

备案号:2783—1999

HG/T 3595—1999

前 言

本标准主要依据国内企业标准制定。

本标准与企业标准主要技术差异如下:

本标准分为两型:Ⅰ型为无水亚硝酸钙;Ⅱ型为四水亚硝酸钙。

企业标准中规定三个级别;本行业标准定为一等品和合格品两个级别,指标项目与企业标准相同。

亚硝酸钙含量测定方法采用高锰酸钾氧化还原滴定法。

硝酸钙含量测定方法采用高锰酸钾返滴定方法。

水分和水不溶物含量测定方法采用重量法。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会归口。

本标准起草单位:化工部天津化工研究设计院、四川盐亭化工有限责任公司、杭州龙山化工总厂。

本标准主要起草人:李光明、李贤驹、蒲勇、梁琼。

本标准委托全国化学标准化技术委员会无机化工分会负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3595—1999

工业亚硝酸钙

Calcium nitrite for industrial use

1 范围

本标准规定了工业亚硝酸钙的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存。

本标准适用于氧化钙和氧化氮气体反应制得工业亚硝酸钙。该产品主要用于水泥添加剂、防锈剂、防冻剂、重油洗涤剂、润滑油乳化剂等原料。

分子式： $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 或 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量：132.09 或 204.15(按 1995 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为本标准的条文。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 190—1990 危险货物包装标志

GB 191—1990 包装储运图示标志

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

3 要求

3.1 外观:无水亚硝酸钙为白色粉末;四水亚硝酸钙为淡黄色结晶。

3.2 工业亚硝酸钙分为:I型为无水亚硝酸钙;

II型为四水亚硝酸钙。

3.3 工业亚硝酸钙应符合表1要求。

表1 要求

%

| 项 目 | I 型 | | II 型 | |
|--|------|------|------|------|
| | 一等品 | 合格品 | 一等品 | 合格品 |
| 亚硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$)(以干基计)含量 \geq | 92.0 | 90.0 | | |
| $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 含量 \geq | | | 96.0 | 92.0 |
| 硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ (以干基计)含量 \leq | 4.5 | 5.0 | | |
| $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 含量 \leq | | | 3.0 | 6.0 |
| 水分 \leq | 1.5 | 3.0 | — | — |
| 水不溶物含量 \leq | 2.0 | 2.0 | — | — |

国家石油和化学工业局 1999-04-20 批准

2000-04-01 实施

4 试验方法

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 中规定的三级水。

试验中所用标准滴定溶液、试剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。

安全提示:试验中使用硫酸为腐蚀品,操作时应小心。

4.1 亚硝酸钙含量的测定

4.1.1 方法提要

在酸性介质中,用高锰酸钾氧化亚硝酸钙,根据高锰酸钾标准滴定溶液的消耗量计算出亚硝酸钙含量。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 硫酸溶液:1+5。

加热硫酸溶液至 70℃ 左右,滴加高锰酸钾标准滴定溶液至溶液呈微红色为止。冷却,备用。

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

4.1.2.3 草酸钠标准滴定溶液: $c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 约为 0.1 mol/L。

称取约 6.7 g 草酸钠,溶解于 300 mL (1+29) 硫酸溶液(配制方法同 4.1.2.1)中,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。用高锰酸钾标准滴定溶液标定。

4.1.3 分析步骤

称取约 2.0 g~3.5 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 500 mL 容量瓶中,加水使其溶解,用水稀释至刻度,摇匀。在 250 mL 锥形瓶中,用滴定管滴加约 40 mL 高锰酸钾标准滴定溶液。用移液管移取 25 mL 试验溶液,加入 10 mL 硫酸溶液(4.1.2.1),加热至约 40℃。用移液管加入 10 mL 草酸钠标准滴定溶液,加热至 70℃~80℃,继续用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色并保持 30 s 不消失为止。

4.1.4 分析结果的表述

以质量分数表示的亚硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ 含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(c_1 V_1 - 10c_2) \times 0.033\ 02}{m \times \frac{25}{500} \left(1 - \frac{X_3}{100}\right)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

以质量分数表示的四水亚硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 含量(X_1)按式(2)计算:

$$X_1 = \frac{(c_1 V_1 - 10c_2) \times 0.051\ 04}{m \times \frac{25}{250}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c_1 ——高锰酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——加入和滴定试验溶液消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

c_2 ——草酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

X_3 ——按 4.3 测定的水分百分含量;

m ——试料的质量, g;

0.033 02——与 1.00 mL 高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.100\ 0\ \text{mol/L}]$ 相当的以克表示的亚硝酸钙的质量;

0.051 04——与 1.00 mL 高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.100\ 0\ \text{mol/L}]$ 相当的以克表示的四水亚硝酸钙的质量。

4.1.5 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值不大于 0.2%。

4.2 硝酸钙含量的测定

4.2.1 方法提要

于试液中加入甲醇,在硫酸作用下与亚硝酸根生成亚硝酸甲酯。蒸发将其除去。再加入过量的硫酸亚铁铵还原硝酸钙,用高锰酸钾标准滴定溶液返滴定。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 硫酸钠。

4.2.2.2 甲醇。

4.2.2.3 硫酸。

4.2.2.4 硫酸溶液:1+5。

4.2.2.5 氢氧化钠溶液:200 g/L。

4.2.2.6 氢氧化钠溶液:1 g/L。

4.2.2.7 酚酞指示液:10 g/L。

4.2.2.8 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$: $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$ 约0.2 mol/L溶液。

