

ICS 71.060.30
G 11



中华人民共和国国家标准

GB/T 13549—2016
代替 GB/T 13549—2008

工业氯磺酸

Chlorsulponic acid for industrial use

2016-10-13 发布

2017-05-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13549—2008《工业氯磺酸》，与 GB/T 13549—2008 相比主要技术变化如下：

- 修改了规范性引用文件的内容(见第 2 章,2008 年版第 2 章)；
- 修改了优等品的外观要求,修改了合格品的氯磺酸和硫酸质量分数指标值,删除了优等品和一等品对铜的要求(见第 3 章,2008 年版第 3 章)；
- 将测定氯磺酸和硫酸质量分数的仲裁法由化学滴定法改为电位滴定法(见 4.3,2008 年版 4.2 和 4.3)；
- 修改了电位滴定法的分析步骤(见 4.3.1.4,2008 年版 4.3.4)；
- 修改了氯磺酸和硫酸质量分数的计算公式(见 4.3.3,2008 年版 4.2.5)；
- 修改了检验规则的内容(见第 5 章,2008 年版第 5 章)；
- 修改了标志、包装、运输和贮存的内容(见第 6 章,2008 年版第 6 章)；
- 修改了安全的内容(见 7.5,2008 年版 7.5)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分技术委员会(SAC/TC 63/SC 7)归口。

本标准起草单位:南化集团研究院、浙江巨化股份有限公司硫酸厂、山东省产品质量检验研究院、浙江嘉化能源化工股份有限公司。

本标准主要起草人:郑学根、邱爱玲、邹惠玲、张勇、吴蓬莱、史英俊、夏碧波、戴如康、林力、管娟。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 13549—1992、GB/T 13549—2008。

工业氯磺酸

警示——氯磺酸在空气中发烟,与水能发生剧烈反应,放出大量的热,甚至爆炸。本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者应严格按照有关规定正确使用,并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本标准规定了工业氯磺酸的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于由气态三氧化硫和氯化氢合成所制得的工业氯磺酸。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6678—2003 化工产品采样总则

GB/T 6680—2003 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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9725 化学试剂 电位滴定法通则

GB 12268 危险货物物品名表

GB 12463 危险货物运输包装通用技术条件

GB 15258 化学品安全标签编写规定

3 要求

工业氯磺酸的质量应符合表 1 的要求。

表 1

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
外观	无混浊的透明液体	允许轻微混浊的液体	允许有混浊的液体
氯磺酸(HSO_3Cl), $w/\%$	≥ 98.0	97.0	96.0
硫酸(H_2SO_4), $w/\%$	≤ 2.0	2.5	3.5

表 1 (续)

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
灰分, $w/\%$	≤ 0.03	—	—
铁(Fe), $w/\%$	≤ 0.01	0.01	—
色度/mL	≤ 10	—	—

注：指标中的“—”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。

4 试验方法

4.1 一般规定

本标准中所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和按 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602 和 GB/T 603 的规定制备。

4.2 外观的测定

4.2.1 仪器

比色管:分度值 25 mL~50 mL。

4.2.2 分析步骤

向比色管内加入 25 mL 氯磺酸试样,置于距离约 30 cm 的白色瓷板或滤纸前,目视测定。

4.3 氯磺酸质量分数和硫酸质量分数的测定

4.3.1 电位滴定法(仲裁法)

4.3.1.1 原理

先以玻璃电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,进行总酸度的电位滴定;再以银电极为指示电极,饱和甘汞电极为参比电极,进行氯化氢的电位滴定。根据二次滴定结果计算出三氧化硫和氯化氢的质量分数,进而计算出氯磺酸的质量分数和硫酸的质量分数。

4.3.1.2 试剂

4.3.1.2.1 氯化钾。

4.3.1.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

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

4.3.1.2.4 硫酸溶液:1+2。

4.3.1.2.5 淀粉溶液:20 g/L。

4.3.1.3 仪器

4.3.1.3.1 电位计:灵敏度 $\pm 2 \text{ mV}$ 。

- 4.3.1.3.2 玻璃电极。
- 4.3.1.3.3 甘汞电极:217型双盐桥饱和甘汞电极。
- 4.3.1.3.4 银电极:216型。
- 4.3.1.3.5 磁力搅拌器。

4.3.1.4 分析步骤



取一干燥安瓿球称量,精确至0.000 1 g。在微火上小心将球部烤热,迅速将毛细管插入装有试样的瓶中,吸取约0.15 g试样,立即熔封毛细管尖端,并用火将毛细管外壁沾附的酸液烤干,冷却后再称量,精确至0.000 1 g。

