

ICS 71.080.30
G 17

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3266—2019

代替 HG/T 3266—2002

工业用硫脲

Thiourea for industrial use

2019-08-02 发布

2020-01-01 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。

本标准代替 HG/T 3266—2002《工业用硫脲》。与 HG/T 3266—2002 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 根据产品的不同用途，增加了产品的分型（见 3）；
- 修改了外观要求（见表 1，2002 年版的 3.1）；
- 技术要求中增加 I 型指标，II 型指标中删除了一等品等级，将一等品指标改为合格品指标（见表 1，2002 年版的表 1）；
- 技术要求中的“加热减量”修改为“干燥减量”（见表 1，2002 年版的表 1）；
- 技术要求中的“灰分”修改为“灼烧残渣”，增加了 I 型检测方法，并修改了 II 型试验方法中的取样量（见表 1、5.3，2002 年版的表 1、4.6）；
- 水不溶物的试验方法修改为按 GB/T 9738 的规定进行（见 5.5，2002 年版的 4.3）；
- 修改了硫氰酸盐的试验方法（见 5.6，2002 年版的 4.4）；
- “熔点”明确为“初熔点”，删除了目视法，并明确规定试验方法的测定参数（见表 1、5.7，2002 年版的表 1、4.5）；
- 增加了 I 型钙离子和粒度的指标及试验方法（见表 1、5.8）；
- 修改了标志、包装、运输、贮存一章（见 7，2002 年版的 6）。

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有机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC2）归口。

本标准起草单位：山东益丰生化环保股份有限公司、山东省化工研究院、中国石油化工股份有限公司北京化工研究院。

本标准主要起草人：马韵升、张超、梁万根、孙萌、曾庆会、于朋玲、赵玉美、刘凯、李雪梅、贾燕、葛爽、魏永芳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- HG/T 3266—1988；HG/T 3266—2002。

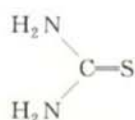
工业用硫脲

1 范围

本标准规定了工业用硫脲的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输及贮存。
本标准适用于以氰氨化钙与硫化氢为原料制得的工业用硫脲。

分子式： $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$

结构式：



相对分子质量：76.12（按 2016 年国际相对原子质量）

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 617—2006 化学试剂熔点范围测定通用方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固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 7531 有机化工产品灼烧残渣的测定

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9738 化学试剂水不溶物测定通用方法

GB/T 9741 化学试剂灼烧残渣测定通用方法

GB/T 15454 工业循环冷却水中钠、铵、钾、镁和钙离子的测定 离子色谱法

3 分型

工业用硫脲分为Ⅰ型和Ⅱ型两种规格。其中，Ⅰ型产品主要应用于光学、电子、新能源材料等行业，Ⅱ型产品主要应用于印染、医药、农药、选矿等基础化工行业。

4 要求

工业用硫脲应符合表 1 的规定。

表 1 技术要求

项 目		指 标		
		I 型	II 型	
			优等品	合格品
外观		无色结晶	白色结晶	
硫脲含量, w/%		≥99.5	≥99.0	≥98.5
干燥减量, w/%		≤0.20	≤0.40	≤0.50
灼烧残渣, w/%		≤0.01	≤0.10	≤0.15
水不溶物, w/%		≤0.01	≤0.02	≤0.05
硫氰酸盐 (以 SCN 计), w/%		≤0.005	≤0.02	≤0.05
初熔点/℃		≥173	≥171	≥170
钙离子, w/%		≤0.005	—	—
粒度, w/%	$d \geq 0.6 \text{ mm}$	≥90	—	—

5 试验方法

5.1 一般规定

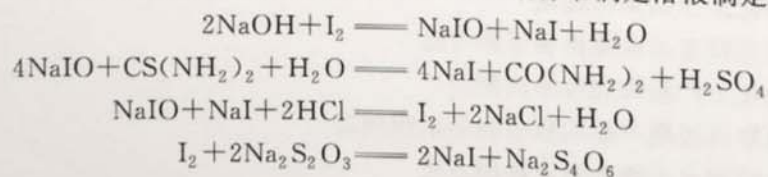
试验方法中所用试剂为分析纯试剂, 所用的水为 GB/T 6682 中规定的三级水。

试验方法中所用的标准溶液、杂质标准溶液、制剂及制品, 在没有注明其他要求时, 均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

