

团体标准

T/WHWX 010—2024

混凝土用防冻剂

Anti-freezing admixtures for concrete

2024 - 03 - 31 发布

2024 - 05 - 01 实施

万荣县混凝土外加剂协会 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 分类、代号和标记 2

5 技术要求 3

6 试验方法 5

7 检验规则 9

8 产品说明书、包装、贮存及退货 10

附录 A（规范性） 防冻剂中硫氰酸盐（以硫氰酸根计）含量的测定方法 12

附录 B（规范性） 防冻剂中亚硝酸盐（以亚硝酸根计）含量的测定方法 14

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由万荣县混凝土外加剂协会提出。

本文件由万荣县混凝土外加剂协会归口。

本文件技术咨询单位：山西宇昕建材产业技术研究院有限公司、山西省建筑业协会砼外加剂专业委员会、运城市综合检验检测中心。

本文件负责起草单位：山西格瑞特建筑科技股份有限公司、山西省混凝土外加剂产品质量监督检验中心。

本文件参加起草单位：山西黄恒科技有限公司、山西中铁铁诚建材科技有限公司、山西金瑞宝建材有限公司、山西远航建材有限公司、山西浦华建材有限公司、运城市泓翔建材有限公司、山西瑞萨建材有限公司。

本文件主要起草人：乔醴峰、潘晋忠、张颖、秦满义、李存治、冯剑月。

本文件参加起草人：潘少华、郭永刚、郭小平、牛世军、潘国勤、潘首国、王磊、李少力、蔡雪燕、潘智华。

本文件审议专家：孙建荣、郭忠义、孙超渊、靳杰、刘超、曲启恒、郭新创、范升茂、樊俊龙、王姣峰、邵姣竹、贾亚云、董亚红、董海。

本文件审核专家：李晓峰、王磊、李志军、阎蕊珍、王国权、王小虎。

本文件为首次发布。

混凝土用防冻剂

1 范围

本文件规定了混凝土用防冻剂的术语和定义、分类、代号和标记、技术要求、试验方法、检验规则、产品说明书、包装、贮存、退货。

本文件适用于规定温度为 -5°C 、 -10°C 、 -15°C 的水泥混凝土防冻剂。按本文件规定温度检测合格的防冻剂可在比规定温度低 5°C 的条件下使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- 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 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 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8075 混凝土外加剂术语
- GB 8076 混凝土外加剂
- GB/T 8077 混凝土外加剂匀质性试验方法
- GB/T 14684 建设用砂
- GB/T 14685 建设用卵石、碎石
- GB 18588 混凝土外加剂中释放氨的测试方法
- GB 31040 混凝土外加剂中残留甲醛的限量
- GB/T 50080 普通混凝土拌合物性能试验方法标准
- GB/T 50081 混凝土物理力学性能试验方法标准
- GB/T 50082 普通混凝土长期性能和耐久性能试验方法
- JGJ 55 普通混凝土配合比设计规程
- JGJ 63 混凝土用水标准
- JG/T 23 混凝土试模
- JG/T 244 混凝土试验用搅拌机

3 术语和定义

GB/T 8075界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

防冻剂 anti-freezing admixture

能使混凝土在负温下硬化，并在规定养护条件下达到预期性能的外加剂。

3.2

液体防冻剂 liquid anti-freezing admixture

用于混凝土防冻施工的液态防冻剂。

3.3

粉状防冻剂 powder anti-freezing admixture

用于混凝土防冻施工的粉末状防冻剂。

3.4

无碱防冻剂 alkali-free anti-freezing admixture

碱（氧化钠当量）含量不大于1%的防冻剂。

3.5

有碱防冻剂 alkali anti-freezing admixture

碱（氧化钠当量）含量大于1%且小于生产厂控制值的防冻剂。

3.6

负温抗压强度比 ratio of compressive strength at minus temperature

掺加防冻剂的负温养护受检混凝土的抗压强度与标养28 d基准混凝土的抗压强度之比，以百分数表示。

3.7

负温收缩率比 ratio of shrinkage at minus temperature

掺加防冻剂的负温养护受检混凝土收缩率与基准混凝土收缩率的比值，以百分数表示。

3.8

释放氨 ammonia emitted from concrete admixture

混凝土外加剂经蒸馏后释放出的氨。

3.9

残留甲醛 residual formaldehyde

混凝土外加剂中以游离态存在的单分子甲醛和易解聚成单分子甲醛的聚甲醛。

3.10

硫氰酸盐含量 thiocyanate content

混凝土防冻剂中各种包含硫氰酸根物质的质量总和，以硫氰酸根质量分数计算和表示。

3.11

亚硝酸盐含量 nitrite content

混凝土防冻剂中各种包含亚硝酸根物质的质量总和，以亚硝酸根质量分数计算和表示。

4 分类、代号和标记

4.1 分类

防冻剂按照成分可分为强电解质无机盐类（氯盐类、氯盐阻锈类、无氯盐类）、水溶性有机化合物类、有机化合物与无机盐复合类、复合型防冻剂类（复合早强、引气、减水等组分）。

