

ICS 71.060.50
G 12



中华人民共和国国家标准

GB/T 1611—2014
代替 GB/T 1611—2003

工业重铬酸钠

Sodium dichromate for industrial use

2014-07-08 发布

2014-12-01 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 1611—2003《工业重铬酸钠》，与 GB/T 1611—2003 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 要求中氯化物优等品指标由 0.07% 调整为 0.05%、合格品由 0.20% 调整为 0.15%；增加铁含量指标优等品设为 0.002%、一等品设为 0.006%、合格品设为 0.01%（见 4.2，2003 版的 3.2）；
- 要求中以表注的形式对钒含量加以规定（见 4.2）；
- 删除了光电比色法（见 2003 版的 4.5.2）；
- 增加了电位滴定法测定重铬酸钠含量（见 5.3.2）；
- 增加了电位滴定法测定氯化物含量（见 5.5）；
- 增加了火焰原子吸收分光光度法测定铁含量（见 5.6.1）；
- 增加了钒含量测定方法（见 5.7）；
- 增加了离子色谱法测定硫酸盐、氯化物含量（见附录 A）。

本标准参考日本标准 JIS K1403:1992《重铬酸钠（二水物）》。

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无机化工分会（SAC/TC 63/SC 1）归口。

本标准起草单位：四川省安县银河建化（集团）有限公司、中海油天津化工研究设计院、湖北振华化学股份有限公司、青海省博鸿化工科技股份有限公司、甘肃锦世化工有限责任公司、内蒙古黄河铬盐股份有限公司、湖南省产品质量监督检验院、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：李先荣、李霞、石义朗、王永全、张忠元、王卓琳、石鹏途、谢友才、范德平、宋锋。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 1611—1979、GB/T 1611—1992、GB/T 1611—2003。

工业重铬酸钠

1 范围

本标准规定了工业重铬酸钠的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于工业重铬酸钠。该产品主要用于颜料、染料、制备其他铬盐产品、医药中间体的氧化剂、电镀等行业。

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—2009 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

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

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 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

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第1部分:标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分:杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分:制剂及制品的制备

3 分子式和相对分子质量

分子式: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

相对分子质量: 297.97(按 2011 年国际相对原子质量)。

4 要求

4.1 外观: 鲜艳橙红色针状或小粒状结晶。

4.2 工业重铬酸钠按本标准规定的试验方法检测并应符合表 1 技术要求。



表 1 技术要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
重铬酸钠(以 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计) $w/\%$ \geq	99.5	98.3	98.0
硫酸盐(以 SO_4 计) $w/\%$ \leq	0.20	0.30	0.40
氯化物(以 Cl 计) $w/\%$ \leq	0.05	0.10	0.15
铁(Fe) $w/\%$ \leq	0.002	0.006	0.01

注：如用户对钒含量有要求，按本标准规定的方法进行测定。

5 试验方法

警告：本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性，操作时应小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

5.1 一般规定

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—2008 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 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.2 外观检验

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

5.3 重铬酸钠含量的测定

5.3.1 指示剂法(仲裁法)

5.3.1.1 方法提要

在酸性介质中，试样中的重铬酸根与二价铁离子发生氧化还原反应，以 N-苯基邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定。

5.3.1.2 试剂

5.3.1.2.1 磷酸

85%磷酸。

5.3.1.2.2 硫酸溶液(1+4)

量取 100 mL 硫酸，缓慢注入 400 mL 水中，冷却，混匀。

5.3.1.2.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.2 \text{ mol/L}\}$

5.3.1.2.3.1 配制

称取约 80 g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 溶于 300 mL 硫酸溶液(1+7)中，用水稀释至

1 000 mL, 摇匀。此溶液临用前标定。

5.3.1.2.3.2 标定

称取 0.37 g 研细并于 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至质量恒定的基准重铬酸钾, 精确至 0.000 1 g, 置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 150 mL 水溶解。加入 15 mL 硫酸溶液(1+4), 5 mL 磷酸, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色。加入 2 mL N-苯基邻氨基苯甲酸指示液, 继续滴定至溶液由紫红色变为绿色为终点。

