

ICS 71.060.50
G 12
备案号:34584—2012

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3816—2011

代替 HG/T 3816—2006

工业氯化锰

Manganous chloride for industrial use

2011-12-20 发布

2012-07-01 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 3816—2006《工业氯化锰》，与 HG/T 3816—2006《工业氯化锰》相比主要技术变化如下：

- 增加了产品的分类(本版 4)；
- 修改了产品外观的内容(2000 年版 4.1,本版 5.1)；
- 修改了产品的要求(2000 年版 4.2,本版 5.2)；
- 删除了氯化锰含量测定中的络合滴定法；
- 增加了钡含量等新增指标对应的分析方法。

本标准的附录 A 为资料性附录。

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无机化工分会(SAC/TC63/SC1)归口。

本标准起草单位：中海油天津化工研究设计院、淮安市蓝天化工有限公司、中信大锰矿业有限责任公司、重庆新申世纪化工有限公司。

本标准主要起草人：王彦、王寿永、沈霞、黎贵亮、张丽云、申静。

本标准于 2006 年首次发布。

工业氯化锰

1 范围

本标准规定了工业氯化锰的分类、要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于主要作为生产有机物氯化催化剂、油漆催干剂、汽油抗震剂，以及有色金属焊接和陶瓷等工业原料或配料的工业氯化锰。

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，仅所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—2008 包装储运图示标志

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 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 21058—2007 无机化工产品中汞含量测定的通用方法 无火焰原子吸收光谱法

GB/T 23769—2009 无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法

GB/T 23947.2—2009 无机化工产品中砷测定的通用方法 第 2 部分 砷斑法

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 1 部分：标准滴定溶液的制备

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 2 部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第 3 部分：制剂及制品的制备

3 分子式、相对分子质量

分子式： $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量：197.90(按 2007 年国际相对原子质量)

分子式： MnCl_2

相对分子质量：125.84(按 2007 年国际相对原子质量)

4 分类和命名

工业氯化锰分为四类：Ⅰ类为电池工业原料用四水氯化锰；Ⅱ类为合金冶炼原料用无水氯化锰；Ⅲ类为汽油抗震剂原料用无水氯化锰；Ⅳ类为其他工业用工业氯化锰。

5 要求

5.1 外观：四水氯化锰为桃红色或玫瑰红色单斜晶系柱状结晶；无水氯化锰为淡粉色或粉红色粉末。

5.2 工业氯化锰按本标准规定的试验方法检测应符合表 1 技术要求。

表 1 技术要求

| 项 目 | 指 标 | | | | | | | |
|--|-----------------|----------|------------------------|------------------------|----------------|----------|----------------|----------|
| | I 类 | | II 类 | III 类 | IV 类 | | | |
| | 四水氯化锰($n=4$) | | 无水 氯化锰 ($n=0$) | 无水 氯化锰 ($n=0$) | 四水氯化锰($n=4$) | | 无水氯化锰($n=0$) | |
| | 一等品 | 合格品 | | | 优等品 | 一等品 | 一等品 | 合格品 |
| 锰(Mn) $w/\%$ | ≥ 27.3 | 27.2 | 42.8 | 43.2 | 27.5 | 27.2 | 42.8 | 42.3 |
| 氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) $w/\%$ | ≥ 98.3 | 98.0 | 98.0 | 99.0 | 99.0 | 98.0 | 98.0 | 97.0 |
| 硫酸盐(以 SO_4 计) $w/\%$ | ≤ 0.05 | 0.05 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| 总铁(Fe) $w/\%$ | $\leq 0.001\,0$ | 0.001\,5 | 0.005\,0 | 0.002\,0 | 0.002\,0 | 0.005\,0 | 0.002\,0 | 0.005\,0 |
| 铅(Pb) $w/\%$ | $\leq 0.001\,0$ | 0.001\,5 | 0.002\,0 | 0.002\,0 | 0.001\,5 | 0.005\,0 | 0.002\,0 | 0.005\,0 |
| 钡(Ba) $w/\%$ | $\leq 0.001\,0$ | 0.005\,0 | — | — | — | — | — | — |
| 六价铬(Cr^{6+}) $w/\%$ | $\leq 0.000\,5$ | 0.001\,0 | — | — | — | — | — | — |
| 铜(Cu) $w/\%$ | $\leq 0.001\,0$ | 0.005\,0 | — | — | — | — | — | — |
| 铝(Al) $w/\%$ | $\leq 0.002\,0$ | 0.005\,0 | — | — | — | — | — | — |
| 汞(Hg) $w/\%$ | $\leq 0.000\,1$ | 0.000\,5 | — | — | — | — | — | — |
| 镍(Ni) $w/\%$ | $\leq 0.005\,0$ | 0.010 | — | — | — | — | — | — |
| 钙(Ca) $w/\%$ | $\leq 0.005\,0$ | 0.010 | — | — | — | — | — | — |
| 镁(Mg) $w/\%$ | $\leq 0.005\,0$ | 0.010 | — | — | — | — | — | — |
| 锌(Zn) $w/\%$ | $\leq 0.005\,0$ | 0.005\,0 | — | — | — | — | — | — |
| 镉(Cd) $w/\%$ | $\leq 0.001\,0$ | 0.001\,0 | — | — | — | — | — | — |
| 钾(K) $w/\%$ | ≤ 0.010 | 0.010 | — | — | — | — | — | — |
| 钠(Na) $w/\%$ | ≤ 0.010 | 0.010 | — | — | — | — | — | — |
| 砷(As) $w/\%$ | $\leq 0.000\,5$ | 0.000\,5 | — | — | — | — | — | — |
| pH(10 g/L 溶液) | 3.5~6.0 | | — | — | — | — | — | — |
| 水不溶物 $w/\%$ | ≤ 0.005 | 0.01 | — | — | 0.02 | 0.05 | 0.5 | 1.0 |
| 干燥减量 $w/\%$ | \leq — | — | 1.0 | 0.5 | — | — | 1.0 | 2.0 |

