



中华人民共和国国家标准

GB/T 23854—2019
代替 GB/T 23854—2009

溴 氯 海 因

Bromochloro-5,5-dimethylhydantoin

2019-08-30 发布

2020-07-01 实施

国家市场监督管理总局
中国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 23854—2009《溴氯海因》，与 GB/T 23854—2009 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 增加了规范性引用文件“GB 6944—2012 危险货物分类和品名编号”(见第 2 章)；
- 增加了“术语和定义”(见第 4 章)；
- 删除了色度及其测定方法(见 2009 年版的表 1 和 4.4)；
- 删除了三氯甲烷不溶物及其测定方法(见 2009 年版的表 1 和 4.5)；
- 溴氯海因含量的测定方法中增加了电位滴定法(见 6.2.1)；
- 将“溴含量”改为“活性溴含量”，测定方法由容量法改为电位滴定法(见表 1 和 6.3, 2009 年版的 4.2)；
- 将“氯含量”改为“活性氯含量”，测定方法由容量法改为电位滴定法(见表 1 和 6.3, 2009 年版的 4.2)；
- 增加了非活性氯含量(以 NaCl 计)及其测定方法(见表 1 和 6.3)；
- 调整了包装、贮存条件并延长了产品贮存期(见第 8 章, 2009 年版的第 6 章)；
- 删除了安全提示, 将其内容补充后调整为警示(见 2009 年版的第 7 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: 山东龙口科达化工有限公司、广州特种承压设备检测研究院、安徽正超检测科技有限公司、天津海化环境工程有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院、嘉善绿野环保材料厂。

本标准主要起草人: 孙宜锋、刘嘉庆、刘露璐、王艺林、邵宏谦、樊大勇、张伟强、朱春莲、郭登元、林静。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 23854—2009。

溴 氯 海 因

警示——溴氯海因属于 GB 6944—2012 规定的 5.1 类氧化性物质和第 8 类腐蚀性物质,对皮肤和眼睛有刺激性和腐蚀性。操作人员进行作业时,应戴橡胶耐酸碱手套和防护眼镜、口罩,避免与皮肤直接接触。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

本标准规定了溴氯海因的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存。

本标准适用于由 5,5-二甲基海因经卤代而制得的溴氯海因,主要用于工业循环水、油田注水、生活污水及景观娱乐用水的杀菌灭藻,也可用于泳池、医疗污水、食品加工储存、水产养殖的消毒杀菌和疫区的防疫消毒等。

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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 6944—2012 危险货物分类和品名编号

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8946 塑料编织袋通用技术要求

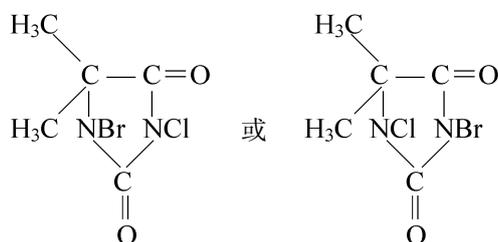
3 化学式

3.1 分子式

$C_5H_6BrClN_2O_2$

相对分子质量:241.5(按 2016 年国际相对原子质量)。

3.2 结构式



4 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

4.1

活性氯 active chlorine

产品中含有的具有氧化能力的氯。

4.2

非活性氯 inactive chlorine

产品中含有的没有氧化能力的氯,主要为氯化钠杂质。

4.3

总氯 total chlorine

产品中含有的所有的氯,包括活性氯和非活性氯。

4.4

活性溴 active bromine

产品中含有的具有氧化能力的溴。

5 要求

5.1 外观:白色、类白色结晶粉末。

5.2 溴氯海因应符合表 1 要求。

表 1

项目	指标	
	I 型	II 型
溴氯海因的质量分数/%	≥ 98.0	96.0
活性溴的质量分数/%	31.5~34.5	31.0~34.0
活性氯的质量分数/%	13.5~15.7	13.2~15.3
非活性氯的质量分数(以 NaCl 计)/%	≤ 0.6	3.5
干燥失重(65 °C, 2 h)/%	≤ 0.5	0.5

6 试验方法

警示——本标准使用的强酸具有腐蚀性,使用时应注意。溅到身上时,用大量水冲洗,避免吸入或接触皮肤。

6.1 通则

本标准所用试剂,除非另有规定,应使用分析纯试剂和符合 GB/T 6682 中三级水的规定。

试验中所需标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

6.2 溴氯海因含量的测定

6.2.1 电位滴定法(仲裁法)

6.2.1.1 方法提要

试样与碘化钾反应析出碘,使用电位滴定仪,在酸性介质中用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘,根据滴定反应化学计量点前后的电位变化确定滴定终点。