防冻剂按照产品形态分为液体防冻剂和粉状防冻剂。

防冻剂按照碱含量分为无碱防冻剂和有碱防冻剂。

4.2 代号

采用以下代号表示下列各种防冻剂的类型：

防冻剂：AfA；

液体防冻剂：AfA-L；

粉状防冻剂：AfA-P；

氯盐防冻剂：AfA-C；

无氯盐防冻剂：AfA-CF；

有碱防冻剂：AfA-A；

无碱防冻剂：AfA-AF；

规定温度为-5℃的防冻剂：AfA(-5)；

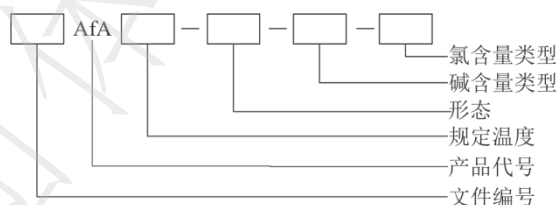
规定温度为-10℃的防冻剂：AfA(-10)；

规定温度为-15℃的防冻剂：AfA(-15)。

4.3 标记

4.3.1 标记方法

防冻剂的标记由执行文件编号、产品代号、规定温度、形态、碱含量类型、氯含量类型组成。表示如下：



4.3.2 示例

规定温度为-10℃的液体无碱无氯防冻剂标记为：

T/WHWX 010-2024 AfA(-10)-L-AF-CF

规定温度为-15℃的粉状有碱氯盐防冻剂标记为：

T/WHWX 010-2024 AfA(-15)-P-A-C

5 技术要求

5.1 防冻剂的通用要求

防冻剂的通用要求应符合表1的规定。

表1 防冻剂的通用要求

序号	项 目	指 标	
		液体防冻剂AfA-L	粉状防冻剂 AfA-P
1	含固量, %	S>25%时, 应控制在0.95S~1.05S S≤25%时, 应控制在0.90S~1.10 S	—
2	含水率, %	—	W>5%时, 应控制在0.90W~1.10W W≤5%时, 应控制在0.80W~1.20W
3	密度, g/cm ³	D>1.1时, 应控制在D±0.03 D≤1.1时, 应控制在D±0.02	—
4	细度, %	—	应在生产厂控制范围内
5	氯离子含量 (以质量分数计), %	不超过生产厂控制值, 其中无氯盐防冻剂或防冻剂在钢筋混凝土结构中使用 时≤0.1	
6	碱含量, %	有碱防冻剂不超过生产厂控制值, 无碱防冻剂≤1	
7	pH值	应在生产厂控制范围内	
8	水泥净浆流动度, mm	应不小于生产厂控制值的95%	
9	释放氨的量 (以质量分数计) ^a , %	≤0.1	
10	残留甲醛的量(以折固 含量计) ^a , mg/kg	300	
11	硫氰酸盐含量(以硫氰 酸根质量分数计) ^b , %	≤0.1	
12	亚硝酸盐含量(以亚硝 酸根质量分数计) ^b , %	≤0.1	
注1: 生产厂应在相关技术资料中明示产品技术要求指标的控制值和控制范围; 注2: 表中的S、W和D分别为生产厂提供的含固量、含水率和密度的控制值。			
^a 室内使用的混凝土防冻剂应进行检测;			
^b 饮用水工程中与饮用水直接接触的混凝土防冻剂应进行检测。			

5.2 掺防冻剂的混凝土性能

掺防冻剂的混凝土性能应符合表2的规定。

表2 掺防冻剂的混凝土性能

序号	项 目		指 标		
			AfA(-5)	AfA(-10)	AfA(-15)
1	减水率, %		≥10		
2	泌水率比, %		≤80		
3	含气量, %		≥2.5		
4	凝结时间之差, min	初凝	-150 ~ +150		
		终凝	-150 ~ +150		
5	抗压强度比, %	R_{28}	≥100	≥100	≥95
6	负温抗压强度 比, %	R_{-7}	≥20	≥12	≥10
		R_{-28}	≥60	≥40	≥20
		R_{-7+28}	≥95	≥90	≥85
		R_{-7+56}	≥100		
7	负温收缩率比, %		≤125		
8	渗透高度比, %		≤100		
9	50次冻融强度损失率比, %		≤100		
注1: 50次冻融强度损失率比为慢冻法冻融试验50次的结果;					
注2: “凝结时间之差”指标中的“-”号表示掺防冻剂后混凝土的凝结时间提前, “+”号表示延缓。					