6 试验方法

6.1 警告

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,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。

6.2 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—2008 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。

6.3 外观检验

在自然光下,以白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定。

6.4 主含量的测定

6.4.1 方法提要

在硫磷混酸存在条件下,用硝酸铵将二价锰氧化为三价锰,以邻苯氨基苯甲酸溶液作指示液,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定,溶液由紫红色变为亮绿色,即为终点。

6.4.2 试剂

6.4.2.1 硝酸铵。

6.4.2.2 硫磷酸混合液:于 100 mL 水中徐徐加入 150 mL 硫酸和 150 mL 磷酸,摇匀,冷却至室温,用高锰酸钾溶液调至微红色。

6.4.2.3 硫酸亚铁铵标准滴定溶液: $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2] \approx 0.1 \text{ mol/L}$,即标即用。

6.4.2.4 邻苯氨基苯甲酸溶液:1 g/L。

6.4.3 分析步骤

称取约 0.6 g 四水氯化锰试样,或约 0.4 g 无水氯化锰试样,精确至 0.000 2 g,置于 300 mL 锥形瓶中加 10 mL 硫磷酸混合液,于通风橱内在电炉上加热至冒白烟(温度约 240 °C),加 2 g 硝酸铵,用吸耳球将瓶内产生的氧化氮气体赶尽、冷却。用水稀释至约 100 mL,摇匀。加 2 滴~3 滴邻苯氨基苯甲酸溶液,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至试样溶液由紫红色变为亮绿色为终点。

6.4.4 结果计算

主含量以锰(Mn)或以氯化锰的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按公式(1)计算:

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

式中:

V——滴定试验溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c——硫酸亚铁铵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——锰(Mn)摩尔质量的数值($M=54.94$),无水氯化锰(MnCl_2)摩尔质量的数值($M=125.84$),四水氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)摩尔质量的数值($M=197.90$),单位为克每摩尔(g/mol)。

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 0.3 %。

6.5 硫酸盐含量的测定

6.5.1 方法提要

试样在酸性介质中加入氯化钡溶液,产生白色硫酸钡沉淀,以目视比浊法与同时同样处理的标准比浊溶液进行比对。

6.5.2 试剂

6.5.2.1 盐酸溶液:1+3。

6.5.2.2 氯化钡溶液:100 g/L;

配制:称取 100 g 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)用水溶解后稀释至约 1L。

6.5.2.3 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(SO_4) 0.10 mg;

