

ICS 71.060.20; 71.060.50
G 12; G 13

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5560~5561—2019

铬盐副产硫酸钠 和湿法制备铬盐副产氧化铁粉 (2019)

2019-11-11 发布

2020-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5560—2019	铬盐副产硫酸钠	(1)
HG/T 5561—2019	湿法制备铬盐副产氧化铁粉	(13)

ICS 71.060.50
G 12

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5560—2019

铬盐副产硫酸钠

Chromium compound by-product sodium sulfate

2019-11-11 发布

2020-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

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技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本标准起草单位：湖北振华化学股份有限公司、四川省银河化学股份有限公司、重庆民丰化工有限责任公司、甘肃锦世化工有限责任公司、浙江水知音环保科技有限公司、山东大耀特种材料有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：廖荣、董明甫、曾尚平、张忠元、俞明华、王宗耀、陈小红、王方兵、王菲雁、毛雪琴、李霞、宋波、赵美敬。

铬盐副产硫酸钠

1 范围

本标准规定了铬盐副产硫酸钠的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存。

本标准适用于铬盐副产硫酸钠。该产品主要用作生产硫化钠和元明粉的原料，还可用作生产碱式硫酸铬的稀释剂。

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/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： Na_2SO_4 。

相对分子质量：142.04（按2016年国际相对原子质量）。

4 要求

4.1 外观：带浅黄色的晶体。

4.2 铬盐副产硫酸钠按照本标准规定的试验方法检测应符合表1的规定。

表 1

项 目		指 标
硫酸钠 (Na_2SO_4) $w/\%$	\geq	88.0
水溶铬 (以 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计) $w/\%$	\leq	0.3
水分 $w/\%$	\leq	10.0
铁 (Fe) $w/\%$	\leq	0.005

5 试验方法

5.1 警示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时须小心谨慎!必要时,需在通风橱中进行。如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗,严重者应立即就医。

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。

5.3 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。

5.4 硫酸钠含量的测定

5.4.1 原理

将试样水溶后过滤,用乙醇还原铬(6价),在酸性条件下加入的氯化钡与试验溶液中的硫酸根离子生成硫酸钡沉淀,经过滤、灰化、灼烧、称量,计算硫酸钠含量。

5.4.2 试剂或材料

5.4.2.1 无水乙醇。

5.4.2.2 乙酸溶液:1+1。

5.4.2.3 盐酸溶液:1+1。

5.4.2.4 氯化钡溶液:122 g/L。

5.4.2.5 硝酸银溶液:20 g/L。

5.4.2.6 二苯基碳酰二肼指示液:2 g/L。

称取 0.2 g 二苯基碳酰二肼,溶于 50 mL 丙酮中,用水稀释至 100 mL,混匀,贮存于棕色瓶中,于低温下保存。颜色变深后,不能使用。

5.4.3 仪器设备

高温电炉:温度能控制在 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.4 试验步骤

5.4.4.1 试验溶液 A 的制备

称取约 10 g 试样，精确至 0.000 2 g。置于 250 mL 烧杯中，加入 100 mL 水，加热至试样溶解。冷却，过滤至 500 mL 容量瓶中，用热水洗涤至无硫酸根离子为止（用氯化钡溶液检验）。冷却，用水稀释至刻度，摇匀。此为试验溶液 A，用于硫酸钠含量、钙和镁含量的测定。

5.4.4.2 试验

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A（见 5.4.4.1），置于 500 mL 烧杯中，加入 270 mL 水、5 mL 盐酸溶液，加热至近沸，搅拌下加入 10 mL 无水乙醇，于沸水浴中保温 30 min。如还原不完全，再补加无水乙醇至还原完全（用二苯基碳酰二肼指示液检验不显紫红色）。用中速滤纸过滤，滤液收集于 500 mL 烧杯中，用热水洗涤至滤液无绿色。加入 15 mL 乙酸溶液，加热至微沸，在搅拌下滴加 10 mL 氯化钡溶液，时间约 1.5 min，继续搅拌并保持微沸 2 min~3 min。盖上表面皿，保持微沸 5 min，然后将烧杯置于沸水浴上保温 2 h。用慢速定量滤纸过滤，用温水洗涤沉淀至无氯离子为止（取 5 mL 洗涤液，加入 5 mL 硝酸银溶液混匀，放置 5 min 不出现混浊）。将沉淀连同滤纸转移至预先于 800 °C ± 20 °C 下灼烧至质量恒定的瓷坩埚中，在电炉上烘干并灰化。置于高温电炉中，于 800 °C ± 20 °C 灼烧至质量恒定。