6 试验方法

6.1 防冻剂的通用要求试验方法

6.1.1 含固量、含水率、密度、细度、碱含量、pH 值、水泥净浆流动度

按GB/T 8077规定的方法进行测定。

6.1.2 氯离子含量

按GB/T 8077规定的方法进行测定。若结果有争议时，按离子色谱法测定结果为准。

6.1.3 释放氨的量

按GB 18588规定的方法进行测定。

6.1.4 残留甲醛的量

按GB 31040规定的方法进行测定。

6.1.5 硫氰酸盐含量

按附录A进行测定。

6.1.6 亚硝酸盐含量

按附录B进行测定。

6.2 掺防冻剂混凝土性能试验方法

6.2.1 材料

- a) 水泥：符合GB 8076附录A规定的基准水泥。
- b) 砂：河砂，符合GB/T 14684中Ⅱ区要求的中砂，但细度模数为2.6~2.9，含泥量小于1%。
- c) 石子：符合GB/T 14685要求的公称粒径为5mm~20mm的碎石或卵石，采用二级配，其中5mm~10mm占40%，10mm~20mm占60%，满足连续级配要求，针片状物质含量小于10%，空隙率小于47%，含泥量小于0.5%。如有争议时，以碎石结果为准。
- d) 水：符合JGJ 63中技术要求。
- e) 外加剂：受检防冻剂。

6.2.2 试验条件

混凝土材料及成型室环境温度应控制在 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $\geq 50\%$ 。标养室或标养箱温度应控制在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，相对湿度 $\geq 95\%$ 。负温养护冰室或冰箱温度应均匀控制在（规定温度 ± 1 ） $^\circ\text{C}$ 。

6.2.3 混凝土配比

基准混凝土和受检混凝土配合比按JGJ 55进行设计。水泥用量为330 kg/m³，砂率为36%~40%，坍落度为 (80 ± 10) mm，用水量为坍落度控制在 (80 ± 10) mm时的总量（包括液体防冻剂、砂、石三种材料中所含的水量），基准混凝土含气量应小于2%。

6.2.4 混凝土搅拌

采用符合JG/T 244规定的公称容量为60 L的单卧轴强制式搅拌机。搅拌机的拌合量应不少于20 L，不宜大于45 L。防冻剂为粉状时，将水泥、砂、石、防冻剂一次投入搅拌机，干拌均匀，再加入拌合水，

一起搅拌2 min。防冻剂为液体时，将水泥、砂、石一次投入搅拌机，干拌均匀，再加入掺有防冻剂的拌合水一起搅拌2 min。出料后，在铁板上人工翻拌至均匀后再进行试验。

6.2.5 试验项目及试样数量

掺防冻剂混凝土的试验项目及试件数量按表3要求。

表3 掺防冻剂混凝土的试验项目及试件数量

序号	项目	试验类别	试验所需试件数量			
			混凝土拌合 批次	每批取样 数量	基准混凝土总 取样数量	受检混凝土总 取样数量
1	减水率	混凝土拌合物	3批	1次	3个	3个
2	泌水率比		3批	1次	3个	3个
3	含气量		3批	1次	0个	3个
4	凝结时间之差		3批	1次	3个	3个
5	28 d抗压强度比	硬化混凝土	3批	3块	9块	9块
6	负温抗压强度比		3批	12块 ^a	0块 ^a	36块
7	负温收缩率比		3批	1条	3条	3条
8	渗透高度比		3批	2块	6块	6块
9	50次冻融强度损失率比		3批	2块	6块 ^b	6块 ^b
注1：三批混凝土的制作宜在开始试验一周内的不同日期完成。						
注2：对有明显缺陷的试样和试验结果应舍去。						
^a 负温抗压强度比试验中，基准混凝土与28 d抗压强度比试验的基准混凝土为同一组，受检混凝土有4个龄期，每批取样12块。						
^b 3块用于标养后混凝土强度测试，3块用于50次冻融循环后强度测试。						