5.3.1.2.3.3 计算

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度 c , 数值以 mol/L 表示, 按式(1)计算:

$$c = \frac{m}{MV \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——基准重铬酸钾的质量的数值, 单位为克(g);

V ——滴定至终点时消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升(mL);

M ——重铬酸钾($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)的摩尔质量的数值($M=49.03$), 单位为克每摩尔(g/mol)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 三次平行标定结果的相对极差与平均值之比不应大于 0.2%。

5.3.1.2.4 N-苯基邻氨基苯甲酸指示液(1 g/L)

称取 0.2 g 无水碳酸钠溶于 100 mL 水中, 再加入 0.1 g N-苯基邻氨基苯甲酸, 搅拌至溶解。

5.3.1.3 分析步骤

5.3.1.3.1 试验溶液 A 的制备

称取约 5 g 试样, 精确至 0.000 2 g。加水溶解后, 转移至 500 mL(V_2)容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液为试验溶液 A, 用于重铬酸钠含量、硫酸盐含量(目视比浊法)的测定。

5.3.1.3.2 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液 A, 置于 500 mL 锥形瓶中, 加入 150 mL 水, 15 mL 硫酸溶液, 5 mL 磷酸, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色。加入 2 mL N-苯基邻氨基苯甲酸指示液, 继续滴定至溶液由紫红色变为绿色为终点。

5.3.2 电位滴定法

5.3.2.1 方法提要

在酸性介质中, 重铬酸根与二价铁离子发生氧化还原反应, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定试验溶液, 以二级微商法确定反应终点, 求出重铬酸钠含量。

5.3.2.2 试剂

5.3.2.2.1 硫酸溶液(1+1)

量取 200 mL 硫酸, 缓慢注入 200 mL 水中, 冷却, 混匀。

5.3.2.2.2 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 { $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \approx 0.2 \text{ mol/L}$ }

5.3.2.2.2.1 配制

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的配制按 5.3.1.2.3.1 的规定。

5.3.2.2.2.2 标定

称取约 0.37 g 研细并于 120 °C ± 2 °C 下干燥至质量恒定的基准重铬酸钾,精确至 0.000 1 g,置于 500 mL 的烧杯中,加水至约 400 mL,加入 40 mL 硫酸溶液。插入铂复合电极,并进行搅拌,控制搅拌速度避免溶液溅出。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至黄色消失后,继续进行微量滴定。以二级微商法确定滴定终点。

5.3.2.2.2.3 计算

硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的计算按 5.3.1.2.3.3 的规定。

5.3.2.3 仪器和设备

5.3.2.3.1 铂复合电极。

5.3.2.3.2 自动电位滴定仪(附搅拌)。

5.3.2.4 分析步骤

用移液管移取 25 mL(V_1)试验溶液 A(见 5.3.1.3.1),置于 500 mL 的烧杯中,加水至约 400 mL,加入 40 mL 硫酸溶液。插入铂复合电极,并进行搅拌,控制搅拌速度避免溶液溅出。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至黄色消失后,继续进行微量滴定,以二级微商法确定滴定终点。

5.3.3 结果计算

重铬酸钠含量以重铬酸钠($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的质量分数 ω_1 计,按式(2)计算:

$$\omega_1 = \frac{cMV \times 10^{-3}}{m \times (V_1/V_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V —— 滴定试验溶液消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c —— 硫酸亚铁铵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);

V_1 —— 移取试验溶液 A 的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 —— 5.3.1.3.1 中试验溶液 A 的体积的数值,单位为毫升(mL);

M —— 重铬酸钠($1/6 \text{ Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的摩尔质量的数值($M=49.66$),单位为克每摩尔(g/mol)。

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 0.3%。

5.4 硫酸盐含量的测定

5.4.1 重量法(仲裁法)

