

ICS 71.060.50
G 12



中华人民共和国国家标准

GB/T 23850—2009

工业高氯酸钠

Sodium perchlorate for industrial use

2009-05-18 发布

2010-02-01 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无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本标准主要起草单位:山东出入境检验检疫局、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:赵祖亮、陆思伟、安晓英、郭永欣。

本标准首次发布。

工业高氯酸钠

1 范围

本标准规定了工业高氯酸钠的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于工业高氯酸钠。该产品主要用于制造高氯酸或其他高氯酸盐,还用于制造烟花爆竹、炸药、气象火箭、民用引火煤等。

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—1990 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志(ISO 780:1997,MOD)

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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)

GB 12463—1990 危险货物运输包装通用技术条件

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 3696.2 无机化工产品 化学分析用杂质标准溶液的制备

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: $\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0$ 或 1)

相对分子质量:122.45($n=0$)或 140.45($n=1$)(按 2007 年国际相对原子质量)

4 分类

工业高氯酸钠分两个类型:Ⅰ型产品为无水高氯酸钠;Ⅱ型产品为一水高氯酸钠。

5 要求

5.1 外观:白色结晶粉末。

5.2 工业高氯酸钠应符合表 1 要求。

表 1 要求

| 项 目 | 指 标 | | | |
|--|------|------|------|------|
| | Ⅰ 型 | | Ⅱ 型 | |
| | 一等品 | 合格品 | 一等品 | 合格品 |
| 高氯酸钠($\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) $w/\%$ \geq | 99.3 | 99.0 | 98.0 | 97.0 |
| 水不溶物 $w/\%$ \leq | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.05 |
| 氯化物(以 Cl 计) $w/\%$ \leq | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.06 |

表 1 (续)

| 项 目 | 指 标 | | | | |
|------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | I 型 | | II 型 | | |
| | 一等品 | 合格品 | 一等品 | 合格品 | |
| 氯酸盐(以 Cl 计) $\omega/\%$ | \leq | 0.15 | 0.20 | 0.15 | 0.20 |
| 硫酸盐(以 SO_4 计) $\omega/\%$ | \leq | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.05 |
| 铁(Fe) $\omega/\%$ | \leq | 0.003 | 0.005 | 0.003 | 0.005 |
| 水分 $\omega/\%$ | \leq | 0.20 | 0.30 | — | — |

注: $\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中 $n=0$ 或 1。

6 试验方法

6.1 安全提示

本标准试验方法中使用的试剂具有毒性、腐蚀性,操作者须小心谨慎!加热时应在通风良好的通风橱中进行。如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

6.2 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 之规定制备。

6.3 外观检验

在自然光下用目视法判别。

6.4 高氯酸钠含量的测定

6.4.1 方法提要

以亚硝酸钠作熔剂,采用熔融法将试样中氯酸根还原为氯离子,再以佛尔哈德法测定氯离子,经计算,确定高氯酸钠含量。

6.4.2 试剂

6.4.2.1 亚硝酸钠;

6.4.2.2 硝基苯;

6.4.2.3 硝酸溶液:1+2;

6.4.2.4 硝酸银标准溶液: $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$;

6.4.2.5 硫氰酸钾标准滴定溶液: $c(\text{KCNS}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$;

6.4.2.6 硫酸铁铵指示液:80 g/L。

6.4.3 仪器、设备

高温炉:温度能控制在 $500 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.4.4 分析步骤

6.4.4.1 试验溶液的制备

6.4.4.1.1 无水高氯酸钠

称取约 1 g 预先在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至质量恒定并研磨成粉状的试样,精确至 0.000 2 g。置于镍坩锅中,加 6 g 研磨成粉状的亚硝酸钠,充分混匀。加盖后放入高温炉内,逐渐升温至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$,在此温度下熔融 1.5 h,冷却。用热水将熔融物溶解并洗入烧杯中,冷却。全部移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

