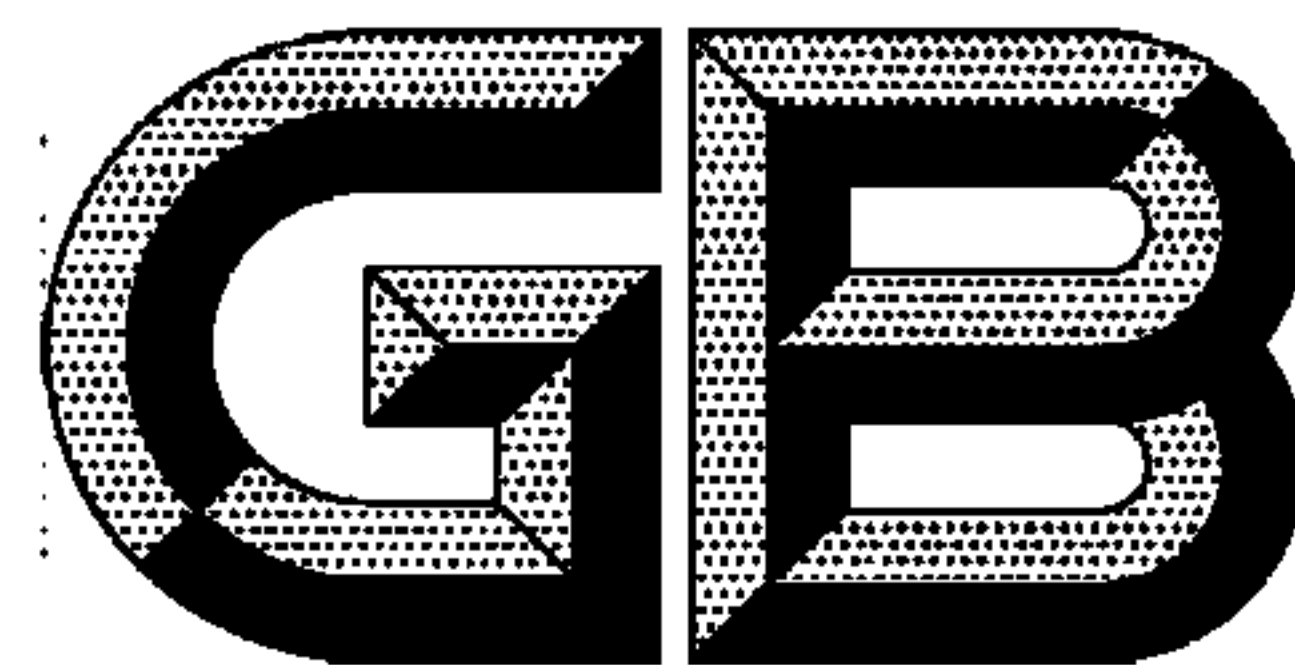




中华人民共和国国家标准

GB 10500—2009
代替 GB/T 10500—2000

工业硫化钠

Sodium sulfide for industrial use



2009-06-02 发布

2010-02-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准的第7章、第8章和第9章为强制性内容,其余内容为推荐性。

本标准与日本标准 JIS K1435:1986《工业硫化钠》(日文版)的一致性程度为非等效。

本标准代替 GB/T 10500—2000《工业硫化钠》。本标准与 GB/T 10500—2000 的主要技术差异为:

——取消了3类产品(2000版4.2)。

——重新设置了1类和2类产品及等级。1类为低铁硫化钠,2类为普通硫化钠。提高了各等级的铁含量、水不溶物含量要求(2000版4.2,本版的第5章)。

——修改了全溶取样方式(2000版6.3.1,本版7.3.1)。

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/TC 63/SC 1)归口。

本标准主要起草单位:中海油天津化工研究设计院、南风化工集团、内蒙古亿利能源股份有限公司。

本标准主要起草人:范国强、陈爱兵、王水赞、王尚君。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB/T 10500—1989、GB/T 10500—2000。

工业硫化钠

1 范围

本标准规定了工业硫化钠的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装运输和储存。
本标准适用于块状、片状和粒状工业硫化钠,该产品主要用于造纸、染料、选矿、印染等行业。

