

ICS 71.060.50
G 04
备案号:18156—2006

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3811—2006

工业溴化物试验方法

Methods of test for bromide for industrial use

2006-07-26 发布

2007-03-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

请注意本标准的某些内容有可能涉及专利。本标准的发布机构不应承担识别这些专利的责任。


本标准附录 A 为资料性附录。

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(SAC/TC63/SC1)归口。

本标准主要起草单位：青岛出入境检验检疫局、江苏沃德化工有限公司、山东潍坊龙威实业有限公司、天津化工研究设计院。

本标准主要起草人：赵祖亮、徐善泉、杨文华、牟兰亭、李光明。



工业溴化物试验方法

1 范围

本标准规定了工业溴化物试验方法。

本标准适用于工业溴化物产品。描述了产品的测定技术。在制备试验溶液时,应参考与所分析产品有关的标准对本方法进行必要的修改,使其适合产品的测定。

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/T 3049—1986 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[ISO 6685 : 1982(E) IDT]

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

GB/T 9724—1988 化学试剂 pH 值测定通则

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制剂及制品的制备

3 试验方法

3.1 安全提示

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!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

3.2 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 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。

3.3 溴化物含量的测定

3.3.1 电位滴定法(仲裁法)

3.3.1.1 方法提要

在硝酸酸性条件下,加入淀粉指示液,以 216 型银电极作为指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,以硝酸银标准滴定溶液滴定。

3.3.1.2 试剂

3.3.1.2.1 硝酸溶液:1+4。

3.3.1.2.2 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 约 0.1 mol/L。

3.3.1.2.3 淀粉溶液:10 g/L(现用现配)。

3.3.1.3 仪器

3.3.1.3.1 216 型银电极。

3.3.1.3.2 217 型双盐桥饱和甘汞电极。

3.3.1.4 分析步骤

称取约 0.4 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 250 mL 烧杯中,加 100 mL 水溶解,加 10 mL 硝酸溶液和 10 mL 淀粉溶液,以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定。滴定初期预加入一定量的硝酸银标准滴定溶液,近终点时,再按 0.1 mL 的量逐次加入(必要时可适当增加),记录每次加入硝酸银后的总体积及相应的电位值 E ,计算出连续增加的电位值 $\Delta_1 E$ 和 $\Delta_1 E$ 之间的差值 $\Delta_2 E$ 。 $\Delta_1 E$ 的最大值即为滴定终点,终点后再继续记录一个电位值 E 。

数据记录格式及滴定终点时所消耗的标准滴定溶液的体积(V)的计算见附录 A。

3.3.1.5 结果计算

溴化物含量以质量分数 w_1 计,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{VcM/1\,000}{m} \times 100 - Kw_2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——测定中消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

M ——溴化物摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

K ——氯化物换算成溴化物的系数;

w_2 ——氯化物的质量分数,单位为百分数(%)。

3.3.2 沉淀滴定法

3.3.2.1 方法提要

采用曙红钠盐吸附指示剂,当指示剂被溴化银沉淀表面吸附后,会因结构的改变引起颜色的变化,从而指示滴定终点。

3.3.2.2 试剂和溶液

3.3.2.2.1 乙酸溶液:1+19。

3.3.2.2.2 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 约 0.1 mol/L 或约 0.05 mol/L。

3.3.2.2.3 曙红钠盐指示液:5 g/L。

3.3.2.3 分析步骤

称取约 0.4 g 试样,精确至 0.2 mg。置于 250 mL 锥形瓶中,加 100 mL 水溶解,加 10 mL 乙酸溶液及 3 滴曙红钠盐指示液。用硝酸银标准滴定溶液避光滴定至乳液颜色呈红色。

溴化物含量以质量分数 w_1 计,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$w_1 = \frac{VcM/1\,000}{m} \times 100 - Kw_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V ——测定中消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

M ——溴化物摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

K ——氯化物换算成溴化物的系数;

w_2 ——氯化物的质量分数,单位为百分数(%)。

3.4 氯化物含量的测定

3.4.1 警示:氯化物测定时,样品前处理需要蒸溴,此产品有毒性,必须在通风橱内进行操作。

3.4.2 电位滴定法(仲裁法)

3.4.2.1 方法提要

用硝酸将溴离子氧化为溴,并加热蒸出。在硝酸酸性条件下,加淀粉指示液,以 216 型银电极作为

指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,以硝酸银标准滴定溶液滴定。

3.4.2.2 试剂

3.4.2.2.1 硝酸溶液:2+3。

3.4.2.2.2 淀粉溶液:10 g/L(用前配制)。

3.4.2.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 约 0.05 mol/L 或约 0.02 mol/L。