6.4.4.1.2 一水高氯酸钠

称取约 1 g 预先研磨成粉状的试样,精确至 0.000 2 g。置于镍坩锅中,加 6 g 研磨成粉状的亚硝酸

钠,充分混匀,加盖后放入高温炉内,逐渐升温至 500 ℃,在此温度下熔融 1.5 h,冷却。用热水将熔融物溶解并洗入烧杯中,冷却。全部移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

6.4.4.2 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液置于 250 mL 锥形瓶中,用移液管加入 25 mL 硝酸银标准滴定溶液和 10 mL 硝酸溶液,加热至二氧化氮气体全部逸出。冷却后,加入 5 mL 硝基苯,摇动 30 s,加入 5 mL 硫酸铁铵指示液,用硫氰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液出现红色为止。同时作空白试验。

空白试验除不加试样外,其他操作及加入试剂的种类和量与测定试验相同。

6.4.5 结果计算

高氯酸钠含量以高氯酸钠 $[\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n=0 \text{ 或 } 1)]$ 的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{[(V_0 - V)/1\ 000]cM}{m \times 25/250} \times 100 - k(w_3 + w_4) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_0 ——滴定空白溶液消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——滴定试验溶液消耗硫氰酸钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫氰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 ——6.6 条测出的氯化物(以 Cl 计)的质量分数,数值以%表示;

w_4 ——6.7 条测出的氯酸盐(以 Cl 计)的质量分数,数值以%表示;

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——高氯酸钠 $[\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n=0 \text{ 或 } 1)]$ 的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=122.45$ 或 140.45);

k ——将 Cl 换算成 $[\text{NaClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n=0 \text{ 或 } 1)]$ 的系数($k=3.45$ 或 3.96)。

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%。

6.5 水不溶物含量的测定

6.5.1 方法提要

用水溶解高氯酸钾产品,真空抽滤后在 105 ℃ \pm 2 ℃烘干至质量恒定。称量水不溶物质量,计算水不溶物含量。

6.5.2 仪器、设备

6.5.2.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径 5 μm ~15 μm ;

6.5.2.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在 105 ℃ \pm 2 ℃。

6.5.3 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g。置于 400 mL 烧杯中,加 200 mL 水,加热溶解。用已于 105 ℃ \pm 2 ℃ 下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤,用热水洗至无氯离子为止(用硝酸银溶液检验),将玻璃砂坩埚置于电热恒温干燥箱中,于 105 ℃ \pm 2 ℃烘干至质量恒定。

6.5.4 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_1 ——水不溶物的质量的数值,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,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.005%。

6.6 氯化物含量的测定

6.6.1 方法提要

在微酸性溶液中,用硝酸汞标准溶液滴定将氯离子转化成弱电离的氯化汞,用二苯偶氮碳酰肼指示剂与过量的汞离子生成紫红色络合物来判断终点。

6.6.2 试剂

6.6.2.1 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) \approx 1 \text{ mol/L}$;

6.6.2.2 硝酸汞标准滴定溶液: $c[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \approx 0.05 \text{ mol/L}$;

6.6.2.3 二苯偶氮碳酰肼指示液:5 g/L 乙醇溶液;

6.6.2.4 溴酚兰指示液:1 g/L 乙醇溶液。

6.6.3 仪器、设备

微量滴定管:分度值 0.01 mL 或 0.02 mL。

6.6.4 分析步骤

称取约 15 g 试样,精确至 0.01 g。置于 250 mL 锥形瓶中,加 100 mL 水使样品完全溶解,加 2 滴溴酚兰指示液,滴加硝酸溶液中和到黄色,再过量 3 滴,加入 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液,用硝酸汞标准滴定溶液滴至溶液由黄色变为紫红色即为终点。同时作空白试验。

空白试验除不加试样外,其他操作及加入试剂的种类和量与测定试验相同。

6.6.5 结果计算

氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_3 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{[(V - V_0)/1\,000]cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸汞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 ——氯化物(以 Cl 计)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=35.45$)。

