

中华人民共和国国家标准

GB 209—93

工业用氢氧化钠

代替 GB 209—84

Sodium hydroxide for industrial use

本标准参照采用国际标准 ISO 5992—1979《工业用氢氧化钠—汞含量的测定—双硫脲光度法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业用氢氧化钠的技术要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于水银法、隔膜法、苛化法所制得的氢氧化钠。

2 引用标准

GB 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB 4348.1 工业用氢氧化钠中氢氧化钠和碳酸钠含量的测定

GB 4348.2 工业用氢氧化钠中氯化钠含量的测定 汞量法

GB 4348.3 工业用氢氧化钠中铁含量的测定 邻菲罗啉光度法

GB 7698 工业用氢氧化钠中碳酸盐含量的测定 滴定法

GB 11213.1 化纤用氢氧化钠含量的测定方法(甲)

GB 11213.4 化纤用氢氧化钠中硅含量的测定 还原硅钼酸盐分光光度法

3 技术要求

3.1 外观:工业用固体氢氧化钠主体为白色、有光泽、允许微带颜色。

3.2 工业用固体氢氧化钠(包括片碱)应符合表 1 要求:

表 1

%

项 目	指 标								
	水 银 法			苛 化 法			隔 膜 法		
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
氢氧化钠 \geq	99.5	99.5	99.0	97.0	97.0	96.0	96.0	96.0	95.0
碳酸钠 \leq	0.40	0.45	0.90	1.5	1.7	2.5	1.3	1.4	1.6
氯化钠 \leq	0.06	0.08	0.15	1.1	1.2	1.4	2.7	2.8	3.2
三氧化二铁 \leq	0.003	0.004	0.005	0.008	0.01	0.01	0.008	0.01	0.02
钙镁总含量(以 Ca 计) \leq	0.01	0.02	0.03	—	—	—	—	—	—
二氧化硅 \leq	0.02	0.03	0.04	0.50	0.55	0.60			
汞 \leq	0.000 5	0.000 5	0.001 5	—	—	—	—	—	—

国家技术监督局 1993-01-06 批准

1993-10-01 实施

3.3 工业用液体氢氧化钠应符合表 2 要求：

表 2

%

项 目	指 标										
	水 银 法			苛 化 法			隔 膜 法				
	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品	I 型			II 型	
							优等品	一等品	合格品	一等品	合格品
氢氧化钠 \geq	45.0	45.0	42.0	45.0	45.0	42.0	42.0	42.0	42.0	30.0	30.0
碳酸钠 \leq	0.25	0.30	0.35	1.0	1.1	1.5	0.3	0.4	0.6	0.4	0.6
氯化钠 \leq	0.03	0.04	0.05	0.70	0.80	1.00	1.6	1.8	2.0	4.7	5.0
三氧化二铁 \leq	0.002	0.003	0.004	0.02	0.02	0.03	0.004	0.007	0.01	0.005	0.01
钙、镁总含量 (以 Ca 计) \leq	0.005	0.006	0.007	—	—	—	—	—	—	—	—
二氧化硅 \leq	0.01	0.02	0.02	0.50	0.55	0.60	—	—	—	—	—
汞 \leq	0.001	0.002	0.003	—	—	—	—	—	—	—	—

注：① 二氧化硅、汞含量为型式检验项目。

② 本标准数据处理采用修约值比较法。

4 检验方法

4.1 工业用氢氧化钠中氢氧化钠含量的测定

按 GB 4348.1 和 GB 11213.1 进行。其中 GB 11213.1 为仲裁法。

4.2 工业用氢氧化钠中碳酸钠的测定

按 GB 7698 和 GB 4348.1 进行。其中 GB 7698 为仲裁法。

4.3 工业用氢氧化钠中氯化钠的测定

按 GB 4348.2 进行。

4.4 工业用氢氧化钠中铁含量的测定

按 GB 4348.3 进行。

4.5 工业用氢氧化钠中硅含量的测定

按 GB 11213.4 进行。

4.6 工业用氢氧化钠中钙镁总含量的测定 络合滴定法

本方法规定了水银法生产的工业用氢氧化钠中钙与镁总含量的测定方法，适用于水银法生产的各级工业用氢氧化钠。

4.6.1 原理

在介质 pH=10 时，试样中的钙、镁离子和铬黑 T 指示剂形成红色的络合物，当用乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠)滴定钙、镁接近终点时，指示剂与 EDTA 二钠形成蓝色络合物，即为终点。