3.4.2.3 仪器

3.4.2.3.1 216 型银电极(银电极进行硫化);

3.4.2.3.2 217 型双盐桥饱和甘汞电极。

3.4.2.4 分析步骤

称取约 4 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 烧杯中。加入 50 mL 硝酸溶液,于通风橱内在水浴上(80 ℃)加热至溶液黄色消失。用少量水冲洗杯壁,继续加热 15min。冷却,加水至约 50 mL。加 10 mL 淀粉指示液,以 216 型银电极作指示电极,217 型双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,用硝酸银标准滴定溶液滴定。滴定初期预加入一定量的硝酸银标准滴定溶液,至近终点时,再按 0.1 mL 的量逐次加入(必要时可适当增加),记录每次加入硝酸银后的总体积及相应的电位值 E ,计算出连续增加的电位值 $\Delta_1 E$ 和 $\Delta_1 E$ 之间的差值 $\Delta_2 E$ 。 $\Delta_1 E$ 的最大值即为滴定终点,终点后再继续记录一个电位值 E 。

数据记录格式及滴定终点时所消耗的标准滴定溶液的体积(V)的计算见附录 A。

3.4.2.5 结果计算

氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按公式(3)计算:

$$w_2 = \frac{VcM/1\,000}{m} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V ——测定中消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银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 ——氯(Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=35.45$)。

3.4.3 硫氰酸钾滴定法

3.4.3.1 方法提要

氯化物与定量的硝酸银标准溶液进行反应,以硫酸铁铵为指示剂,用硫氰酸钾标准滴定溶液滴定过量的硝酸银,从而计算出氯化物的含量。

3.4.3.2 试剂

3.4.3.2.1 硝基苯。

3.4.3.2.2 硝酸溶液:1+3。

3.4.3.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 约 0.05 mol/L 或约 0.1 mol/L。

3.4.3.2.4 硫氰酸钾标准滴定溶液: $c(\text{KCNS})$ 约 0.05 mol/L 或约 0.1 mol/L。

3.4.3.2.5 硫酸铁铵指示剂:80 g/L。

3.4.3.3 分析步骤

称取约 4 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 锥形瓶中。加入 100 mL 硝酸溶液,于通风橱内在水浴上(80 ℃)加热至溶液黄色消失。用少量水冲洗杯壁,继续加热 15min。冷却,加 10.00 mL 硝酸银标准滴定溶液及 5 滴硝基苯,振摇 1min,加 1 mL 硫酸铁铵指示液,用硫氰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈红色即为终点。

3.4.3.4 结果计算

氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$w_2 = \frac{(10c_1 - Vc_2)M/1\,000}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V ——测定中消耗的硫氰酸钾标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——硝酸银标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——硫氰酸钾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 ——氯(Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=35.45$)。

3.4.4 目视比浊法

3.4.4.1 方法提要

在硝酸介质中,用过氧化氢将溴离子氧化为溴,并加热蒸出。在酸性条件下试样中的氯离子与硝酸银生成白色悬浊液,用目视比浊法确定测定。

3.4.4.2 试剂和溶液

3.4.4.2.1 过氧化氢溶液:1+1。

3.4.4.2.2 硝酸溶液:1+2。

3.4.4.2.3 硝酸银溶液:17 g/L。

3.4.4.2.4 氯化物标准溶液:1 mL 溶液含氯(Cl)0.10 mg。

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 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。

3.4.4.3 分析步骤

称取(0.50±0.01) g 试样,置于 125 mL 锥形瓶中,加 15 mL 硝酸溶液溶解。加入 6 mL 过氧化氢溶液并在水浴上加热,水温控制在 80℃,直到溶液成为无色为止。

用水冲洗瓶壁,再在水浴上加热 15min。冷却,移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用移液管移取 10 mL 溶液置于 50 mL 比色管中,用水稀释至约 25 mL,加 1 mL 硝酸和 1 mL 硝酸银溶液,用水稀释至 50 mL,混匀。溶液中产生的浊度应不超过氯化物标准比浊溶液中产生的浊度。

