

ICS 71.060.01;71.060.99

G 14

备案号:15040—2005

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3259—2004

代替 HG/T 3259—1990

工业水合肼

Hydrazine hydrate for industrial use

2004-12-14 发布

2005-06-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准对应于日本标准 JISK 8871—1980《水合肼》(试剂)(日文版)。本标准与日本标准 JISK 8871—1980 的一致性程度为非等效。

本标准与日本标准的主要技术差异如下:

——水合肼含量根据目前市场所需产品规格修改为 80、64、55、40、35 共 5 种规格。

——国内没有 98.0%规格产品,80 规格优等品的主要指标达到日本标准水平。

本标准代替 HG/T 3259—1990《工业水合肼》。

本标准与 HG/T 3259—1990 的主要技术变化如下:

——将产品由 2 种规格增加为 5 种规格。

——增加总有机物和 pH 值指标。

——调整了部分指标要求。

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(CSBTS/TC63/SC1)归口。

本标准起草单位:天津化工研究设计院、株洲化工集团翔宇精细化工有限公司。

本标准主要起草人:范国强、武莉莉、乐晓兵、戴丽娜。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:

——HG/T 3259—1990。

工业水合肼

1 范围

本标准规定了工业水合肼的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输和贮存。
 本标准适用于工业水合肼。该产品主要用于制药和作为化学工业原料、还原剂和除氧剂。
 分子式： $N_2H_4 \cdot H_2O$
 相对分子质量：50.06(按 2001 年国际相对原子质量)

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—2000 包装储运图示标志(ISO 780:1997 EQV)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3049—1986 化工产品中铁含量测定的通用方法邻菲罗啉分光光度法(ISO 6685:1982 EQV)

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987 EQV)

GB 15258—1999 化学品安全标签编写规定

GB/T 16488 水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法

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试剂及制品的制备

3 要求

3.1 外观：大于 55%水合肼为无色透明发烟液体；低于 55%水合肼为无色透明或微带混浊的液体。

3.2 工业水合肼应符合表 1 要求。

表 1 要求

指标名称	指 标						
	80			64	55	40	35
	优等品	一等品	合格品	合格品	合格品	合格品	合格品
水合肼质量分数($N_2H_4 \cdot H_2O$), %	≥ 80.0	80.0	80.0	64.0	55.0	40.0	35.0
肼(N_2H_4)质量分数, %	≥ 51.2	51.2	51.2	41.0	35.2	25.6	22.4
不挥发物质量分数, %	≤ 0.010	0.020	0.050	0.07	0.09	—	—
铁(Fe)质量分数, %	≤ 0.000 5	0.000 5	0.000 5	0.005	0.009	—	—
重金属(以 Pb 计)质量分数, %	≤ 0.000 5	0.000 5	0.000 5	0.001	0.002	—	—
氯化物(以 Cl 计)质量分数, %	≤ 0.001	0.003	0.005	0.01	0.03	0.05	0.07
硫酸盐(以 SO_4 计)质量分数, %	≤ 0.000 5	0.002	0.005	0.005	0.005	0.005	0.01
总有机物(mg/L)	5						
pH(1%水溶液)	10~11						

4 试验方法

4.1 安全提示

本试验方法中使用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,严重者应立即治疗。使用易燃品时,严禁使用明火加热。

4.2 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—1992 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。

4.3 水合肼含量的测定

4.3.1 方法提要

在试验溶液中加入硫酸生成稳定的硫酸肼,在碳酸氢钠存在下用碘溶液滴定,以过量碘溶液的颜色指示终点。

4.3.2 试剂

4.3.2.1 碳酸氢钠;

4.3.2.2 硫酸溶液:1+5;

4.3.2.3 碘标准滴定溶液: $c\left(\frac{1}{2}I_2\right)$ 约 0.1 mol/L。

4.3.3 分析步骤

用带有磨口盖的称量瓶称取约 1 g 试样,精确至 0.000 2 g,小心全部移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用移液管移取表 2 规定体积的试验溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加 20 mL 水、1 mL 硫酸溶液和 1 g 碳酸氢钠,摇匀。用碘标准滴定溶液滴定,溶液出现微黄色并保持 1 min 不消失即为终点。同时做空白试验。

表 2 移取试验溶液体积表

产品规格	80	64	55	40	35
移取试验溶液体积, mL	10	10	15	20	25

4.3.4 结果计算

4.3.4.1 水合肼含量以水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V-V_0)c \times 10^{-3} \times M_1}{mV_1/250} \times 100 = \frac{25(V-V_0)M_1c}{mV_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——试验溶液消耗的碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

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

V_1 ——移取的试验溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——碘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_1 ——水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=50.06$)。

