂和材料

4.4.2.1 氢氧化钠溶液:100 g/L;

4.4.2.2 硝酸溶液:3+5。

4.4.3 仪器、设备

4.4.3.1 烧杯:5 mL 或 10 mL;

4.4.3.2 硬质玻璃瓶:50mL,带刻度(可用硬质容量瓶代替);

4.4.3.3 硬质玻璃瓶和烧杯的钝化处理:将洗净的硬质玻璃瓶和烧杯注满氢氧化钠溶液,放置 1 h,再用水充分洗净后,注满硝酸溶液,放置 3 h,然后用水充分洗净,最后用过氧化氢试样洗净。

4.4.4 分析步骤

将试样加入到硬质玻璃瓶中至刻度,瓶颈上部依次紧套上滤纸和聚乙烯塑料薄膜,用烧杯盖在瓶口上,然后置于 100℃ 水浴中(瓶内的液面应保持在水浴水面以下),加热 5 h,迅速冷却至室温,加水至刻度,摇匀。按 4.1 的规定继续测定。

4.4.5 结果计算

稳定度 w_5 ,以百分数表示,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{w_1'}{w_1} (\text{或} \frac{w_2'}{w_2}) \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中: w_1 (或 w_2)——4.1 中测定的过氧化氢含量, %;

w_1' (或 w_2')——4 中测定的过氧化氢含量, %。

4.4.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.8%。

4.5 总碳含量的测定

4.5.1 方法提要

试样中的含碳物质(有机碳和无机碳)在催化剂三氧化二铬和钨石棉的作用下,于 900℃ 的氧气流中均被氧化成二氧化碳,此二氧化碳由氧气流带入红外线气体分析仪,测定其总碳含量。

4.5.2 试剂和材料

4.5.2.1 苯二甲酸氢钾;

4.5.2.2 三氧化二铬;

4.5.2.3 钨石棉;

4.5.2.4 碱石灰;

4.5.2.5 无水氯化钙;

4.5.2.6 盐酸溶液:1+2。

4.5.3 仪器、设备

4.5.3.1 红外线二氧化碳气体分析仪;

4.5.3.2 恒温干燥箱:0~300℃;

4.5.3.3 氧气:钢瓶装;

4.5.3.4 管式电阻炉:0~1 000℃;

- 4.5.3.5 半导体冷阱；
 4.5.3.6 微量注射器：50 μL ；
 4.5.3.7 石英管；
 4.5.3.8 干燥管；
 4.5.3.9 硅橡胶垫：厚度 5 mm。

4.5.4 分析步骤

4.5.4.1 催化剂的制备

取数克三氧化二铬于瓷蒸发皿(或小烧杯)中,用少量二次蒸馏水(或去离子水,以下均同)浸湿,使粉状三氧化二铬粘合在一起,在小型压片机上成型,然后粉碎成 3 mm~4 mm 的不规则颗粒,于 900 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 2 h 后,放入干燥器中冷却,备用。

4.5.4.2 填装石英管

按照仪器说明填装,将干燥清洁的石英碎片、三氧化二铬触媒、钨石棉依次装入管内,要求填装紧密均匀。最后将与石英管直径大小相同的硅橡胶垫塞好,并用细铁丝固定好,以防高温下气体压力剧增而弹出。将装好的石英管放入管式电阻炉内。

4.5.4.3 碳标准溶液的制备

准确称取 2.125 g 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 的苯二甲酸氢钾,置于 1 000 mL 容量瓶中,用不含二氧化碳的水稀释至刻度。用移液管移取上述溶液 0 mL、5 mL、12.5 mL、25 mL、37.5 mL 分别置于 5 个 50 mL 容量瓶中定容。即浓度为 0 mg/L、100 mg/L、250 mg/L、500 mg/L、750 mg/L 的碳标准溶液。

