



中华人民共和国国家标准

GB 28656—2012

工业亚硝酸钙

Calcium nitrite for industrial use

自2017年3月23日起，本标准转为推荐性标准，编号改为GB/T 28656-2012。

2012-09-03 发布

2013-06-01 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

根据中华人民共和国国家标准公告(2017年第7号)和强制性标准整合精简结论,本标准自2017年3月23日起,转为推荐性标准,不再强制执行。

GB 28656—2012

前 言

本标准第7章、第8章和第9章为强制性的,其余为推荐性的。

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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:中海油天津化工研究设计院、山西凯翁克化工有限公司。

本标准主要起草人:李光明、贾思谦。

工业亚硝酸钙

1 范围

本标准规定了工业亚硝酸钙的技术要求,试验方法,检验规则,标志、标签,包装、运输、贮存和安全。本标准适用于作水泥添加剂、防锈剂、防冻剂、重油洗涤剂、润滑油乳化剂等原料的工业亚硝酸钙。

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 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 化学分析用标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用制剂及制品的制备

3 分子式和相对分子质量

分子式: $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$

相对分子质量:132.09(按 2007 年国际相对原子质量)

4 要求

4.1 外观:白色粉末。

4.2 工业亚硝酸钙应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目	指 标	
	一等品	合格品
亚硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ (以干基计) $w/\%$	≥ 92.0	90.0
硝酸钙(以干基计) $w/\%$	≤ 5.5	6.5
水分 $w/\%$	≤ 0.8	1.0
水不溶物 $w/\%$	≤ 1.0	1.0

5 试验方法

5.1 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,操作者须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即就医。使用易燃品时,严禁使用明火加热。

5.2 一般规定

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—2008 中规定的三级水。试验中所需标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.3 外观检验

在自然光条件下,用目视法判别。

5.4 亚硝酸钙含量的测定

5.4.1 方法提要

在酸性溶液中,用高锰酸钾氧化亚硝酸钙。根据高锰酸钾标准滴定溶液的消耗量计算出亚硝酸钙含量。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 硫酸溶液:8+92。

将硫酸溶液加热至 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,滴加高锰酸钾标准滴定溶液至溶液呈浅粉色为止。冷却,备用。

5.4.2.2 硫酸溶液:1+5。

配制方法同 5.4.2.1。

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

5.4.2.4 草酸钠标准滴定溶液: $c(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 0.1\text{ mol/L}$ 。

5.4.2.4.1 配制

称取约 6.7 g 草酸钠,溶解于 120 mL 硫酸溶液(5.4.2.1)中,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

5.4.2.4.2 标定

用移液管移取 25.0 mL 草酸钠标准滴定溶液,加入 100 mL 硫酸溶液(5.4.2.1),用高锰酸钾标准滴定溶液滴定,近终点时加热至 $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,继续滴定至溶液呈浅粉色保持 30 s。同时作空白试验。

5.4.2.4.3 计算

草酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值 c ,单位为摩尔每升(mol/L),按式(1)计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——滴定时消耗高锰酸钾标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴定空白试验时消耗高锰酸钾标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——标定所移取草酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

5.4.3 分析步骤

5.4.3.1 试验溶液的制备

称取于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至质量恒定的 2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 烧杯中,加水溶解。全部移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.4.3.2 测定

在 300 mL 锥形瓶中,用滴定管滴加约 38 mL~40 mL 高锰酸钾标准滴定溶液。用移液管加入 25 mL 试验溶液,加入 10 mL 硫酸溶液(5.4.2.2),加热至 $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。用移液管加入 20 mL 草酸钠标准滴定溶液,不断摇动,使成为清亮溶液,再加热至 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈浅粉色并保持 30 s 不消失为止。

5.4.4 结果计算

亚硝酸钙含量以亚硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ 的质量分数 w_1 计,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{[(V_1c_1 - V_2c_2)/1\ 000] \times M}{m \times (25/500)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_1 ——加入和滴定试验溶液消耗高锰酸钾标准滴定溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——加入草酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_2 ——草酸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 ——亚硝酸钙 $[\frac{1}{4}\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ 摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=33.02$)。

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%。

5.5 硝酸钙含量的测定

5.5.1 方法提要

于试液中加入甲醇,在硫酸作用下与亚硝酸根生成亚硝酸甲酯。蒸发将其除去。再加入过量的硫酸亚铁铵还原硝酸钙,用高锰酸钾标准滴定溶液返滴定。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 硫酸钠。

5.5.2.2 甲醇。

5.5.2.3 硫酸。

5.5.2.4 硫酸溶液:1+5。

5.5.2.5 氢氧化钠溶液:200 g/L。

5.5.2.6 氢氧化钠溶液:1 g/L。

5.5.2.7 硫酸亚铁铵溶液: $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \approx 0.2\text{ mol/L}$ 。

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+8)中,再加 700 mL 水,摇匀,贮存于棕色瓶中。

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

5.5.2.9 酚酞指示液：10 g/L。

5.5.3 分析步骤

5.5.3.1 试验溶液的制备

称取约 5 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 250 mL 烧杯中，加 100 mL 水溶解，加约 7.5 g 硫酸钠，搅拌均匀。将试液与沉淀全部移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。使用时干过滤，弃去前 20 mL 滤液。

