



中华人民共和国国家标准

GB/T 23937—2020
代替 GB/T 23937—2009

工业硫化氢钠

Sodium hydrosulfide for industrial use

2020-11-19 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 23937—2009《工业硫化钠》，与 GB/T 23937—2009 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 将分类规格调整为 32%(液体)、38%(液体)、43%(液体)和 70%(固体)4 个规格(见第 5 章，2009 年版的第 5 章)；
- 增加了碳酸钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠指标(见第 5 章)；
- 修改了硫化钠、硫化钠含量的检测方法，增加了碳酸钠含量的检测方法(见 6.3，2009 年版的 6.3)；
- 增加了亚硫酸钠、硫代硫酸钠含量的检测方法(见 6.4)；
- 修改了铁含量的检测方法(见 6.5，2009 年版的 6.4)；
- 修改了检验规则(见第 7 章，2009 年版的第 7 章)；
- 修改了包装、贮存内容(见第 9 章，2009 年版的第 9 章)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位：山东益丰生化环保股份有限公司、东营三协化学股份有限公司、山东京博众诚清洁能源有限公司、唐山丰实化工有限公司、南风化工集团股份有限公司、乔旭(九江)企业有限公司、浙江水知音环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：范国强、马韵升、张超、魏俊文、薛龙、梁万根、程云云、陈松权、杨宏源、陈爱兵、杨志华、曾庆会、朱春莲、郭永欣、芮雪、李子梅。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 23937—2009。

工业硫氢化钠

警示——按 GB 12268—2012 第 6 章的规定,本产品属于第 8 类腐蚀性物质,能与酸性物质反应生成硫化氢,易引发窒息中毒。操作时应小心谨慎。使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了工业硫氢化钠的分类、技术要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。本标准适用于工业硫氢化钠,该产品主要用于选矿、农药、制革、染料、有机合成及水处理等工业。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 3049—2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲罗啉分光光度法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6680 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB 12268—2012 危险货物物品名表

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第 1 部分:标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第 2 部分:杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第 3 部分:试剂及制品的制备

3 分子式和相对分子质量

分子式:NaHS

相对分子质量:56.06(按 2018 年国际相对原子质量)

4 分类

工业硫氢化钠分为:32%(液体)、38%(液体)、43%(液体)和 70%(固体)4 个规格。

5 技术要求

工业硫氢化钠的技术要求应符合表 1 的规定。

表 1 技术要求

指标项目	指 标			
	32%(液体)	38%(液体)	43%(液体)	70%(固体)
外观	无色或淡黄色、绿黄色或橙红色液体	无色或淡黄色、绿黄色或橙红色液体	无色或淡黄色、黄色液体	黄色、橙黄色、棕、灰褐色块状、片状、粒状
硫氢化钠(NaHS), $w/\%$	≥ 32.0	38.0	43.0	70.0
硫化钠(Na ₂ S), $w/\%$	≤ 1.0	1.0	0.5	3.0
碳酸钠(Na ₂ CO ₃), $w/\%$	\leq —	—	1.5	—
硫代硫酸钠(Na ₂ S ₂ O ₃), $w/\%$	\leq —	—	0.3	—
亚硫酸钠(Na ₂ SO ₃), $w/\%$	\leq —	—	0.25	—
铁(Fe), $w/\%$	\leq —	—	0.001 0	0.002 0

6 试验方法

6.1 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 的规定制备。

6.2 外观检验

在自然光下,目视法判定外观。

6.3 硫化钠、硫氢化钠、碳酸钠含量的测定

6.3.1 原理

试样溶液加入氯化钡沉淀出碳酸钠,用盐酸标准滴定溶液滴定,用 pH 电极或茜素黄 GG-百里香酚蓝混合指示液指示第一终点,计算硫化钠含量;加入甲醛与硫氢化钠反应生成氢氧化钠,以 pH 电极或酚酞指示第二终点,计算硫氢化钠含量;继续滴定,以 pH 电极或溴甲酚绿-甲基红指示液指示第三终点。再取一份试样不加氯化钡定容,同上进行滴定,记录第二、三终点间消耗的体积,扣除第一次滴定第三终点消耗的体积,计算出碳酸钠含量。