将安瓿球置于盛有80 mL水的气密性好的250 mL碘量瓶中,塞上瓶塞,瓶外用毛巾或双层纱布包好,强烈振荡使安瓿球破碎,放置10 min,继续振荡1 min,使生成的酸雾全部吸收,用玻璃棒轻轻压碎安瓿球的毛细管,用水冲洗瓶颈及玻璃棒,摇匀溶液,备用。

将试液移至300 mL烧杯中,加水至约120 mL后,插入玻璃电极和甘汞电极,用氢氧化钠标准滴定溶液作电位滴定。

取出玻璃电极,并用少量水冲洗,将电极沾附的试液洗入烧杯中,加入3滴硫酸溶液和5 mL淀粉溶液,插入银电极,用硝酸银标准滴定溶液作电位滴定。

按GB/T 9725中二级微商法的规定确定终点,然后按4.3.3计算。

4.3.2 化学滴定法

4.3.2.1 原理

以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定氯磺酸试验溶液,再以铬酸钾为指示剂,用硝酸银标准滴定溶液滴定。第一次滴定总酸度,第二次滴定计算出氯化氢的质量分数,根据二次滴定结果计算出三氧化硫的质量分数。据此计算出氯磺酸的质量分数和硫酸的质量分数。

4.3.2.2 试剂

- 4.3.2.2.1 过氧化氢溶液:1+9。
- 4.3.2.2.2 乙酸溶液:1+99。
- 4.3.2.2.3 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.3.2.2.4 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。
- 4.3.2.2.5 酚酞指示液:10 g/L。
- 4.3.2.2.6 铬酸钾指示液:50 g/L。

4.3.2.3 仪器

安瓿球:容积2 mL~3 mL。

4.3.2.4 分析步骤

按4.3.1.4中第一段和第二段的要求制备试液。

向试液中加入3滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色,且30 s内不褪色。然后加3滴过氧化氢溶液、1滴乙酸溶液、3 mL铬酸钾指示液,用硝酸银标准滴定溶液滴定至溶液出现砖红色为终点。

4.3.3 结果计算

- 4.3.3.1 三氧化硫(SO_3)的质量分数 w_1 ,按式(1)计算:

$$\begin{aligned} w_1 &= \left\{ \frac{[M_1 V_1 c_1 - (M_1 - 2M_3) V_2 c_2] \times M_2}{2\,000\,m(M_1 - M_2)} - \frac{M_2}{M_1 - M_2} \right\} \times 100\% \\ &= \left(\frac{0.217\,9V_1 c_1 - 0.055\,89V_2 c_2}{m} - 4.442\,8 \right) \times 100\% \dots\dots\dots(1) \end{aligned}$$

式中:

- V_1 —— 滴定消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c_1 —— 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_2 —— 硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c_2 —— 硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- m —— 试料的质量的数值,单位为克(g);
- M_1 —— 硫酸的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 98.08$);
- M_2 —— 三氧化硫的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 80.06$);
- M_3 —— 氯化氢的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_3 = 36.46$)。

4.3.3.2 氯化氢(HCl)的质量分数 w_2 ,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{V_2 c_2 M_3}{1\,000\,m} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V_2 —— 滴定消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c_2 —— 硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- M_3 —— 氯化氢的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_3 = 36.46$);
- m —— 试料的质量的数值,单位为克(g)。

4.3.3.3 硫酸(H₂SO₄)的质量分数 w_3 ,按式(3)计算:

$$w_3 = 100\% - w_1 - w_2 \dots\dots\dots(3)$$

式中:

- w_1 —— 按式(1)计算的三氧化硫(SO₃)的质量分数;
- w_2 —— 按式(2)计算的氯化氢(HCl)的质量分数。

4.3.3.4 氯磺酸的质量分数 w_4 ,根据式(4)计算的 α 值按相应的公式计算:



$$\alpha = \frac{w_2}{w_1} \dots\dots\dots(4)$$

若 $\alpha < 0.455\,4$,则三氧化硫过量, w_4 按式(5)计算:

$$w_4 = 3.195\,8w_2 \dots\dots\dots(5)$$

若 $\alpha = 0.455\,4$,则三氧化硫与氯化氢等量, w_4 按式(6)计算:

$$w_4 = w_1 + w_2 \dots\dots\dots(6)$$

若 $\alpha > 0.455\,4$,则氯化氢过量, w_4 按式(7)计算:

$$w_4 = 1.455\,4w_1 \dots\dots\dots(7)$$

式中:

- w_1 —— 按式(1)计算的三氧化硫(SO₃)的质量分数;
 - w_2 —— 按式(2)计算的氯化氢(HCl)的质量分数;
 - 0.455 4 —— 氯化氢(HCl)与三氧化硫(SO₃)的相对分子质量比值(36.46/80.06);
 - 3.195 8 —— 氯磺酸(HSO₃Cl)与氯化氢(HCl)的相对分子质量比值(116.52/36.46);
 - 1.455 4 —— 氯磺酸(HSO₃Cl)与三氧化硫(SO₃)的相对分子质量比值(116.52/80.06)。
- 取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应不大于 0.6%。

4.4 灰分质量分数的测定

4.4.1 原理

试料蒸发至干后,在 800 °C 时灼烧,冷却后称量。

4.4.2 仪器

4.4.2.1 石英皿(或瓷皿):容量 90 mL~100 mL。

4.4.2.2 高温电炉:可控制温度 800 °C ± 50 °C。

4.4.3 分析步骤

将石英皿在 800 °C ± 50 °C 灼烧至恒量,置于干燥器中冷却至室温后,称量,精确至 0.000 1 g。称取约 20 g 试样置于已恒量的石英皿中,精确至 0.01 g,在砂浴(或可调温电炉)上小心加热蒸发至干,移入高温电炉内,在 800 °C ± 50 °C 燃烧 30 min,取出冷却至室温后称量,精确至 0.000 1 g。

4.4.4 结果计算

灰分的质量分数 w_5 ,按式(8)计算:

$$w_5 = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

m_1 ——试料燃烧后的灰分的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取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应不大于 0.007%。

4.5 铁质量分数的测定

4.5.1 原理

试料蒸干后,残渣溶解于盐酸中,用盐酸羟胺还原溶液中的铁,在 pH 为 2~9 的条件下,二价铁离子与邻菲罗啉反应生成橙色络合物,在波长为 510 nm 处,用分光光度计测其吸光度。

4.5.2 试剂

4.5.2.1 盐酸溶液:1+10。

4.5.2.2 硫酸溶液:1+1。

4.5.2.3 邻菲罗啉溶液:1 g/L。

称取 0.1 g 邻菲罗啉溶液于少量水中,加入 0.5 mL 盐酸溶液(4.5.2.1),溶解后用水稀释至 100 mL,避光保存。

4.5.2.4 盐酸羟胺溶液:10 g/L。

4.5.2.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH≈4.5

4.5.2.6 铁(Fe)标准溶液:100 μg/mL。

称取 0.863 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,精确至 0.001 g,溶解于 200 mL 水中,加 5 mL 浓盐酸,移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.2.7 铁(Fe)标准溶液:10 μg/mL。

量取 10.00 mL 铁标准溶液(4.5.2.6)置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用时配制。

4.5.3 仪器

分光光度计:具有 1 cm 比色皿。

4.5.4 分析步骤

4.5.4.1 试液的制备

称取 10 g~20 g 试样,精确至 0.01 g,置于 50 mL 烧杯中,在砂浴(或可调电炉)上蒸发至干,冷却,加 2 mL 盐酸溶液和 25 mL 水,加热使其溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

若用测定灰分后的灼烧后残渣测定铁的质量分数,先用 5 mL 硫酸溶液溶解残渣,蒸干,冷却,加 2 mL 盐酸溶液和 25 mL 水,加热使其溶解,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

4.5.4.2 工作曲线的绘制

量取 0 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铁标准溶液(见 4.5.2.7),分别置于 6 个 50 mL 容量瓶中,加水至约 25 mL,加 2.5 mL 盐酸羟胺溶液,5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,5 min 后加 5 mL 邻菲罗啉溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置 15 min~30 min,显色。

在 510 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以水为参比,测出标准显色溶液的吸光度。

从每一标准显色溶液的吸光度值减去空白溶液的吸光度值,以所得吸光度值差为纵坐标,相应的铁质量为横坐标,绘制工作曲线或计算线性回归方程。

4.5.4.3 测定

量取一定量的试液(见 4.5.4.1),使其相应的铁质量在 20 μg ~100 μg 之间,置于 50 mL 容量瓶中,加水至约 25 mL,然后按 4.5.4.2 中所述“加 2.5 mL 盐酸羟胺溶液……以水为参比”的步骤操作,测定溶液的吸光度。

同时做空白试验。

4.5.5 结果计算

从试液的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得的吸光度值差从工作曲线上查出相应的铁的质量。

铁(Fe)的质量分数 w_6 ,按式(9)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.002%。

4.6 色度的测定

4.6.1 原理

目视比较试样和色阶对比溶液的颜色,测定试样的色度。

4.6.2 试剂

4.6.2.1 碘标准溶液:1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取 2.0 g 碘化钾和 0.500 g 碘,溶于 10 mL 水中。完全溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。再移入干燥的棕色玻璃瓶中,贮存于暗处,备用。