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—2008 包装储运图示标志(ISO 780:1997,MOD)
- GB/T 3049—2006 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,IDT)
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696:1987,MOD)
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- 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 分子式和相对分子质量

分子式:Na₂S
相对分子质量:78.04(按 2007 年国际相对原子质量)

4 分类与外观

- 4.1 工业硫化钠产品根据生产工艺分为两类:1 类为低铁硫化钠(俗称黄碱);2 类为普通硫化钠(俗称红碱)。
- 4.2 外观:黄色或红褐色块状、片状和粒状。

5 要求

工业硫化钠应符合表 1 要求。

表 1 要求

指标项目	指 标				
	1 类			2 类	
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品
硫化钠(Na ₂ S),w/%	≥	60.0	60.0	60.0	60.0
亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃),w/%	≤	1.0	—	—	—
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃),w/%	≤	2.5	—	—	—
铁(Fe),w/%	≤	0.002 0	0.003 0	0.005 0	0.030
水不溶物,w/%	≤	0.05	0.05	0.15	0.20
碳酸钠,w/%	≤	2.0	—	3.5	—

6 试验方法

6.1 安全提示

本标准中使用的强酸强碱及样品均具有腐蚀性,操作时应谨慎,避免溅出;挥发性有机溶剂有害人体健康且易燃,应在通风橱内进行操作,并防止与明火接触。

6.2 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—2008 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 规定制备。

6.3 试验溶液的制备

6.3.1 试验溶液 A 的制备:用已知重量的称量瓶,称量约 30 g 全溶试样溶液(7.3.1),精确至 0.01 g。移入 1 000 mL 容量瓶中。用无二氧化碳的水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 A。

硫化钠固体试样质量(m)按式(1)计算:

$$m = \frac{m_2}{m_1} \times m_3 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- m_1 ——制得的全溶试样溶液的质量的数值,单位为克(g);
- m_2 ——溶解硫化钠的质量的数值,单位为(g);
- m_3 ——用称量瓶称取的全溶试样溶液的质量的数值,单位为克(g)。

6.3.2 试验溶液 B 的制备:称量约 10 g 固体样品,精确至 0.01 g 放入 400 mL 烧杯中,加 100 mL 水加热溶解。冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中。用无二氧化碳的水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 B。

试验溶液 A 或试验溶液 B 用于硫化钠、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、铁、碳酸钠含量的测定。

6.4 硫化钠含量的测定

6.4.1 方法提要

在弱酸性溶液中,加入过量的碘标准溶液,以硫代硫酸钠标准滴定溶液返滴定,测出总还原物。减去碘量法测出的硫代硫酸钠和亚硫酸钠含量相当的量。两者之差即为硫化钠含量。

6.4.2 试剂

- 6.4.2.1 冰乙酸溶液:1+10;
- 6.4.2.2 碘标准滴定溶液: $c\left(\frac{1}{2}I_2\right) \approx 0.1 \text{ mol/L}$;
- 6.4.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(Na_2S_2O_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$;
- 6.4.2.4 淀粉指示液:5 g/L。

6.4.3 分析步骤

用移液管移取 20 mL 碘标准滴定溶液置于 250 mL 碘量瓶中,加 25 mL 水,10 mL 冰乙酸溶液。在摇动下用移液管加入 10 mL 试验溶液 A 或试验溶液 B。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。溶液呈淡黄色时,加入 2 mL 淀粉指示液。继续滴定至蓝色消失为终点。

6.4.4 结果计算

硫化钠的含量以硫化钠(Na_2S)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{[(V_1c_1 - V_2c_2)/10 - V_3c_1/40] \times M/1\,000}{m/1\,000} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V_1 ——加入碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_2 ——滴定中消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_3 ——6.4.3 滴定中消耗的碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——碘标准滴定溶液浓度的准确的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——固体试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——硫化钠($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=39.02$)。

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0.3%。

6.5 亚硫酸钠含量的测定

6.5.1 方法提要

在试液中加入碳酸锌悬浮液,沉淀硫离子。取一份滤液以碘量法测定硫代硫酸钠和亚硫酸钠含量。减去硫代硫酸钠含量相当的量。二者之差即亚硫酸钠含量。

6.5.2 试剂

6.5.2.1 95%乙醇;

6.5.2.2 碳酸钠溶液:100 g/L;

6.5.2.3 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液:100 g/L;

