

备案号:7251—2000

HG/T 3253—2000

前 言

本标准是非等效采用日本工业标准 JIS K 8441:1980(1988 年确认)《次磷酸钠(试剂)》对化工行业标准 HG/T 3253—1989《工业次磷酸钠》进行修订而成的。

本标准与 HG/T 3253—1989 的重要技术差异如下:

——原行业标准亚磷酸钠含量以 $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 计,本次修订亚磷酸钠含量改为以 Na_2HPO_3 计。

——本次修订调整了亚磷酸钠含量、钙含量优等品、铁含量优等品和一等品、硫酸盐(以 SO_4 计)含量优等品的指标值。

——增加氯化物(以 Cl 计)含量指标。试验方法采用电位滴定法进行测定。

——钙含量的测定中将铬蓝黑 R 指示剂改为钙试剂羧酸钠盐指示剂。

本标准自实施之日起,同时代替 HG/T 3253—1989。

本标准由国家石油和化学工业局政策法规司提出。

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:天津化工研究设计院、江苏省张家港市化工厂、江苏省连云港市锦屏化工厂、湖北省兴发化工集团公司。

本标准主要起草人:刘幽若、郭凤欣、孔志明、杨新国、陈晓清。

本标准于 1989 年首次发布,1999 年转化为化工行业标准。

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 3253—2000

工业次磷酸钠

代替 HG/T 3253—1989

Sodium hypophosphite for industrial use

1 范围

本标准规定了工业次磷酸钠的要求、试验方法、检验规则、标志、标签以及包装、运输、贮存。

本标准适用于工业次磷酸钠。该产品主要用作化学镀镍,金属、非金属材料的表面金属化的还原剂,以及制备其他次磷酸盐和化学试剂等。

分子式: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

相对分子质量:105.99(按1997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/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 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6353-1:1982)

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 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(neq ISO 6685:1982)

GB/T 3050—2000 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 电位滴定法(neq ISO 6227:1982)

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(neq ISO 3696:1987)

3 要求

3.1 外观:白色颗粒状晶体。

3.2 工业次磷酸钠应符合表1要求。

表1 要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)含量/%	≥ 99.0	98.0	98.0
亚磷酸钠(Na_2HPO_3)含量/%	≤ 0.5	0.8	1.0
钙(Ca)含量/%	≤ 0.02	0.05	0.08
铁(Fe)含量/%	≤ 0.0005	0.001	0.002
硫酸盐(以 SO_4 计)含量/%	≤ 0.05	0.1	0.1
氯化物(以Cl计)含量/%	≤ 0.03	0.06	0.1
pH值(5%水溶液)	5.5~8.5		

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、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 规定制备。

安全提示:试验中所用试剂含腐蚀性的酸,操作时应小心,谨防溅到皮肤上。如溅到皮肤上,立刻用大量水冲洗,严重者应治疗。

4.1 次磷酸钠含量的测定

4.1.1 方法提要

试样中的次磷酸根与已知过量的溴溶液反应,过量的溴与碘化钾定量反应生成碘,以淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 碘化钾溶液:200 g/L,只限于使用无色溶液。

4.1.2.2 硫酸溶液:1+9。

4.1.2.3 溴溶液 $c\left(\frac{1}{2}\text{Br}_2\right)$ 约 0.1 mol/L。

称取 2.78 g 溴酸钾和 10 g 溴化钾(精确至 0.01 g)。用水溶解,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

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

4.1.2.5 淀粉指示液:5 g/L(使用期为两周)。

4.1.3 分析步骤

称取约 0.8 g 试样(精确至 0.000 2 g)。用水溶解,转移到 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

用移液管移取 25 mL 试验溶液置于 500 mL 碘量瓶中。再用移液管加入 50 mL 溴溶液,快速加入 10 mL 硫酸溶液,立即盖好瓶塞,水封,并缓缓摇匀。在暗处 15℃~25℃ 放置 1 h。然后迅速加入 10 mL 碘化钾溶液,盖紧瓶塞,水封,缓缓摇匀。10 min 后,用少量水冲洗瓶塞,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至试验溶液变成浅黄色,加入 2 mL 淀粉指示液,并在大力摇动下继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。

同时进行空白试验。

4.1.4 分析结果的表述

以质量分数表示的次磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{c(V - V_1) \times 0.026\ 50}{m \times \frac{25}{250}} \times 100 - 0.420\ 7\ X_2 = \frac{26.50\ c(V - V_1)}{m} - 0.420\ 7\ X_2 \quad \cdots (1)$$

式中: c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.026 50——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\ \text{mol/L}$] 相当的以克表示的次磷酸钠的质量;

