

前 言

本标准是对 ZB/T G12 003—1987《工业用亚硫酸铵》修订而成的,本标准与原标准不同的有如下几方面:

1 本标准测定固体亚硫酸铵所使用的指示剂,由原标准使用的酚酞-甲基绿混合指示剂改为酚酞百里(香)酚蓝混合指示剂。

2 调整了指标项目,取消了游离水指标。

3 调整了固体亚硫酸铵测定中的允许误差。

4 将原标准中表示液体亚硫酸铵含量的单位 g/L 改为质量百分数。

本标准自实施之日起,同时代替 ZB/T G12 003—1987。

本标准由中华人民共和国化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部硫和硫酸标准化技术归口单位归口。

本标准负责起草单位南京化学工业(集团)公司研究院。

本标准主要起草人:张汝爱、赵亦芳、李秀玲。

本标准于 1987 年首次发布。

工业用亚硫酸铵

代替 HG/T 612 003—1987

1 范围

本标准规定了工业用亚硫酸铵的要求、采样、试验方法,以及标志、标签、包装等。

本标准适用于以碳酸氢铵或其他氨源为原料回收硫酸尾气中二氧化硫制得的固体亚硫酸铵和液体亚硫酸铵产品。

固体亚硫酸铵分子式: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

相对分子质量: 134.15(按 1991 年国际相对原子质量)

液体亚硫酸铵分子式: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$

相对分子质量: 116.14(按 1991 年国际相对原子质量)

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6680—1986 液体化工产品采样通则

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

GB/T 8946—1988 塑料编织袋

GB/T 8947—1988 复合塑料编织袋

GB/T 9724—1988 化学试剂 pH 值测定通则

3 要求

3.1 固体亚硫酸铵应符合表 1 的要求。

表 1

项 目	指 标	
	一等品	合格品
外观	白色或淡黄色结晶	
一水亚硫酸铵/% \geq	90.0	85.0
亚硫酸氢铵或碳酸氢铵/% \leq	0.5	1.0
硫酸铵/% \leq	5.0	7.0

3.2 液体亚硫酸铵应符合表 2 的要求。

表 2

项 目	指 标	
	一等品	合格品
外观	淡黄色液体	
亚硫酸铵/% \geq	34.0	30.0
pH 值 \geq	7.8	7.5

4 采样

4.1 固体亚硫酸铵以每天产量为一批。

4.2 袋装固体亚硫酸铵按 GB/T 6678 中 6.6 规定确定采样单元数,从选出袋件中,用取样器插入 2/3 深处采样,取出的试样用四分法缩分至 1 000 g 左右,将样品分别装于两个清洁、干燥的具塞棕色广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、类别、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用,另一瓶保存一个月备查。

4.3 装于铁路槽车或贮罐及汽车槽车的液体亚硫酸铵,以每一车或一罐为一批,采样按 GB/T 6680 中第 2 章的规定进行。

5 试验方法

本标准中所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均为分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。试验中所需标准溶液、制剂及制品在没有注明其他规定时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备标定。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。

5.1 固体亚硫酸铵的测定

5.1.1 外观

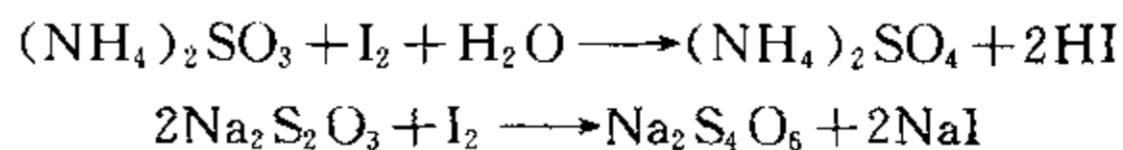
用目视法测定。

5.1.2 一水亚硫酸铵的测定

5.1.2.1 原理

在中性或弱酸性溶液中,碘将亚硫酸铵氧化生成硫酸铵,然后以淀粉溶液作指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘,滴定至溶液蓝色刚消退为终点。由硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗量,计算一水亚硫酸铵的含量。