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 0.003%。

6.7 氯酸盐含量的测定

6.7.1 方法提要

用过量的亚铁盐还原样品中的氯酸盐,用高锰酸钾滴定过量的亚铁盐,同时作空白试验。由高锰酸钾两次滴定之差,计算出氯酸盐含量。

6.7.2 试剂

6.7.2.1 硫酸亚铁铵标准溶液: $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \approx 0.1 \text{ mol/L}$;

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

6.7.3 仪器、设备

6.7.3.1 微量滴定管:分度值 0.01 mL 或 0.02 mL;

6.7.3.2 具有本生阀的橡皮塞。

6.7.4 分析步骤

称取约 1 g 试样,精确至 0.01 g。置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水溶解,用移液管移入 10 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液,盖上具有本生阀的橡皮塞,煮沸 1 min,冷却。用高锰酸钾标准滴定溶液滴至微红色,并保持 30 s 不褪色,同时作空白试验。

空白试验除不加试样外,其他操作及加入试剂的种类和量与测定试验相同。

6.7.5 结果计算:

氯酸盐含量以氯(Cl)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{[(V_0 - V)/1\,000]cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

V_0 ——空白试验所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);

V ——滴定试验溶液所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 ——氯酸盐以氯计(1/5Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=7.09$)。

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0.005%。

6.8 硫酸盐含量的测定

6.8.1 方法提要

在酸性介质中,硫酸盐与氯化钡反应生成硫酸钡沉淀,加入氯化钠-盐酸-丙三醇混合溶液可以帮助形成均匀的细粒并阻止沉淀的沉降而呈现悬浮状态,以此来进行浊度比较。

6.8.2 试剂

6.8.2.1 氯化钡溶液:10 g/L;

6.8.2.2 氯化钠-盐酸-丙三醇混合溶液;

称取120 g氯化钠溶于490 mL水中,加10 mL盐酸和500 mL丙三醇,混合均匀。

6.8.2.3 硫酸盐标准溶液:1 mL溶液含有硫酸根(SO_4^{2-})0.10 mg;

用移液管移取10 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。

6.8.3 仪器、设备

比色管:50 mL。

6.8.4 分析步骤

称取约 $2 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样,加水使其溶解,必要时应过滤,全部移入比色管中。加入10 mL混合溶液,用水稀释至近刻度,摇匀。加2 mL氯化钡溶液,摇匀。放置10 min,所呈浊度与标准比浊溶液比较,其浊度不得大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液的制备:用移管移取下述规定体积的硫酸盐标准溶液与试样同时同样处理。

一等品移取6.00 mL;合格品移取10.00 mL。

6.9 铁含量的测定

6.9.1 方法提要

试样溶解后,在酸性介质中,试样中的铁离子与加入的硫氰酸盐显色,用正丁醇萃取,所呈颜色与标准比色溶液进行目视比色。

6.9.2 试剂

6.9.2.1 盐酸;

6.9.2.2 硫氰酸钾溶液:30 g/L;

6.9.2.3 铁标准溶液:1 mL溶液含铁(Fe)0.10 mg;

用移液管移取10 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。

6.9.3 仪器、设备

比色管:50 mL。

6.9.4 分析步骤

6.9.4.1 铁标准系列比色溶液的制备

用移液管向 5 支比色管中分别加入 0 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、2.50 mL 铁标准溶液,再分别加入约 25 mL 水、5 mL 盐酸。此铁标准系列比色溶液中铁的质量分别为 0 mg、0.1 mg、0.15 mg、0.2 mg、0.25 mg。