5.4.5 试验数据处理

硫酸钠含量以硫酸钠（Na₂SO₄）的质量分数 w_1 计，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.6086}{m \times (10/500)} \times 100\% - 5.844w_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——硫酸钡沉淀和瓷坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——瓷坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

0.6086——硫酸钡换算为硫酸钠的系数；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）；

5.844——钙和镁换算为硫酸钠的系数；

w_2 ——按 5.5 测得的钙和镁（以 Mg 计）的质量分数。

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 0.2%。

5.5 钙和镁含量

5.5.1 原理

将试样水溶后过滤，用乙醇还原铬（6 价），经沉淀、过滤后，在 pH 为 10 的溶液中，以三乙醇胺为掩蔽剂、铬黑 T 为指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定试验溶液中的钙和镁。

5.5.2 试剂或材料

5.5.2.1 无水乙醇。

5.5.2.2 盐酸溶液：1+1。

5.5.2.3 氨水溶液：1+1。

5.5.2.4 三乙醇胺溶液：1+3。

5.5.2.5 氨-氯化铵缓冲溶液甲：pH≈10。

5.5.2.6 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})\approx 0.02\text{ mol/L}$ 。

5.5.2.7 二苯基碳酰二肼指示液（见 5.4.2.6）。

5.5.2.8 铬黑 T 指示剂。

5.5.2.9 精密 pH 试纸。

5.5.3 试验步骤

用移液管移取 100 mL 试验溶液 A（见 5.4.4.1），置于 300 mL 烧杯中，加入 80 mL 水、5 mL 盐酸溶液，加热至近沸，搅拌下加入 10 mL 无水乙醇，于沸水浴中保温 30 min。如还原不完全，再补加无水乙醇至还原完全（用二苯基碳酰二肼指示液检验不显紫红色）。用氨水溶液调节溶液 pH 为 6.8~7.5（用精密 pH 试纸检验），使沉淀完全。用中速滤纸过滤，滤液收集于 250 mL 容量瓶中，用热水洗涤沉淀数次。冷却至室温，用水稀释至刻度，摇匀。

用移液管移取 100 mL 上述溶液，置于 250 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 水、2 mL 三乙醇胺溶液，再加入 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲、约 0.1 g 铬黑 T 指示剂，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。

5.5.4 试验数据处理

钙和镁含量以镁（Mg）的质量分数 w_2 计，按公式（2）计算：

$$w_2 = \frac{VcM \times 10^{-3}}{m \times (100/500) \times (100/250)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V ——滴定试验溶液消耗乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

c ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

M ——镁（Mg）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=24.30$ ）；

m ——5.4.4.1 中试料的质量的数值，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相对偏差不大于平均值的 10%。

5.6 水溶铬的测定

5.6.1 原理

在酸性介质中，试样中的重铬酸根与 2 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。

5.6.2 试剂或材料

5.6.2.1 磷酸。

5.6.2.2 硫酸溶液：1+4。

5.6.2.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液： $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。

5.6.2.4 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。

5.6.3 仪器设备

微量滴定管：分度值为 0.01 mL 或 0.02 mL。

5.6.4 试验步骤

称取约 10 g 试样，精确至 0.001 g。置于 250 mL 锥形瓶中，加入 30 mL 水，加热至试样溶解。冷却，加入 15 mL 硫酸溶液、3 mL 磷酸，再加入 2 mL N-苯基邻氨基苯甲酸指示液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为绿色为终点。

5.6.5 试验数据处理

水溶铬含量以重铬酸钠 ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的质量分数 w_3 计，按公式 (3) 计算：

$$w_3 = \frac{VcM \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

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的浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

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

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 0.03%。

5.7 水分的测定

5.7.1 仪器设备

5.7.1.1 称量瓶：Φ50 mm×30 mm。

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

5.7.2 试验步骤

称取约 5 g 试样，精确至 0.000 2 g。置于预先于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定的称量瓶中，将称量瓶置于电热恒温干燥箱中，于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥至质量恒定。