4.5.4.4 测定

a) 按红外线二氧化碳气体分析仪使用说明开启仪器,控制氧气流速为 200 mL/min,稳定 4 h~5 h,使仪器处于工作状态;

b) 开启半导体冷阱的冷却水和电源,控制冷阱温度在 -12 $^{\circ}\text{C}$ ~-15 $^{\circ}\text{C}$ 范围之内;

c) 开启管式电阻炉,使温度恒定于 900 $^{\circ}\text{C}$;

d) 工作曲线的绘制:

用微量注射器刺过硅橡胶垫向石英管内分别注入 15 μL 不同浓度的碳标准溶液,得到与标准溶液相应的峰值,以碳含量(mg/L)为横坐标,峰值为纵坐标,绘制工作曲线;

e) 试样中总碳含量的测定:

用微量注射器将 15 μL 试样注入石英管中,仪器显示出相应的峰值,在工作曲线上查出总碳含量。

4.5.5 结果计算

总碳的质量分数 w_6 ,数值以%表示,按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{T \times 10^{-3}}{\rho} \times 100 = \frac{T \times 0.1}{\rho} \dots\dots\dots (6)$$

式中: T ——试样测定显示的峰值在工作曲线上查出的总碳含量,mg/L;

ρ ——试样的密度,g/mL。

4.5.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.005%。

4.6 硝酸盐含量的测定

4.6.1 方法提要

在碱性条件下,硝酸盐与 2,4-苯酚二磺酸显黄色,于 405 nm 波长处用分光光度计测定吸光度。

4.6.2 试剂和材料

- 4.6.2.1 铂片或铂丝;
 4.6.2.2 碳酸钠溶液:10 g/L;
 4.6.2.3 氨水溶液:2+1;

4.6.2.4 2,4-苯酚二磺酸溶液;

制备:在置于冰水浴中的 1 000 mL 烧杯中,用 350 g 硫酸溶解 50 g 苯酚,然后边搅拌边加入 102 mL 质量分数为 30% 发烟硫酸,再放入沸水浴里加热 2 h。

4.6.2.5 硝酸盐标准溶液:1 L 溶液含有 50 mgNO₃。

制备:称取 0.815 g 于 120℃~130℃ 干燥至恒重的硝酸钾,溶于水,移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度。用移液管移取 25 mL 溶液至 250 mL 容量瓶中稀释至刻度。

4.6.3 仪器、设备

分光光度计:带有厚度为 1 cm 的比色池。

4.6.4 分析步骤

4.6.4.1 试样的处理

用 10 mL~25 mL 的滴瓶以减量法称取的试样约 1 g~2 g,精确至 0.01 g,置于 100 mL 烧杯中,滴加 1 mL 碳酸钠溶液,再加入一片铂片或铂丝,盖上表面皿,放入沸水浴中,加热大约 30 min 无飞溅后,用水冲洗表面皿及烧杯壁,再蒸发至干。加入 2 mL 2,4-苯酚二磺酸溶液,摇动烧杯使残渣溶解,再在水浴中加热 15 min~20 min,冷却,加适量水,搅拌下加入 7 mL 氨水溶液至黄色,再加 5~10 滴氨水溶液。将试样处理液转移至 50 mL 容量瓶中,稀释至刻度。

4.6.4.2 工作曲线的绘制

在一系列的 100 mL 烧杯中分别加入 0.00 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.15 mL、0.20 mL、0.25 mL、0.30 mL、0.40 mL、0.50 mL 的硝酸盐标准溶液,与试样同时同样处理。在 405 nm 波长下,使用 1 cm 的吸收池,以水为对照,测量吸光度。

从工作溶液的吸光度中减去空白溶液的吸光度,以硝酸盐的质量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

4.6.4.3 测定

将试样溶液在 405 nm 波长下,使用 1 cm 的吸收池,以水为对照,测量吸光度,同时测定空白试验溶液的吸光度。根据测得的吸光度,从工作曲线查出试样溶液和空白试验溶液中的硝酸盐的质量。