6.2.6 混凝土拌合物性能试验方法

减水率、泌水率比、含气量、凝结时间之差按照GB 8076规定的方法进行试验。

6.2.7 硬化混凝土性能试验方法

6.2.7.1 试件制作和养护

基准混凝土试件和受检混凝土试件应同时制作。混凝土试件制作及养护按照GB/T 50081进行，预养温度为(20±2)℃，试模应使用符合JG/T 237规定的塑料试模。试件制作采用振动台振实，试模应附着或固定在振动台上，振动时应防止试模在振动台上自由跳动。振动持续到表面出浆且无明显大气泡溢出为止，不得过振，振动时间为10 s～15 s。基准混凝土和受检混凝土在成型室内养护1 d后脱模，再在标养室或标养箱内继续养护至28 d龄期后进行各项性能测试。

掺防冻剂的受检混凝土试件在(20±2)℃环境温度下按照表4规定的时间预养。预养后用塑料布覆盖试件表面且不包裹模具侧面，然后立即带模移入冰箱(或冰室)的试件架上放置。试件架与试模的接触面积不宜超过试模底面的1/5，试模与冰箱(或冰室)内壁之间应至少留有20 mm的空隙，试件架上各试模之间应至少保持30 mm的空隙。使用冰箱养护时，箱体内试件放置层数不宜超过3层，每层之间至少保持30 mm的空隙使冷空气均匀分布。所有试件放置好以后，将冰箱(或冰室)环境温度在3 h～4 h内均匀地降至规定温度，并在负温养护期内保持稳定。养护7 d或28 d(从成型加水时间算起)后取出脱模，放置在(20±2)℃环境温度下解冻，解冻时间按表4的规定进行。试件解冻后，进行-7 d 抗压强度

比和-28 d 抗压强度比试验，或转标养条件下养护至规定龄期后再进行-7 d+28 d 抗压强度比、-7 d+56 d 抗压强度比、负温收缩率比、渗透高度比和 50 次冻融强度损失率比试验。

表4 不同规定温度下混凝土试件的预养和解冻时间

防冻剂的规定温度，℃	预养时间，h	度时积，℃·h	解冻时间，h
-5	6	180	6
-10	5	150	5
-15	4	120	4

注1：试件预养时间也可按 $M = \sum (T + 10) \Delta t$ 计算度时积来控制。式中：M为度时积，T为温度， Δt 为温度T的持续时间。
注2：预养时间和解冻时间应控制在 ± 10 min。

6.2.7.2 抗压强度比和负温抗压强度比的测定

以规定养护条件下的受检混凝土与标养28 d基准混凝土的抗压强度之比表示，按下式计算：

$$R_{28} = \frac{f_t}{f_r} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

$$R_{-7} = \frac{f_{-7}}{f_r} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

$$R_{-28} = \frac{f_{-28}}{f_r} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

$$R_{-7+28} = \frac{f_{-7+28}}{f_r} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

$$R_{-7+56} = \frac{f_{-7+56}}{f_r} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中：

R_{28} ——受检标养混凝土28 d的抗压强度与基准混凝土标养28 d的抗压强度之比，用百分数表示；

R_{-7} ——受检混凝土在规定温度下负温养护7 d的抗压强度与基准混凝土标准养护28 d的抗压强度之比，用百分数表示；

R_{-28} ——受检混凝土在规定温度下负温养护28 d的抗压强度与基准混凝土标准养护28 d的抗压强度之比，用百分数表示；

R_{-7+28} ——受检混凝土在规定温度下负温养护7 d转标准养护28 d的抗压强度与基准混凝土标准养护28 d的抗压强度之比，用百分数表示；

R_{-7+56} ——受检混凝土在规定温度下负温养护7 d转标准养护56 d的抗压强度与基准混凝土标准养护28 d的抗压强度之比，用百分数表示；

f_t ——受检混凝土标准养护28 d的抗压强度，单位为兆帕（MPa）；

f_r ——基准混凝土标准养护28 d的抗压强度，单位为兆帕（MPa）；

f_{-7} ——受检混凝土在规定温度下负温养护7 d的抗压强度，单位为兆帕（MPa）；

f_{-28} ——受检混凝土在规定温度下负温养护28 d的抗压强度，单位为兆帕（MPa）；

f_{-7+28} ——受检混凝土在规定温度下负温养护7 d转标准养护28 d的抗压强度，单位为兆帕（MPa）；

f_{-7+56} ——受检混凝土在规定温度下负温养护7 d转标准养护56 d的抗压强度，单位为兆帕（MPa）。

抗压强度比和各龄期负温抗压强度比以三批试验结果的算术平均值表示，精确至1%。当试验结果中有最大值或最小值与中间值的差值超过中间值的15%，则把最大值与最小值一并舍去，取中间值作为抗压强度比的试验结果。最大值或最小值与中间值的差均超过中间值的15%，则试验结果无效，应该重做。