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.5.3 仪器、设备

比色管:50 mL。

6.5.4 分析步骤

称取 $1.00 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$ 试样,置于 50 mL 烧杯中,加 20 mL 水溶解,必要时过滤,直接移入 50 mL 比色管中,加入约 1 mL 盐酸溶液,在 30 °C~35 °C 条件下保温 10 min,加 3 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,混匀。放置 30 min 后与标准比浊溶液比较。所产生的白色浑浊不得深于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是按表 2 规定移取硫酸盐标准溶液，与试料同时同样处理。

表 2 硫酸盐标准溶液体积移取表

| 硫酸盐标准 溶液体积 /mL | 试样类别 | | | | | | |
|----------------------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| | I 类 | II 类 | III 类 | IV 类 | | | |
| | | | | 四水氯化锰 | | 无水氯化锰 | |
| | | | | 优等品 | 一等品 | 一等品 | 合格品 |
| | 5.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 2.00 | 1.00 | 2.00 |

6.6 铁含量的测定

6.6.1 方法提要

在溶液中的三价铁离子与硫氰酸铵络合呈现稳定的红色，用异戊醇进行萃取，与同时同样处理的标准溶液进行比较。

6.6.2 试剂

6.6.2.1 硝酸。

6.6.2.2 异戊醇。

6.6.2.3 硫酸溶液：20 %。

6.6.2.4 硫氰酸铵溶液：10 %。

6.6.2.5 铁标准溶液：1 mL 溶液含铁(Fe) 0.010 mg；

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.6.3 分析步骤

称取 1.00 g±0.01 g 样品，加少量水溶解，加入 5 mL 硝酸，煮沸，近干。冷却，用水溶解后完全转移至 100 mL 比色管中，分别加入硫氰酸铵溶液 10 mL、硝酸 0.5 mL、硫酸溶液 0.5 mL，用水稀释至 50 mL 刻度后，再加入 10.0 mL 异戊醇，振摇 1 min，静置分层。试样管有机层所呈颜色不得深于标准管有机层颜色。

按表 3 移取铁标准溶液于 100 mL 比色管中，加 10 mL 蒸馏水、硫氰酸铵溶液 10 mL、0.5 mL 硝酸、硫酸 0.5 mL，用水稀释至 50 mL 刻度后，再加入 10.0 mL 异戊醇，振摇 1 min，静置分层。

表 3 铁标准溶液体积移取表

| 铁标准 溶液 体积 /mL | 试样类别 | | | | | | | |
|------------------------|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| | I 类 | | II 类 | III 类 | IV 类 | | | |
| | | | | | 四水氯化锰 | | 无水氯化锰 | |
| | 一等品 | 合格品 | | | 优等品 | 一等品 | 一等品 | 合格品 |
| | 1.00 | 1.50 | 5.00 | 2.00 | 2.00 | 5.00 | 2.00 | 5.00 |

6.7 铅、六价铬、钡、铜、镍和铝的测定

6.7.1 铅和六价铬的测定——石墨炉原子吸收分光光度法(仲裁法)

6.7.1.1 试剂

6.7.1.1.1 硝酸溶液： $c(\text{HNO}_3) \approx 0.3 \text{ mol/L}$ ；

配制：用量筒量取 20 mL 硝酸，边搅拌边缓慢加入到 1 L 水中。

6.7.1.1.2 磷酸二氢铵溶液：50 g/L。

6.7.1.1.3 铅标准溶液：1 mL 溶液含铅(Pb)0.001 mg；

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,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。移取 10 mL 此溶液置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,即配即用。

6.7.1.1.4 铬标准溶液:1 mL 溶液含铬(Cr)0.001 mg;

移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铬标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。移取 10 mL 此溶液置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,即配即用。

6.7.1.1.5 一级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.7.1.2 仪器、设备

石墨炉原子吸收分光光度计:配有铅空心阴极灯和铬空心阴极灯。

6.7.1.3 分析步骤

6.7.1.3.1 试样溶液的配制

称取 0.5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于烧杯中,加硝酸溶液溶解试样,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 磷酸二氢铵溶液(或作为基体改进剂测定时在线加入),用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

6.7.1.3.2 铅和铬的工作曲线的绘制

取 4 个 100 mL 的容量瓶,按照表 4 分别移取铅标准溶液和铬标准溶液,加入 20 mL 磷酸二氢铵溶液(或作为基体改进剂测定时在线加入),用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。于波长 283.3 nm(Pb)和 429.0 nm(Cr)处将仪器调至最佳工作状态,以一级水为参比,测量吸光度。以铅的质量(mg)或铬的质量(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