5.2 硫脲含量的测定

5.2.1 方法提要

在碱性条件下, 硫脲与碘进行定量反应, 用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘。



5.2.2 试剂

5.2.2.1 盐酸溶液: 1+2。

5.2.2.2 氢氧化钠溶液: 40 g/L。

5.2.2.3 碘标准滴定溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

5.2.2.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

5.2.2.5 淀粉指示液: 5 g/L。

5.2.3 分析步骤

称取约 0.5 g 试样, 精确至 0.000 1 g。置于 500 mL 容量瓶中, 用水溶解并稀释至刻度, 摇匀。吸取 20.00 mL 于碘量瓶中, 加入 50.00 mL 碘标准滴定溶液、20 mL 氢氧化钠溶液, 于暗处放置 10 min。加入 100 mL 水及 10 mL 盐酸溶液, 摇匀。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定, 近终点时加入 3 mL 淀粉指示液, 继续滴定至溶液蓝色消失为终点。同时以水代替试样进行空白试验。

5.2.4 结果的表述与计算

硫脲含量的质量分数 w_1 , 按公式 (1) 计算:

$$w_1 = \frac{(V_0 - V)cM \times 25}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_0 ——空白试验消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

V ——试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值, 单位为毫升 (mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的准确浓度的数值, 单位为摩尔每升 (mol/L);

M ——硫脲 ($\frac{1}{8}\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) 的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=9.515$);

m ——试样的质量的数值, 单位为克 (g);

25——试样稀释倍数;

1 000——单位换算系数。

5.2.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

5.3 干燥减量的测定

5.3.1 仪器和设备

称量瓶: 外径 60 mm, 瓶高 30 mm。

5.3.2 分析步骤

称取 5 g 试样, 精确至 0.000 1 g。置于预先在 105 °C~110 °C 干燥至质量恒定的称量瓶中, 于 105 °C~110 °C 干燥 4.5 h, 冷却后称量。

5.3.3 结果的表述与计算

干燥减量的质量分数 w_2 , 按公式 (2) 计算:

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

式中:

m ——干燥前试样的质量的数值, 单位为克 (g);

m_1 ——干燥后试样的质量的数值, 单位为克 (g)。

取两次平行结果的算术平均值为报告结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.03%。

5.4 灼烧残渣的测定

5.4.1 I型试样灼烧残渣的测定

称取 50 g I 型试样, 精确至 0.000 1 g。按 GB/T 9741 的规定进行。逐步加入浓硫酸使炭化残渣全部反应为止。灼烧温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 灼烧时间为 0.5 h。

5.4.2 II型试样灼烧残渣的测定

称取 10 g II 型试样, 精确至 0.000 1 g。按 GB/T 7531 的规定进行。灼烧温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 灼烧时间为 0.5 h。

5.4.3 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。I 型产品: 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.002%; II 型产品: 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

5.5 水不溶物的测定

称取 50 g I 型试样、20 g II 型试样, 精确至 0.000 1 g。置于 500 mL 烧杯中, 加沸水至其全部溶解, 按 GB/T 9738 的规定进行。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 20%。

5.6 硫氰酸盐含量的测定

5.6.1 方法提要

在酸性条件下, 样品中硫氰酸盐与 3 价铁离子络合使溶液显红色, 用分光光度计在最大吸收波长 460 nm 处测定络合物吸光度。

5.6.2 试剂

5.6.2.1 盐酸溶液: 1+2。

5.6.2.2 乙醇: 95%。

5.6.2.3 硫酸铁铵溶液: 100 g/L。

称取 10 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$, 溶于 50 mL 含 1 滴~2 滴硫酸的水, 稀释至 100 mL。

5.6.2.4 不含硫氰酸盐的硫脲。

称取约 100 g 硫脲, 置于 500 mL 烧杯中, 加入 300 mL 水, 加热溶解。过滤, 迅速冷却, 析出结晶, 用砂芯漏斗抽滤, 用 100 mL 乙醇分两次洗涤。将结晶溶于 100 mL 水中, 按上述方法再行处理后得到第二次结晶。将第二次结晶溶于 50 mL 水中, 按上述方法再行处理后得到第三次结晶。将第三次结晶置于 $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电热鼓风干燥箱中干燥 2 h, 置于盛有硅胶干燥剂的干燥器中冷却, 备用。