4.3.4.2 水合肼含量以肼(N_2H_4)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(V-V_0)c \times 10^{-3} \times M_2}{mV_1/250} \times 100 = \frac{25(V-V_0)M_2c}{mV_1} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——试验溶液消耗的碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

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

V_1 ——移取的试验溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——碘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_2 ——肼(N_2H_4)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2=32.05$)。

取平行测定结果的算数平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于0.2%。

4.4 不挥发物含量的测定

4.4.1 仪器和设备

瓷坩埚:50 mL。

4.4.2 分析步骤

用已于105℃~110℃干燥至恒重的50 mL瓷坩埚称取约20 g试样,精确至0.01 g。置于沸水浴上蒸发至干。再于105℃~110℃下干燥至恒重。保留残渣A用于铁含量及重金属含量的测定。

4.4.3 结果计算

不挥发物的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——瓷坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——瓷坩埚和不挥发物质量的数值,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数平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于0.004%。

4.5 铁含量的测定

4.5.1 方法提要

同GB/T 3049—1986第2条。

4.5.2 试剂和材料

同GB/T 3049—1986第3条。

4.5.3 仪器和设备

分光光度计。

4.5.4 工作曲线的绘制

按GB/T 3049—1986第5.3条的规定使用3 cm吸收池及相应的铁标准溶液用量绘制工作曲线。

4.5.5 分析步骤

4.5.5.1 试验溶液A的制备

用2 mL(1+1)盐酸溶液及少量水溶解4.4条所得残渣A,全部转移至100 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液A,用于铁含量及重金属含量的测定。

4.5.5.2 空白试验溶液的制备

量取2 mL(1+1)盐酸溶液,置于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.5.5.3 测定

用移液管移取一定体积(相当于含铁量约为20 μg)的试验溶液A和同体积的空白试验溶液,分别置于100 mL容量瓶中。按GB/T 3049—1986第4.4条的规定,从“必要时,加水至60 mL”开始进行操作。

4.5.6 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 - m_0}{m \times 1000 \times \sqrt{V}/100} \times 100 = \frac{10(m_1 - m_0)}{m\sqrt{V}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V ——移取试验溶液 A 体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——根据测得的试验溶液的吸光度从工作曲线上查出的铁质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——根据测得的空白试验溶液吸光度从工作曲线上查出的铁质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——4.4.2 条试料质量的数值,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:80 规格为不大于 0.000 1%;64 规格为不大于 0.001%;55 规格为不大于 0.002%。

4.6 重金属含量的测定

4.6.1 方法提要

在弱酸性介质中,重金属离子与硫化氢反应,溶液呈棕黄色。与同样操作的标准溶液比较,确定重金属含量。

4.6.2 试剂

4.6.2.1 盐酸溶液:1+1。

4.6.2.2 无水乙酸钠溶液:200 g/L。

4.6.2.3 饱和硫化氢水:现用现配。

4.6.2.4 铅标准溶液:每毫升溶液含铅(Pb)0.01 mg。

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的铅标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用前制备。

4.6.3 分析步骤

用移液管移取一定体积(相当于含铅约 25 μ g)的溶液 A,置于 50 mL 比色管中,加 2 mL 乙酸钠溶液,摇匀。加 10 mL 新制备的饱和硫化氢水,用水稀释到刻度,摇匀。与标准比色溶液进行比较。取颜色相当且不浅于试验溶液的标准比色溶液中的铅的加入量来计算重金属含量。

标准比色溶液的制备:在一系列 50 mL 比色管中,分别加入 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铅标准溶液,各加 0.5 mL 盐酸溶液,然后与试验溶液同时同样处理。

4.6.4 结果计算

重金属以铅(Pb)的质量分数 w_5 计,数值以%表示,按公式(5)计算:

$$w_5 = \frac{cV_0}{m \times 1000 \times V / 100} \times 100 = \frac{10cV_0}{mV} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

c ——铅标准溶液浓度的准确数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_0 ——与试验溶液颜色相当的标准比色溶液中加入铅标准溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——移取试验溶液 A 体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——4.4.2 条试料质量的数值,单位为克(g)。

4.7 氯化物含量的测定

4.7.1 方法提要

在硝酸介质中,氯离子与硝酸银生成氯化银混浊液,与同样操作的标准溶液比较,确定氯化物含量。

4.7.2 试剂

4.7.2.1 硝酸:1+2 溶液。

4.7.2.2 硝酸银:20 g/L 溶液。

4.7.2.3 氯化物标准溶液:每毫升溶液含氯(Cl)0.01 mg。

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的氯化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液只限当日使用。