5.4.1.1 方法提要

在酸性介质中,用乙醇将试样中的重铬酸根还原为三价铬,再加入氯化钡溶液,钡离子与硫酸盐生成硫酸钡沉淀。将沉淀过滤、洗涤、灼烧、称重后确定硫酸盐含量。

5.4.1.2 试剂

5.4.1.2.1 硫酸。

5.4.1.2.2 95%乙醇。

5.4.1.2.3 基准重铬酸钾。

5.4.1.2.4 硫酸溶液:1+4。

5.4.1.2.5 盐酸溶液:3+7。

5.4.1.2.6 乙酸溶液:1+1。

5.4.1.2.7 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液:100 g/L。

5.4.1.2.8 硝酸银溶液:17 g/L。

5.4.1.2.9 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(以 SO_4 计)1 mg。

5.4.1.2.10 二苯基碳酰二肼指示液:2 g/L,称取二苯基碳酰二肼 0.2 g,溶于 50 mL 丙酮中,加水稀释至 100 mL,摇匀,贮存于棕色瓶中,于低温下保存。颜色变深后,不能使用。

5.4.1.3 仪器和设备

高温炉:温度可控制在 $700\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.4.1.4 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g。置于 500 mL 烧杯中,加入 100 mL 水,搅拌至溶解。用移液管加入 10 mL 硫酸盐标准溶液,再加入 100 mL 盐酸溶液,加热至近沸,在搅拌下滴加约 20 mL 95%乙醇,于沸水浴中保温 30 min。如还原不完全,再补加 95%乙醇至还原完全(取 1 滴试液,加入 1 滴硫酸溶液和 1 滴二苯基碳酰二肼指示剂,若出现紫红色则还原不完全)。用中速定性滤纸过滤,用热水洗涤至滤纸无绿色。滤液及水洗收集于 500 mL 烧杯中,用水稀释至约 300 mL。将溶液加热至沸,在微沸状态下,边搅拌边慢慢加入 50 mL 氯化钡溶液,20 mL 乙酸溶液及预先准备好的少许定量滤纸纸浆,充分搅拌约 2 min。盖上表面皿,在水浴中加热 30 min,于水浴中放置 2 h 或室温下放置 8 h 以上。用慢速定量滤纸过滤,沉淀以热水洗涤至滤液无氯离子为止(用硝酸银溶液检验)。

将沉淀连同滤纸置于预先于 $700\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧至质量恒定的瓷坩埚中,于电炉上干燥、灰化。置于 $700\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉中灼烧 30 min。冷却后加 1 滴硫酸,润湿沉淀,在电炉上加热至白烟冒尽,移入 $700\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉中灼烧至质量恒定。

同时做空白试验,称取 10 g 基准重铬酸钾,精确至 0.01 g。其他加入的试剂种类和量与试验溶液的完全相同,并与试料同样处理。

5.4.1.5 结果计算

硫酸盐含量以硫酸根(SO_4)的质量分数 w_2 计,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{0.4116 \times (m_1 - m_0)}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 —— 试验溶液中生成沉淀的质量的数值,单位为克(g);

m_0 —— 空白试验中生成沉淀的质量的数值,单位为克(g);

m —— 试料质量的数值,单位为克(g);

0.4116 —— 硫酸钡换算为硫酸根(SO_4)的系数。

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 0.01%。

5.4.2 目视比浊法

5.4.2.1 方法提要

在酸性介质中,硫酸根与钡离子生成难溶的硫酸钡沉淀,当硫酸根含量较低时,在一定时间内硫酸钡呈悬浮体,使溶液混浊,与硫酸盐标准比浊溶液比较浊度。

5.4.2.2 试剂

5.4.2.2.1 95%乙醇。

5.4.2.2.2 盐酸溶液:1+1。

5.4.2.2.3 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液:100 g/L。

5.4.2.2.4 重铬酸钾(基准)溶液:10 g/L,称取 5.00 g \pm 0.01 g 基准重铬酸钾,溶解于水中,转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.4.2.2.5 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(以 SO_4 计)0.05 mg,用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用前配制。

5.4.2.3 分析步骤

5.4.2.3.1 标准比浊溶液的制备

用移液管移取 5 mL 重铬酸钾溶液,置于 50 mL 比色管中。移取加入 2.00 mL(优等品)或 3.00 mL(一等品)或 4.00 mL(合格品)硫酸盐标准溶液,加水至约 25 mL,加入 3 mL 盐酸溶液,5 mL 95%乙醇,摇匀后于沸水浴中还原 10 min,冷却至室温,加入 5 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,摇匀。于 30 °C ~ 40 °C 水浴中保温 20 min ~ 30 min。