5.6.2.5 硫氰酸盐标准溶液: 0.1 mg/mL。

5.6.3 仪器

分光光度计: 配有 1 cm 光程的比色皿。

5.6.4 分析步骤

5.6.4.1 标准曲线的绘制

分别吸取硫氰酸盐标准溶液 0.2 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL、5 mL、10 mL、15 mL 于 7 只 100 mL 容量瓶中，加入 2 g 不含硫氰酸盐的硫脲（精确至 0.000 1 g），加入 20 mL 水溶解，加入 0.2 mL 盐酸溶液和 0.5 mL 硫酸铁铵溶液，加水稀释至刻度，摇匀，静置 10 min。

在波长 460 nm 处，以不加硫氰酸盐标准溶液的空白溶液为参比，依次测量标准系列溶液的吸光度。

将标准系列溶液所测得的吸光度值扣除空白的吸光度值，得到校正吸光度值。以校正吸光度为纵坐标、100 mL 标准溶液所含硫氰酸盐的质量为横坐标，绘制标准曲线。

5.6.4.2 试样的测定

称取 2 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于 100 mL 容量瓶中，加入 20 mL 水溶解，加入 0.2 mL 盐酸溶液和 0.5 mL 硫酸铁铵溶液，加水稀释至刻度，摇匀，静置 10 min。在波长 460 nm 处，以不加试样的空白溶液调整分光光度计吸光度为零后，测定溶液的吸光度。

5.6.5 结果的表述与计算

硫氰酸盐（SCN）含量的质量分数 w_3 ，按公式（3）计算：

$$w_3 = \frac{m_1}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中硫氰酸盐的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.6.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的 20%。

5.7 初熔点的测定

起始温度为 165 °C，升温速率为 1 °C/min，其他按 GB/T 617—2006 中 4.2 的规定执行。

取其初熔温度报告结果。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.3 °C。

5.8 钙离子的测定

5.8.1 离子色谱法（仲裁法）

5.8.1.1 分析步骤

称取 5 g 试样，精确至 0.000 1 g。置于 50 mL 容量瓶中，用 GB/T 6682 中规定的一级水稀释至刻度，摇匀。按 GB/T 15454 的规定进行。

5.8.1.2 结果的表述与计算

钙离子含量的质量分数 w_4 ，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{50\rho \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ρ ——离子色谱测得的待测液中钙离子的浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

5.8.1.3 允许差

取两次平行结果的算术平均值为报告结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的20%。

5.8.2 EDTA络合滴定法

5.8.2.1 方法提要

在pH大于12的介质中,用三乙醇胺掩蔽少量其他金属离子,以钙试剂羧酸钠盐或甲基百里香酚蓝为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定钙离子,过量的乙二胺四乙酸二钠夺取与指示剂络合的钙离子,游离出指示剂,根据颜色变化判断反应的终点。

5.8.2.2 试剂

5.8.2.2.1 盐酸溶液:1+2。

5.8.2.2.2 氢氧化钾溶液:200 g/L。

5.8.2.2.3 三乙醇胺溶液:1+4。

5.8.2.2.4 甲基百里香酚蓝指示剂。

5.8.2.2.5 钙试剂羧酸钠盐指示剂。

5.8.2.2.6 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA})=0.002 \text{ mol/L}$ 。

用 $c(\text{EDTA})=0.02 \text{ mol/L}$ 的标准溶液稀释而得。现用现配。

5.8.2.3 仪器

微量滴定管:分刻度0.05 mL或0.02 mL。

5.8.2.4 分析步骤

准确称取10 g试样,精确至0.000 1 g。置于500 mL锥形瓶中,用100 mL水将样品溶解,加入2 mL盐酸溶液,加热至微沸后持续3 min~5 min,冷却至室温,加100 mL水、5 mL三乙醇胺溶液和约0.1 g甲基百里香酚蓝指示剂(或钙试剂羧酸钠盐指示剂),在搅拌下加入氢氧化钾溶液至出现稳定蓝色(或酒红色),继续加入0.5 mL氢氧化钾溶液,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至纯蓝色消失(或至纯蓝色)即为终点。同时用水代替试样进行空白试验。

5.8.2.5 结果的表述与计算

钙离子含量的质量分数 w_5 ,按公式(5)计算:

$$w_5 = \frac{(V_1 - V_2)cM}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