氯化物标准比浊溶液制备:按产品标准中规定的氯化物含量,用移液管移取规定量的氯化物标准溶液,置于 125 mL 锥形瓶中,与试验溶液同时同样处理。

3.5 硫酸盐含量的测定

3.5.1 方法提要

在酸性条件下,加入氯化钡与硫酸根形成沉淀,通过目视比浊法测定。

3.5.2 试剂

3.5.2.1 无水乙醇。

3.5.2.2 盐酸溶液:1+3。

3.5.2.3 氯化亚锡溶液:400 g/L。

3.5.2.4 二水氯化钡溶液:100 g/L。

3.5.2.5 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含有硫酸盐(SO_4)0.10 mg。

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 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。

3.5.3 分析步骤

称取(1.00±0.01) g 试样,置于 50 mL 比色管中,加入 1 mL 盐酸溶液,滴加氯化亚锡溶液至溶液无色,加 10 mL 水,摇匀。加 5 mL 无水乙醇,在不断摇动下,滴加 3 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,摇匀。放置 10min,所呈浊度不得大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液制备:按产品标准中规定的硫酸盐含量,用移液管移取规定量的硫酸盐标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加水至 10 mL,与试验溶液同时同样处理。

3.6 溴酸盐含量的测定

方法提要:在酸性条件下,溴酸盐将碘化钾氧化成碘,用目视比色法测定。

3.6.1 试剂

3.6.1.1 碘化钾溶液:20 g/L。

3.6.1.2 硫酸溶液:1+9。

3.6.1.3 溴酸盐标准溶液:1 mL 溶液含溴酸盐(BrO_3)0.10 mg。

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的溴酸盐标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.6.2 分析步骤

称取 (2.0 ± 0.01) g 试样,置于 50 mL 比色管中,加水至 20 mL,溶解。加入 4 mL 硫酸溶液,加 1 mL 碘化钾溶液,摇匀,放置 10 min。试验溶液所呈黄色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的制备:按产品标准中规定的溴酸盐含量,用移液管移取规定量的溴酸盐标准溶液,与试料同时同样处理。

3.7 碘化物含量的测定

3.7.1 原理

在酸性介质中试样中碘离子用亚硝酸盐将其氧化为游离碘,游离碘可用有机试剂萃取并显色,用目视比色法测定。

3.7.2 试剂

3.7.2.1 三氯甲烷。

3.7.2.2 硫酸溶液:1+9。

3.7.2.3 亚硝酸铵溶液:10 g/L。

3.7.2.4 碘化物标准溶液:1 mL 溶液含碘(I)0.10 mg。

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的碘化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

3.7.3 分析步骤

称取 (1.0 ± 0.01) g 试样。置于 25 mL 比色管中,加约 18 mL 水溶解,加 2 mL 硫酸溶液、0.2 mL 亚硝酸铵溶液和 5 mL 三氯甲烷,用力摇动。样品在三氯甲烷层中产生的颜色应不超过标准比色溶液所产生的颜色。

标准比色溶液的制备:按产品标准中规定的碘化物含量,用移液管移取规定量的碘化物标准溶液,置于 25 mL 比色管中,加水至约 18 mL,与试验溶液同时同样处理。

3.8 铁含量的测定

3.8.1 方法提要

同 GB/T 3049—1986 第 2 条。

3.8.2 试剂

同 GB/T 3049—1986 第 3 条。

3.8.3 仪器

同 GB/T 3049—1986 第 4 条。

3.8.4 分析步骤

3.8.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—1986 第 5.3 条规定,选用厚度 3 cm 吸收池及对应的铁标准溶液用量,绘制工作曲线。

3.8.4.2 试验溶液制备

称取约 2 g 试样,精确至 0.01 g。置于蒸发皿中加 2 mL 硫酸溶液(1+1),缓慢加热至硫酸蒸气逸尽,冷却,转移到 100 mL 容量瓶中,用水稀释溶液体积约 60 mL。

3.8.4.3 空白试验溶液制备

除不加试样外,其他操作同 3.8.4.2 条。

3.8.4.4 测定

取试验溶液和空白试验溶液,以下操作按 GB/T 3049—1986 第 5.4 条从“用氨水溶液(3.2)或盐酸溶液(3.1)调整 pH 值为 2”开始,选用 3 cm 吸收池进行测定。

3.8.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_3 计,数值以 % 表示,按公式(5)计算:

$$w_3 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——根据试验溶液的吸光度从工作曲线上查出的铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m_0 ——根据空白试验溶液的吸光度从工作曲线上查出的铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