反应式:



5.1.2.2 试剂和材料

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

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

5.1.2.2.3 淀粉指示剂: 10 g/L。

5.1.2.3 测定

用差减法迅速称取 0.1 g~0.15 g 试样(精确至 0.000 2 g)。置于盛有 25 mL 碘标准滴定溶液的 250 mL 碘量瓶中,摇匀,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈淡黄色后,加入 2 mL 淀粉指示剂继续滴定至蓝色刚褪为终点。保留此溶液,以备测定硫酸铵的含量。

在进行上述测定的同时,不加试样作空白试验,用以校正测定结果。

5.1.2.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的一水亚硫酸铵含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.067\ 08}{m} \times 100 - X_3 \times 1.353\ 5 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_0 ——空白试验时,所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_1 ——测定时,所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;

m ——试样的质量,g;

X_3 ——亚硫酸氢铵的含量,%;

0.067 08——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的一水亚硫酸铵的质量;

1.353 5——亚硫酸氢铵换算成一水亚硫酸铵的系数(134.15/99.11)。

5.1.2.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

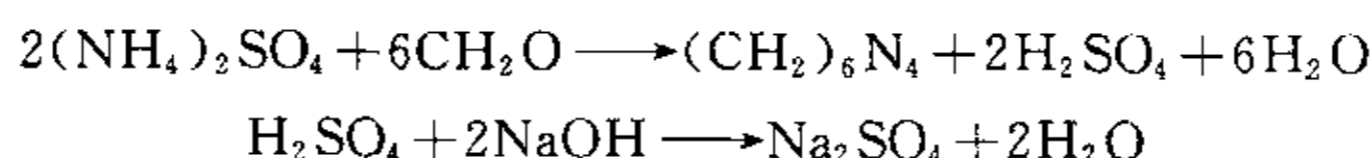
平行测定结果的绝对差不大于 0.40%。

5.1.3 硫酸铵含量的测定

5.1.3.1 原理

试样中的硫酸铵与甲醛反应,生成六次甲基四胺和与硫酸铵等摩尔的硫酸,以酚酞-百里(香)酚蓝混合溶液作指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈紫色为终点。由氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量计算出硫酸铵的含量。

反应式:



5.1.3.2 试剂和材料

5.1.3.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) = 0.1\text{ mol/L}$ 。

5.1.3.2.2 酚酞乙醇溶液:50 g/L。

5.1.3.2.3 百里(香)酚蓝乙醇溶液:50 g/L。

5.1.3.2.4 酚酞-百里(香)酚蓝混合指示剂:以一份酚酞乙醇溶液(5.1.3.2.2)和一份百里(香)酚蓝乙醇溶液(5.1.3.2.3)配制而成。

5.1.3.2.5 甲基红乙醇溶液:1 g/L。

5.1.3.2.6 甲醛。

5.1.3.2.7 甲醛中性溶液:1+1。

以酚酞-百里(香)酚蓝混合指示剂(5.1.3.2.4)为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液(5.1.3.2.1)中和至溶液呈紫色。如果溶液体积大于 100 mL 则用 pH 计测出,使溶液的 pH 为 8.5。

5.1.3.2.8 氢氧化钠溶液:80 g/L。

5.1.3.3 测定

在测定一水亚硫酸铵后的溶液(5.1.2.3)中,加入一滴甲基红乙醇溶液作指示剂,此时溶液呈红色,用氢氧化钠溶液调至微红色后,再用氢氧化钠标准滴定溶液中和至刚呈黄色,立即加入 10 mL 甲醛中性溶液,充分摇匀后放置 3 min,加入 5 滴酚酞-百里(香)酚蓝混合指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈紫色为终点。