5.4.2.3.2 测定

用移液管移取 5 mL 试验溶液 A(见 5.3.1.3.1),置于 50 mL 比色管中,加水至约 25 mL,以下按 5.4.2.3.1 中所述从“加入 3 mL 盐酸溶液……”开始,至“……保温 20 min ~ 30 min。”为止。与标准比浊溶液同时同样进行操作。其浊度不得大于标准比浊溶液。

注:离子色谱法测定硫酸盐含量参见附录 A。

5.5 氯化物含量的测定

5.5.1 电位滴定法(仲裁法)

5.5.1.1 方法提要

将试样溶于水中,用硝酸银标准滴定溶液进行滴定,以二级微商法确定反应终点,求出氯化物含量。

5.5.1.2 试剂

5.5.1.2.1 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) \approx 0.002 \text{ mol/L}$]

5.5.1.2.1.1 配制

用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.1 配制并标定的硝酸银标准滴定溶液,置于 250 mL 棕色容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用前配制及标定。

5.5.1.2.1.2 标定

称取 5.844 g 于 550 °C \pm 50 °C 高温炉中灼烧至质量恒定的基准氯化钠,精确至 0.000 1 g,溶于水

中,全部转移至 1 000 mL(V_2)容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此为氯化钠溶液 A。用移液管移取 5 mL(V_1)氯化钠溶液 A,置于 250 mL(V_4)容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此氯化钠溶液现用现配。再用移液管移取 10 mL(V_3)此氯化钠溶液,置于 150 mL 烧杯中,加水至约 70 mL,加淀粉溶液 10 mL。插入银环复合电极,并进行搅拌,控制搅拌速度避免溶液溅出,同时不产生气泡。用硝酸银标准滴定溶液滴定,以二级微商法确定滴定终点。

5.5.1.2.1.3 计算

硝酸银标准滴定溶液的浓度 c ,数值以 mol/L 表示,按式(4)计算:

$$c = \frac{m \times (V_1/V_2) \times (V_3/V_4)}{MV \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V —— 滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 —— 移取氯化钠溶液 A 的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 —— 氯化钠溶液 A 的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_3 —— 移取氯化钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 —— 氯化钠溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m —— 称取的基准氯化钠的质量的数值,单位为克(g);

M —— 氯化钠(NaCl)摩尔质量的数值($M=58.44$),单位为克每摩尔(g/mol)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,三次平行标定结果的相对极差与平均值之比不应大于 0.2%。

5.5.1.2.2 淀粉溶液(10 g/L)

称取 1.0 g 淀粉,加 5 mL 水使成糊状,在搅拌下将糊状物加到 90 mL 沸腾的水中,煮沸 1 min~2 min 冷却,稀释至 100 mL。使用期为 2 周。

5.5.1.3 仪器和设备

5.5.1.3.1 银环复合电极。

5.5.1.3.2 自动电位滴定仪(附搅拌)。

5.5.1.4 分析步骤

称取一定量试样(优等品约 2 g、一等品约 1 g、合格品约 0.5 g),精确至 0.01 g。置于 150 mL 烧杯中,溶解于 70 mL 水中,加 10 mL 淀粉溶液。插入银环复合电极,并进行搅拌,控制搅拌速度避免溶液溅出,同时不产生气泡。用硝酸银标准滴定溶液滴定,以二级微商法确定滴定终点。

同时做空白试验,除不加试料外,其他加入的试剂种类和量与试验溶液的完全相同,并与试料同样处理。

5.5.1.5 结果计算

氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_3 计,按式(5)计算:

$$w_3 = \frac{cM(V_1 - V_0) \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V_1 —— 滴定试验溶液消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 —— 滴定空白试验溶液消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

