

ICS 71.060.30
G 11
备案号:23750—2008

36

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 2832—2008

代替 HG/T 2832—1997

工业氟硅酸

Fluosilicic acid for industrial use

2008-04-23 发布

2008-10-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

请注意本标准的某些内容有可能涉及专利。本标准的发布机构不应承担识别这些专利的责任。

本标准修改采用美国标准 ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》(英文版)。

本标准根据美国标准 ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》重新起草。

考虑到我国国情,在采用美国标准 ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》时,本标准做了一些修改。有关技术性差异已编入正文中并在它们所涉及的条款的页边空白处用垂直单线标识。在附录 A 及附录 B 中给出了这些技术性差异、结构性差异及其原因的一览表以供参考。

本标准代替 HG/T 2832—1997《工业氟硅酸》。

本标准与 HG/T 2832—1997 的主要技术差异如下:

- 提高了氟硅酸含量指标(1997 年版的 3.2,本版的 4.2);
- 游离氟含量作了适当调整(1997 年版的 3.2,本版的 4.2);
- 增加了五氧化二磷含量指标要求和测定方法(本版的 4.2 和 5.8)。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC63/SC1)归口。

本标准主要起草单位:多氟多化工股份有限公司、天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:杨华春、薛旭金、郭贤慧、王建萍、郭凤鑫。

本标准所代替标准的历次版本发布情况:

- HG/T 2832—1997。

工业氟硅酸

1 范围

本标准规定了工业氟硅酸的要求,试验方法,检验规则,标志、标签,包装、运输、贮存,安全要求。

本标准适用于湿法磷酸和无水氟化氢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,及生产氟化工产品的原料。

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)或修订版本均不适用于本标准,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 190—1990 危险货物包装标志

GB/T 191—2000 包装储运图示标志(eqv ISO 780:1997)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678 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)

HG/T 3696.1 无机化工产品化学分析用标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用试剂及制品的制备

3 分子式、相对分子质量

分子式: H_2SiF_6

相对分子质量:144.11(按2005年国际相对原子质量)

4 要求

4.1 外观:无色液体或浅黄色液体。

4.2 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) $w/\%$	≥ 40	30	18
游离氟(F) $w/\%$	≤ 1.0	—	—
铜(Cu) $w/\%$	≤ 0.0002	0.0002	—
重金属(以Pb计) $w/\%$	≤ 0.020	0.020	—
五氧化二磷(P_2O_5) $w/\%$	≤ 0.1	0.1	0.15

注:无水氟化氢副产工业氟硅酸不控制铜含量和重金属含量。

5 试验方法

5.1 安全提示

本试验方法中所检测的试样和使用的部分试剂具有腐蚀性,操作时须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。

5.2 一般规定

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—1992 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 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.3 外观判别

在自然光下,用目视法判定外观。

5.4 氟硅酸含量的测定

5.4.1 方法提要

氟硅酸与硝酸钾反应,生成氟硅酸钾沉淀和硝酸,先在低温下以氢氧化钠标准滴定溶液滴定反应生成的硝酸及其他的酸(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。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 硝酸钾饱和溶液。

5.4.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 0.5 \text{ mol/L}$ 。

5.4.2.3 酚酞指示液:10 g/L。

5.4.3 分析步骤

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,于冰箱冷冻室中放置 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。将溶液加热至沸,将滴定管调零后用氢氧化钠标准溶液滴定至稳定的红色为终点,记下消耗的体积(V)。

5.4.4 结果计算

氟硅酸含量以氟硅酸(H_2SiF_6)的质量分数 w_1 计,数值以 % 表示,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V/1\,000)cM}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V——滴定第二次终点所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m——试样质量的数值,单位为克(g);

M——氟硅酸($1/4\text{H}_2\text{SiF}_6$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=36.03$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.20 %。

5.5 游离氟含量的测定

5.5.1 方法提要

试样用硝酸钾沉淀后,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。采用工作曲线法计算氟含量。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 硝酸溶液:1+15。

5.5.2.2 氢氧化钠溶液:200 g/L。

5.5.2.3 硝酸钾饱和溶液。

5.5.2.4 柠檬酸—柠檬酸钠缓冲溶液(pH=5.5~6.0)。

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

5.5.2.5 氟化物标准溶液:1 mL 溶液含氟(F)0.10 mg。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氟化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.5.2.6 溴甲酚绿指示液:1 g/L。

5.5.3 仪器、设备

5.5.3.1 氟离子选择电极。

5.5.3.2 饱和甘汞电极。

5.5.3.3 电位测定仪:精度为 2 mV/格,量程—500 mV~+500 mV。

5.5.3.4 电磁搅拌器。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 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 30 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。滤液和洗液合并于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 A,保留此溶液用于游离氟含量、铜含量、重金属含量的测定。

5.5.4.2 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 氟化物标准溶液,分别置于六个 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(mg)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。

