

前 言

本标准优等品等效采用美国标准 ANSI/AWWA B 703:1989《氟硅酸》，其优等品达到国际先进水平，一等品达到国际一般水平。

本标准与美国标准的主要技术差异如下：

- 1 根据我国实际情况将产品划分为三个等级。
- 2 增加了用户要求的游离氟和铜两项指标。
- 3 氟硅酸含量测定采用酚酞作指示剂代替美国标准中的以溴百里酚蓝作指示剂。
- 4 游离氟和铜含量测定采用经多年使用验证的经典方法。

本标准由中华人民共和国化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准起草单位：化学工业部天津化工研究院、云南昆明磷肥厂。

本标准主要起草人：姚锦娟 向荣丽 周吉光

本标准委托化学工业部无机盐产品标准化技术归口单位负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

工业氟硅酸

HG/T 2832—1997

Fluosilicic acid for industrial use

1 范围

本标准规定了工业氟硅酸的要求、采样、试验方法以及标志、包装、运输、贮存和安全要求。

本标准适用于湿法磷肥和湿法磷酸生产中副产的四氟化硅气体,经水循环吸收制成的工业氟硅酸。

该产品主要用于湿法、冶炼工业中作添加剂以及生产氟盐系列化工产品作原料。

分子式: H_2SiF_6

相对分子质量:144.09(按 1993 年国际相对原子质量)

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 190—1990 危险货物包装标志

GB 191—1990 包装储运图示标志

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

3 要求

3.1 外观:无色液体或浅色液体。

3.2 工业氟硅酸应符合表 1 要求。

表 1 要求

%

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氟硅酸(H_2SiF_6)含量	20.0~30.0	≥ 14.0	≥ 8.0
游离氟(F)含量 $\leq$	0.35	—	—
铜(Cu)含量 $\leq$	0.000 2	—	—
重金属(以 Pb 计)含量 $\leq$	0.020	0.020	—

4 采样

4.1 每批产品不超过 60 t。

4.2 按 GB/T 6678 的 6.6 的规定确定采样单元数。桶装采样时,将桶内产品混匀,用塑料采样器插入至桶内 3/4 处,待样品充满后将上端封闭,取出。每桶所取质量不得少于 100 g。采样总量不得少于 500 g。槽车或贮槽装运时,用塑料采样瓶从深度不同的上、中、下三处取出等量试样,混匀,总样量不少于 500 g。将所采样品分装于两个清洁干燥的具塞塑料瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存三个月备查。

4.3 试验结果如有一项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核验,核验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

5 试验方法

5.1 按 GB/T 1250 的 5.2 规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。

5.2 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 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 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

5.3 氟硅酸含量的测定

5.3.1 方法提要

氟硅酸与硝酸钾反应,生成氟硅酸钾沉淀和硝酸,先在室温下以氢氧化钠标准滴定溶液滴定反应生成的硝酸及其它的酸(微量的 HF)。然后滴定经沸腾水解产生的氢氟酸。根据滴定后者时氢氧化钠标准滴定溶液的用量计算出氟硅酸的含量。

5.3.2 试剂和材料

5.3.2.1 硝酸钾饱和溶液;

5.3.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})$ 约 0.5 mol/L;

5.3.2.3 酚酞指示液:10 g/L。

5.3.3 分析步骤

以称量瓶称取约 2 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 饱和硝酸钾溶液和 10 mL 水,于冰箱中放置 30 min,取出加入 3 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至红色保持 30 s 不退,记下消耗的体积(V_1),将溶液加热至沸,继续用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至稳定的红色为终点,记下消耗的体积(V_2)。

5.3.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的氟硅酸(H_2SiF_6)含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(V_2 - V_1)c \times 0.036\ 02}{m} \times 100$$

$$= \frac{3.602 \times c \times (V_2 - V_1)}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_1 ——滴定至第一次终点消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——滴定至第二次终点消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试料的质量, g;