5.1.3.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的硫酸铵含量(X_2),根据试样中存在亚硫酸氢铵或碳酸氢铵分别按式(2)或式(3)计算:

$$X_2 = \frac{Vc \times 0.066\ 07}{m} \times 100 - X_1 \times 0.985\ 0 - X_3 \times 0.666\ 6 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中： V ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；
 c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；
 m ——试样的质量，g；
 X_1 ——水亚硫酸铵百分含量，%；
 X_2 ——亚硫酸氢铵百分含量，%；
0.066 07——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫酸铵的质量；
0.985 0——水亚硫酸铵换算成硫酸铵的系数(132.14/134.15)；
0.666 6——亚硫酸氢铵换成硫酸铵的系数(132.14/99.11×2)。

$$X_2 = \frac{Vc \times 0.066\ 07}{m} \times 100 - X_1 \times 0.985\ 0 - X_4 \times 0.835\ 7 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中： V ——滴定时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积，mL；
 c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；
 m ——试样的质量，g；
 X_1 ——水亚硫酸铵百分含量，%；
 X_4 ——碳酸氢铵百分含量，%；
0.066 07——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的硫酸铵的质量；
0.985 0——水亚硫酸铵换算成硫酸铵的系数(132.14/134.15)；
0.835 7——碳酸氢铵换成硫酸铵的系数(132.14/79.06×2)。

5.1.3.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

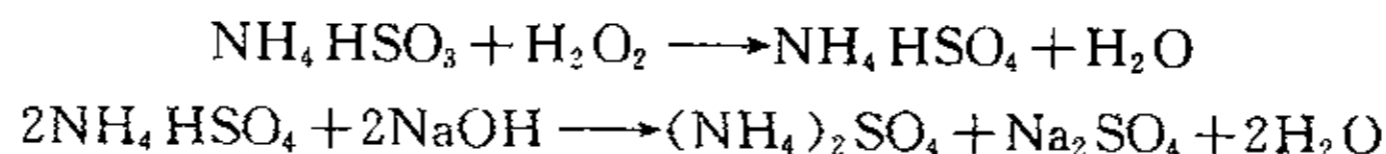
平行测定结果的绝对差不大于 0.50%。

5.1.4 亚硫酸氢铵含量的测定

5.1.4.1 原理

试样中亚硫酸氢铵被过氧化氢氧化生成硫酸氢铵，然后以甲基红-靛蓝混合液作指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色为终点。由氢氧化钠标准滴定溶液的消耗量计算出亚硫酸氢铵的含量。

反应式：



5.1.4.2 试剂和材料

5.1.4.2.1 靛蓝(化学纯)乙醇溶液：1 g/L。

5.1.4.2.2 甲基红-靛蓝混合指示剂：以 1 份甲基红乙醇溶液(5.1.3.2.5)加 2 份靛蓝乙醇溶液配制而成。

5.1.4.2.3 过氧化氢溶液：3%。以甲基红-靛蓝混合指示剂作指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液(5.1.3.2.1)中和至溶液由红色变为黄绿色。

5.1.4.3 测定

用差减法迅速称取约 0.5 g 试样(精确至 0.000 2 g)，置于盛有 15 mL 过氧化氢 3% 溶液和约 30 mL 水的 250 mL 三角瓶中，摇匀。加入 5 滴甲基红-靛蓝混合指示剂，此时溶液呈红色，用氢氧化钠标准滴定溶液(5.1.3.2.1)滴定至溶液呈黄绿色为终点。

5.1.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的亚硫酸氢铵含量(X_3)按式(4)计算：

$$X_3 = \frac{Vc \times 0.09911}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: V ——测定时,消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,mL;

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;

m ——试样的质量,g;