V_1 ——试样消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_2 ——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

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

M ——钙的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol） [$M(\text{Ca})=40.08$]；

m ——试样的质量的数值，单位为克（g）。

5.8.2.6 允许差

取两次平行结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于算术平均值的20%。

5.9 粒度的测定

5.9.1 方法提要

采用筛分法测定粒径大于0.6 mm的试料的质量分数。

5.9.2 仪器

5.9.2.1 标准试验筛：孔径0.6 mm，附有筛盖和底盘。

5.9.2.2 电动震筛机。

5.9.3 分析步骤

称取约50 g试样，精确至0.01 g。放入装好底盘的试验筛中，盖好筛盖，置于电动震筛机上筛分10 min。称量未通过0.6 mm孔径筛子的试料，再筛分1 min，直至两次筛分后质量差值与总试样质量之比小于0.5%。

5.9.4 结果的表述与计算

粒度的质量分数 w_6 ，按公式（6）计算：

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

式中：

m_1 ——未通过0.6 mm孔径筛子试料的质量的数值，单位为克（g）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

6 检验规则

6.1 本标准规定的所有项目均为型式检验项目，其中硫脲含量、干燥减量、灼烧残渣、水不溶物、初熔点为出厂检验项目。

在正常情况下，每个月至少进行一次型式检验。

当遇到下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 新产品投产鉴定时；
- b) 原材料、工艺、设备有较大改变，可能影响产品性能时；
- c) 停产检修后，重新恢复生产时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时。

6.2 在原材料、工艺不变的情况下,以每班次连续生产的实际产量为一个组批或每批产品不超过 25 t。

6.3 按 GB/T 6678、GB/T 6679 的规定确定采样单元数和采样方法。将采取的至少 1 000 g 样品混合均匀后,分别装于两个清洁、干燥的取样袋中,贴上标签。一份供分析检验用,另一份保存备查。

6.4 检验结果的判定采用 GB/T 8170 修约值比较法进行。检验结果中如有一项指标不符合本标准要求,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品做降等或不合格处理。

7 标志、包装、运输、贮存

7.1 标志

7.1.1 工业用硫脲产品包装袋上应有清晰、明显、牢固的标志,其内容包括:

- a) 产品名称;
- b) 生产厂名称、厂址;
- c) 生产日期或批号;
- d) 净含量;
- e) 本标准编号;
- f) GB/T 191 规定的“怕雨”标志;
- g) GB 190 规定的“毒性物质”标志¹⁾。

7.1.2 每批出厂的硫脲都应附有一定格式的质量证明书,内容包括:

- a) 生产厂名称;
- b) 产品名称;
- c) 批号或生产日期;
- d) 产品质量检验结果或检验结论;
- e) 本标准编号等。

7.2 包装

工业用硫脲用内衬聚乙烯塑料袋的塑料编织袋包装,每袋净含量 25 kg、500 kg、1 000 kg 等;也可根据用户要求确定。

7.3 运输

工业用硫脲在运输过程中应保持包装袋密闭性完好,严防破损;运输过程中应防止日晒、雨淋,远离火种;搬运时应轻装、轻卸,防止包装及容器损坏。

7.4 贮存

工业用硫脲应贮存在阴凉、干燥、通风的仓库内,不受日光直接照射,远离火源,防止吸潮和雨淋。

1) 本产品有关安全信息参见附录 A。

附 录 A
(资料性附录)
安 全

A.1 危险警告

A.1.1 吞咽会中毒。

A.1.2 怀疑损害生育力或胎儿。

A.1.3 对水生生物有毒，并且有长期持续影响。

A.2 急救措施

A.2.1 皮肤接触：脱去污染的衣着，用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤。如有不适感，就医。

A.2.2 眼睛接触：立即提起眼睑，用流动清水或生理盐水冲洗。如有不适感，就医。

A.2.3 吸入：迅速脱离现场至空气新鲜处，保持呼吸道通畅。如呼吸困难，给予输氧。呼吸、心跳停止，立即进行心肺复苏术，就医。

A.2.4 食入：饮足量温水，催吐，就医。

A.2.5 泄漏：尽可能切断泄漏源，用塑料布覆盖泄漏物，减少飞散，收集泄漏物。