表 4 铅标准溶液和铬标准溶液体积移取表

| 溶液体积/mL | 编 号 | | | |
|-----------|-----|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 铅(Pb)标准溶液 | 0 | 4.00 | 8.00 | 10.00 |
| 铬(Cr)标准溶液 | 0 | 2.50 | 5.00 | 7.50 |

6.7.1.3.3 测定

按 6.7.1.3.2 中规定的仪器条件,测定试验溶液的吸光度,并从工作曲线查出铅的质量(mg)或铬的质量(mg)。

6.7.1.4 结果计算

铅含量以铅(Pb)或铬含量以铬(Cr)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,分别按公式(2)计算:

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

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铅的质量或铬的质量的数值,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 0.000 2 %。

6.7.2 钡和铜的测定——石墨炉原子吸收分光光度法(仲裁法)

6.7.2.1 试剂

6.7.2.1.1 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) \approx 0.3 \text{ mol/L}$;

配制:用量筒量取 20 mL 硝酸,边搅拌边缓慢加入到 1 L 水中。

6.7.2.1.2 氯化铯溶液:0.5 %。

6.7.2.1.3 钡标准溶液:1 mL 溶液含钡(Ba)0.001 mg;

移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钡标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇

匀。移取 10 mL 此溶液置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,即配即用。

6.7.2.1.4 铜标准溶液:1 mL 溶液含铜(Cu)0.001 mg;

移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铜标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。移取 10 mL 此溶液置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,即配即用。

6.7.2.1.5 一级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.7.2.2 仪器、设备

石墨炉原子吸收分光光度计:配有钡空心阴极灯和铜空心阴极灯。

6.7.2.3 分析步骤

6.7.2.3.1 试样溶液的配制

称取 0.2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于烧杯中,加硝酸溶液溶解试样,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,加入 15 mL 氯化铯溶液(或作为基体改进剂测定时在线加入),用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,必要时过滤后用于测定。

6.7.2.3.2 钡和铜的工作曲线的绘制

取 4 个 100 mL 的容量瓶,按照表 5 分别移取钡标准溶液和铜标准溶液,加入 15 mL 氯化铯溶液(或作为基体改进剂测定时在线加入),用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。于波长 553.6 nm (Ba) 和 327.4 nm (Cu) 处将仪器调至最佳工作状态,以去离子水为参比,测量吸光度。以钡的质量(mg)或铜的质量(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制钡或铜的工作曲线。

表 5 钡标准溶液和铜标准溶液体积移取表

| 溶液体积/mL | 编 号 | | | |
|-----------|-----|------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 钡(Ba)标准溶液 | 0 | 5.00 | 10.00 | 15.00 |
| 铜(Cu)标准溶液 | 0 | 1.50 | 3.00 | 4.50 |

6.7.2.3.3 测定

按照 6.7.2.3.2 条的仪器条件,测定试验溶液的吸光度,并从工作曲线查出钡的质量(mg)和铜的质量(mg)。

6.7.2.4 结果计算

钡含量以钡 (Ba)或铜含量以铜(Cu)的质量分数 w_3 计,数值以 % 表示,分别按公式(3)计算:

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

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中钡的质量或铜的的质量的数值,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 0.000 2 %。

6.7.3 铝和镍的测定——石墨炉原子吸收分光光度法(仲裁法)

6.7.3.1 试剂

6.7.3.1.1 盐酸溶液:1+1。

6.7.3.1.2 硝酸镁溶液:1 g/L。

6.7.3.1.3 铝标准溶液:1 mL 溶液含铝(Al)0.001 mg;

移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铝标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用一级水稀释至刻度,摇匀。移取 10 mL 此溶液置于 100 mL 容量瓶中,用一级水稀释至刻度,摇匀,即配即用。

6.7.3.1.4 镍标准溶液:1 mL 溶液含镍(Ni)0.001 mg;

移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镍标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用一级水稀释至刻度,摇匀。移取 10 mL 此溶液置于 100 mL 容量瓶中,用一级水稀释至刻度,摇匀,即配即用。

6.7.3.1.5 一级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.7.3.2 仪器、设备

石墨炉原子吸收分光光度计:配有铝空心阴极灯和镍空心阴极灯。

6.7.3.3 分析步骤

6.7.3.3.1 试样溶液的配制

称取 0.5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于烧杯中,用适量的一级水溶解试样,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,加入 20 mL 硝酸镁溶液(或作为基体改进剂测定时在线加入),滴加 1 滴盐酸溶液,用一级水稀释至刻度,摇匀。