4.6.2 试剂与材料

本方法使用分析纯试剂和蒸馏水或相应纯度的水。

4.6.2.1 盐酸(GB 622)。

- 4.6.2.2 氯化铵(GB 658)。
 4.6.2.3 氨水(GB 631)。
 4.6.2.4 乙醇(GB 679)。
 4.6.2.5 氨-氯化铵缓冲溶液:pH=10,按 GB 603 配制。
 4.6.2.6 镁标准溶液:0.243 2 g/L。

称取预先用乙醇(4.6.2.4)洗涤、干燥好的金属镁(99.9%)0.243 2 g,称准至 0.000 2 g,置于烧杯中,加数滴盐酸(4.6.2.1)溶解,至无气泡发生,加热使反应完全,冷却移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

- 4.6.2.7 乙二胺四乙酸二钠(GB 1401)标准滴定溶液 $c(\text{EDTA 二钠})=0.005 \text{ mol/L}$ 。按 GB 601 配制、标定。
 4.6.2.8 铬黑 T 指示剂(HGB 3085):5 g/L 乙醇溶液。按 GB 603 配制。

4.6.3 仪器设备

一般实验室仪器和

- 4.6.3.1 5 mL 微量滴定管。

4.6.4 样品

4.6.4.1 实验室样品

按本标准第 5.3 条、5.4 条和 5.5 条的规定采样。

- 4.6.4.2 试样与实验室样品相同。

4.6.5 分析步骤

4.6.5.1 试料

称取 10 g 水银固体氢氧化钠或 20 g 液体氢氧化钠,称准至 0.01 g,置于 250 mL 三角瓶中,加 1 000 mL 水溶解。

4.6.5.2 空白试验

不加试料,在 100 mL 水中加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(4.6.2.5),(……以下同 4.6.5.3),采用与测定完全相同的步骤进行平行测定。

4.6.5.3 测定

将试料(4.6.5.1)冷却后用盐酸(4.6.2.1)中和至 pH=5~6(用 pH 试纸检查),再过量 3 mL。冷却至室温用氨水(4.6.2.3)调至 pH=9~10,加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液(4.6.2.5),5 mL 镁标准溶液(4.6.2.6),5~6 滴铬黑 T 指示剂(4.6.2.8),用 EDTA 二钠标准滴定溶液(4.6.2.7)滴定至蓝色为终点。

4.6.6 分析结果的表述

钙镁总和(以钙计)的百分含量(x)按式(1)计算:

$$x = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c \times 0.040 0}{m} \times 100 = \frac{(V_1 - V_0) \cdot c \times 4}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_0 ——滴定空白溶液时,EDTA 二钠标准滴定溶液的体积,mL;

V_1 ——滴定试样溶液时,EDTA 二钠标准滴定溶液的体积,mL;

c ——EDTA 二钠标准滴定溶液的浓度,mol/L;

m ——试料的质量,g;

0.040 0——与 1.00 mL EDTA 二钠标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA 二钠})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的钙的质量。

4.6.7 允许差

两次平行测定结果之差不超过 0.000 7%，取其算术平均值为测定结果。

4.7 工业用氢氧化钠中汞含量的测定 双硫脲光度法

本方法规定了水银法生产的工业用氢氧化钠中汞含量的测定方法，适用于水银法生产的工业用氢氧化钠中汞含量大于 0.000 005% 的测定。

4.7.1 原理

在硫酸存在的介质中，用高锰酸钾将试样里的汞氧化成二价汞离子，用盐酸羟胺还原过量的氧化剂，加入盐酸羟胺和乙二胺四乙酸二钠消除铜、铁和银的干扰，在 pH 为 0~2 的范围内，用双硫脲三氯甲烷溶液萃取。在波长为 490 nm 处，有过量双硫脲存在下测定吸光度。

4.7.2 试剂和材料

本方法使用分析纯试剂和蒸馏水或相应纯度的水。

4.7.2.1 三氯甲烷(GB 682)。

4.7.2.2 盐酸(GB 622)。

4.7.2.3 硫酸(GB 625):490 g/L 溶液。取 280 mL 硫酸在搅拌下徐徐注入水中，稀释至 1 000 mL，摇匀。

4.7.2.4 硫酸(GB 625):100 g/L 溶液。取 60 mL 硫酸在搅拌下徐徐注入 500 mL 水中，稀释至 1 000 mL，摇匀。

4.7.2.5 乙酸(GB 676):360 g/L 溶液。取 360 mL 乙酸，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。

4.7.2.6 乙二胺四乙酸二钠(EDTA 二钠)(GB 1401):7.45 g/L 溶液。称 7.45 g EDTA 二钠置于烧杯中，加 200 mL 水溶解，全部移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