6.5.2.4 冰乙酸溶液:1+10;

6.5.2.5 碘标准滴定溶液:浓度同6.4.2.2;

6.5.2.6 淀粉指示液:5 g/L(使用期为2周)。

6.5.3 分析步骤

用移液管移取200 mL溶液A或溶液B,置于500 mL容量瓶中。依次加入40 mL碳酸钠溶液、80 mL硫酸锌溶液、25 mL乙醇,加水至刻度,摇匀。干过滤,弃去前10 mL滤液。用移液管移取100 mL滤液(剩余滤液用于硫代硫酸钠含量的测定),置于500 mL锥形瓶中。加入10 mL冰乙酸溶液、2 mL淀粉指示液,用碘标准滴定溶液滴定。溶液出现蓝色即为终点。

6.5.4 结果计算

亚硫酸钠含量以亚硫酸钠(Na_2SO_3)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{(V_3 - V_4)c \times M/1\,000}{m \times 200 \times 100/(1\,000 \times 500)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_3 ——6.5.3滴定中消耗的碘标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——6.6.3滴定中消耗的碘标准滴定溶液体积的数值,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 ——亚硫酸钠($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_3$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=63.02$);

m ——固体试料质量的数值,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不大于0.1%。

6.6 硫代硫酸钠含量的测定

6.6.1 方法提要

在试液中加入碳酸锌悬浮液,沉淀硫离子在滤液中加入甲醛溶液掩蔽亚硫酸钠用碘标准滴定溶液滴定硫代硫酸钠

6.6.2 试剂

6.6.2.1 甲醛;

6.6.2.2 碳酸钠溶液 100 g/L;

6.6.2.3 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液:100 g/L;

6.6.2.4 冰乙酸溶液:1+10;

6.6.2.5 碘标准滴定溶液:浓度同6.4.2.2;

6.6.2.6 淀粉指示液:5 g/L。

6.6.3 分析步骤

用移液管移取 100 mL(6.5.3)干过滤后的滤液,置于 500 mL 锥形瓶中。加 5 mL 甲醛溶液,10 mL 冰乙酸溶液,2 mL 淀粉指示液用碘标准滴定溶液滴定。溶液出现蓝色即为终点。

6.6.4 结果计算

硫代硫酸钠含量以硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)的质量分数 w_3 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{V_4 c \times M / 1\,000}{m \times 200 \times 100 / (1\,000 \times 500)} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

式中:

- V_4 ——滴定中消耗的碘标准溶液体积的数值,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 ——固体试料质量的数值,单位为克(g);
- M ——硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=158.1$)。

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 0.1%。

6.7 铁含量的测定

6.7.1 方法提要

用过氧化氢将硫化物氧化成硫酸盐,赶净多余的过氧化氢,用盐酸酸化溶液,再用抗坏血酸将三价铁还原成二价铁。在 pH 值为 2~9 范围内,二价铁与邻菲罗啉生成红色络合物,在最大吸收波长(510 nm)下用分光光度计测定吸光度。

6.7.2 试剂

- 6.7.2.1 30%过氧化氢;
- 6.7.2.2 无水碳酸钠溶液:100 g/L;
- 6.7.2.3 其他试剂同 GB/T 3049—2006 第 3 章。

6.7.3 仪器、设备

同 GB/T 3049—2006 第 4 章。

6.7.4 分析步骤

6.7.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 的 6.3 的规定绘制工作曲线。

6.7.4.2 试验溶液的制备

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A 或试验溶液 B(对于低铁硫化钠,称取约 1 g 固体试样,精确至 0.01 g,加 20 mL 水溶解),置于 150 mL 烧杯中。滴加过氧化氢(加入量为固体样品量的 5 倍再过量 1.5 mL),摇匀,放置 5 min。加入 0.5 mL 无水碳酸钠溶液,加热沸腾 5 min。加入 0.5 mL(1+1)盐酸溶液,继续加热 1 min,冷却,用少量水将溶液全部转移到 100 mL 容量瓶中(如有沉淀,可用滤纸过滤)。用水稀释至刻度,摇匀。