6.7.3.3.2 铝和镍的工作曲线的绘制

取 4 个 100 mL 的容量瓶,按照表 6 分别移取铝标准溶液和镍标准溶液,加入 20 mL 硝酸镁溶液(或作为基体改进剂测定时在线加入),滴加 1 滴盐酸溶液,用一级水稀释至刻度,摇匀。于波长 394.2 nm(Al)或 352.5 nm(Ni)处将仪器调至最佳工作状态,以一级水为参比,测量吸光度。以铝的质量(mg)或镍的质量(mg)为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制铝或镍的工作曲线。

表 6 铝标准溶液和镍标准溶液体积移取表

| 体积/mL | 编 号 | | | |
|-----------|-----|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 铝(Al)标准溶液 | 0 | 1.50 | 3.00 | 4.50 |
| 镍(Ni)标准溶液 | 0 | 3.00 | 6.00 | 12.00 |

6.7.3.3.3 测定

按照 6.7.3.3.2 条的仪器条件,测定试验溶液的吸光度,并从工作曲线查出铝的质量(mg)和镍的质量(mg)。

6.7.3.4 结果计算

铝含量以铝(Al)或镍含量以镍(Ni)的质量分数 w_4 计,数值以 % 表示,分别按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铅或镍的质量的数值,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 0.000 2 %。

6.7.4 铅、铬、钡、铜、铝和镍的测定——电感耦合等离子体光谱法

6.7.4.1 方法提要

使用电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器进行多元素同时测定。

6.7.4.2 试剂

6.7.4.2.1 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) \approx 0.3 \text{ mol/L}$;

用量筒量取 20 mL 硝酸,边搅拌边缓慢加入到 1 L 水中。

6.7.4.2.2 混合标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)、铬(Cr)、钡(Ba)、铜(Cu)、铝(Al)、镍(Ni)0.01 mg 的混合标准溶液。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅、铬、钡、铜、铝、镍标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

6.7.4.2.3 一级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.7.4.2.4 氩气:纯度不应小于 99.9 %。

6.7.4.3 仪器、设备

电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器。

6.7.4.4 分析步骤

6.7.4.4.1 试样溶液的配制

称取 2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于烧杯中,加水溶解试样,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,必要时过滤后用于测定。

6.7.4.4.2 标准溶液的制备

取 4 个 50 mL 容量瓶,分别移入混合标准溶液:0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

6.7.4.4.3 测定

在最佳的测定条件下,测定试样中铅、铬、钡、铜、铝、镍的光谱强度,计算机根据所输入的相关数据,自动计算出被测溶液中铅、铬、钡、铜、铝、镍的浓度。

6.7.4.5 结果计算

铅含量以铅(Pb)、铬含量以铬(Cr)、钡含量以钡(Ba)、铜含量以铜(Cu)、铝含量以铝(Al)或镍含量以镍(Ni)的质量分数 w_5 计,数值以 % 表示,分别按公式(5)计算:

$$w_5 = \frac{\rho V / 1\,000}{m} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

ρ ——由工作曲线得出的试样溶液中铅、铬、钡、铜、铝或镍的浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

V ——配制试样溶液的容量瓶校正后的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试样质量的数值,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 0.000 1 %。

6.8 汞含量的测定

6.8.1 方法提要

按 GB/T 21058—2007,3.3 中的规定。

6.8.2 试剂

按 GB/T 21058—2007,3.4 中的规定。

6.8.3 仪器

按 GB/T 21058—2007,3.5 中的规定。

6.8.4 分析步骤

6.8.4.1 试验溶液和空白试验溶液的制备

称取约 1 g 试样,精确至 0.01 g,置于 100 mL 烧杯中,加盐酸溶液(4+96)溶解,完全转移至 50 mL 容量瓶中,并用盐酸溶液(4+96)稀释至刻度,摇匀。