6.3.2 试剂或材料

6.3.2.1 氯化钡溶液:100 g/L。

6.3.2.2 中性甲醛溶液:37%~40%水溶液,试剂甲醛溶液以酚酞为指示液用氢氧化钠调至中性。

6.3.2.3 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6.3.2.4 茜素黄 GG-百里香酚蓝混合指示液:

- a) 0.1 g 茜素黄 GG 溶于 100 mL 50% 的乙醇溶液中；
- b) 0.1 g 百里香酚蓝溶于 100 mL 50% 的乙醇溶液中；
- c) 取 30 mL a) 与 20 mL b), 混匀。

6.3.2.5 酚酞指示液(10 g/L)。

6.3.2.6 溴甲酚绿-甲基红指示液。

6.3.3 仪器设备

酸度计或自动电位滴定仪:精度为 0.02 pH 单位,配甘汞电极和玻璃电极或复合电极。

6.3.4 试验步骤

6.3.4.1 试验溶液的制备

6.3.4.1.1 试验溶液 A 的制备

称取 10 g~12 g 液体试样或 5 g 固体试样,精确至 0.000 2 g,置于预先加入 15 mL 氯化钡溶液的 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用中速滤纸进行干过滤,弃去初滤液,收集滤液作为试验溶液 A。

6.3.4.1.2 试验溶液 B 的制备

称取 10 g~12 g 液体试样或 5 g 固体试样,精确至 0.000 2 g,溶于 500 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀,作为试验溶液 B。

6.3.4.2 测定

移取 25.00 mL 试验溶液 A,置于 100 mL 高型烧杯中,迅速加水冲洗烧杯壁至溶液体积为约 40 mL,将 pH 电极插入到试样液面以下,搅拌下用盐酸标准滴定溶液滴定至 pH=9.80(或加 10 滴茜素黄 GG-百里香酚蓝混合指示液,滴定至溶液由绿色变为蓝色),即为第一终点,记录体积为 V_1 ;再加入 5 mL 中性甲醛溶液,继续用盐酸标准滴定溶液滴定至 pH=8.10(或加 2 滴酚酞指示液滴定至溶液红色消失)即为第二终点,记录体积为 V_2 ;继续滴定至 pH=4.85(或滴加 10 滴溴甲酚绿-甲基红指示液时,滴定至溶液由绿色变为暗红色)即为第三终点,记录体积为 V_3 。

移取 25.00 mL 试验溶液 B,按上述操作进行,消耗标准滴定溶液的体积分别计为 V_1' 、 V_2' 、 V_3' 。

当两种方法测定结果出现争议时,以 pH 电极指示为仲裁方法。

6.3.5 试验数据处理

6.3.5.1 硫化钠含量

硫化钠含量以硫化钠(Na_2S)的质量分数 ω_1 计,按公式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{V_1 \times c \times M \times 10^{-3}}{m \times 25/500} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——加氯化钡的试验溶液第一次滴定终点时消耗盐酸标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——硫化钠摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=78.04$);

m ——试样(见 6.3.4.1.1)质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为最终结果,两次平行测定结果的绝对值之差不得大于 0.05%。

6.3.5.2 硫氢化钠含量

硫氢化钠含量以硫氢化钠(NaHS)的质量分数 ω_2 计,按公式(2)计算:

$$\omega_2 = \frac{(V_2 - 2V_1) \times c \times M / 1\,000}{m \times 25 / 500} \times 100\% \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_2 ——加氯化钡的试验溶液第二次滴定终点时消耗盐酸标准滴定液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——加氯化钡的试验溶液第一次滴定终点时消耗盐酸标准滴定液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——硫氢化钠摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=56.06$);

m ——试样(见 6.3.4.1.1)质量的数值,单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为最终结果,两次平行测定结果的绝对值之差不得大于 0.2%。