4.6.5 结果计算

硝酸盐(以 NO₃ 计)的质量分数 w_7 ,数值以 % 表示,按式(7)计算:

$$w_7 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-3}}{m} \times 100$$

$$= \frac{m_1 - m_2}{10m} \dots\dots\dots (7)$$

式中: m_1 ——试验溶液中的硝酸盐的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_2 ——空白试验溶液中的硝酸盐的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.6.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定的绝对值不大于 0.001%。

5 检验规则

5.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

5.1.1 本标准所有指标项目为型式检验项目。正常情况下,每三个月至少进行一次型式检验。

5.1.2 本标准规定项目中的过氧化氢含量、游离酸、不挥发物、稳定性为出厂检验项目。

5.2 桶装产品每批不超过 600 t。用槽车装时,每槽车为一批。

5.3 取样方法

5.3.1 工业过氧化氢用桶装时,取样桶数按表 2 规定选取。用槽车装时,从每辆槽车中选取。工业过氧化氢用桶装时,用取样器从上、中、下三层按 1:3:1 比例取样。

表 2 选取取样桶数的规定

总的包装桶数	选取的最少取样桶数
1~10	全部桶数
11~49	11
50~64	12
65~81	13
82~101	14
102~125	15
126~151	16
152~181	17
182~216	18
217~254	19
255~296	20
297~343	21
344~394	22
395~450	23
451~500	24
>500	$3N^{\frac{1}{3}}$ (N 为总的包装桶数)

5.3.2 用槽车装时,从每槽车中选取,用取样器从槽车的顶部进口按上、中、下部位 1:3:1 比例取样。在顶部无法取样而物料较均匀时,可在槽车的排料口取样。

5.3.3 取样器应为玻璃或聚乙烯塑料制成。所取试样量不少于 500 mL,混匀后装在经钝化处理的清洁、干燥的硬质玻璃瓶或聚乙烯瓶中,瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名,供当日检验用。

5.3.4 生产厂可在贮罐中取样,当供需双方发生质量争议时,以出厂产品中取样为准。

5.4 工业过氧化氢应由生产厂的质量监督检验部门按本标准规定进行检验。生产厂应保证每批出厂产品均符合本标准要求。

5.5 检验结果如有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验,复验结果即使有一项不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

5.6 使用单位有权按照本标准的规定对收到的工业过氧化氢产品进行验收,验收时间在两日内进行。

5.7 过氧化氢含量指标为出厂的保证值。在符合本标准贮存运输的条件下:质量分数为 27.5% 的合格品保质期为一个月;其他规格等级产品六个月内含量降低率不大于 4%。

5.8 采用 GB/T 1250 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

6 标志、标签

6.1 工业过氧化氢包装上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、规格、等级、净含量、批号或生产日期、本标准编号、GB 191 中规定的“向上”标志以及 GB 13690 中规定的:过氧化氢的质量分数不大于 40% 的产品应有“氧化剂”标志,过氧化氢的质量分数大于 40% 的产品应增加“腐蚀品”

标志。

6.2 每批出厂的工业过氧化氢都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、规格、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明和本标准的编号。

7 包装、运输和贮存

7.1 工业过氧化氢产品的质量分数在 50% 以下(包括 50%)的包装采用深色高密聚乙烯桶,每桶净含量不超过 50 kg;质量分数为 70%的产品采用 50 kg 以下(包括 50 kg)的钝化铝或不锈钢桶,或采用钝化不锈钢槽车。各种包装容器的盖上应有排气孔。

7.2 工业过氧化氢在运输过程中应防止日光照射或受热,不能与易燃品和还原剂混运,如出现容器破裂或渗漏现象,应用大量水冲洗。

7.3 工业过氧化氢的贮存应符合 GB 15603 中规定的要求。

附 录 A

(标准的附录)

过氧化氢的质量分数与密度对照表

表 A1

过氧化氢的质量分数/%	密度(20℃)/(g/mL)
27.5	1.101
30	1.111
35	1.132
50	1.196
60	1.241
70	1.288
87	1.376