4.7.2.7 高锰酸钾(GB 643):40 g/L 溶液。称取 40 g 高锰酸钾，用水溶解，稀释至 1 000 mL。

4.7.2.8 盐酸羟胺(HG 3—976):100 g/L 溶液。称取 10 g 盐酸羟胺，用水溶解，稀释至 1 000 mL。

4.7.2.9 双硫脲:150 mg/L 三氯甲烷溶液。称取 75 mg 双硫脲，置于 500 mL 容量瓶中，用三氯甲烷(4.7.2.1)稀释至刻度，摇匀。贮存于棕色瓶中，该溶液在 25℃ 下，二周内有效。

4.7.2.10 双硫脲:1.5 mg/L 溶液。取 5 mL 双硫脲溶液(4.7.2.9)，置于 500 mL 容量瓶中，用三氯甲烷(4.7.2.1)稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制，置于黑暗阴凉处。

4.7.2.11 汞标准溶液:1 mg/mL。称取 1.354 g 氯化汞(HG3—1063)溶于 25 mL 浓盐酸中，全部移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液贮存在黑暗处，两个月内有效。

4.7.2.12 汞标准溶液:20 μg/mL。取 10.0 mL 汞标准溶液(4.7.2.11)，置于 500 mL 容量瓶中，加入 10 mL 浓盐酸(4.7.2.2)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

4.7.2.13 汞标准溶液:1 μg/mL。取 10.0 mL 汞标准溶液(4.7.2.12)，置于 200 mL 容量瓶中，加 5 mL 浓盐酸(4.7.2.2)，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液使用前配制。

4.7.3 仪器与设备

一般实验室仪器和

4.7.3.1 分光光度计。

4.7.3.2 凡未曾用于汞含量测定的仪器，包括盛试剂、试样的器皿，均先用 1.42 g/mL 硝酸溶液洗涤，再用硫酸(4.7.2.4)与高锰酸钾(4.7.2.7)混合溶液(按 4:1 体积比配制)洗涤。

4.7.4 样品

4.7.4.1 实验室样品

按本标准第 5.3 条、5.4 条和 5.5 条的规定进行采样。

4.7.4.2 试样

将实验室样品称重后，取 20 g 固体氢氧化钠或 40 g 液体氢氧化钠(称前震摇)，称准至 0.1 g，置于烧杯中，加水溶解，加 5 mL 高锰酸钾溶液(4.7.2.7)，边搅拌边加 85 mL 硫酸溶液(4.7.2.3)，盖上表面皿，煮沸 10 min，冷却至室温，再滴加盐酸羟胺溶液(4.7.2.8)，至高锰酸钾退色，再过量约 0.25 mL，全

部移入 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

4.7.5 试样中汞含量的测定

4.7.5.1 试料

吸取 25.0 mL 试样溶液(4.7.4.2),置于预先用滤纸擦干下颈部并塞有一小团滤纸的分液漏斗中,待测定。

4.7.5.2 空白试验

不加试料,采用与测定完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行平行测定。

4.7.5.3 测定

a. 汞的萃取

向试料(4.7.5.1)中加 30 mL 硫酸溶液(4.7.2.3),用水稀释至 300 mL,加 1 mL 盐酸羟胺溶液(4.7.2.8)、10 mL 乙酸溶液(4.7.2.5)和 10 mL EDTA 二钠溶液(4.7.2.6),再加 25.0 mL 双硫脲溶液(4.7.2.10),用力震动 1 min,静止 10 min。

b. 吸光度的测定

选用 5 cm 比色皿,在波长 490 nm 处,以三氯甲烷(4.7.2.1)调整分光光度计吸光度为零,然后测定汞萃取液(4.7.5.3.a)的吸光度,用于计算试样中汞含量(x_1)。

4.7.6 吸附在瓶壁上的汞含量测定

将实验室样品瓶中的样品全部倒空,取 10 mL 高锰酸钾溶液(4.7.2.7)和 40 mL 硫酸溶液(4.7.2.4),置于空的样品瓶中,用力摇动 1 h,再按(4.7.5)步骤测定其吸光度,用于计算吸附在瓶壁上的汞含量(x_2)。

4.7.7 工作曲线的绘制

4.7.7.1 标准参比液的配制

取六个 500 mL 分液漏斗,用滤纸擦干下颈部,并塞入一小团滤纸,在每个分液漏斗中加 30 mL 硫酸溶液(4.7.2.3),依次取 0.0,2.0,3.0,4.0,6.0,8.0 mL 汞的标准溶液(4.7.2.13),分别置于六个分液漏斗中,以下按(4.7.5.3a)中“用水稀释至 300 mL,……”步骤进行。

