

ICS 71. 100. 35
G 77
备案号: 60482—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3657—2017

代替 HG/T 3657—2008

水 处 理 剂 异噻唑啉酮衍生物

Water treatment chemicals—Isothiazolione derivatives

2017-11-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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 HG/T 3657—2008《水处理剂 异噻唑啉酮衍生物》。与 HG/T 3657—2008 相比，除编辑性修改外主要技术变化如下：

- 活性物含量指标Ⅱ类产品由原来的“1.50 %~1.80 %”改为“ ≥ 2.0 %”（见表 1，2008 年版的表 1）；
- Ⅰ类产品密度由原来的“1.26~1.32”改为“1.24~1.32”，Ⅱ类产品密度由原来的“1.02~1.05”改为“ ≥ 1.03 ”（见表 1，2008 年版的表 1）；
- 增加了杀生率的指标和测定方法（见表 1 和 6.6）；
- 贮存期延长至 12 个月（见 8.5，2008 年版的 7.5）；
- 增加了附录 A 的内容（见附录 A）。

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水处理剂分技术委员会（SAC/TC63/SC5）归口。

本标准起草单位：大连百傲化学股份有限公司、陕西省石油化工研究设计院、常州泵源水处理有限公司、中海油天津化工设计研究院有限公司、中国石油化工股份有限公司北京北化院燕山分院、南京御水科技有限公司、天津正达科技有限责任公司等。

本标准主要起草人：刘宪武、杨俊伟、黄亚君、白莹、樊大勇、陈伟、张全、王妍。

本标准所替代标准的版本发布情况为：

- HG/T 3657—1999；HG/T 3657—2008。

水 处 理 剂

异噻唑啉酮衍生物

警示——水处理剂异噻唑啉酮衍生物具有腐蚀性，当与眼睛、皮肤接触时会造成灼伤，还会引起过敏性皮炎。操作时必须穿防护服、戴防护眼镜和橡皮手套；一旦接触人体必须及时用大量水冲洗。

1 范围

本标准规定了水处理剂异噻唑啉酮衍生物的要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于水处理剂异噻唑啉酮衍生物，该产品主要用作工业水处理中的杀生剂，还可应用于涂料、造纸、油田、农业等领域。

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/T 191 包装储运图示标志

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/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 22594—2008 水处理剂 密度测定方法通则

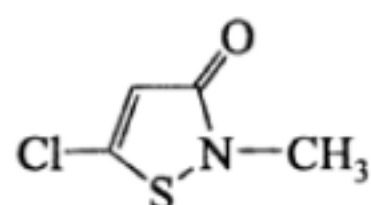
GB/T 22595—2008 杀生剂能效的评价方法 异养菌

3 产品成分

水处理剂异噻唑啉酮衍生物中主要包含两种成分：

a) 5-氯-2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（CMI）

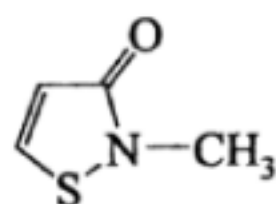
结构式：



相对分子质量：149.59（按 2016 年国际相对原子质量）

b) 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮（MI）

结构式：



相对分子质量：115.15（按 2016 年国际相对原子质量）

4 产品分类

- 水处理剂异噻唑啉酮衍生物分为两类：
- Ⅰ类：活性物含量为 14.0 %～15.0 %，可用作杀生剂，也可用于制备低活性物含量的产品；
 - Ⅱ类：活性物含量≥2.0 %，用作杀生剂。

5 要求

5.1 外观

Ⅰ类产品为无色至淡黄色或淡黄绿色透明液体；Ⅱ类产品为无色至淡黄色或淡蓝绿色透明液体。

5.2 技术指标

水处理剂异噻唑啉酮衍生物的技术指标应符合表 1 的要求。

表 1

项 目	指 标	
	Ⅰ 类	Ⅱ 类
活性物含量/%	14.0～15.0	≥2.0
CMI/MI（质量分数比）	2.5～3.4	2.5～3.4
pH 值（原液）	2.0～4.0	2.0～5.0
密度（20℃）/(g/cm ³)	1.24～1.32	≥1.03
杀生率（24 h）/%	≥99.5	