0.036 02——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000$ mol/L] 相当的以克表示的氟硅酸的质量。

5.3.5 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 0.15%。

5.4 游离氟含量的测定

5.4.1 方法提要

试料用硝酸钾沉淀后,其滤液调节 pH 值为 5.5~6.0,以饱和甘汞电极为参比电极,用氟离子选择电极直接测量溶液的电极电位。采用标准曲线法计算氟含量。

5.4.2 试剂和材料

5.4.2.1 硝酸溶液:1+15;

5.4.2.2 氢氧化钠溶液:200 g/L;

5.4.2.3 硝酸钾饱和溶液;

5.4.2.4 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液(pH5.5~6.0);

称取 270 g 二水合柠檬酸钠和 24 g 一水合柠檬酸,溶于水中,稀释至 1 000 mL,摇匀。

5.4.2.5 氟标准溶液:1 mL 溶液含有 0.1 mg F;

5.4.2.6 溴甲酚绿指示液:1 g/L;

5.4.3 仪器、设备

5.4.3.1 氟离子选择电极;

5.4.3.2 饱和甘汞电极;

5.4.3.3 电位测定仪:精度为 2 mV/格,量程-500 mV~+500 mV;

5.4.3.4 电磁搅拌器。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 试验溶液 A 的制备

称取约 5 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 150 mL 塑料烧杯中,加入 20 mL 饱和硝酸钾溶液,用塑料棒搅匀。于冰箱中放置 20 min 后,用中速定性滤纸过滤。用 20 mL 饱和硝酸钾溶液分三次洗涤沉淀,滤液和洗液并于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。保留此溶液用于氟、铜、重金属含量的测定。

5.4.4.2 工作曲线的绘制

用移液管移取 1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,5.00 mL,7.00 mL,10.00 mL 氟标准溶液,分别置于 50 mL 容量瓶中,加入 1 mL 硝酸钾饱和溶液和 2 滴溴甲酚绿指示液,用氢氧化钠溶液中和至溶液呈蓝色,再用硝酸溶液调节溶液恰至黄色。加入 20 mL 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液,用水稀释至刻度,摇匀。倒入干燥的 50 mL 烧杯中,插入氟离子选择电极和饱和甘汞电极,在磁力搅拌器不断搅拌下,测量平衡时的电位值。

以氟的质量为横坐标,相应的电位值为纵坐标,在半对数坐标纸上绘制工作曲线。

5.4.4.3 测定

用移液管移取 2.0 mL 试验溶液 A(5.4.4.1)于 50 mL 容量瓶中,加 2 滴溴甲酚绿指示液。以下操作同 5.4.4.2 条,从“用氢氧化钠溶液中和至溶液呈蓝色”开始,至“测量平衡时的电位值”为止。

根据测得的电位值,查工作曲线求得氟的毫克数。

5.4.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的氟(F)含量 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times \frac{2}{100}} \times 100$$

$$= \frac{5 \times m_1}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_1 ——从工作曲线查得的氟量,mg;

m ——试料的质量,g。

5.4.4.5 允许差

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

5.5 铜含量的测定

5.5.1 方法提要

试料用饱和硝酸钾沉淀分离氟硅酸后,在 pH=9 左右,铜与铜试剂反应生成棕色络合物。用乙酸乙酯萃取以提高方法的灵敏度,采用分光光度法测定其含量。

5.5.2 试剂和材料

- 5.5.2.1 氨水;
- 5.5.2.2 乙酸乙酯;
- 5.5.2.3 硝酸溶液:1+1;
- 5.5.2.4 乙二胺四乙酸二钠溶液:50 g/L;
- 5.5.2.5 硝酸钾饱和溶液;
- 5.5.2.6 柠檬酸溶液:100 g/L;
- 5.5.2.7 二乙胺基二硫代甲酸钠(铜试剂)溶液:1 g/L;
- 5.5.2.8 铜标准溶液:1 mL 溶液含有 5 μg Cu;