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

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 0.01%。

5.5.2 沉淀滴定法

5.5.2.1 方法提要

在微碱性介质中,用硝酸银标准滴定溶液滴定,试样中氯离子与银离子生成白色氯化银沉淀,以过量的硝酸银与铬酸根生成的微砖红色铬酸银沉淀指示终点。

5.5.2.2 试剂

5.5.2.2.1 碳酸钠饱和溶液

溶解 45 g 无水碳酸钠于 100 mL 水中。



5.5.2.2.2 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$]

5.5.2.2.2.1 配制

称取 17.5 g 硝酸银,溶于 2 000 mL 水中,摇匀,保存于棕色瓶中。

5.5.2.2.2.2 标定

称取约 0.1 g 预先于 500 °C ~ 600 °C 灼烧至质量恒定的基准氯化钠,精确至 0.000 1 g,溶于 70 mL 水中,加淀粉溶液 10 mL,插入银环复合电极,并进行搅拌,控制搅拌速度避免溶液溅出,同时不产生气泡。用硝酸银标准滴定溶液滴定,以二级微商法确定滴定终点。

5.5.2.2.2.3 计算

硝酸银标准滴定溶液的浓度 c ,数值以 mol/L 表示,按式(6)计算:

$$c = \frac{m}{MV \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

V ——滴定至终点时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——基准氯化钠的质量的数值,单位为克(g);

M ——氯化钠(NaCl)摩尔质量的数值($M=58.44$),单位为克每摩尔(g/mol)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,三次平行标定结果的相对极差与平均值之比不应大于 0.2%。

5.5.2.2.3 铬酸钾指示液(50 g/L)

称取 5 g 铬酸钾,溶于 100 mL 水中。

5.5.2.3 仪器和设备

微量滴定管:分度值为 0.02 mL 或 0.05 mL。

5.5.2.4 分析步骤

称取约 2 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水使试样溶解,小心滴加碳酸

钠饱和溶液,至溶液 pH 约 7.5~8.0(用精密 pH 试纸检验)。然后用硝酸银标准滴定溶液滴定至溶液呈微砖红色为终点。

同时做空白试验,加入 50 mL 水,1 mL 铬酸钾指示液,用硝酸银标准滴定溶液滴定至溶液呈微砖红色为终点。

5.5.3 结果计算



氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_3 计,按式(7)计算:

$$w_3 = \frac{cM(V_1 - V_0) \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

V_1 ——滴定试验溶液消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

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

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 0.01%。

注:离子色谱法测定氯化物含量参见附录 A。

5.6 铁含量的测定

5.6.1 火焰原子吸收分光光度法(仲裁法)

5.6.1.1 方法提要

将试样溶解,使用火焰原子吸收分光光度计,在 248.3 nm 波长处测定吸光度,用工作曲线法测定铁含量。

5.6.1.2 试剂

5.6.1.2.1 铁标准溶液:1 mL 溶液含铁(Fe)0.05 mg,用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.6.1.2.2 硝酸溶液:1+49。

5.6.1.2.3 水:GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

5.6.1.3 仪器和设备

火焰原子吸收分光光度计:配有铁空心阴极灯。

5.6.1.4 分析步骤

5.6.1.4.1 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 铁标准溶液,分别置于四支 50 mL 容量瓶中,浓度分别为 0 mg/L、0.5 mg/L、1 mg/L、2 mg/L。用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。在火焰原子吸收分光光度计上,于波长 248.3 nm 处,使用空气-乙炔火焰,用水调零,测定其吸光度。以铁的含量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.6.1.4.2 试验溶液 B 的制备

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g。加水溶解后,转移至 250 mL(V_2)容量瓶中,用水稀释至刻度,摇

匀。此溶液为试样溶液 B,用于铁含量的测定。

5.6.1.4.3 测定

用移液管移取 25 mL(V_1)试验溶液 B,置于 50 mL(V)容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。在火焰原子吸收分光光度计上,于波长 248.3 nm 处,使用空气-乙炔火焰,用水调零,测定其吸光度。从工作曲线上查得试验溶液中铁的浓度。

同时做空白试验,除不加试料外,其他加入的试剂种类和量与试验溶液的完全相同,并与试料同样处理。

5.6.1.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)质量分数 w_4 计,按式(8)计算:

$$w_4 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m \times (V_1/V_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