6 试验方法

6.1 通则

本标准所用试剂和水，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，在没有特殊注明时，均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

6.2 活性物含量的测定

6.2.1 高效液相色谱法（仲裁法）

6.2.1.1 原理

利用 CMI、MI 两种物质在高效液相色谱固定相上吸附和解吸速度的差异对其进行分离。经紫外检测器检测，通过色谱峰峰面积计算其含量。

6.2.1.2 试剂或材料

6.2.1.2.1 甲醇（色谱纯）。

6.2.1.2.2 CMI 标准样品（纯度 $\geq 99.5\%$ ）和 MI 标准样品（纯度 $\geq 99.5\%$ ）。

6.2.1.3 仪器设备

高效液相色谱仪：配有紫外检测器和数据处理系统。

分析检测条件如下：

- 色谱柱：Kromasil-C₁₈ 柱；
- 流动相：甲醇：水=40：60（体积比）；
- 流速：1 mL/min；
- 检测器波长：254 nm 或 273 nm；
- 柱温：30℃；
- 定量环：2 μ L~5 μ L。

6.2.1.4 试验步骤

6.2.1.4.1 标准样品溶液的制备

称取约 0.3 g CMI 标准样品、约 0.1 g MI 标准样品，精确至 0.2 mg（此称样量适用于 254 nm 波长测定。若用 273 nm 波长进行测定，则需将称样量减半）。置于 50 mL 容量瓶中，加流动相溶解并稀释到刻度，摇匀。从上述溶液中用移液管量取 5 mL，置于 50 mL 容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀，备用。

6.2.1.4.2 校正因子的测定

用注射器将标准样品溶液注入定量环进行高效液相色谱分析，至少连续进样 5 次以上。分别积分计算 CMI、MI 两种标准样品的平均峰面积 S_A 、 S_B 。

6.2.1.4.3 校正因子的计算

6.2.1.4.3.1 CMI 标准样品的校正因子以 $f(A)$ 计，数值以 g/mm^2 表示，按公式（1）计算：

$$f(A) = \frac{m_A a}{S_A} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_A ——CMI 标准样品的质量的数值，单位为克（g）；

a ——CMI 标准样品的纯度；

S_A ——连续测定 5 次以上标准样品溶液所得的 CMI 标准样品色谱峰面积的平均值的数值，单位为平方毫米（ mm^2 ）。

计算结果表示到小数点后 2 位。

6.2.1.4.3.2 MI 标准样品的校正因子以 $f(B)$ 计，数值以 g/mm^2 表示，按公式（2）计算：

$$f(B) = \frac{m_B a}{S_B} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

m_B ——MI 标准样品的质量的数值，单位为克（g）；

a ——MI 标准样品的纯度；

S_B ——连续测定 5 次以上标准样品溶液所得的 MI 标准样品色谱峰面积的平均值的数值，单位为平方毫米 (mm^2)。

计算结果表示到小数点后 2 位。

6.2.1.4.4 测定

称取 0.2 g I 类样品或 1.4 g II 类样品，精确至 0.2 mg。置于 50 mL 容量瓶中，用流动相稀释至刻度，摇匀。

用注射器将试液注入定量环进行高效液相色谱分析，至少连续进样 3 次以上，分别积分计算试液中 CMI、MI 组分的平均峰面积 S_A 、 S_B 。

6.2.1.5 试验数据处理

6.2.1.5.1 CMI 的含量以质量分数 w_{CMI} 计，数值以 % 表示，按公式 (3) 计算：

$$w_{\text{CMI}} = \frac{f(A)S_A}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$f(A)$ ——按公式 (1) 计算出的校正因子的数值，单位为克每平方毫米 (g/mm^2)；

S_A ——连续测定 3 次以上试液所得的 CMI 活性物色谱峰面积的平均值的数值，单位为平方毫米 (mm^2)；

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 2 位。

6.2.1.5.2 MI 的含量以质量分数 w_{MI} 计，数值以 % 表示，按公式 (4) 计算：

$$w_{\text{MI}} = \frac{f(B)S_B}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$f(B)$ ——按公式 (2) 计算出的校正因子的数值，单位为克每平方毫米 (g/mm^2)；