用移液管移取 5 mL 按 GB/T 602 配制的铜标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用前制备。

- 5.5.2.9 酚酞指示液:10 g/L。

5.5.3 仪器、设备

- 5.5.3.1 分光光度计:带有 3 cm 吸收池;
- 5.5.3.2 分液漏斗:容量 125 mL。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0 mL,1.00 mL,2.00 mL,3.00 mL,4.00 mL,5.00 mL 铜标准溶液,分别置于分液漏斗中,加 40 mL 水,5 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液,10 mL 柠檬酸溶液和 1 滴酚酞指示液,用氨水调至红色,加 5 mL 铜试剂,摇匀,放置 5 min,加 10 mL 乙酸乙酯,振荡 1 min。待分层后,下面水相放入另一分液漏斗中,加 5 mL 铜试剂,摇匀,再加入 5 mL 乙酸乙酯作第二次萃取,弃去水相。用滤纸吸干两个分液漏斗颈管附着的水分,将有机相合并,放入 25 mL 比色管中,用乙酸乙酯洗涤分液漏斗,洗液并于比色管中,并用乙酸乙酯稀释至刻度,摇匀。用 3 cm 吸收池,在波长 430 nm 处以乙酸乙酯作参比,测量溶液的吸光度。

以铜的质量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.5.4.2 测定

用移液管移取 50 mL 试验溶液 A(5.4.4.1),置于分液漏斗中。另取一分液漏斗,加入 40 mL 水作空白试验。以下操作按 5.5.4.1,从“加 5 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液”开始,至“测量溶液的吸光度”为止。

由测得的试验溶液的吸光度减去空白试验溶液的吸光度,从标准曲线上查出对应的铜量。

5.5.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的铜(Cu)含量 X_3 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m \times \frac{50}{100}} \times 100$$

$$= \frac{2 \times m_1 \times 10^{-4}}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中的铜量, μg ;

m ——试料的质量, g。

5.5.6 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 0.000 05%。

5.6 重金属含量的测定

5.6.1 方法提要

在弱酸性条件下,试料中的重金属离子与硫化氢作用,生成棕黑色,与标准进行比较。

5.6.2 试剂和材料

5.6.2.1 氨水溶液:1+3;

5.6.2.2 盐酸溶液: $c(\text{HCl})$ 约 0.1 mol/L;

5.6.2.3 饱和硫化氢水;

5.6.2.4 铅标准溶液:1 mL 溶液含有 0.1 mg Pb。

5.6.3 分析步骤

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A(5.4.4.1),置于 50 mL 比色管中,用氨水或盐酸溶液调节至 pH 3~4(pH 试纸检验)。加入 10 mL 饱和硫化氢水,以水稀释至刻度,摇匀,在暗处放置 10 min,其颜色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液是取 1 mL 铅标准溶液,与试验溶液同时同样处理。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业氟硅酸包装上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、等级、净重、批号或生产日期、本标准编号及 GB 190 中规定的“有毒品”标志和“腐蚀品”标志及 GB 191 中规定的“向上”标志。

6.2 每批出厂的工业氟硅酸都应附有质量证明书。内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、等级、净重、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。

6.3 工业氟硅酸采用橡胶或塑料桶包装时,应置于坚固的木箱中,箱内用不燃性材料衬底,箱外用铁皮或铁丝加固。每桶净重为 20 kg、40 kg。也可采用槽车运输。

6.4 工业氟硅酸包装桶的内盖盖严,外盖旋紧。

6.5 工业氟硅酸在运输过程中应专车专用,经常检查盖的密闭性。

6.6 工业氟硅酸应贮存于低温通风干燥库房,库温不宜超过 30℃,严禁与碱类及其它易腐蚀物品混贮。

7 安全要求

工业氟硅酸是一种强酸,具有毒性和腐蚀性,贮存使用过程中必须穿戴防护服、手套和防护眼镜。