4.7.7.2 标准参比液吸光度的测定

按(4.7.5.3b)步骤测量标准参比液(4.7.7.1)的吸光度。从标准参比液的吸光度中扣除空白试验的吸光度。以汞质量(μg)为横坐标,以其对应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.7.8 分析结果的表述

从标准曲线(4.7.7.2)上,查出测得的吸光度相对应的汞质量(μg)。汞的百分含量(x),按式(2)~(4)计算:

$$x_1 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{\frac{m \cdot V}{500}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$x_2 = \frac{(m_2 - m_0) \times 10^{-6}}{\frac{m_{\text{B}} \cdot V}{500}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$x = x_1 + x_2 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中, m_0 ——空白试验溶液吸光度相对应的汞质量, μg ;

m_1 ——试样溶液吸光度相对应的汞质量, μg ;

m_2 ——瓶壁回收液吸光度相对应的汞质量, μg ;

m ——试样质量,g;

m_{B} ——实验室样品的总质量,g;

V ——试料体积,mL。

4.7.9 允许差

两次平行测定结果之差不超过 0.000 05%，取其算术平均值为测定结果。

5 检验规则

5.1 工业用氢氧化钠应由生产单位的质量检验部门进行检验，每批出厂的工业用氢氧化钠都应符合本标准的要求，并附有一定格式的质量证明书。

5.2 使用单位有权按本标准规定的技术指标、检验规则和试验方法，对所收到的工业用氢氧化钠进行验收。

5.3 工业用固体氢氧化钠由总桶数的 5% 中采取实验室样品，小批量时不得少于 3 桶、顺桶竖接口处剖开桶皮，将碱劈开，从上、中、下三处迅速取出有代表性的样品，混匀。装于清洁、干燥、带胶塞的广口瓶中，密封（如果测定二氧化硅时，应装于清洁、干燥、带塞的聚乙烯瓶中，密封）。取样量不得少于 500 g。

生产厂可在包装桶内取熔融碱为实验室样品，进行检验。按每批装桶数的 5%（包括首末两桶）进行取样，将取得的实验室样品放在清洁、干燥带塞的广口瓶中，密封（如果测定二氧化硅含量时，应装于清洁、干燥带塞的内衬锡纸的广口瓶中，密封）。取样量不得少于 500 g。

如因取样方法不同，影响产品质量而发生异议时，仍以剖桶取样为准。

5.4 工业用液体氢氧化钠从槽车或贮槽的上、中、下三处（上部离液面 1/10 液层、下部离底层 1/10 液层）取出等量样品，混匀（如果测定二氧化硅时，用塑料瓶取样）。取样量不得少于 500 mL。

5.5 实验室样品瓶上应注明：生产厂名称、产品名称、商标类型、批号或槽车号、取样日期及取样人姓名。

5.6 如果检验结果有一项指标不符合本标准技术要求，应重新由槽车、贮槽和自两倍量的桶中采取实验室样品进行复验。复验的结果，即使只有一项指标不符合本标准技术要求，则整批产品为不合格。

5.7 样品保留

工业用固体氢氧化钠内销样品保留三个月，出口样品保留六个月，工业用液体氢氧化钠样品应用塑料瓶保留一个月，备查。

5.8 供需双方对产品质量发生异议时，由质量仲裁单位仲裁。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 标志

工业用氢氧化钠包装容器，一定要有明显牢固的标志，其内容包括：生产厂名称、产品名称、商标、标准号、等级、生产日期、批号和净重，并有“腐蚀性物品”的标志。

6.2 包装

工业用固体氢氧化钠应用铁桶包装，桶壁厚度 0.5 mm 以上，耐压 0.05 MPa 以上，桶盖必须密封牢固。每桶净重 200 kg，片碱 25 kg。

工业用液体氢氧化钠用槽车或贮槽装运时，使用两次后必须清洗干净。

6.3 运输和贮存

工业用氢氧化钠应存放在干燥的仓库内，避免破损、污染、受潮及与酸接触。运输时防止撞击。运输和贮存过程中不得影响产品质量。

7 安全

氢氧化钠具有强腐蚀性，操作时必须配戴好防护眼镜和橡皮手套等劳动保护用具。

附加说明：

本标准由全国化学标准化技术委员会提出。

本标准由化学工业部锦西化工研究院技术归口。

本标准主要起草人汤世杰、郭宝玉、吴丽萍、郭彪、田友利。

本标准参照采用原苏联国家标准 ГОСТ 2263—79《工业氢氧化钠工艺条件》。