6.9.4.2 试样溶液的制备

称取约 5.00 g±0.01 g 试样。置于 100 mL 烧杯中,加约 25 mL 水,在电炉上加热溶解,取下冷却。加 5 mL 盐酸,全部转移至比色管中。

6.9.4.3 比色

分别在铁标准系列比色溶液和试样溶液中加入 10 mL 硫氰酸钾溶液,用 10 mL 正丁醇萃取,有机层与铁标准系列比色溶液比色。当试样溶液比色管中溶液的颜色比铁标准系列比色溶液中 0 mg、0.1 mg、0.15 mg、0.2 mg、0.25 mg 对应的一支比色管中溶液的颜色浅或二者颜色相同时,试样中铁质量分数分别是 0、小于或等于 0.002%、小于或等于 0.003%、小于或等于 0.004%、小于或等于 0.005%。

6.10 水分的测定

6.10.1 方法提要

将试样在 105℃±2℃ 干燥至质量恒定,比较试样干燥前后的减少量,经计算确定水分。

6.10.2 仪器、设备

电热恒温干燥箱:温度能控制在 105℃±2℃。

6.10.3 分析步骤

用预先在 105℃±2℃ 干燥至质量恒定的称量瓶称取约 10 g 试样,精确至 0.000 2 g。置于电热恒温干燥箱中干燥 1 h,取出后置于干燥器中,冷却至室温,称量。如此反复操作直至质量恒定。

6.10.4 结果计算

水分以质量分数 w_5 计,数值以 % 表示,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m_1 ——干燥后试样的质量的数值,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,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

7 检验规则

7.1 本标准要求的规定的为出厂检验项目,应逐批进行检验。

7.2 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高氯酸钠为一批,每批产品不超过 10 t。

7.3 以每一包装为一单元,按照 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时,用采样器将产品表面拨开,在 10 cm 深处采样,从每个选取的包装单元中,取出不少于 50 g 的样品,将所采的样品混匀后按四分法缩分至约 500 g,立即装入两个清洁干燥带磨口塞的广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、型号、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存备查,保留时间由生产厂根据实际需要确定。

7.4 生产厂应保证每批出厂的工业高氯酸钠产品都符合本标准的要求。

7.5 检验结果如有一项指标不符合本标准的要求时,应重新自两倍量的采样单元数的包装中采样复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格品。

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

8 标志、标签

8.1 工业高氯酸钠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、型号、净含量、批号或生产日期、本标准编号以及 GB 190—1990 中规定的“氧化剂”标志和 GB/T 191—2008 中规定的“怕晒”、“怕雨”标志。

8.2 每批出厂的工业高氯酸钠都应附有质量证明书。质量证明书内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、型号、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编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 工业高氯酸钠产品采用双层包装。外包装采用符合相关安全运输规定的包装材料。内包装采用双层聚乙烯塑料袋,包装时将袋内空气排净后,分别封口。

工业高氯酸钠产品的包装质量应符合 GB 12463—1990 规定的性能试验和检验,包装应坚固完好,能抗御运输、储存和装卸过程中正常的冲击、振动和挤压,并便于装卸和搬运。每件净含量为 25 kg 或 50 kg。

9.2 工业高氯酸钠的运输应符合相关安全运输规定,运输过程中应有遮盖物,防止曝晒和雨淋,防止猛烈撞击。防止包装破损,不得倒置。禁止与还原剂、有机物、易燃物(如硫、磷、碳)或金属粉末等混运。装卸时要轻拿轻放,防止摩擦,防止猛烈撞击。

9.3 工业高氯酸钠为强氧化剂,产品应贮存在通风良好,阴凉、干燥的库房内,防止曝晒,受潮,防止猛烈撞击,远离易燃易爆物品,禁止与还原剂、有机物、易燃物(如硫、磷、碳)或金属粉末等同仓共贮。

10 安全

工业高氯酸钠是强氧化剂,当它与还原剂、有机物、易燃物(如硫、磷、碳)或金属粉末等混合时可形成爆炸性混合物,急剧加热时可发生爆炸。在生产、运输、贮存和使用中需严格执行安全规程,防止事故发生。
