

前 言

本标准由国家质量监督检验检疫总局提出并归口。

本标准起草单位：北海出入境检验检疫局。

本标准主要起草人：肖焕新、何流、李一明、吴俊逸、尹继先。

烟火药剂中氯酸盐含量的测定

警告：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，使用者有责任采用适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法律规定的条件。本标准涉及的烟火药剂是一种易燃易爆的危险品，以下是最主要的安全技术规定：

- a) 试样的制备应在有安全防护措施条件下进行；
- b) 试样的制备和存放量不能超过安全防护允许的条件；
- c) 试样干燥应在安全防爆干燥箱中进行，其干燥温度不超过 55℃；
- d) 剩余试样和试验过的试样应及时进行销毁。

1 范围

本标准规定了烟火药剂中氯酸盐含量测定的方法及安全技术规定。

本标准适用于烟火药剂中氯酸盐含量的测定。测定范围：氯酸盐含量（以 ClO_3^- 的质量分数计）大于 0.02%。

2 规范性引用文件

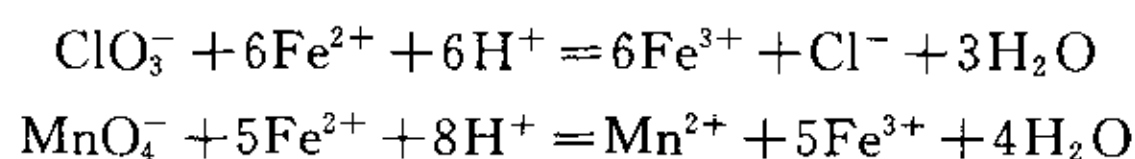
下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则
- GB/T 15813—1995 烟花爆竹成型药剂 样品分离和粉碎

3 原理

烟火药剂经适当预处理后，含氯酸盐的样液用已知过量的亚铁盐还原，再用高锰酸钾标准滴定溶液滴定过量的亚铁离子，同时做空白试验。根据两次滴定所消耗高锰酸钾标准滴定溶液的体积之差可计算出氯酸盐的含量。

4 反应式



5 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和 GB/T 6682 中规定的至少 3 级的水。

- 5.1 无水乙醇。
- 5.2 丙酮。
- 5.3 草酸钠（基准试剂）。
- 5.4 硫酸： $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。
- 5.5 磷酸： $\rho=1.69 \text{ g/mL}$ 。
- 5.6 硫酸亚铁溶液：称取约 5 g 硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ），溶于 90 mL 水中，再加入 10 mL 硫酸，用时

现配。

5.7 硫酸锰溶液:称取约 67 g 硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),溶于 400 mL 水中,加入 160 mL 磷酸和 133 mL 硫酸,用水稀释至 1 000 mL。

5.8 高锰酸钾标准滴定溶液: $c\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right)=0.1 \text{ mol/L}$ 。配制与标定按 GB/T 601 的规定执行。

6 仪器

一般实验室常用仪器和以下装置:

——按 GB/T 15813—1995 中第 3 章的要求;

——安全型防爆烘箱,控温精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$;

——分析天平:分度值为 0.1 mg;

——抽滤装置;

——4 号砂芯坩埚,30 mL;

——恒温水浴锅。

7 试样的制备

7.1 按照 GB/T 15813—1995 中的第 4 章规定制备试样。

7.2 试样在 5.2 中规定的安全型防爆烘箱中于 $50^\circ\text{C} \sim 55^\circ\text{C}$ 干燥 4 h 后,置于干燥器内冷却至室温。

8 分析步骤

8.1 准确称取约 5 g 试样(精确至 0.1 mg),置于洁净并干燥的 4 号砂芯坩埚中,50 mL 乙醇分两次加入砂芯坩埚中,充分搅拌后抽滤,滤渣用 20 mL 丙酮分多次洗涤,并抽滤,静置使砂芯坩埚中的乙醇和丙酮基本挥发。

8.2 沿用 8.1 中的抽滤装置,换上另一洁净的抽滤瓶,用约 700 mL 热水分多次冲洗砂芯坩埚,将滤液移至一个洁净的 1 000 mL 容量瓶中,并用水多次洗涤抽滤瓶,洗液全部转移至容量瓶中,冷却至室温后,加水稀释至刻度,摇匀。

8.3 准确量取 $10 \text{ mL} \pm 0.05 \text{ mL}$ 试液于 300 mL 的锥形瓶中,加水 50 mL,加 4 mL 硫酸和 5 mL 磷酸,若试液呈粉红色或橙黄色,则用硫酸亚铁溶液滴定至粉红色或橙黄色消失至稳定。

8.4 加 10 滴硫酸锰溶液,在 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中加热后,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色保持 30 s 以上(滴定至终点时溶液温度应在 65°C 以上)。

8.5 准确加入 $20 \text{ mL} \pm 0.05 \text{ mL}$ 硫酸亚铁溶液,在电炉上缓慢煮沸 5 min,冷却至室温后用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色保持 30 s 不褪色即为终点,记录所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积(V_1),同时用水做空白试验,并记录所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积(V_0)。

8.6 当 $V_0 - V_1 < 0.3 \text{ mL}$ 时,按 8.7 至 8.10 的分析程序进行。

8.7 同 8.1 的操作方法。

8.8 用约 200 mL 热水分多次冲洗砂芯坩埚并用 8.7 中的抽滤装置抽滤,将滤液收集在一个 500 mL 的锥形瓶中,将滤液冷却至室温后加 10 mL 硫酸和 5 mL 磷酸,若滤液呈粉红色或橙黄色,则用硫酸亚铁溶液滴定至粉红色或橙黄色消失至稳定。

8.9 加 10 滴硫酸锰溶液,在 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中加热,用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色保持 30 s 以上(滴定至终点时溶液温度应在 65°C 以上)。

8.10 准确加入 $25 \text{ mL} \pm 0.05 \text{ mL}$ 硫酸亚铁溶液,在电炉上缓慢煮沸 5 min,冷却至室温后用高锰酸钾标准滴定溶液滴定至溶液呈微红色,保持 30 s 不褪色即为终点,记录所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积(V_1),同时用水做空白试验,并记录所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积(V_0)。

9 结果计算

氯酸盐的含量以氯酸根离子(ClO_3^-)的质量分数 W 计,数值以%表示,按下列公式计算(当 $V_0 - V_1 > 0.3$ mL 时,按式(1)计算,当 $V_0 - V_1 < 0.3$ mL 时,按公式(2)计算):

$$w = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 0.01391}{m \times 10/1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$w = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 0.01391}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V_0 ——空白试验所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——滴定试液所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度(以 $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$ 计),单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样的质量,单位为克(g);

0.01391——1毫摩尔氯酸盐(以 $\frac{1}{6}\text{ClO}_3^-$ 计)的质量,单位为克(g)。

所得结果按 GB/T 8170 的规则修约至第二位小数。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

10 允许差

在重复性条件下所得两个单次分析值的允许差见表1。

表1 重复性条件下所得两个单次分析值的允许差

%

含量范围	允许差
>20	0.5
1~20	0.1
<1	0.05