6.2.7.3 负温收缩率比的测定

负温养护受检混凝土与基准混凝土的收缩率按GB/T50082规定的方法进行测定和计算。基准混凝土试件应在3 d（从搅拌混凝土加水时算起）从标养室取出，移入温度（20±2）℃和相对湿度（60±5）%的恒温恒湿室内立即测定初长，再经28 d养护后测定试件终长。

负温养护的受检混凝土在规定温度下养护7 d，拆模后先标养3 d，从标养室取出后移入恒温恒湿室内立即测定初长，再经28 d养护后测定试件终长。

受检混凝土收缩率与基准混凝土收缩率以3个试件收缩率的算术平均值表示。负温收缩率比以受检负温混凝土收缩率与基准混凝土收缩率之比表示，按式（6）计算，精确至1%。

$$R_{a\epsilon} = \frac{\epsilon_{at}}{\epsilon_r} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中：

$R_{a\epsilon}$ ——负温收缩率比，用百分数表示；

ϵ_{at} ——负温养护受检混凝土的收缩率，用百分数表示；

ϵ_r ——基准混凝土的收缩率，用百分数表示。

防冻剂的负温收缩率比以三批试验结果的算术平均值表示，精确1%。三批结果的最大值或最小值与中间值的差值超过中间值的20%时，把最大值与最小值一并舍去，取中间值作为该防冻剂负温收缩率比的试验结果；最大值和最小值与中间值之差均超过中间值的20%时，结果无效，试验应重做。

6.2.7.4 渗透高度比的测定

渗透高度比试验时，基准混凝土试件为标养28 d，受检混凝土试件为负温养护（-7+56）d。按GB/T 50082规定的抗水渗透试验中的逐级加压法进行，但初始压力为0.2 MPa，每隔8 h增加0.1 MPa压力。若基准混凝土试件中有1块在1.0 MPa以下的某个压力下透水，则受检混凝土也加到同样压力值，并保持相同时间，然后劈开，按GB/T 50082规定的渗水高度法测定渗透高度。若基准混凝土与受检混凝土在1.0 MPa时都未透水，则停止升压，劈开，按GB/T 50082规定的渗水高度法测定渗透高度。

受检混凝土渗水高度与基准混凝土渗水高度分别以6个试件渗水高度的算术平均值表示，精确到1mm。

防冻剂的渗透高度比以受检混凝土渗水高度与基准混凝土渗水高度之比表示，按式（7）计算，精确至1%。

$$R_H = \frac{H_t}{H_r} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中：

R_H ——防冻剂的渗透高度比，用百分数表示；

H_t ——负温养护受检混凝土的渗透高度，单位为毫米（mm）；

H_r ——标准养护基准混凝土的渗透高度，单位为毫米（mm）。

6.2.7.5 50次冻融强度损失率比的测定

负温养护受检混凝土与基准混凝土的50次冻融强度损失率按GB/T 50082规定的慢冻法进行测定和计算。标养28 d后的基准混凝土试件，3个进行冻融试验，3个继续标养至基准混凝土冻融结束。龄期（-7+28）d的负温养护受检混凝土试件，3个进行冻融试验，3个继续标养至受检混凝土冻融结束。

防冻剂的50次冻融强度损失率比以受检混凝土50次冻融强度损失率与基准混凝土50次冻融强度损失率之比表示，按式（8）进行计算，精确至1%。

$$R_{af} = \frac{f_{at}}{f_{ar}} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中：

R_{af} ——防冻剂的50次冻融强度损失率比，用百分数表示；

f_{at} ——负温养护受检混凝土50次冻融强度损失率，用百分数表示；

f_{ar} ——标准养护基准混凝土50次冻融强度损失率，用百分数表示。

7 检验规则

7.1 批号、取样及留样

7.1.1 批号

同一品种的防冻剂每100 t为一批，不足100 t也可作为一个批次。

7.1.2 取样及留样

粉状防冻剂取样方法按GB/T 6679中粉末、小颗粒、小晶体的采样进行。液体防冻剂取样方法按GB/T 6680中常温下为流动态的液体进行。每一批号的取样单元数按GB/T 6678的多单元物料规定进行。每一批号取样应充分混匀，缩分至不少于0.2 t水泥所需用的防冻剂量（以其最大掺量计）。