同时制备空白试验溶液,除不加试样外,其他加入的试剂量与试验溶液的制备完全相同,并与试样同时同样处理。

6.8.4.2 工作曲线的配制

取 4 个 50 mL 容量瓶,按表 7 分别加入汞标准溶液Ⅱ,用硝酸-重铬酸钾溶液稀释至刻度,摇匀。

表 7 汞测定溶液体积移取表

| 分液漏斗编号 | 1 ^a | 2 | 3 | 4 |
|----------------------|----------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| 汞标准溶液Ⅱ体积/mL | 0 | 10.00 | 15.00 | 20.00 |
| 工作曲线溶液汞的质量/mg | 0 | 1×10^{-3} | 1.5×10^{-3} | 2×10^{-3} |
| ^a 试剂空白溶液。 | | | | |

6.8.4.3 测定

按 GB/T 21058—2007,3.6 中的规定进行操作。从工作曲线上查出试液和试剂空白溶液的汞的质量。含汞废液参见附录 A 处理。

6.8.5 结果计算

汞含量以汞(Hg)的质量分数 w_6 计,数值以%表示,按公式(6)计算:

$$w_6 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得试验溶液中汞的质量的数值,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 0.000 1 %。

6.9 钙含量和镁含量的测定

6.9.1 方法提要

用水溶解试样,用原子吸收分光光度计,以空气-乙炔火焰,采用标准加入法测定。

6.9.2 试剂

6.9.2.1 氯化镧溶液:15 g/L。

6.9.2.2 钙标准溶液:1 mL 溶液含钙(Ca)0.01 mg;

移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钙标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.9.2.3 镁标准溶液:1 mL 溶液含镁(Mg)0.01 mg;

移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镁标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.9.2.4 二级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.9.2.5 乙炔:高纯。

6.9.3 仪器设备

原子吸收分光光度计:配有钙空心阴极灯和镁空心阴极灯。

6.9.4 分析步骤

6.9.4.1 试验溶液 A 的配制

称取 25 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于烧杯中,加水溶解试样,将溶液移至 250 mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀,必要时过滤后用于测定。此溶液为试验溶液 A,用于钙含量、镁含量、锌含量和镉含量测定。

6.9.4.2 测定

分别移取 4 份 2.00 mL 试验溶液 A 分别置于 4 个 100 mL 容量瓶中,再分别移入 10 mL 氯化镧溶液,然后按表 8 的规定分别加入钙和镁标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

表 8 钙和镁标准溶液体积移取表

| 杂质元素 | 移取标准溶液的体积/mL | | | |
|------|--------------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 钙 | 0 | 2.50 | 5.00 | 10.00 |
| 镁 | 0 | 1.00 | 2.00 | 4.00 |

在原子吸收分光光度计上,使用空气-乙炔火焰,选择最佳仪器工作条件,在表 9 给出的元素测定波长下,用水调零,测量上述溶液的吸光度。

表 9 钙和镁测定波长表

| 杂质元素 | 钙 | 镁 |
|---------|-------|-------|
| 测定波长/nm | 422.7 | 285.2 |

以加入标准溶液的待测元素质量(mg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制曲线,将曲线反向延长与横坐标相交,交点即为试验溶液中待测元素的质量。

6.9.5 结果计算

钙含量以钙(Ca)或镁含量以镁(Mg)的质量分数 w_7 计,数值以%表示,分别按公式(7)计算:

$$w_7 = \frac{m' \times 10^{-3}}{m(2/250)} \times 100 \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m' ——从工作曲线上查出的试验溶液中钙或镁的质量的数值,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 0.001 0 %。

6.10 锌含量和镉含量的测定

6.10.1 方法提要

用水溶解试样,用原子吸收分光光度计,以空气-乙炔火焰,采用标准加入法测定。

6.10.2 试剂

6.10.2.1 锌标准溶液:1 mL 溶液含锌(Zn)0.01 mg;

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的锌标准贮备溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.10.2.2 镉标准溶液:1 mL 溶液含镉(Cd)0.01 mg;

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镉标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

6.10.2.3 二级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

6.10.2.4 乙炔:高纯。

6.10.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:锌空心阴极灯和镉空心阴极灯。

6.10.4 分析步骤

分别移取 4 份 10.00 mL 试验溶液 A(6.9.4.1)分别置于 4 个 100 mL 容量瓶中,然后按表 10 的规定分别加入各种杂质元素标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

表 10 锌和镉标准溶液体积移取表

| 杂质元素 | 移取标准溶液的体积/mL | | | |
|------|--------------|------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 锌 | 0 | 2.00 | 4.00 | 8.00 |
| 镉 | 0 | 2.50 | 5.00 | 10.00 |