6.7.4.3 空白试验溶液的制备

除不加试样外,其余同试验溶液的制备。

6.7.4.4 测定

按 GB/T 3049—2006 的 6.4 的规定,从“必要时加水至约 60 mL……”开始对试验溶液和空白试验溶液进行操作。

6.7.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{(m_2 - m_1) / 1\,000}{m} \times 100 \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m_2 ——根据测得的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_1 ——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 ——固体试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值 1 类为不大于 0.000 5%, 2 类为不大于 0.005%。

6.8 水不溶物含量的测定

6.8.1 试剂和材料

6.8.1.1 盐酸溶液:1+6;

6.8.1.2 酚酞指示液:10 g/L;

6.8.1.3 酸洗石棉

取适量酸洗石棉,用盐酸溶液煮沸 20 min。用布氏漏斗过滤并洗至中性。再用氢氧化钠溶液(50 g/L)煮沸 20 min,用水洗至中性。用水调成糊状,备用。

6.8.2 仪器、设备

6.8.2.1 古氏坩埚:25 mL。在古氏坩埚筛板上、下各均匀地铺约 1 mm~2 mm 厚的处理过的酸洗石棉,用热水抽滤洗涤至滤出液内不含石棉毛絮为止。将此坩埚烘干,冷却、称量。再用热水洗涤,于 105℃~110℃烘干,冷却、称量。如此重复直至坩埚质量恒定为止。

6.8.2.2 电热恒温干燥箱:可控制温度于 105℃~110℃。

6.8.3 分析步骤

用已知质量的称量瓶称取约 30 g 全溶试液[按公式(1)计算固体样品质量],或固体试样约 10 g,精确至 0.01 g,置于 400 mL 烧杯中。用 200 mL 水溶解,加热至沸腾。澄清,用古氏坩埚抽滤,用热水洗至中性(以酚酞指示液检验)。于 105℃~110℃,干燥至质量恒定。

6.8.4 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_5 计,数值以%表示,按式(6)计算:

$$w_5 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

m_1 ——古氏坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——古氏坩埚质量和水不溶物质量的数值,单位为克(g);

m ——固体试样质量(6.3)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,平行测定结果的绝对差值不大于 0.01%。

6.9 碳酸钠含量的测定

6.9.1 方法提要

用过氧化氢将硫化物氧化成为硫酸盐。加硫酸使碳酸钠分解生成二氧化碳。以乙醇、丙酮混合液吸收,以氢氧化钾标准滴定溶液滴定。

6.9.2 试剂和材料

6.9.2.1 乙酸铅试纸;

6.9.2.2 碱石棉;

6.9.2.3 硫酸溶液:1+3;

6.9.2.4 30%过氧化氢溶液:1+3;

6.9.2.5 混合溶剂:将 1 份乙醇与 1 份丙酮混合;

6.9.2.6 氢氧化钾标准滴定溶液: $c(\text{KOH})$ 约为 0.05 mol/L

a) 制备:称取约 3.5 g 氢氧化钾,置于烧杯中,加 150 mL 丙三醇,加热溶解。用少量混合溶剂溶

解 0.2 g 百里香酚酞和 0.005 g 百里香酚蓝,加入到烧杯中。用混合溶剂稀释到约 1 000 mL。贮于棕色瓶中,放置 24 h 备用。

b) 标定

用移液管移取 25 mL 无水碳酸钠标准溶液,置于 250 mL 圆底烧瓶中与碳酸钠分析装置系统相连后,按 6.9.4 之规定进行操作。

氢氧化钾标准滴定溶液的浓度 $c(\text{KOH})$ 按式(7)计算:

$$c = \frac{c_1 V_1}{V} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

c_1 ——无水碳酸钠标准溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 ——移取无水碳酸钠标准溶液的体积的数值,单位为(mL);

V ——滴定中消耗的氢氧化钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为(mL)。

6.9.2.7 无水碳酸钠标准溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) \approx 0.04 \text{ mol/L}$;

称取 2.1 g 于 270 ℃~300 ℃灼烧至质量恒定的基准无水碳酸钠,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,用水溶解全部转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.9.2.8 参比溶液:

称取约 0.1 g 氢氧化钾置于烧杯中,加 150 mL 丙三醇,加热溶解。与用少量混合溶剂溶解的 0.2 g 百里香酚酞和 0.005 g 百里香酚蓝共同移入 1 000 mL 容量瓶中,用混合溶剂稀释至刻度,摇匀。