6.2.1.2 试剂或材料

6.2.1.2.1 硫酸溶液:1+6。

6.2.1.2.2 碘化钾溶液:100 g/L。

6.2.1.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 约为0.2 mol/L。

6.2.1.3 仪器设备

自动电位滴定仪:配有铂复合电极。

6.2.1.4 试验步骤

称取约0.13 g~0.15 g试样,精确至0.2 mg,置于150 mL棕色碘量瓶中,加入约30 mL水及10 mL碘化钾溶液,放入搅拌子,密封碘量瓶,置于自动电位滴定仪上。开启搅拌,搅拌约10 min待试样溶解,加入5 mL硫酸溶液,摇匀,用水冲洗瓶壁及塞子。将电极插入待测液中,启动电位滴定仪,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至电位突跃点。记录所用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_s 。同时做空白试验,记录所用硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积 V_0 。

6.2.1.5 结果计算

溴氯海因含量以质量分数 ω_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$\omega_1 = \frac{(V_s - V_0)cM/4 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_s ——试样消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——溴氯海因的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=241.5$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

6.2.1.6 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0.05%。

6.2.2 容量法

6.2.2.1 方法提要

试样与碘化钾反应析出碘,以淀粉为指示液,在酸性介质中用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,计算溴氯海因含量。

6.2.2.2 试剂或材料

6.2.2.2.1 硫酸溶液:1+5。

6.2.2.2.2 碘化钾溶液:100 g/L。

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

6.2.2.2.4 淀粉指示液:10 g/L。

6.2.2.3 试验步骤

称取约 0.15 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 150 mL 棕色碘量瓶中。加入 20 mL 碘化钾溶液,用铝箔封口(或用水封),避光振摇(或用磁力搅拌器搅拌)10 min,待试样溶解后加入 5 mL 硫酸溶液,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。近终点时加 1 mL 淀粉指示液,继续滴定至蓝色刚好消失为终点,记录所用硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V 。同时做空白试验,记录所用硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V_0 。

6.2.2.4 结果计算

溴氯海因含量以质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(V - V_0)cM/4 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V ——试样消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M ——溴氯海因的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=241.5$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

6.2.2.5 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 0.2%。

6.3 活性溴含量、活性氯含量、非活性氯含量的测定

6.3.1 方法提要

试样与抗坏血酸反应,把具有氧化能力的溴和氯还原生成溴、氯离子。使用自动电位滴定仪,在酸性介质中用硝酸银标准滴定溶液滴定,根据滴定反应化学计量点前后的电位变化,确定滴定终点。

6.3.2 试剂或材料

6.3.2.1 硝酸溶液:1+1。

6.3.2.2 抗坏血酸溶液:60 g/L,有效期 15 d。

6.3.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)$ 约为 0.1 mol/L。

6.3.3 仪器设备

自动电位滴定仪,配有银复合电极。

6.3.4 试验步骤

称取约 0.1 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 150 mL 棕色碘量瓶中。依次加入 30 mL 水、5 mL 抗坏血

酸溶液,密闭搅拌至试样完全溶解。然后加入 5 mL 硝酸溶液,将电极插入待测液中,用硝酸银标准滴定溶液进行电位滴定至电位第一突跃点,记录所用硝酸银标准滴定溶液的体积 V_1 ;继续滴定至电位第二突跃点,记录所用硝酸银标准滴定溶液的体积 V_2 。同时做空白试验,记录所用硝酸银标准滴定溶液的体积 V_0 。

6.3.5 结果计算

6.3.5.1 活性溴的含量以质量分数 ω_3 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$\omega_3 = \frac{(V_1 - V_0)cM_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

V_1 ——第一突跃点消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——空白试验消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M_1 ——溴的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 79.90$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

6.3.5.2 总氯含量以质量分数 ω_4 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$\omega_4 = \frac{(V_2 - V_1)cM_2 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

V_2 ——第二突跃点消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——第一突跃点消耗硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

M_2 ——氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 35.45$);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

6.3.5.3 活性氯含量以质量分数 ω_5 计,数值以%表示,按式(5)或式(6)计算:

a) 当 $(V_1 - V_0) > (V_2 - V_1)$ 时,按式(5)计算:

$$\omega_5 = \frac{2M_2\omega_1}{2M - M_3} - \frac{M_3M_2\omega_3}{(2M - M_3)M_1} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

M_2 ——氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 35.45$);

ω_1 ——溴氯海因的质量分数,%;

M ——溴氯海因的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M = 241.5$);

M_3 ——二溴海因的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_3 = 285.94$);

ω_3 ——活性溴的质量分数,%;