ρ ——由工作曲线上查得的试验溶液中铁的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

ρ_0 ——由工作曲线上查得的空白试验溶液中铁的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

V ——5.6.1.4.3 中试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——移取试验溶液 B 的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——5.6.1.4.2 中试验溶液 B 体积的数值,单位为毫升(mL);

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,两次平行测定结果的绝对差值优等品不大于 0.000 3%、一等品和合格品不大于 0.000 6%。

5.6.2 分光光度法

5.6.2.1 方法提要

在碱性介质中,将试样中铁离子沉淀分离,生成的氢氧化铁用硫酸溶液溶解后,用抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,在 pH 为 2~9 时, Fe^{2+} 与 1,10-菲啰啉生成橙红色络合物,在分光光度计上于 510 nm 处测定吸光度。

5.6.2.2 试剂

5.6.2.2.1 氨水溶液:1+1。

5.6.2.2.2 氨水溶液:1+99。

5.6.2.2.3 硫酸溶液:1+95。

5.6.2.2.4 其他试剂同 GB/T 3049—2006 中第 4 章。

5.6.2.3 仪器和设备

分光光度计:带有光程为 4 cm 的比色皿。

5.6.2.4 分析步骤

5.6.2.4.1 工作曲线的绘制

按照 GB/T 3049—2006 中 6.3 进行。使用光程为 4 cm 的比色皿及相应的铁标准溶液用量,绘制工作曲线。

5.6.2.4.2 测定

用移液管移取 25 mL(V_1)试验溶液 B(见 5.6.1.4.2),置于 250 mL 烧杯中,加 15 mL 氨水溶液(见 5.6.2.2.1),加热煮沸 5 min。冷却后,用慢速定量滤纸过滤,用氨水溶液(见 5.6.2.2.2)洗涤沉淀至滤液无色,再用热水洗涤 3 次~4 次。

沉淀用 10 mL 热硫酸溶液洗涤,使沉淀完全溶解,再用水洗涤 3 次~4 次,滤液及洗水不应超过 60 mL,并全部转移至 100 mL 容量瓶中,冷却至室温,以下按 GB/T 3049—2006 中 6.4 所述“用盐酸溶液调整 pH 为 2……”进行操作。

同时做空白试验,除不加试料外,其他加入的试剂种类和量与试验溶液的完全相同,并与试料同样处理。

5.6.2.4.3 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_4 计,按式(9)计算:

$$w_4 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m \times (V_1/V_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

m_1 ——由工作曲线上查得的试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——由工作曲线上查得的空白试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——5.6.1.4.2 中称取的试料质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——移取试验溶液 B 的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——5.6.1.4.2 中试验溶液 B 的体积的数值,单位为毫升(mL)。

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优等品不大于 0.000 3%、一等品和合格品不大于 0.000 6%。

5.7 钒含量的测定

5.7.1 方法提要

将试样溶解后,用电感耦合等离子体发射光谱仪于 292.464 nm 处测定发光强度,用工作曲线法测定钒含量。

5.7.2 试剂

5.7.2.1 盐酸溶液:1+1。

5.7.2.2 钒标准溶液:1 mL 溶液含钒(V)0.01 mg,用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钒标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.7.2.3 水:GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

5.7.3 仪器和设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

5.7.4 分析步骤

5.7.4.1 工作曲线的绘制

分别移取 0 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 钒标准溶液,分别置于五支 50 mL 容量瓶中,标准溶液浓度分别为 0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L。分别加入 1 mL 盐酸溶

液,用水稀释至刻度,摇匀。在电感耦合等离子体发射光谱仪上,于 292.464 nm 处测定发光强度。以钒的浓度为横坐标,对应的发光强度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.7.4.2 测定

称取约 5 g 试样,精确至 0.01 g。加 100 mL 水使试样溶解,加入 10 mL 盐酸溶液,将溶液转移至 500 mL(V)容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。在电感耦合等离子体发射光谱仪上,于 292.464 nm 处测定试验溶液的发光强度。从工作曲线上查得试验溶液中钒的浓度。