5.5.4.3 测定

用移液管移取 2.0 mL 试验溶液 A(5.5.4.1),置于 50 mL 容量瓶中,加 2 滴溴甲酚绿指示液。以下操作按 5.5.4.2 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质量。

5.5.5 结果计算

氟含量以氟(F)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m(2/100)} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线查得的试验溶液中氟的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.05 %。

5.6 铜含量的测定

5.6.1 方法提要

试料用饱和硝酸钾沉淀分离氟硅酸后,在 pH 为 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。

5.6.2 试剂

5.6.2.1 氨水。

5.6.2.2 乙酸乙酯。

5.6.2.3 硝酸溶液:1+1。

5.6.2.4 乙二胺四乙酸二钠溶液:50 g/L。

5.6.2.5 硝酸钾饱和溶液。

5.6.2.6 柠檬酸溶液:100 g/L。

5.6.2.7 二乙胺基二硫代甲酸钠(铜试剂)溶液:1 g/L。

5.6.2.8 铜标准溶液:1 mL 溶液含铜(Cu)0.005 mg。

用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铜标准溶液,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液即用即配。

5.6.2.9 酚酞指示液:10 g/L。

5.6.3 仪器、设备

5.6.3.1 分光光度计:配有 3 cm 比色皿。

5.6.3.2 分液漏斗:容量 125 mL。

5.6.4 分析步骤

5.6.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 铜标准溶液,分别置于六个分液漏斗中。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,下面水相放入另一个分液漏斗中,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 比色皿,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(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.6.4.2 测定

用移液管移取 50 mL 试验溶液 A(5.5.4.1)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 5.6.4.1,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,从工作曲线上查出对应的铜的质量。

5.6.5 结果计算

铜含量以铜(Cu)的质量分数 w_3 计,数值以%表示,按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m(50/100)} \times 100 \quad (3)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中铜的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料质量(5.5.4.1)的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 05 %。

5.7 重金属含量的测定

5.7.1 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,生成棕色沉淀,与标准进行比较。

5.7.2 试剂

5.7.2.1 氨水溶液:1+3。

5.7.2.2 盐酸溶液:1+99。

5.7.2.3 饱和硫化氢水。

5.7.2.4 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.010 mg。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液即用即配。

5.7.3 分析步骤

用移液管移取 5 mL 试验溶液 A(5.5.4.1),置于 50 mL 比色管中,用氨水或盐酸溶液调节至 pH 为 3~4(用 pH 试纸检验)。加入 10 mL 饱和硫化氢水,用水稀释至刻度,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 5.00 mL 铅标准溶液,与试验溶液同时同样处理。

5.8 五氧化二磷含量的测定

5.8.1 方法提要

试样中加入硼酸络合氟,在酸性条件下加入钼酸铵使磷形成磷钼杂多酸,经抗坏血酸还原成磷钼蓝后,于分光光度计波长 662 nm 处测量其吸光度。

5.8.2 试剂

5.8.2.1 硼酸。

5.8.2.2 盐酸溶液:1+3。

5.8.2.3 钼酸铵溶液:25 g/L。

称取 25 g 四水合钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_2\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,加入 200 mL 热水溶解。冷却后,用 1+5 的硫酸溶液稀释至 1 000 mL。此溶液贮存于聚乙烯瓶中。

5.8.2.4 氢氧化钠溶液:500 g/L。

5.8.2.5 抗坏血酸溶液:20 g/L。

5.8.2.6 五氧化二磷标准溶液:1 mL 溶液含五氧化二磷(P_2O_5)0.10 mg。

称取在 110 °C 烘箱中干燥 2 h 的磷酸二氢钾 0.1917 g,精确至 0.0002 g,加水溶解,全部转移至 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

5.8.2.7 五氧化二磷标准溶液:1 mL 溶液含五氧化二磷(P_2O_5)0.010 mg。

移取 10.00 mL 按 5.8.2.6 条要求配制的五氧化二磷标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。该溶液即用即配。

5.8.2.8 酚酞溶液:10 g/L。

5.8.3 仪器、设备

分光光度计:配有 3 cm 比色皿。

5.8.4 分析步骤

5.8.4.1 工作曲线的绘制

用移液管分别加入 0.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL、20.00 mL 五氧化二磷标准溶液(5.8.2.7),分别置于 6 只 100 mL 容量瓶中,加水至 25 mL,加入 3 滴酚酞溶液,滴加氢氧化钠溶液至试验溶液显微红色,加入 10 mL 钼酸铵溶液,用水稀释至 80 mL,混匀。加入 2 mL 抗坏血酸溶液,用水稀释至刻度,混匀。于 28 °C~30 °C 放置 30 min。使用 3 cm 比色皿,以水调零,在分光光度计上,于波长 662 nm 处测其吸光度。从每个标准比色液的吸光度中减去空白溶液的吸光度,以五氧化二磷的质量(mg)为横坐标,所对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.8.4.2 测定