M_1 ——溴的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 79.90$)。

计算结果表示到小数点后两位。

b) 当 $(V_1 - V_0) \leq (V_2 - V_1)$ 时,按式(6)计算:

$$\omega_5 = \frac{2M_2\omega_1}{M_4} - \left(\frac{2M}{M_4} - 1\right) \frac{M_2}{M_1} \omega_3 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

M_2 ——氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_2 = 35.45$);

w_1 ——溴氯海因的质量分数, %;

M_4 ——二氯海因的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M_4 = 197.02$);

M ——溴氯海因的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M = 241.5$);

M_1 ——溴的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M_1 = 79.90$);

w_3 ——活性溴的质量分数, %。

计算结果表示到小数点后两位。

6.3.5.4 非活性氯(以 NaCl 计)含量以质量分数 w_6 计, 数值以 % 表示, 按式(7)计算:

$$w_6 = \frac{(w_4 - w_5)M_5}{M_2} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

w_4 ——总氯的质量分数, %;

w_5 ——活性氯的质量分数, %;

M_5 ——氯化钠的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M_5 = 58.44$);

M_2 ——氯的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol) ($M_2 = 35.45$)。

计算结果表示到小数点后两位。

6.3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 平行测定结果绝对差值不大于 0.05%。

6.4 干燥失重的测定

6.4.1 方法提要

试样在压力为 -0.090 MPa ~ -0.095 MPa, 温度为 (65 ± 2) °C 条件下干燥 2 h 时所失去的质量。

6.4.2 仪器设备

6.4.2.1 真空干燥箱。

6.4.2.2 培养皿: $\phi 110$ mm。

6.4.3 试验步骤

将培养皿在压力为 -0.090 MPa ~ -0.095 MPa, (65 ± 2) °C 条件下干燥至恒量, 在培养皿中加入约 15 g 试样(粒料或片料要研成粉末)并称量, 精确至 0.2 mg。将盛有试样的培养皿放置真空干燥箱中, 在压力为 -0.090 MPa ~ -0.095 MPa, 温度为 (65 ± 2) °C 下烘干 2 h, 取出置于干燥器内, 冷却至室温后称量。

6.4.4 结果计算

干燥失重以质量分数 w_7 计, 数值以 % 表示, 按式(8)计算:

$$w_7 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_1 ——干燥前培养皿与样品质量的数值, 单位为克(g);

m_2 ——干燥后培养皿与样品质量的数值, 单位为克(g);

m_0 ——培养皿质量的数值, 单位为克(g)。

计算结果表示到小数点后两位。

6.4.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果绝对差值不大于 0.02%。

7 检验规则

7.1 本标准规定的全部指标项目为出厂检验项目,应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定逐批检验。生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准要求。

7.2 溴氯海因产品每批不超过 20 t。

7.3 按 GB/T 6678 规定确定采样单元数。采样时用采样器插入每袋所装产品高度约 3/4 处取出样品,置瓷盘内经仔细混合均匀后,用四分法缩取试样约 100 g,分装于两个清洁干燥的棕色磨口瓶内,瓶上粘贴标签,注明生产厂名称、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名,一瓶作检验用,另一瓶密封保存三个月备查。

7.4 按 GB/T 8170 中修约值比较法进行判定。

7.5 检验结果中如果有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装单元中采样核验。核验结果仍有一项不符合本标准要求时,整批产品为不合格。

8 标志、包装、运输和贮存

8.1 溴氯海因的外包装上应涂刷牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、产品名称、商标、型号、净含量、批号或生产日期、标准编号及 GB 190 中规定的“腐蚀性物质”和“氧化性物质”标志。

8.2 溴氯海因采用双层包装,内包装采用聚乙烯薄膜袋,厚度不小于 0.1 mm,包装容积应大于外包装;外包装采用聚丙烯塑料编织袋,其性能和检验方法应符合 GB/T 8946 的规定。外包装也可用纸板桶或塑料桶。每袋净质量 25 kg、50 kg 或依顾客要求而定。包装的内袋用腈纶绳、涤纶绳或其他质量相当的绳扎口,外袋用缝包机封口,缝线应整齐无漏缝。

8.3 溴氯海因在运输过程中不得与其他货物混装,应有遮盖物,避免雨淋或受潮;并保持包装完整、标志清晰。

8.4 溴氯海因应贮存在干燥、阴凉通风的仓库中,防潮、防晒、防止与明火接触,不得与酸性、碱性、还原性及油脂类等物质混存。

8.5 溴氯海因贮存期为两年。溴氯海因具有强氧化性,对包装材料有一定的腐蚀性,长期贮存时,应注意观察包装物的腐蚀情况,酌情更换。