0.09911——与1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的亚硫酸氢铵的质量。

5.1.4.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

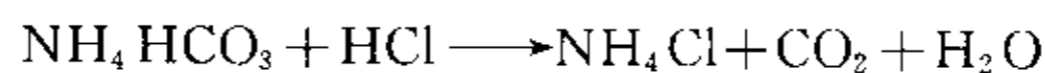
平行测定结果的绝对差不大于0.10%。

5.1.5 碳酸氢铵含量的测定

5.1.5.1 原理

根据酸碱中和反应原理,以甲基红-靛蓝混合液作指示剂,用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色为终点。由盐酸标准滴定溶液的消耗量计算碳酸氢铵的含量。

反应式:



5.1.5.2 试剂和材料

盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

5.1.5.3 测定

用差减法迅速称取约0.5 g 试样(精确至0.0002 g),置于盛有15 mL 过氧化氢溶液(5.1.4.2.3)和约30 mL 水的250 mL 三角瓶中,摇匀。加入5滴甲基红-靛蓝混合指示剂(5.1.4.2.2),此时溶液呈黄绿色。用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色为终点。

5.1.5.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的碳酸氢铵含量(X_4)按式(5)计算:

$$X_4 = \frac{Vc \times 0.07706}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: V ——滴定所消耗盐酸标准滴定溶液的体积,mL;

c ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;

m ——试样的质量,g;

0.07706——与1.00 mL 盐酸标准滴定溶液 [$c(\text{HCl}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的碳酸氢铵的质量。

5.1.5.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差不大于0.10%。

5.2 液体亚硫酸铵的测定

5.2.1 外观

用目视法测定。

5.2.2 亚硫酸铵含量的测定

5.2.2.1 试样的准备

称取约0.6 g 试样(精确至0.0002 g),放入盛有约150 mL 水的250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,作为试液。

5.2.2.2 测定

准确吸取5 mL 试液注入盛有25 mL 碘标准溶液(5.1.2.2.2)的250 mL 碘量瓶中,摇匀。用硫代

硫酸钠标准滴定溶液(5.1.2.2.1)滴定至淡黄色后,加入 2 mL 淀粉溶液(5.1.2.2.3)作指示剂,继续滴定至溶液蓝色刚刚消褪为终点。

在进行上述测定的同时,不加试液,做空白试验,用于校正测定结果。

5.2.2.3 分析结果的表述

以质量百分数表示的亚硫酸铵含量(X_5)按式(6)计算:

$$X_5 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.058\ 07}{m \times \frac{5}{250}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: V_0 ——空白试验时,所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_1 ——滴定时,消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积,mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度,mol/L;

m ——试样的质量,g;

0.058 07——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{ mol/L}$] 相当的以克表示的亚硫酸铵的质量。

5.2.2.4 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

平行测定结果的绝对差不大于 0.15%。

5.2.3 pH 值的测定

按 GB/T 9724 的 5.6 操作。

6 标志、标签和包装

6.1 固体亚硫酸铵采用塑料编织袋内衬暗色高密度聚乙烯或聚氯乙烯塑料袋包装,每包净重 25 kg, 40 kg 或 50 kg,随机抽取 10 包时,平均偏差不大于 $\pm 0.2\text{ kg}$,随机抽取一包称重时,偏差不大于 $\pm 0.3\text{ kg}$ 。内袋用热合封口或细绳扎口。

6.2 出厂的固体亚硫酸铵,包装物上应有牢固明显的标志、内容包括:生产厂厂名、厂址、产品名称、商标、等级、规格、出厂日期、批号、产品净重和防止日晒标志。

6.3 固体亚硫酸铵应存放于阴凉处,在运输和保管过程中不得破包。

6.4 液体亚硫酸铵装于铁路槽车、汽车槽车或胶袋中运输。充装系数为 0.85 或为容器容积的 85%,贮运中,应按此标准充装。

6.5 出厂的每批液体亚硫酸铵都应有质量证明书。质量证明书包括下列内容:生产厂名称、商标、标准号、等级、产品生产日期、分析结果和检验单位印章。

6.6 固体亚硫酸铵有效贮存期为一个月。