5.5.3.2 空白试验溶液的制备

除不加试样外，其他加入的试剂与溶液与制备试验溶液相同，并同时同样处理。

5.5.3.3 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液和空白试验溶液的滤液分别置于 500 mL 锥形瓶中，加 10 mL 甲醇，在不断摇动下滴加 15 mL 硫酸溶液(5.5.2.4)，控制硫酸溶液加入速度，勿使亚硝酸甲酯生成过于激烈。用水洗涤锥形瓶内壁，加热微沸 2 min。冷却后，加 2 滴酚酞指示液，用氢氧化钠溶液(5.5.2.5)中和至呈浅粉色为止[近终点时，用氢氧化钠溶液(5.5.2.6)中和]。微沸下使溶液蒸发至 10 mL～15 mL。冷却，以少量水洗涤瓶内壁。用移液管加入 25 mL 硫酸亚铁铵溶液，在不断摇动下，沿瓶壁徐徐加入 25 mL 硫酸(5.5.2.3)。加热，微沸至溶液由褐色转变为亮黄色为止。取下锥形瓶迅速冷却至室温。加入 250 mL 水，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈浅粉色并保持 30 s 不消失为止。

5.5.4 结果计算

硝酸钙含量以硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 的质量分数 w_2 计，按式(3)计算：

$$w_2 = \frac{[(V_0 - V_1)/1\,000] \times c \times M}{m \times [(100 - w_3)/100] \times 25/250} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

V_0 ——空白试验溶液消耗的高锰酸钾标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_1 ——试验溶液中消耗的高锰酸钾标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

c ——高锰酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

w_3 ——按 5.6 测得的水分的准确数值，数值以%表示；

m ——试料质量的数值，单位为克(g)；

M ——硝酸钙 $[\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M=27.30$)。

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 0.05%。

5.6 水分的测定

5.6.1 仪器、设备

5.6.1.1 称量瓶： $\phi 40 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。

5.6.1.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.6.2 分析步骤

称取约 5 g 试样，精确至 0.000 2 g。置于预先于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至质量恒定的称量瓶中，于

105℃±2℃电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定。

5.6.3 结果计算

水分的质量分数以 w_3 计,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——干燥后试料质量的数值,单位为克(g);

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0.05%。

5.7 水不溶物含量的测定

5.7.1 试剂和材料

5.7.1.1 盐酸。

5.7.1.2 淀粉-碘化钾试纸。

5.7.2 仪器、设备

5.7.2.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径为5μm~15μm。

5.7.2.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在105℃±2℃。

5.7.3 分析步骤

称取约25g试样,精确至0.1g,置于500mL烧杯中,加250mL水溶解。用预先于105℃±2℃下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤。用热水洗至无亚硝酸根离子为止(取约20mL洗涤液,加2滴盐酸,用淀粉-碘化钾试纸检查)。将玻璃砂坩埚连同滤渣一并放置在105℃±2℃电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定。

5.7.4 结果计算

水不溶物的质量分数以 w_4 计,按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——水不溶物和玻璃砂坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——玻璃砂坩埚质量的数值,单位为克(g);

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0.01%。

6 检验规则

6.1 本标准要求的所列指标项目均为出厂检验项目,应逐批检验。

6.2 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亚硝酸钙为一批。每批产品不超过60t。

6.3 按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上方插入至料层深度的四分之三处采样。将所采样品混匀,用四分法缩分至约400g,立即分装入两个干燥、清洁的广口瓶(或塑

料袋)中,密封,瓶(袋)上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、等级、批号和采样日期、采样者姓名。一瓶(袋)用于检验,另一瓶(袋)保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

6.4 检验结果中如有指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装袋中采样进行复验,复验结果即使有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品为不合格。

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、标签

7.1 工业亚硝酸钙包装袋上要有牢固清晰的标志,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、本标准编号以及 GB 190—2009 所规定的“氧化性物质”和“毒性物质”标志和 GB/T 191—2008 所规定的“怕晒”和“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的工业亚硝酸钙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、批号或生产日期和本标准编号。

8 包装、运输和贮存

8.1 工业亚硝酸钙采用双层包装,内包装为聚乙烯塑料袋,外包装为塑料编织袋。每袋净含量 25 kg。

8.2 工业亚硝酸钙的包装封口,内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳两次分别扎紧,或用与其相当的其他方式封口;外袋用维尼龙绳线或其他质量相当的线缝口,应缝合牢固。

8.3 工业亚硝酸钙在运输过程中应装在铁路棚车或其他帘篷带盖的交通工具内运输。不得与强氧化剂、强还原剂、易燃易爆品混运。

8.4 工业亚硝酸钙应贮存于阴凉、干燥处,防止受潮、受热和阳光曝晒。

9 安全

9.1 工业亚硝酸钙与还原剂、有机物、易燃物混合可形成爆炸性混合物。同时工业亚硝酸钙还是一种弱还原剂,与强氧化剂会发生激烈反应。样品应专人妥善保管。

9.2 工业亚硝酸钙在高温时分解,释放出剧毒的氮氧化物气体。实验室应具备防毒面具等保护用品。