S_B ——连续测定 3 次以上试液所得的 CMI 活性物色谱峰面积的平均值的数值，单位为平方毫米 (mm^2)；

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 2 位。

6.2.1.5.3 活性物含量以质量分数 w_1 计，数值以 % 表示，按公式 (5) 计算：

$$w_1 = w_{\text{CMI}} + w_{\text{MI}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

w_{CMI} ——按公式 (3) 计算出的试样中 CMI 的质量分数，以 % 表示；

w_{MI} ——按公式 (4) 计算出的试样中 MI 的质量分数，以 % 表示。

计算结果表示到小数点后 2 位。

6.2.1.6 允许差

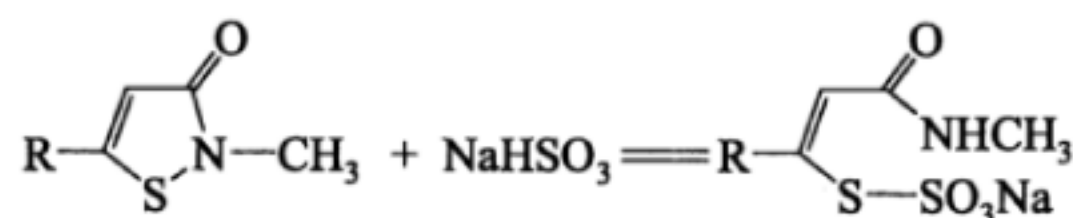
取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值，I 类产品不大于 0.2 %，II 类产品不大于 0.04 %。

6.2.2 氧化还原滴定法

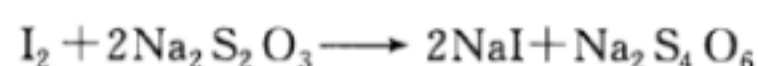
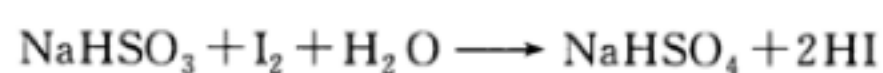
6.2.2.1 原理

异噻唑啉酮衍生物与亚硫酸氢钠定量反应，过量的亚硫酸氢钠与碘反应。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘。

反应式如下：



(式中 R 为 H 或 Cl)



6.2.2.2 试剂或材料

6.2.2.2.1 亚硫酸氢钠溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{NaHSO}_3\right) \approx 0.5 \text{ mol/L}$ 。

称取 6.5 g 亚硫酸氢钠，溶于 250 mL 水中。此溶液有效期 3 d。

6.2.2.2.2 碘溶液： $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.12 \text{ mol/L}$ 。

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

6.2.2.2.4 淀粉指示液：10 g/L。

6.2.2.3 试验步骤

用减量法称取约 1 g I 类试样或约 7 g II 类试样，精确至 0.2 mg。置于预先加有 30 mL 水的 250 mL 碘量瓶中，摇匀。加入 10.00 mL 亚硫酸氢钠溶液，放置 60 min。

用移液管量取 50.00 mL 碘溶液，置于上述碘量瓶中，立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定。溶液呈浅黄色时，加入 1 mL~2 mL 淀粉指示液，继续滴定至蓝色消失即为终点。

同时进行空白试验。

注：试验温度为 $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，温度过低或过高对试验结果有一定影响。

6.2.2.4 试验数据处理

活性物含量以质量分数 w_2 计，数值以 % 表示，按公式 (6) 计算：

$$w_2 = \frac{(V - V_0)cM \times 10^{-3}/2}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中：

V ——滴定试液消耗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实际浓度的准确数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

M ——异噻唑啉酮衍生物的平均摩尔质量的数值 [按 CMI/MI(质量分数比)=3/1 计算]，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=139.19$)；

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 2 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，Ⅰ类产品不大于 0.1 %，Ⅱ类产品不大于 0.02 %。

6.3 CMI/MI（质量分数比）的测定

CMI/MI（质量分数比）按公式（7）计算：

$$\text{CMI/MI} = \frac{w_{\text{CMI}}}{w_{\text{MI}}}$$

..... (7)