6.3.5.3 碳酸钠含量

碳酸钠含量以碳酸钠(Na_2CO_3)的质量分数 ω_3 计,按公式(3)计算:

$$\omega_3 = \left(\frac{V_3' - V_2'}{m_1} - \frac{V_3 - V_2}{m} \right) \times \left(\frac{500}{25 \times 1\,000} \right) \times c \times M \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_3' ——不加氯化钡的试验溶液第三次滴定终点时消耗盐酸标准滴定液的体积,单位为毫升(mL);

V_2' ——不加氯化钡的试验溶液第二次滴定终点时消耗盐酸标准滴定液的体积,单位为毫升(mL);

V_3 ——加氯化钡的试验溶液第三次滴定终点时消耗盐酸标准滴定液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——加氯化钡的试验溶液第二次滴定终点时消耗盐酸标准滴定液的体积,单位为毫升(mL);

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——碳酸钠摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=106.0$);

m_1 ——试样(见 6.3.4.1.2)质量的数值,单位为克(g);

m ——试样(见 6.3.4.1.1)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 0.05%。

6.4 亚硫酸钠与硫代硫酸钠含量的测定

6.4.1 原理

在试液中加入碳酸钠溶液后加入硫酸锌溶液,形成的碳酸锌悬浮液沉淀硫离子。取一份滤液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。另取一份滤液以碘量法测定硫代硫酸钠和亚硫酸钠的含量,减去硫代硫酸钠含量相当的量,二者之差即得出亚硫酸钠含量。

6.4.2 试剂或材料

6.4.2.1 95%乙醇。

6.4.2.2 冰乙酸溶液:20%。

6.4.2.3 碳酸钠溶液:100 g/L。

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

6.4.2.5 甲醛溶液:37%~40%水溶液。

6.4.2.6 碘标准滴定溶液： $c(1/2I_2) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。按 HG/T 3696.1 配制标定后，准确稀释 10 倍。

6.4.2.7 淀粉指示液(10 g/L)。

6.4.3 仪器设备

微量滴定管：10 mL，分度值 0.05 mL。

6.4.4 试验步骤

6.4.4.1 移取 200 mL 试验溶液 B，置于 500 mL 的容量瓶中，依次加入 60 mL 碳酸钠溶液、120 mL 硫酸锌溶液、40 mL 95% 乙醇，加水稀释至刻度，摇匀，干过滤，弃去前 20 mL 滤液，收集滤液于 500 mL 锥形瓶中。

6.4.4.2 移取 100 mL 滤液置于 250 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至溶液出现蓝色即为终点，消耗碘标准滴定溶液的体积记为 V_4 。

6.4.4.3 另移取 100 mL 滤液置于另一 250 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至溶液出现蓝色即为终点，消耗碘标准滴定溶液的体积记为 V_5 。

6.4.5 试验数据处理

亚硫酸钠含量以亚硫酸钠(Na_2SO_3)的质量分数 w_4 计，按公式(4)计算：

$$w_4 = \frac{(V_4 - V_5) \times 10^{-3} \times c \times M_1 / 2}{m_1 \times (200/500) \times (100/500)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

V_4 —— 硫代硫酸钠与亚硫酸钠消耗碘标准滴定溶液总体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_5 —— 硫代硫酸钠消耗碘标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

c —— 碘标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

M_1 —— 亚硫酸钠摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M=126.0$)；

m_1 —— 试样(见 6.3.4.1.2)质量的数值，单位为克(g)。

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_5 计，按公式(5)计算：

$$w_5 = \frac{V_5 \times 10^{-3} \times c \times M_2}{m_1 \times (200/500) \times (100/500)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中：

M_2 —— 硫代硫酸钠摩尔质量的数值，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。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.03%。

6.5 铁含量的测定

6.5.1 原理

样品用水溶解后，加双氧水分解硫化钠，加热蒸去可挥发分，高温灼烧分解多硫化物及硫磺。用盐酸溶解残渣中的铁，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收度。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 过氧化氢：30% 溶液。