每批取得的试样应充分混匀，分为两等份。一份按文件规定的方法项目进行试验，另一份密封保存半年，以备有争议时交国家指定的检验机构进行复验或仲裁。

7.2 检验分类

7.2.1 出厂检验

出厂检验项目包括表1中氯离子含量、释放氨的量、残留甲醛的量、pH值、碱含量、水泥净浆流动度、硫氰酸盐含量、亚硝酸盐含量，另外液体防冻剂须测含固量、密度，粉状防冻剂须测含水率、细度。其中，氯离子含量、释放氨的量、残留甲醛的量要求每3个月至少检验一次；碱含量、硫氰酸盐含量、亚硝酸盐含量要求每年至少检验一次；含固量、含水率、密度、细度、pH值、水泥净浆流动度要求每批次必检。

7.2.2 型式检验

型式检验项目包括表1规定的技术要求、表2规定的掺防冻剂混凝土性能试验项目。有下列情况之一者，应进行型式检验：

- a) 新产品或老产品转厂生产的试制定型鉴定;
- b) 正常生产时, 一年至少进行一次检验;
- c) 正式生产后, 如成分、材料、工艺有较大改变, 可能影响产品性能时;
- d) 产品长期停产, 恢复生产时;
- e) 出厂检验结果和上次型式检验结果有较大差异时;
- f) 国家质量监督机构提出型式检验要求时。

7.3 判定规则

7.3.1 出厂检验

型式检验报告在有效期内, 且出厂检验结果符合表1的要求, 判定为合格; 如有一项不符合要求, 则判定为不合格。

7.3.2 型式检验

产品经检验, 结果符合表1的要求, 掺防冻剂混凝土性能符合表2要求, 则判定该批号产品合格, 如有一项不符合要求则判定为不合格。

7.4 复验

复验以封存样进行。如使用单位要求现场取样, 应事先在供货合同中规定, 并在生产和使用单位人员在场的情况下于现场取混样, 复验按照型式检验项目进行。

8 产品说明书、包装、贮存及退货

8.1 产品说明书

产品说明书至少应包括下列内容:

- a) 生产厂名称;
- b) 产品名称及类型;
- c) 产品性能特点、主要成份及技术指标;
- d) 适用范围;
- e) 推荐掺量;
- f) 贮存条件及有效期, 有效期从生产日期算起, 企业根据产品性能自行规定;
- g) 使用方法、注意事项、安全防护提示等。

8.2 包装

粉状防冻剂应采用有塑料袋衬里的编织袋包装, 每袋质量不超过50 kg; 液体防冻剂应采用塑料桶或液袋包装或用槽车运输。每一包装净质量或净体积误差不应超过1%。所有包装上均应在明显位置上标明: 执行标准、生产厂名、产品名称、生产日期或批号、净质量、商标、产品有效期。生产日期和产品批号应在产品合格证上予以说明。散装发运时, 应提交与包装袋(或包装液袋、容器)标志相同内容的卡片。

8.3 贮存

应存放在专用仓库或固定的场所妥善保管, 以易于识别, 便于检查和提货为原则。搬运时应轻拿轻放, 防止破损。应避免受潮、受冻和暴晒。

8.4 退货

使用单位在规定的存放条件和有效期限内，经复验发现防冻剂性能与本文件不符时，则应予以退回或更换。

净质量和净体积误差超过1%时，可以要求退货或补足。称量时，粉状防冻剂可取50包，液体防冻剂可取30桶，其他包装形式由双方协商，称量后取平均值计算。

凡无出厂文件或出厂技术文件不全，以及发现实物质量与出厂技术文件不符合，可退货。

附 录 A

(规范性)

防冻剂中硫氰酸盐（以硫氰酸根计）含量的测定方法

A.1 方法提要

硫氰酸根离子在强酸性条件下可与三价铁离子生成红色络合物，其在456 nm波长处有明显的吸收峰。该络合物的吸光度与硫氰酸根离子浓度呈线性关系，因此可定量计算出溶液中硫氰酸盐的含量。

A.2 试剂或材料

本方法所用试剂，除非另有规定，应使用分析纯及以上试剂；用水应符合GB/T 6682规定的三级水。试验中所需制剂及制品，在没有注明其他要求时，应按GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603的规定制备。

A.2.1 硝酸溶液：质量浓度为25%。

A.2.2 硫酸铁铵溶液：含量为160 g/L。

称取80 g硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ，用约80 mL水溶解后，加入5 mL硫酸，移入500 mL棕色容量瓶中加水至刻度，摇匀。

A.2.3 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准贮备溶液：硫氰酸根含量为500 mg/L。