4.6.2.2 色阶对比溶液。

取 12 个 100 mL 容量瓶,用滴定管按表 2 所示准确加入碘标准溶液(4.6.2.1),用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用时配制。

表 2

色度值 mL	碘标准溶液体积 mL
1	1.00
2	2.00
3	3.00
4	4.00
5	5.00
6	6.00
7	7.00
8	8.00
9	9.00
10	10.00
15	15.00
20	20.00

4.6.3 仪器

具塞玻璃比色管:分度值 25 mL~50 mL。

4.6.4 分析步骤

向比色管内加入 20.0 mL 试样,塞上管塞并放置 2 h。

另取 12 支比色管,各加入 20.0 mL 色阶对比溶液,在白色瓷板或滤纸的背景前,目视比较试样和色阶对比溶液的颜色。

取与试样颜色相同的色阶对比溶液的色度值,作为试样的色度值。当试样颜色介于相邻两色阶对比溶液颜色之间时,取较大值作为试样的色度值。所得结果以整毫升数表示。

5 检验规则

5.1 工业氯磺酸应由生产企业的质量监督检验部门检验,一般以一贮罐为一批。每批产品都应附有质量证明书,内容包括:产品名称、产品等级、生产企业名称及地址、商标、批号、生产日期、净含量、本标准编号等。

5.2 使用单位应按照本标准的规定对所收到的工业氯磺酸进行验收,核准所收到的产品是否符合本标准的要求。

5.3 本标准所列的指标中外观、氯磺酸的质量分数、硫酸的质量分数、铁的质量分数和色度等五项为出

厂检验项目,应逐批检验。灰分的质量分数为抽检项目,每月抽检一次。

5.4 采样应符合 GB/T 6680—2003 中 7.1.2 和 GB/T 6678—2003 中 7.6 的规定。取样总量不得少于 250 mL。将取得的样品混合均匀,立即装入清洁、干燥、具磨口塞的玻璃瓶中,盖上塞子,瓶上应贴有标签,注明产品名称、产品等级、批号、采样日期、采样者姓名等。一瓶用于检验,另一瓶应保存不少于 10 d 以备查用。

5.5 检验结果按 GB/T 8170 中规定的“修约值比较法”判定是否符合本标准。若检验结果有一项指标不符合本标准的要求,应重新取两倍量的样品作为实验室样品进行复验,复验结果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 标志、包装、运输和贮存

6.1 工业氯磺酸的标签应按 GB 15258 的规定。工业氯磺酸容器上应有明显、牢固的按 GB 190 规定的“腐蚀性物质”标志和 GB/T 191 规定的“怕雨”标志,易翻转的包装还应有按 GB/T 191 规定的“向上”标志。

6.2 工业氯磺酸属于 GB 12268 规定的危险货物(联合国编号 1754),包装应按 GB 12463 的规定。工业氯磺酸应装于专用的槽车或特制包装罐内。槽车或罐应定期清理。包装罐应严密封口,再装入坚固的箱子内,箱内放入衬垫,箱外用包装材料捆紧,防止包装罐在箱内晃动、泄漏、破损。

6.3 运输氯磺酸应遵照相应各种运输方式的运送危险货物的条例,如遇雨、雪,应以避水用具遮盖,避水用具严禁有滴漏现象。

6.4 氯磺酸应贮存在阴凉、干燥、通风良好的库房内,不可遭雨水浸入,应与易燃和可燃物、易爆物、金属粉末、氧化剂、油脂类等分开存放,不可混贮混运。包装产品不得倒置、倾斜或翻滚。

7 安全

7.1 工业氯磺酸属于 GB 12268 规定的一级无机酸性腐蚀品,具有腐蚀性和强吸湿性,操作时应穿戴防护眼镜、耐酸手套、全身防护服和耐酸靴子。

7.2 工作场所应备有应急水源。

7.3 工业氯磺酸若溅在身上,应立即脱去被污染衣着,用大量流动清水冲洗至少 15 min,就医;工业氯磺酸若溅入眼睑,用大流动清水冲洗至少 15 min,就医;若误服工业氯磺酸,不要催吐,立即就医。

7.4 工作环境禁止吸烟、进食和饮水,工作毕,淋浴、更衣。

7.5 工业氯磺酸遇水能发生爆炸,如包装容器发生少量渗漏,只能用黄砂、熟石灰等材料吸附、中和处理。