4.7.3 分析步骤

称取约 10 g 试样,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。用移液管移取一定体积的上述溶液,置于 25 mL 比色管中,加入 10 mL 硝酸溶液,再加水至 25 mL。加 1 mL 硝酸银溶液,摇匀,放置 15 min。与标准比浊溶液进行比较。选取与样品浊度相当的标准加入体积计算氯化物含量。如浊度介于两个标准之间应以浊度大的标准体积进行计算。

标准比浊溶液的制备:在一系列 25 mL 比色管中分别加入 0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 氯化物标准溶液,与试样同时同样处理。

4.7.4 结果计算

氯化物含量以(Cl)的质量分数 w_0 计,数值以%表示,按公式(6)计算:

$$w_0 = \frac{cV_0 \times 10^{-3}}{mV/100} \times 100 = \frac{10cV_0}{mV} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

c ——氯化物标准溶液浓度的准确数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V_0 ——与试验溶液浊度相当的标准比浊溶液中氯化物标准溶液加入量的数值,单位为毫升(mL);

V ——分取样品溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

4.8 硫酸盐含量的测定

4.8.1 方法提要

在微酸性条件下,硫酸根与氯化钡生成硫酸钡沉淀使试液混浊。与同样操作的标准溶液比较,确定硫酸盐含量。

4.8.2 试剂

4.8.2.1 乙醇。

4.8.2.2 盐酸溶液:1+1。

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

4.8.2.4 硫酸盐标准溶液:每毫升溶液含硫酸盐(SO_4)0.1 mg。

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求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。

4.8.3 仪器和设备

瓷坩埚:100 mL。

4.8.4 分析步骤

用干燥的 100 mL 瓷坩埚称取约(指标为 0.000 5%称取 50 g;指标为 0.005%称取 12.5 g;指标为 0.002%称取 5 g;指标为 0.01%称取 2.5 g)试样,精确至 0.2 g。置于沸水浴上蒸发至干。用水将残留物冲洗转移至 50 mL 比色管中。用盐酸中和至中性(用精密 pH 试纸检验),用水稀释至 25 mL,加入 0.5 mL 盐酸,3 mL 乙醇,2 mL 氯化钡溶液,摇匀,放置 10 min。与标准比浊溶液进行比较,浊度不得深于标准。

标准是移取 2.5 mL 硫酸盐标准溶液,与试样同时同样处理。

4.9 总有机物的测定

按 GB/T 16488 规定的方法测定。

4.10 pH 值的测定

4.10.1 仪器和设备

酸度计:测量范围为 pH 0~pH 14,最小分度值为 0.02 pH;配有玻璃电极、甘汞电极或复合电极。

4.10.2 分析步骤

将参比电极和测量电极与酸度计连接好,预热,调零,校正定位。移取 1 mL 样品于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。将溶液倒入 50 mL 烧杯中,插入测量电极读取 pH 值。

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 pH 0.3。

5 检验规则

5.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

5.1.1 要求中规定的工业水合肼所有指标为型式检验项目,在正常情况下每三个月至少进行一次型式检验。

5.1.2 水合肼含量、不挥发物含量、铁含量、重金属、氯化物、硫酸盐、pH 指标为出厂检验项目,应逐批检验。

5.2 每批产品的重量不得超过 60 t。

5.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样桶数。

用玻璃采样管从每桶的上、中、下三个部位采样,共取出不少于 500 g 试样,置于清洁干燥的磨口瓶中。混合均匀后分装两瓶。瓶上粘贴标签,注明生产厂名称、产品名称、等级、批号和生产日期。一瓶供分析检验用,一瓶(聚乙烯瓶)保留备查。保留时间由生产厂根据实际需要确定。

5.4 工业水合肼由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品都符合本标准的要求。

5.5 使用单位有权按照本标准的规定对收到的工业水合肼进行验收。验收应在货到之日算起的一个月内进行。

5.6 检验结果中如有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装桶中采样进行复验,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。

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

6 标志、标签

6.1 工业水合肼包装上要有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、规格、等级、净含量、批号或生产日期和本标准编号及 GB 190—1990 所规定的“腐蚀物品”标志、GB/T 191—2000 所规定的“怕晒”标志。标签应符合 GB 15258—1999 的编写要求。

6.2 每批出厂的工业水合肼都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、规格、等级、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。

7 包装、运输、贮存

7.1 工业水合肼包装采用聚乙烯塑料桶或用内衬聚乙烯胆的铁桶,每桶净含量 200 kg 或由供需双方协商。

7.2 工业水合肼不得与氧化剂、植物纤维混贮,并应贮存在阴凉干燥处。

7.3 工业水合肼不得与氧化剂、植物纤维混运,运输中避免日晒。