精确称取0.6978 g硫氰酸钠（KSCN）（预先于105℃~110℃干燥4h~5h），溶于蒸馏水后移入1000 mL容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。

A.2.4 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准工作溶液I：硫氰酸根含量为50.0 mg/L

准确移取10.00 mL硫氰酸盐标准贮备溶液于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.2.5 硫氰酸盐（ SCN^- ）标准工作溶液II：硫氰酸根含量为25.0 mg/L

准确移取5.00 mL硫氰酸盐标准贮备溶液于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

A.3 仪器设备

A.3.1 分光光度计：配有光程1 cm的比色皿。

A.3.2 分析天平：精度0.0001 g。

A.4 试验步骤

A.4.1 标准曲线的绘制

A.4.1.1 高浓度标准曲线的绘制

分别用移液管量取0.00 mL（空白）、1.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL硫氰酸盐（ SCN^- ）标准工作溶液I，置于7个50 mL容量瓶中，加水至刻度。该系列标准溶液中硫氰酸根的质量分别为0.000 mg、0.050 mg、0.125 mg、0.250 mg、0.500 mg、0.750 mg、1.000 mg。

加入3.0 mL硝酸溶液，摇匀。再加入2.0 mL硫酸铁铵溶液，摇匀，避光放置10 min。用1 cm比色皿，在波长456 nm处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。

以测得的吸光度为纵坐标、硫氰酸根的质量为横坐标，绘制标准曲线并计算回归方程。

A.4.1.2 低浓度标准曲线的绘制

分别用移液管量取0.00 mL（空白）、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL、10.00 mL硫氰酸盐（ SCN^- ）标准工作溶液II，置于7个50 mL容量瓶中，加水至刻度。该系列标准溶液中硫氰酸根的质量分别为0.000 mg、0.025 mg、0.075 mg、0.125 mg、0.175 mg、0.225 mg、0.250 mg。

加入3.0 mL硝酸溶液，摇匀。再加入2.0 mL硫酸铁铵溶液，摇匀，避光放置10 min。用1 cm比色皿，在波长456 nm处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。

以测得的吸光度为纵坐标、硫氰酸根的质量为横坐标，绘制标准曲线并计算回归方程。

A.4.2 样品测定

准确称取适量防冻剂样品（固体约50 mg、液体约150 mg）置于50 mL容量瓶中，加水至刻度，摇匀。然后加入3.0 mL硝酸溶液，摇匀。再加入2.0 mL硫酸铁铵溶液，摇匀，避光放置10 min。用1 cm比色皿，在波长456 nm处，以试剂空白为参比，测定其吸光度。从标准曲线上查得或根据回归方程计算出硫氰酸盐的质量。当测出吸光度数值未落在高浓度或低浓度标准曲线数据范围内时，应当重新称量防冻剂样品或对称量的防冻剂样品进行适当倍数的稀释，然后再按上述步骤进行测定。

A.4.3 结果计算

硫氰酸盐（以硫氰酸根计）含量按下式计算：

$$W = \frac{m_2 \times n}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots (A. 1)$$

式中：

W——硫氰酸盐含量，用百分数表示；

m_1 ——称取防冻剂样品的质量，单位为毫克（mg）；

m_2 ——从标准曲线上查得或根据回归方程计算出硫氰酸盐的质量，单位为毫克（mg）；

n——样品稀释倍数。

以两个平行样品测定结果的算术平均值作为测定结果，结果保留至小数点后两位。

A. 5 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果与其算术平均值的绝对差值不大于该平均值的10%。

A. 6 检出限和定量限

检出限为0.5 mg/kg，定量限为20 mg/kg。

附 录 B

(规范性)

防冻剂中亚硝酸盐（以亚硝酸根计）含量的测定方法

B.1 方法提要

在弱酸条件下试样中的亚硝酸盐与对氨基苯磺酸反应生成重氮化合物，再与N-1-萘基乙二胺偶合形成紫红色化合物，其在538 nm波长下有明显吸收峰，在一定范围内亚硝酸盐的浓度与吸光度成正比，因此可定量计算出溶液中亚硝酸盐的含量。

B.2 试剂或材料

本方法所用试剂，除非另有规定，应使用分析纯及以上试剂；用水应符合GB/T 6682规定的三级水。试验中所需制剂及制品，在没有注明其他要求时，应按GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603的规定制备。

B.2.1 稀氨水：浓度为1.25%。

移取5 mL氨水试剂至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.2.2 稀盐酸：浓度为1.85%。