式中：

w_{CMI} ——按公式（3）计算出的试样中 CMI 的质量分数，以 % 表示；

w_{MI} ——按公式（4）计算出的试样中 MI 的质量分数，以 % 表示。

计算结果表示到小数点后 2 位。

6.4 pH 值的测定

6.4.1 仪器设备

酸度计：精度 0.02 pH 值单位。

6.4.2 试验步骤

将试样倒入 100 mL 烧杯中，将电极浸入溶液中，在已定位的酸度计上读出 pH 值。

6.5 密度的测定

按 GB/T 22594—2008 中密度计法对试样进行密度的测定。

6.6 杀生率的测定

按 GB/T 22595—2008 将Ⅱ类产品配成 100 mg/L 的试液进行杀生率的测定。Ⅰ类产品需折算成Ⅱ类产品后进行试液配制及测定。

注：表中所列杀生率指标是以实验室配水检测为前提。

7 检验规则

7.1 本标准规定的全部指标项目为型式检验项目。每 3 个月至少进行一次型式检验。其中除杀生率外的其他指标应逐批检验。

7.2 每批产品不超过 10 t。

7.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。

7.4 采样时先充分搅匀，再用玻璃管或聚乙烯塑料管插入桶深的 2/3 处采样，总量不少于 1 000 mL。充分混匀，分装入两个清洁、干燥的塑料瓶中，密封。瓶上贴标签，注明生产厂家、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶保存 3 个月备查。

7.5 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法进行判定。

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

8 标志、包装、运输、贮存

8.1 水处理剂异噻唑啉酮衍生物的包装桶上应涂刷牢固的标志，内容包括：生产厂名、产品名称、商标、批号或生产日期、净质量、厂址及 GB/T 191 规定的“向上”标志。

8.2 每批出厂的水处理剂异噻唑啉酮衍生物应附有质量合格证和检验报告。

8.3 水处理剂异噻唑啉酮衍生物应采用聚乙烯塑料桶包装，每桶净质量 25 kg、250 kg，或依客户要求而定。

8.4 水处理剂异噻唑啉酮衍生物在运输过程中应防止曝晒。

8.5 水处理剂异噻唑啉酮衍生物应贮存在通风、干燥的库房内，贮存期为 12 个月。室温下贮存期与热稳定时间的关系及热稳定性实验参见附录 A。

附录 A
(资料性附录)
热稳定性试验

A.1 原理

将试样密封于安瓿瓶中，在 55℃ 下连续焙烘一定时间后，与未经焙烘的同一试样进行对比，以活性物含量下降和外观变化（颜色加深和产生沉淀）的程度表示其热稳定性。

55℃ 下热稳定时间与室温下贮存（避光）期的对应关系见表 A.1。

表 A.1

55℃ 下热稳定时间	室温下贮存期
1 周	3 个月
2 周	6 个月
3 周	9 个月
4 周	12 个月

A.2 仪器设备

A.2.1 安瓿瓶（或其他玻璃密闭容器）。

A.2.2 喷灯。

A.2.3 电热恒温烘箱或恒温水浴。

A.3 试验步骤

A.3.1 安瓿瓶的准备

将安瓿瓶洗净，放入水中，煮沸 1 h。取出，在 105℃ ± 2℃ 的烘箱中烘干。放入干燥器中，冷却至室温。

A.3.2 试样装瓶

将试样装入按 A.3.1 规定准备的安瓿瓶中，试样的液面需距离瓶口不少于 3 cm，瓶颈内壁部分不应被试样污染。用喷灯将安瓿瓶口熔融密封。在瓶上粘贴标签，注明样品名称和时间。操作过程中保持瓶口向上。

A.3.3 焙烘

将密封的安瓿瓶置于 55℃ 的电热恒温烘箱或恒温水浴中，在 55℃ 下焙烘 4 周。取出安瓿瓶，冷却至室温。

A. 3. 4 对比和检测

A. 3. 4. 1 以未经焙烘的原样为参照，观察试样的颜色变化和是否有明显的沉淀产生。

A. 3. 4. 2 按照 6. 2. 1 检测试样中活性物的含量。

A. 4 结果判定

A. 4. 1 热稳定性试验的判定标准如下：

- 活性物的含量下降不大于 5. 0 %；
- 颜色无明显变化或略有加深；
- 无明显的混浊或沉淀产生。

A. 4. 2 当以上 3 项均符合时，判定该试样的热稳定性合格。若有一项不符合，则判定该试样的热稳定性不合格。