称取约 0.5 g 试样,置于 250 mL 塑料烧杯中,加入 1 g 硼酸,置于水浴中加热至溶液澄清,冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用移液管移取 10 mL 上述试验溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加 15 mL 水,以下操作按 5.8.4.1 条从“加入 3 滴酚酞溶液……”开始,至“……于波长 662 nm 处

测其吸光度”为止。从工作曲线上查出试验溶液中五氧化二磷的质量。

5.8.5 结果计算

五氧化二磷含量以五氧化二磷(P_2O_5)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m(10/100)} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中五氧化二磷质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.02 %。

6 检验规则

6.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

6.1.1 型式检验

要求中规定的所有指标项目为型式检验项目,在正常情况下,每三个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,必须进行型式检验:

- a) 更新关键生产工艺。
- b) 主要原料有变化。
- c) 停产又恢复生产。
- d) 与上次型式检验有较大差异。
- e) 合同规定。

6.1.2 出厂检验

要求中规定的氟硅酸含量、游离氟含量、铜含量、重金属含量四项指标为出厂检验项目,应逐批检验。

6.2 生产企业用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产或同一班组生产的同一级别的工业氟硅酸为一批,每批产品不超过 30 t。

6.3 按 GB/T 6678 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。将采得的样品分装于两个清洁干燥的具塞塑料瓶中,密封,并粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

6.4 工业氟硅酸应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定进行检验,生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准的要求。

6.5 使用单位有权按照本标准的规定,对所收到的工业氟硅酸产品进行验收。验收应在货到之日算起的 30 天内进行。

6.6 检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复验,复验结果即使只有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品为不合格。

6.7 采用 GB/T 1250 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

7 标志、标签

7.1 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、等级、净含量、批号(或生产日期)、本标准编号、GB 190—1990 中规定的“有毒品”和“腐蚀品”标志和 GB/T 191—2000 中规定的“向上”标志。

7.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号(或生产日期)、产品质量符合本标准的证明、本标准编号。

8 包装、运输、贮存

- 8.1 工业氟硅酸采用塑料桶包装。每桶净含量 25 kg、40 kg、250 kg。也可采用槽车或槽罐运输。
- 8.2 工业氟硅酸包装桶的内盖盖严,外盖旋紧。
- 8.3 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。有遮盖物,防止雨淋。
- 8.4 工业氟硅酸应贮存于阴凉通风的库房内,并需下垫垫层。严禁与碱类及其他易腐蚀物品混贮。

9 安全要求

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

附 录 A
(资料性附录)

本标准与美国标准技术性差异及其原因一览表

表 A.1 给出了本标准与美国标准 ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》(英文版)技术性差异及其原因。

表 A.1 本标准与美国标准 ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》技术性差异及原因一览表

本标准的 章条编号	技术性差异	原 因
4.2	增设了铜含量、重金属含量和五氧化二磷含量	根据国内生产和使用要求
	我国标准规定游离氟含量以 F 计为不大于 1.0%，美国标准规定游离氟以 HF 计为不大于 1%。我国标准指标值略高于美国标准	考虑到国内企业和用户习惯表示方式
	我国标准设置了优等品、一等品和合格品三个级别指标要求。美国标准只设置了一个级别指标要求	考虑国内产品质量的差异和用户要求的不同
5.4	美国标准的氟硅酸含量规定了酸碱滴定法和比重法两种方法。我国标准只规定了酸碱测定法	美国标准规定的比重法只能提供非常粗糙的近似值，因此本标准修订时未采用
5.5	美国标准规定游离氟含量使用酸碱滴定法。我国规定使用氟离子选择电极法	美国标准规定的方法实际上测定总酸度，以 HF 计。我国标准中使用的方法测定的是实际游离氟含量
5.6、5.7、5.8	增加了铜含量、重金属含量和五氧化二磷含量的测定方法	我国标准比美国标准增设了这几项指标

附录 B

(资料性附录)

本标准与美国标准的结构性差异一览表

表 B.1 给出了本标准与美国标准 ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》(英文版)的结构性差异。

表 B.1 本标准与美国标准 ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》的结构性差异一览表

本标准		ANSI/AWWA B 703—00《氟硅酸》	
章节	内容	章节	内容
前言	前言	—	—
1	范围	1	一般规定
2	规范性引用标准	2	参考
3	分子式、相对分子质量	3	定义
4	要求	4	要求
4.2	工业氟硅酸符合表 1 要求	—	—
5	试验方法	5	检验
6	检验规则	6	交付
7	标志、标签	6.1	标志
8	包装、运输、贮存	6.2	包装和运输
9	安全要求	—	—

中华人民共和国

化工行业标准

工业氟硅酸

HG/T 2832—2008

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京云浩印刷有限责任公司印装

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$ 字数20千字

2008年9月北京第1版第1次印刷

书号:155025·0640

购书咨询:010-64518888

售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定价:9.00元

版权所有 违者必究