移取5 mL盐酸试剂至100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.2.3 氯化铵缓冲溶液：

量取500 mL水至1000 mL容量瓶中，加入20 mL盐酸，摇匀，加入50 mL氨水，用水稀释至刻度。用稀氨水（B.2.1）和稀盐酸（B.2.2）调节pH至9.6~9.7。

B.2.4 乙酸溶液：体积浓度为60%。

量取600 mL冰乙酸于1000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

B.2.5 对氨基苯磺酸溶液：0.005 g/mL。

称取5.0 g对氨基苯磺酸，溶于700 mL水和300 mL冰乙酸中，混匀，置棕色瓶保存，有效期为7 d。

B.2.6 N-1-萘基乙二胺溶液：0.001 g/mL。

称取0.1 g N-1-萘基乙二胺，加乙酸溶液（B.2.4）溶解并定容至100 mL，混匀后置棕色瓶中，于4℃~10℃冰箱内保存，有效期为7 d。

B.2.7 显色剂：

临用前将对氨基苯磺酸溶液（B.2.5）和N-1-萘基乙二胺溶液（B.2.6）等体积混合。

B.2.8 亚硝酸盐标准贮备溶液：亚硝酸根含量为500 µg/mL。

精确称取375.0 mg（预先于105℃~110℃干燥4 h~5 h）亚硝酸钠，加水溶解，转移至500 mL容量瓶中，加100 mL氯化铵缓冲液（B.2.3），加水稀释至刻度，混匀，于2℃~8℃避光保存，有效期为6个月。

B.2.9 亚硝酸盐标准工作溶液：亚硝酸根含量为5.0 µg/mL。

准确移取1.00 mL亚硝酸盐标准贮备溶液（B.2.8）于100 mL容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀，临用现配。

B.3 仪器设备

B.3.1 分光光度计：配有光程1 cm的比色皿。

B.3.2 分析天平：精度0.0001 g。

B.4 试验步骤

B.4.1 亚硝酸盐标准曲线的绘制

分别准确移取0.00 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.0 mL亚硝酸钠标准工作溶液(B.2.9)于6个25 mL棕色容量瓶中,各加入4.5 mL氯化铵缓冲溶液(B.2.3),2.5 mL乙酸溶液(B.2.4)后,立即加入5.0 mL显色剂(B.2.7)。用水稀释至刻度,混匀,于避光处静置25 min。该系列标准溶液中亚硝酸盐的质量分别为0 μg、2 μg、4 μg、6 μg、8 μg、10 μg。用1 cm比色皿,以试剂空白为参比,于波长538 nm处测定吸光度。以吸光度为纵坐标,系列标准溶液中亚硝酸钠的质量为横坐标,绘制标准曲线并计算回归方程。

B.4.2 样品测定

准确称取适量防冻剂样品(固体约10 mg、液体约30 mg),用50 mL水溶解后转移至100 mL容量瓶,用水稀释至刻度,摇匀。分别用移液管移取10 mL置于25 mL容量瓶A和容量瓶B中,在容量瓶A中加入4.5 mL氯化铵缓冲溶液(B.2.3),2.5 mL乙酸溶液(B.2.4)后用水稀释至刻度,混匀;在容量瓶B中加入4.5 mL氯化铵缓冲溶液(B.2.3),2.5 mL乙酸溶液(B.2.4)后,立即加入5.0 mL显色剂(B.2.7),用水稀释至刻度,混匀,于避光处静置25 min。用1 cm比色皿,以容量瓶A中溶液为参比,于波长538 nm处测定吸光度。从标准曲线上查得或根据回归方程计算出亚硝酸盐的质量。当测出吸光度数值未落在标准曲线数据范围内时,应当重新称量防冻剂样品或对称量的防冻剂样品进行适当倍数的稀释,然后再按上述步骤进行测定。

B.4.3 结果计算

亚硝酸盐(以亚硝酸根计)含量按下式计算:

$$w = \frac{m_2 \times n}{m_1 \times 1000} \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

w——亚硝酸盐(以亚硝酸根计)含量,用百分数表示;

m_1 ——称取防冻剂样品的质量,单位为毫克(mg);

m_2 ——从标准曲线上查得或根据回归方程计算出亚硝酸盐的质量,单位为微克(μg);

n——样品稀释倍数。

以两个平行样品测定结果的算术平均值作为测定结果,结果保留至小数点后两位。

B.5 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测试结果与其算术平均值的绝对差值不大于该平均值的10%。

B.6 检出限和定量限

检出限为0.7 mg/kg,定量限为2.0 mg/kg。