5.7.3 试验数据处理

水分的质量分数 w_4 ，按公式 (4) 计算：

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

式中：

m ——试料的质量的数值，单位为克 (g)；

m_1 ——试料干燥后的质量的数值，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 0.1%。

5.8 铁含量的测定

5.8.1 火焰原子吸收分光光度法（仲裁法）

5.8.1.1 原理

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

5.8.1.2 试剂或材料

5.8.1.2.1 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。

5.8.1.2.2 硝酸溶液：1+49。

5.8.1.2.3 水：GB/T 6682—2008，二级水。

5.8.1.3 仪器设备

火焰原子吸收分光光度计：配有铁空心阴极灯。

5.8.1.4 试验步骤

5.8.1.4.1 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，置于 4 支 50 mL 容量瓶中，用硝酸溶液稀释至刻度，摇匀。浓度分别为 0 mg/L、0.50 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L。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。以铁的浓度为横坐标、对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.8.1.4.2 试验溶液 B 的制备

称取约 10 g 试样，精确至 0.001 g。加水溶解后，转移至 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此为试验溶液 B，用于铁含量的测定。

5.8.1.4.3 试验

用移液管移取 25 mL 试验溶液 B（见 5.8.1.4.2），置于 50 mL 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完全相同，并与试料同样处理。

5.8.1.4.4 试验数据处理

铁含量以铁（Fe）的质量分数 w_5 计，按公式（5）计算：

$$w_5 = \frac{(\rho - \rho_0) \times 50 \times 10^{-6}}{m \times (25/250)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

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

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

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 0.000 5%。

5.8.2 分光光度法

5.8.2.1 原理

在碱性介质中，将试样中的铁离子沉淀分离，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 2~9 时， Fe^{2+} 与 1,10-菲啰啉生成橙红色络合物，在分光光度计上于波长 510 nm 处测定吸光度。

5.8.2.2 试剂或材料

5.8.2.2.1 氨水溶液：1+1。

5.8.2.2.2 氨水溶液：1+99。

5.8.2.2.3 硫酸溶液：1+95。

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

5.8.2.3 仪器设备

分光光度计：带有光程为 4 cm 的比色皿。

5.8.2.4 试验步骤

5.8.2.4.1 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。

5.8.2.4.2 试验

用移液管移取 25 mL 试验溶液 B（见 5.8.1.4.2），置于 250 mL 烧杯中，加入 15 mL 氨水溶液（见 5.8.2.2.1），加热煮沸 5 min。冷却后，用慢速定量滤纸过滤，用氨水溶液（见 5.8.2.2.2）洗涤至滤液无色，再用热水洗涤 3 次~4 次。用 10 mL 热硫酸溶液溶解沉淀，再用水洗涤 3 次~4 次。加水至约 60 mL，以下按 GB/T 3049—2006 中 6.4 所述“用氨水溶液或盐酸溶液调整 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完全相同，并与试料同样处理。

5.8.2.4.3 试验数据处理

铁含量以铁（Fe）的质量分数 w_5 计，按公式（6）计算：

$$w_5 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m \times (25/250)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

m_1 ——由工作曲线上查得试验溶液中铁的质量的数值，单位为毫克（mg）；

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

m ——5.8.1.4.2 中试料的质量的数值，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 0.000 5%。

6 检验规则

6.1 本标准要求中的所有指标项目均为出厂检验项目，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铬盐副产硫酸钠为一批。每批产品不超过 60 t。

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 3/4 处采样。将所采的样品混匀，用四分法缩分至约 500 g，分装入两个干燥、清洁的容器中，密封。粘贴标签，注明：生产厂名称、产品名称、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的要求，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，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。

6.5 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 铬盐副产硫酸钠包装袋上应有牢固、清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号（或生产日期）、本标准编号及 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的铬盐副产硫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、净含量、批号（或生产日期）、本标准编号。

8 包装、运输、贮存

8.1 铬盐副产硫酸钠采用双层包装。内袋包装采用聚乙烯塑料薄膜袋，内袋包装时将空气排净后，袋口双层扎口，应严密不漏；外包装采用塑料编织袋，外包装袋应牢固缝合，无漏缝和跳线。每袋净含量为 1 000 kg 或与客户协商确定包装方式和净含量。

8.2 铬盐副产硫酸钠在运输过程中应有遮盖物，防止雨淋，包装不得破损，防止受潮。

8.3 铬盐副产硫酸钠应贮存于干燥、通风的库房内，防止受潮。