同时做空白试验,除不加试料外,其他加入的试剂种类和量与试验溶液的完全相同,并与试料同样处理。

5.7.4.3 结果计算

钒含量以钒(V)质量分数 w_5 计,按式(10)计算:

$$w_5 = \frac{(\rho - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

- ρ ——由工作曲线上查得的试验溶液中钒的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——由工作曲线上查得的空白试验溶液中钒的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——5.7.4.2 中试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- 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算术平均值的 10%。

6 检验规则



6.1 检验采用型式检验和出厂检验。

- a) 要求中规定的所有指标项目均为型式检验项目,在正常生产情况下,每三个月至少进行一次型式检验。在下列情况之一时,应进行型式检验:
 - 更新关键生产工艺;
 - 主要原料有变化;
 - 停产又恢复生产;
 - 与上次型式检验有较大差异;
 - 合同规定。
- b) 要求中规定的重铬酸钠含量、硫酸盐含量、氯化物含量三项指标为出厂检验项目,应逐批检验。

6.2 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产或同一班组生产的同一级别的工业重铬酸钠为一批。每批产品不超过 60 t。

6.3 按照 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时将采样器自包装袋的中心斜插入料层深度的 3/4 处采样。将所采样品混匀,用四分法缩分至不少于 500 g,立即将样品装入两个清洁干燥带磨口塞的容器中,密封,并粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一份用于检验,另一份保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

6.4 检验结果如有指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样复验,复验结果有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品为不合格品。

6.5 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7 标志和标签

7.1 工业重铬酸钠包装铁桶或袋上应有牢固清晰的标志,内容包括生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号(或生产日期)、保质期、本标准编号以及 GB 190—2009 中规定的“氧化性物质”“毒性物质”标志以及 GB/T 191—2008 中规定的“怕晒”“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的工业重铬酸钠都应附有质量证明书。内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号(或生产日期)、保质期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

8 包装、运输和贮存

8.1 工业重铬酸钠采用双层包装,内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋,内袋包装时将空气排净后,袋口用维尼龙绳扎紧,或用与其相当的方式封口,应严密不漏;外包装采用塑料编织袋或直开口钢桶包装,外包装袋应牢固缝合,无漏缝和跳线,外包装桶应用卡紧圈卡紧,插好插销。包装容器的性能应符合相关规定。每桶净含量为 25 kg、50 kg 或在符合相关规定的条件下与用户协商确定包装净含量。

8.2 工业重铬酸钠在运输过程中应有遮盖物。防止猛烈撞击,包装不得破损,不得倒置。禁止与易(可)燃物、遇湿易燃物品、有机物、还原性物质、自燃物品、活性金属粉末等共运。

8.3 工业重铬酸钠应贮存在通风、干燥的库房内。防止日晒、受潮,防止猛烈撞击。禁止与易(可)燃物、遇湿易燃物品、有机物、还原性物质、自燃物品、活性金属粉末等同仓共贮。

8.4 工业重铬酸钠在符合本标准规定的包装、运输、贮存条件下,自生产之日起保质期不少于 18 个月。

9 安全

9.1 重铬酸钠是强氧化剂,有毒。遇有机物、易燃物会引起着火燃烧或爆炸。应远离火源、热源,远离易燃、可燃物。避免产生粉尘。避免与还原性物质、活性金属粉末接触。

9.2 重铬酸钠对眼睛、皮肤和呼吸道有刺激作用。吸入后应迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。与皮肤接触时应脱去污染的衣着,用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤。与眼睛接触时应提起眼睑,用流动清水或生理盐水冲洗 15 min。严重者就医。

9.3 操作人员应经过专门培训,严格遵守操作规程。暴露操作人员应该佩戴自吸过滤式防尘口罩,戴化学安全防护眼镜,穿工作服,戴橡胶手套。遵守个人卫生规则,工作结束务必淋浴,皮肤上有破伤处,应涂敷防护药膏。

9.4 搬运时要轻装轻卸,防止包装及容器损坏。

附 录 A
(资料性附录)