6.9.2.9 吸收液:

按 6.9.4 分析步骤,在吸收管(7)中加入 2/3 体积(约 80 mL)的参比溶液。于圆底烧瓶中用移液管加入 10 mL 无水碳酸钠标准溶液。当加酸后产生的二氧化碳被吸收后溶液颜色变黄时,用氢氧化钾标准溶液滴定至与参比溶液相同的颜色后使用(吸收液连续使用数次后,溶液颜色发暗时应重新更换)。

6.9.3 仪器、设备

碳酸钠测定装置见图 1。

6.9.4 分析步骤

按图 1 装好碳酸钠测定装置。用移液管移取 100 mL 试验溶液 A 或试验溶液 B,置于 250 mL 圆底烧瓶(1)中加入 15 mL 过氧化氢溶液,连接好装置。加热并打开水真空抽气。控制吸收管中气泡间断冒出的速度,加热片刻后从分液漏斗(3)中加入 10 mL 硫酸溶液分解放出的二氧化碳在置于光照的白色背景前的吸收管(7)中吸收。随即用氢氧化钾标准滴定溶液滴定至与参比溶液相同的颜色。3 min 内不变色为终点。如吸收管(8)的颜色比参比溶液有明显变化,表明二氧化碳未完全被吸收管(7)的溶液吸收,应重新进测定。

6.9.5 结果计算

碳酸钠含量以碳酸钠(Na_2CO_3)质量分数 w_7 计,数值以%表示,按式(8)计算:

$$w_7 = \frac{cV \times M/1\,000}{m \times 100/1\,000} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

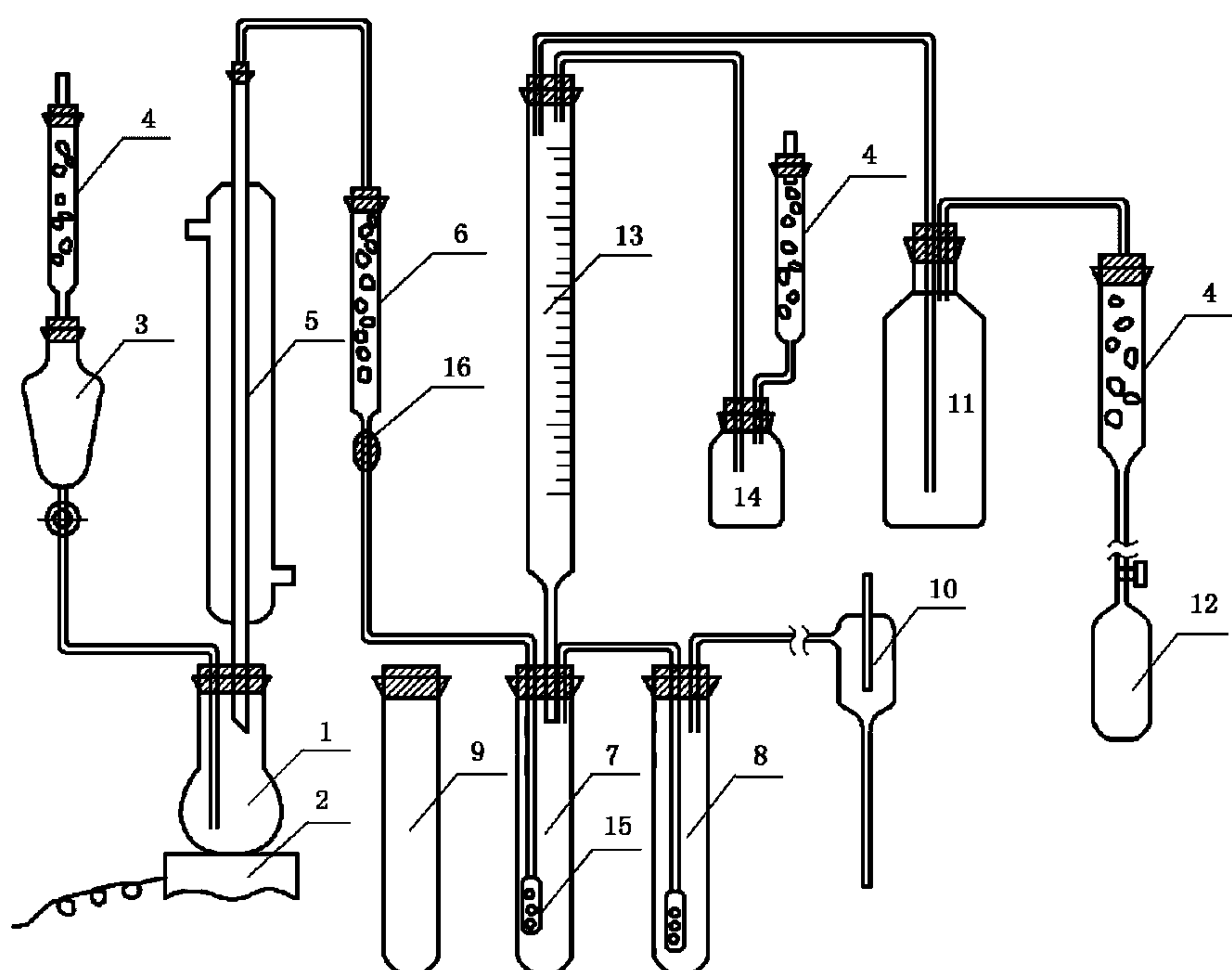
式中:

c ——氢氧化钾标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定所消耗的氢氧化钾标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——碳酸钠($\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=53.0$);

m ——固体试料质量的数值,单位为克(g)。



- 1——250 mL 圆底烧瓶；
 2——电炉；
 3——分液漏斗；
 4——碱石棉管；
 5——冷凝管；
 6——净化管(内装氧化铜丝)；
 7、8——吸收管 $\phi 30 \times 250$ mm；
 9——参比溶液管(同 7、8)；
 10——水真空；
 11——氢氧化钾标准溶液贮瓶；
 12——压气球；
 13——25 mL 碱滴定管；
 14——回收瓶；
 15——气体分配帽(尼龙,孔径小于 0.1 mm)；
 16——乙酸铅试纸。

图 1 碳酸钠测定装置

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%。

7 检验规则

7.1 本标准规定的所有项目为出厂检验项目。

7.2 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产或同一班组生产的产品为一批,每批产品不超过 60 t。

7.3 取样方法分为固体样品和液体样品,分别按照以下步骤进行:

7.3.1 对于桶装块状产品,从每批中随机选取一桶。剖开桶皮,从上、中、下各取约 100 g 样品,称得硫化钠质量后加水溶解。为加速溶解可加热。溶解完全后继续加水,配成质量分数为 20% 的溶液并称其质量。混匀后在不断搅拌下,取出约 30 g 的液体样品,供当日检验用。

对于袋装片状、粒状硫化钠,从每批中随机选取 3 袋(50 kg 装)或 6 袋(25 kg 装),深入表面 20 cm 以下采样,每袋取出不少于 50 g 样品按上述方法溶解取样。

GB 10500—2009

7.3.2 生产厂可在产品包装过程中取代表性液态样品,冷却后制成固体样品。按 6.3.2 的规定制备试验溶液。当供需双方发生质量争议时,以 7.3.1 取样方式检验结果为准。

7.4 工业硫化钠由生产厂的质量监督检验部门按本标准规定进行检验。生产厂应保证每批出厂产品都符合本标准要求。试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复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品降等级或为不合格。

7.5 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复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准要求,则整批产品为不合格。

7.6 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。

8 标志、标签

8.1 工业硫化钠包装上应有牢固、清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、净含量、类别、等级、本标准编号以及 GB 190—1990 规定的“腐蚀品”标志和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”标志。

8.2 每批出厂的产品都应有质量证明书。内容包括:生产厂名厂址、产品名称、净含量、类别、等级、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。

9 包装、运输、贮存

9.1 工业硫化钠采用铁桶或根据用户要求并符合贮运安全要求的包装,每包装单元净含量为 25 kg、50 kg 或 150 kg。

9.2 铁桶包装应保证桶盖密封牢固;其他包装方式应保证产品质量的稳定,符合贮运安全的有关规定。

9.3 工业硫化钠产品贮存时应通风良好,防止雨淋、受潮、受热,不得与酸及腐蚀性物品接触。

9.4 工业硫化钠产品运输时应注意防止日晒、雨淋、受热,保持包装完好。