0.420 7——亚磷酸钠换算成次磷酸钠的系数;

X_2 ——4.2 测出的亚磷酸钠的百分含量, %。

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 0.40%。

4.2 亚磷酸钠含量的测定

4.2.1 方法提要

试样中的亚磷酸根与已知过量的碘溶液反应,用淀粉作指示剂,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘。

4.2.2 试剂和材料

4.2.2.1 36%乙酸溶液:1+9。

4.2.2.2 磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲溶液:pH=7.3±0.2。

75 mL 磷酸氢二钠溶液[$c(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$ 约 0.5 mol/L]与 25 mL 磷酸二氢钠溶液[$c(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ 约 0.5 mol/L]混匀,用酸度计检查其 pH 值。

4.2.2.3 碘溶液: $c(1/2 \text{I}_2)$ 约 0.1 mol/L。

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

4.2.2.5 淀粉指示液:5 g/L(使用期为两周)。

4.2.3 分析步骤

称取约 5 g 试样(精确至 0.01 g),置于 500 mL 碘量瓶中,用 20 mL 水溶解。加 25 mL 磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲溶液,用移液管加入 25 mL 碘溶液,塞紧瓶塞,水封,慢慢摇匀,于暗处在 20℃ 以下存放 30 min。然后加入 36%乙酸溶液 20 mL,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液呈浅黄色。加入 2 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液蓝色消失即为终点。

同时作空白试验。

4.2.4 分析结果的表述

以质量分数表示的亚磷酸钠(Na_2HPO_3)含量(X_2)按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{c(V - V_1) \times 0.06298}{m} \times 100 = \frac{6.298 c(V - V_1)}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定空白溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定试验溶液消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.06298——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000$ mol/L]相当的以克表示的亚磷酸钠的质量。

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 0.10%。

4.3 钙含量的测定

4.3.1 方法提要

在碱性条件下,用钙试剂羧酸钠盐为指示剂,以乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定样品中的钙。

4.3.2 试剂和材料

4.3.2.1 氢氧化钠溶液:50 g/L。

4.3.2.2 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 约 0.02 mol/L。

4.3.2.3 钙试剂羧酸钠盐指示剂。

称取 0.1 g 钙试剂羧酸钠盐和 10 g 于 105℃~110℃烘干的氯化钠,在研钵中充分研匀后,置于带塞广口瓶中保存。

4.3.3 仪器、设备

微量滴定管:分度值为 0.02 mL。

4.3.4 分析步骤

称取约 10 g 试样(精确至 0.01 g),置于 250 mL 锥形瓶中,用 50 mL 水溶解。加 4 mL 氢氧化钠溶

液和适量钙试剂羧酸钠盐指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液变为亮蓝色即为终点。

4.3.5 分析结果的表述

以质量分数表示的钙(Ca)含量(X_3)按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{c \times V \times 0.040\ 08}{m} \times 100 = \frac{4.008\ c \times V}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: c — 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V — 滴定消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积, mL;

m — 试样的质量, g;

0.040 08 — 与 1.00 mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.000\ \text{mol/L}$] 相当的以克表示的钙的质量。

4.3.6 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 0.005%。

4.4 铁含量的测定

4.4.1 方法提要

用抗坏血酸将试验溶液中的三价铁离子还原成二价铁离子,在 pH2~9 时,二价铁离子与邻菲罗啉生成橙红色络合物,用分光光计在最大吸收波长(510 nm)处测量吸光度。

4.4.2 试剂和材料

按 GB/T 3049—1986 中第 3 章。

4.4.3 仪器、设备

按 GB/T 3049—1986 中第 4 章。

4.4.4 分析步骤

4.4.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—1986 中 5.3 规定,使用 3 cm 的吸收池及相应的铁标准溶液,绘制工作曲线。

4.4.4.2 试验溶液的制备

称取约 20 g 试样(精确至 0.01 g)。用水溶解,全部移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.4.4.3 空白溶液的制备

除不加试料外,其他加入的试剂量与试验溶液的制备完全相同,并同时处理。

4.4.4.4 测定

用移液管移取 50 mL 试验溶液和空白溶液,分别置于两个 100 mL 容量瓶中,以下操作按 GB/T 3049—1986 中 5.4 规定,从“必要时,加水至 60 mL……”开始,至“测量试液和试剂空白溶液的吸光度”为止。选用 3 cm 吸收池,按 GB/T 3049—1986 中 5.4 规定测量吸光度,根据工作曲线查出试验溶液和空白溶液中铁的质量。