离子色谱法测定硫酸盐含量、氯化物含量

A.1 方法提要

试样溶解后,用水合肼将重铬酸根还原为三价铬,将沉淀分离除去。试验溶液在色谱柱进行离子交换分离后进入电导检测池,电导率与样品中硫酸盐含量、氯化物含量成正比,由此测定试验溶液的硫酸盐含量和氯含量。

A.2 试剂和材料



A.2.1 水合肼溶液:1+10,将 10 mL 水合肼(85%)加入 100 mL 水中,混匀。

A.2.2 硫酸盐、氯混合标准溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(SO_4)0.5 mg、含氯(Cl)0.2 mg,用移液管移取 50 mL,按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,再用移液管移取加入 20 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

A.2.3 水:电导率(25 °C)不大于 0.005 5 mS/m 的去离子水。

A.3 仪器、设备

A.3.1 电磁搅拌。

A.3.2 离子色谱仪。

A.3.3 0.22 μm 水性微孔滤膜过滤器。

A.3.4 高速离心机:配有离心管。

A.4 仪器参考条件

A.4.1 精密度要求:RSD<3%。

A.4.2 色谱柱:被检测硫酸根、氯离子的分离度 R 不能低于 1.3。

A.4.3 抑制器:电解自再生阴离子膜抑制器。

A.4.4 检测器:电导检测器,若能确认有同样功能的其他检测器也可使用。

A.4.5 淋洗液:氢氧化钾梯度淋洗液(淋洗过程为初始浓度 5 mmol/L,终点浓度 40 mmol/L,淋洗时间为 40 min,淋洗流速为 1.0 mL/min)。种类和浓度不同的其他淋洗液,若能确认有上面同样功能,都可以使用。

A.4.6 进样器:25 μL 。

A.5 分析步骤

A.5.1 工作曲线的绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 硫酸盐、氯化物混合标准溶液置于六支 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。标准溶液的硫酸盐的浓度分别为 0 mg/L、5 mg/L、

10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L,标准溶液的氯的浓度分别为 0 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、8 mg/L、10 mg/L,将此系列标准溶液分别经过 0.22 μm 的微孔滤膜过滤器,舍弃初始的 10 mL 滤液,注入离子色谱仪进行测定。以硫酸盐浓度、氯化物浓度为横坐标,对应的峰高或峰值面积为纵坐标绘制工作曲线。

A.5.2 测定

A.5.2.1 试验溶液的制备

称取约 2.5 g 试样,精确至 0.01 g。溶于 10 mL 水中,在电磁搅拌下逐滴加入 20 mL 水合肼溶液,继续搅拌 40 min 至重铬酸根还原完全,全部转移至 100 mL(V_2)容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。取适量置于离心管中,高速离心 10 min,上清液为试验溶液。

A.5.2.2 测定

用移液管移取 10 mL(V_1)试验溶液,置于 50 mL(V)容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,并经过 0.22 μm 的微孔滤膜过滤器后注入离子色谱仪进行测定。根据峰高或峰面积,在工作曲线上查出硫酸盐、氯化物浓度。

同时做空白试验,除不加试料外,其他加入的试剂量与试验溶液的完全相同,并与试料同时同样处理。

A.5.3 结果计算

A.5.3.1 硫酸盐含量以硫酸盐(SO_4)的质量分数 w_2 计,按式(A.1)计算:

$$w_2 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m \times (V_1/V_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

- ρ_1 ——由工作曲线上查得的试验溶液中硫酸盐的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——由工作曲线上查得的空白试验溶液中硫酸盐的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——A.5.2.2 中试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_1 ——移取试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——A.5.2.1 中试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- 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应大于 0.005%。

A.5.3.2 氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_3 计,按式(A.2)计算:

$$w_3 = \frac{(\rho_2 - \rho_0) \times V \times 10^{-6}}{m \times (V_1/V_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

- ρ_2 ——由工作曲线上查得的试验溶液中氯化物的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——由工作曲线上查得的空白试验溶液中氯化物的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- V ——A.5.2.2 中试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_1 ——移取试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——A.5.2.1 中试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- 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,两次平行测定结果的绝对差值不应大于 0.005%。