称取80 g硫酸亚铁铵,溶于300 mL(1+8)硫酸溶液中,再加700 mL水,摇匀。

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

4.2.3 分析步骤

称取约5 g试样(精确至0.000 2 g),置于300 mL烧杯中,加100 mL水溶解,加约7.5 g硫酸钠,搅拌均匀。将试液与沉淀全部移入250 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。过滤,用移液管移取25 mL滤液置于500 mL锥形瓶中,加10 mL甲醇,在不断搅拌下滴加15 mL硫酸溶液(4.2.2.4),控制硫酸加入速度,勿使亚硝酸甲酯生成过于激烈。用水洗涤锥形瓶内壁,加热微沸2 min。冷却后,加2滴酚酞指示液,用氢氧化钠溶液(4.2.2.5)中和至呈粉红色为止[近终点时,用氢氧化钠溶液(4.2.2.6)中和]。微沸下使溶液蒸发至10 mL~15 mL,冷却,以少量水洗涤瓶内壁。用移液管加入25 mL硫酸亚铁铵溶液,在不断摇动下,沿瓶壁徐徐加入25 mL硫酸(4.2.2.3)。加热,微沸至溶液由褐色转变为亮黄色为止。取下锥形瓶迅速冷却至室温。加入250 mL~300 mL水,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色并保持30 s不消失为止。

同时做空白试验。

4.2.4 分析结果的表述

以质量分数表示的硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 含量(X_2)按式(3)计算:

$$X_2 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.02730}{m \times \frac{25}{500} \left(1 - \frac{X_3}{100}\right)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

以质量分数表示的四水硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 含量(X_2)按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.04412}{m \times \frac{25}{500}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: c ——高锰酸钾标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_0 ——空白试验溶液消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——试验溶液消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试料的质量, g;

X_3 ——按4.3测定的水分百分含量;

0.02730——与1.00 mL高锰酸钾标准滴定溶液 $[c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0.1000 \text{ mol/L}]$ 相当的以克表示的硝酸钙的质量;

0.044 12——与 1.00 mL 高锰酸钾标准滴定溶液 [$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)=0.100 0 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的四水硝酸钙的质量。

4.2.5 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值不大于 0.05%。

4.3 水分的测定

4.3.1 仪器、设备

4.3.1.1 称量瓶： $\phi 40 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ ；

4.3.1.2 电烘箱：温度能控制在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 。

4.3.2 分析步骤

称取约 5 g 试样（精确至 0.000 2 g），置于已于 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重的称量瓶中，放置 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 电烘箱中干燥至恒重。

4.3.3 分析结果的表述

以质量分数表示的水分 (X_3) 按式(5)计算：

$$X_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中： m_1 ——干燥前称量瓶和试料的质量，g；

m_2 ——干燥后称量瓶和试料的质量，g；

m ——试料的质量，g。

4.3.4 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测量结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%。

4.4 水不溶物的测定

4.4.1 试剂和材料

4.4.1.1 盐酸；

4.4.1.2 淀粉-碘化钾试纸。

4.4.2 仪器、设备

4.4.2.1 玻璃砂坩埚：滤板孔径为 $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ ；

4.4.2.2 电烘箱：温度能控制在 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 。

4.4.3 分析步骤

称取 25 g 试样（精确至 0.01 g），置于烧杯中，加 250 mL 水溶解试样，用已恒重的玻璃砂坩埚过滤，用温水洗涤至无亚硝酸根为止（取约 20 mL 滤液，加 2 滴盐酸，用淀粉-碘化钾试纸检验）。将玻璃砂坩埚连同滤渣一并放置 $105^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ 电烘箱干燥至恒重。

4.4.4 分析结果的表述

以质量分数表示的水不溶物含量 (X_4) 按式(6)计算：

$$X_4 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中： m_1 ——玻璃砂坩埚和残渣的质量，g；

m_2 ——玻璃砂坩埚的质量，g；

m ——试料的质量，g。

4.4.5 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值不大于 0.03%。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目为出厂检验项目。

5.2 每批产品不超过 50 t。

5.3 按 GB/T 6678—1986 的 6.6 规定确定采样单元数。采样时,将采样器自包装容器口通过 3/4 料层采样。将采得的样品混匀后,按四分法缩分至不少于 500 g,分装于两个清洁干燥的具塞广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存三个月备查。

5.4 工业亚硝酸钙应由生产厂的质量监督检验部门按照本标准的规定进行检验。生产厂应保证所有出厂的工业亚硝酸钙都符合本标准的要求。

5.5 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重新进行复验,复验结果即使有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

5.6 采用 GB/T 1250—1989 的 5.2 规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。

6 标志、标签

6.1 工业亚硝酸钙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、商标、型号、等级、净含量、批号或生产日期,产品质量符合本标准的证明及本标准编号。以及 GB 190 中规定的“氧化剂”标志,GB 191 中规定的“怕热”和“怕湿”标志。

6.2 工业亚硝酸钙每批出厂的产品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、型号、等级、净含量、批号或生产日期,产品质量符合本标准的证明及本标准编号。

7 包装、运输、贮存

7.1 工业亚硝酸钙采用塑料编织袋包装,内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋,外包装采用塑料编织袋。每袋净含量 25 kg。如需特殊包装,供需双方议定。

7.2 工业亚硝酸钙的包装内袋采用尼龙绳两次扎紧,或用与其相当的其他方式封口;外袋在距袋边不小于 30 mm 处折边,在距袋边不小于 15 mm 处用维尼龙线或其他质量相当的线缝口。缝线整齐,针距均匀,无漏缝和跳线现象。

7.3 工业亚硝酸钙在运输中严禁与强还原剂等其他物品混运。防止日晒、雨淋。

7.4 工业亚硝酸钙应贮存于阴凉、干燥的地方。