3.9 pH 值的测定

3.9.1 仪器

酸度计:精度为 0.02pH 单位。

3.9.2 分析步骤

称取(5.0±0.1)g 试料,用无二氧化碳的水溶解并稀释至 100 mL,按 GB/T 9724—1988 的第 6 条规定进行测定。

3.10 钙、镁和其他不溶于氨水溶液物质的测定

3.10.1 方法提要

试样中的钙、镁等离子与加入的草酸铵生成沉淀,沉淀在高温炉灼烧,根据沉淀量计算出不溶于氨水溶液物质的量。

3.10.2 试剂

3.10.2.1 草酸铵溶液:40 g/L。

3.10.2.2 磷酸氢二铵溶液:100 g/L。

3.10.2.3 氨水溶液:1+9。

3.10.2.4 氨水溶液:1+39。

3.10.3 仪器

3.10.3.1 瓷坩埚。

3.10.3.2 高温炉:温度可控制在(600±20)℃。

3.10.4 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 1 mg。溶于 75 mL 水中,加 5 mL 草酸铵溶液和 2 mL 磷酸氢二铵溶液,再加 10 mL 氨水溶液(3.10.2.3),搅拌均匀,静置过夜。以中速定量滤纸过滤,用氨水溶液(3.10.2.4)洗涤沉淀。将滤纸和沉淀移至预先恒重过的瓷坩埚中,干燥并灰化。将瓷坩埚置于温度为(600±20)℃高温炉中恒重,在干燥器中冷却并称量。

3.10.5 结果计算

钙、镁和其他不溶于氨水溶液物质的含量以质量分数 w_4 计,数值以 % 表示,按公式(6)计算:

$$w_4 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——坩埚和不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

3.11 水分的测定

3.11.1 方法提要

在一定的温度下,将试样烘干,测定试样减少的质量。

3.11.2 设备

3.11.2.1 称量瓶:矮型带盖。

3.11.2.2 电热恒温干燥箱:温度可控制在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

3.11.3 分析步骤

称取约 5 g 试样,精确至 0.001 g。置于已预先在 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下恒重的称量瓶中。打开瓶盖,在温度为 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 电热恒温干燥箱中干燥恒重,取出后于干燥器中冷却至室温并称量。

3.11.4 结果计算

水分以质量分数 w_5 计,数值以 % 表示,按公式(7)计算:

$$w_5 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——干燥后试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

3.12 重金属含量的测定

3.12.1 方法提要

在酸性条件下,硫化物与重金属离子生成有色硫化物。与标准比色溶液进行限量比较。

3.12.2 试剂

3.12.2.1 乙酸溶液:1+2。

3.12.2.2 饱和硫化氢水(使用前制备)。

3.12.2.3 铅标准溶液:1 mL 溶液含有铅(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。

3.12.3 分析步骤

称取 (6.00 ± 0.01) g 试样,置于 50 mL 比色管中,加 20 mL 水溶解。加 0.2 mL 乙酸溶液。加入 10 mL 硫化氢水溶液,用水稀释至 50 mL,混匀,放置 10 min。试液所产生的颜色应不深于标准溶液。

标准比浊溶液的制备:按产品标准中规定的铅含量,用移液管移取规定量的铅标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加 1.0 g 样品和 20 mL 水,与试验溶液同时同样处理。

附录 A

(资料性附录)

电位滴定终点的确定方法及数据记录示例

A1 滴定终点时所消耗的标准滴定溶液体积的计算:

滴定终点时所消耗的标准滴定溶液体积(V)按式(1)计算:

$$V = V_0 + V_1 \times \frac{b}{B} \quad \text{..... (1)}$$

式中:

V_0 ——电位增量值 $\Delta_1 E$ 达到最大值前所加入标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——电位增量值 $\Delta_1 E$ 达到最大值前最后一次所加入标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

b —— $\Delta_2 E$ 最后一次正值;

B —— $\Delta_2 E$ 最后一次正值和第一次负值的绝对值之和。

A2 电位滴定数据记录格式

电位滴定数据记录格式示例如表 1。

表 1

标准滴定溶液的体积 V mL	电位值 E mV	$\Delta_1 E$ mV	$\Delta_2 E$ mV
4.80	176		
		35	
4.90	211		+37
		72	
5.00	283		-49
		23	
5.10	306		-10
		13	
5.20	319		-2
		11	
5.30	330		

注:第一、第二列分别记录所加入的标准滴定溶液的总体积和对应的电位值 E 。第三列记录连续增加的电位值 $\Delta_1 E$,第四列记录增加的电位值 $\Delta_1 E$ 之间的差值 $\Delta_2 E$,此差值有正负。

示例: $V = 4.90 + 0.10 \times \frac{37}{37+49} = 4.94$