6.5.2.2 其他试剂同 GB/T 3049—2006 第 4 章。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 瓷坩埚：50 mL。

6.5.3.2 比色皿:5 cm。

6.5.3.3 高温炉:温度能控制在 600 °C ± 20 °C。

6.5.3.4 其他设备同 GB/T 3049—2006 第 5 章。

6.5.4 试验步骤

6.5.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 的规定进行,其中标准比色液按“试液中预计的铁含量”为 10 μg~100 μg 相对应的配制方法配制。

6.5.4.2 测定

称取约 2 g 液体试样(约 1 g 固体试样),精确至 0.000 2 g,置于瓷坩埚中,加 20 mL 水全部溶解,于通风橱中边搅拌边缓慢滴加 6.5 mL 过氧化氢溶液,继续搅拌 1 min。

将瓷坩埚置于电炉上加热直至蒸干,转入高温炉中于 600 °C ± 20 °C 下灼烧 10 min,冷却。沿坩埚壁加入 1 mL 盐酸溶液(1+1)和适量水,加热溶解残渣,冷却后将溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中,按 GB/T 3049—2006 中 6.4 的规定,从“必要时,加水至 60 mL”开始对试验溶液进行操作。

同时进行空白试验,空白试验是在制备试验溶液的同时不加样品,其他试剂加入量与处理样品时相同。

6.5.5 试验数据处理

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_6 计,按公式(6)计算:

$$w_6 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试样质量的数值,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相对偏差不大于 20%。

7 检验规则

7.1 本标准采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列要求:

a) 本标准要求中规定的所有指标项目为型式检验项目,在正常生产情况下,每六个月至少进行一次型式检验。在下列情况之一时,应进行型式检验:

- 1) 更新关键生产工艺;
- 2) 主要原料有变化;
- 3) 停产又恢复生产;
- 4) 与上次型式检验有较大差异;
- 5) 合同规定。

b) 本标准要求中规定的硫化钠含量、硫化钠含量、碳酸钠含量指标为出厂检验项目,应逐批检验。

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同规格产品为一批。固体产品每批不超过 60 t,液体产品根据储存容器大小确定。

7.3 按 GB/T 6678、GB/T 6679、GB/T 6680 的规定确定采样单元数和采样方法。将采取的至少 200 g 液体或 100 g 固体样品混合均匀后分别装于两个清洁、干燥的样品瓶或样品袋中,贴上标签,注明:生产厂名、产品名称、规格、批号或生产日期。一份供分析检验用,一份保存备查。

7.4 检验结果中如有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要求时,则整批产品为不合格。

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

8 标志、标签

8.1 工业硫氢化钠包装容器上应有清晰、明显、牢固的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、规格、净含量、批号或生产日期和本标准编号以及 GB 190 规定的“腐蚀性物质”标签,和 GB/T 191—2008 规定的“怕晒”“怕雨”标志。

8.2 每批出厂的工业硫氢化钠都应附有安全技术说明书和质量证明书。质量证明书内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、规格、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。

9 包装、运输和贮存

9.1 包装

固体片状硫氢化钠采用袋包装,每包装单元净含量分别为 25 kg 或 900 kg 等,凝固状硫氢化钠采用铁桶包装,每桶净含量 150 kg 或 300 kg;液体产品采用塑料罐(净含量 1 200 kg)或槽车装运。或按用户要求并符合贮运安全规定的其他包装形式。

9.2 运输

工业硫氢化钠产品运输时应注意防止日晒、雨淋、受热,保持包装完好。

9.3 贮存

工业硫氢化钠产品应贮存于阴凉、干燥、通风的库房中,防止雨淋、受潮、受热,不得与酸碱及腐蚀性物品接触。若使用储罐贮存,应注意储罐的密封性。贮存场所应采用防爆型照明、通风设施;不应使用易产生火花的机械设备和工具。