4.4.5 分析结果的表述

以质量分数表示的铁(Fe)含量(X_4)按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m \times \frac{50}{250}} \times 100 = \frac{0.5(m_1 - m_0)}{m} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_1 — 从工作曲线上查出试验溶液中铁的质量, mg;

m_0 — 从工作曲线上查出空白溶液中铁的质量, mg;

m — 试样的质量, g。

4.4.6 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 0.000 2%。

4.5 硫酸盐含量的测定

4.5.1 方法提要

试样中的硫酸根在弱酸性介质中与氯化钡反应,生成硫酸钡白色沉淀,将此试验溶液与同时操作的标准比浊溶液比较。

4.5.2 试剂和材料

4.5.2.1 95%乙醇。

4.5.2.2 盐酸溶液:1+3。

4.5.2.3 氯化钡溶液:250 g/L。

4.5.2.4 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含有 0.1 mg SO_4 。

4.5.3 仪器、设备

比色管:50 mL。

4.5.4 分析步骤

称取 (5.00 ± 0.01) g 试样,用少量水溶解,转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用移液管移取 10 mL,置于比色管中,加入 1 mL 盐酸溶液,用水稀释至 25 mL。于 $30^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 水浴中保温 10 min。加入 95%乙醇 3 mL 和 3 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min,其浊度不得大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是用移液管移取一定量硫酸盐标准溶液(优等品 1 mL;一等品和合格品 2 mL),与试验溶液同时同样操作。

4.6 氯化物含量的测定

4.6.1 方法提要

在酸性的乙醇-水溶液中,以银-硫化银电极为测量电极,双盐桥甘汞电极为参比电极,用硝酸银标准滴定溶液进行滴定,借助于电位突跃确定其反应终点。

4.6.2 试剂和材料

按照 GB/T 3050—2000 中的第 4 章。

4.6.3 仪器、设备

按照 GB/T 3050—2000 中的第 5 章。

4.6.4 分析步骤

称取一定量试样(优等品 30 g,一等品 15 g,合格品 10 g)(精确至 0.01 g),置于烧杯中,加水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

用移液管移取 10 mL 试验溶液,置于 50 mL 烧杯中,加 1 滴溴酚蓝指示液,用氢氧化钠溶液或硝酸溶液调节溶液的 pH 值,使溶液恰呈黄色。加 95%乙醇 30 mL,以下按 GB/T 3050—2000 中 6.2 规定进行操作。

4.6.5 分析结果的表述

以质量分数表示的氯化物(Cl)含量(X_5)按式(5)计算:

$$X_5 = \frac{c(V_1 - V_0) \times 0.03545}{m \times \frac{10}{100}} \times 100 = \frac{35.45 c(V_1 - V_0)}{m} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中: c ——硝酸银标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——滴定试验溶液消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, mL;

V_0 ——滴定空白溶液消耗硝酸银标准滴定溶液的体积, mL;

m ——试样的质量, g;

0.03545——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯化物(以 Cl 计)的质量。

4.6.6 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 0.005%。

4.7 pH 值的测定

4.7.1 方法提要

在配有玻璃测量电极和饱和甘汞参比电极的酸度计上测量试液的 pH 值。

4.7.2 仪器、设备

酸度计:分度值为 0.02 pH 单位,配有玻璃电极和饱和甘汞电极。

4.7.3 分析步骤

称取 (5.0 ± 0.1) g 试样,溶于二次蒸馏水中,全部转移到 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。置于 100 mL 清洁干燥的烧杯中,用酸度计进行测定。

4.7.4 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 pH 单位。

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 10 t。

5.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自包装袋的上方斜插至料层深度的 3/4 处采样。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塑料瓶中,密封;或分装于两个双层塑料袋中,每层塑料袋热合封口。瓶(袋)上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶(袋)作为实验室样品,另一瓶(袋)保存三个月备查。

5.4 工业次磷酸钠应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产品都符合本标准的要求。

5.5 使用单位有权按本标准的规定对所收到的工业次磷酸钠进行验收,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的要求,则整批产品为不合格。

5.7 按 GB/T 1250 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 工业次磷酸钠包装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、等级、净含量、批号或生产日期、本标准编号。

6.2 每批出厂的工业次磷酸钠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、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 工业次磷酸钠采用双层包装。内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋;外包装采用复合塑料编织袋。当有特殊包装要求时由供需双方协商解决。每袋净含量 25 kg 或 50 kg。

7.2 工业次磷酸钠包装,内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳人工扎口,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 工业次磷酸钠在运输过程中应有遮盖物,防止雨淋、受潮,不得与氯酸盐及其他氧化剂共运。

7.4 工业次磷酸钠应贮存于通风干燥处,搬运时轻拿轻放,避免与氯酸盐及其他氧化剂共贮。