在原子吸收分光光度计上,使用空气-乙炔火焰,选择最佳仪器工作条件,在表 11 给出的元素测定波长下,用水调零,测量上述溶液的吸光度。

表 11 锌和镉测定波长表

| 杂质元素 | 锌 | 镉 |
|---------|-------|-------|
| 测定波长/nm | 213.9 | 228.8 |

以加入标准溶液的待测元素质量(mg)为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制曲线,将曲线反向延长与横坐标相交,交点即为试验溶液中待测元素的质量。

6. 10. 5 结果计算

锌含量以锌(Zn)或镉含量以镉(Cd)的质量分数 w_8 计,数值以%表示,分别按公式(8)计算:

$$w_8 = \frac{m' \times 10^{-3}}{m(10/250)} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

- m' ——从工作曲线上查出的试验溶液中锌或镉的质量的数值,单位为毫克(mg);
- m ——6. 9. 4. 1 中称取试料质量的数值,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. 000 5 %。

6. 11 钾(K)和钠(Na)含量的测定

6. 11. 1 方法提要

在酸性条件下,用氯化铯作为电离缓冲剂,于火焰发射光谱仪波长 766. 5 nm (K)和 589. 0 nm(Na)处,用空气-乙炔火焰,进行钾、钠的测定。

6. 11. 2 试剂

6. 11. 2. 1 硝酸溶液: $c(\text{HNO}_3) \approx 0. 3 \text{ mol/L}$ 。

6. 11. 2. 2 钾标准溶液:1 mL 溶液含钾(K)0. 010 mg;

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696. 2 配制的钾标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

6. 11. 2. 3 钠标准溶液:1 mL 溶液含钠(Na)0. 010 mg;

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696. 2 配制的钠标准溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

6. 11. 2. 4 氯化铯溶液:0. 5 %。

6. 11. 2. 5 乙炔:高纯。

6. 11. 3 仪器、设备

原子吸收分光光度计(具有配套发射功能)或火焰分光光度计。

6. 11. 4 分析步骤

6. 11. 4. 1 工作曲线溶液的配制

于 4 个 100 mL 容量瓶中,按表 12 分别移取钾和钠标准溶液,加入 3 mL 氯化铯溶液,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

表 12 钾钠标准溶液体积移取表

| 编 号 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------|---|------|------|------|
| 钾标准溶液体积/mL | 0 | 2.00 | 4.00 | 8.00 |
| 钠标准溶液体积/mL | 0 | 1.00 | 2.00 | 4.00 |

6.11.4.2 试验溶液的制备

移取 2.00 mL 试验溶液 A(6.9.4.1),置于 100 mL 容量瓶中,加入 3 mL 氯化铯溶液,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。同时制备空白试验溶液。

空白试验溶液除不加试样外,其他操作及加入试剂的量与试验溶液相同。

6.11.4.3 工作曲线的绘制

用原子吸收分光光度计(发射工作状态)或火焰分光光度计,于波长 766.5 nm(K)或 589.0 nm(Na),用空气-乙炔氧化性火焰,空白试验溶液调零,然后测定试样溶液和工作曲线系列溶液的发射强度,以工作曲线溶液中钾的质量(mg)或钠的质量(mg)为横坐标,对应的发射强度为纵坐标绘制工作曲线。

6.11.4.4 结果计算

钾含量以钾(K)或钠含量以钠(Na)的质量分数 w_9 计,数值以%表示,按公式(9)计算:

$$w_9 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times (2/250)} \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中钾或钠的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——6.9.4.1 中称取试料质量的数值,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 0.002 %。

6.12 砷含量的测定

称取 0.50 g±0.01 g 试样,加水溶解后转移至 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀后移取 10 mL 置于锥形瓶或广口瓶中。以下操作按照 GB/T 23947.2—2009 的 8.2 条进行操作。

移取 2.5 mL 砷标准溶液,与试样同时同样处理。

试验溶液所产生的砷斑不得深于砷标准溶液所产生的砷斑。

6.13 pH 值的测定

称取 1.00 g±0.01 g 试样置于 250 mL 烧杯中,用 100 mL 无二氧化碳的水溶解,按照 GB/T 23769—2009 的 8.3 条进行测定。

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 0.3pH。

6.14 水不溶物含量的测定

6.14.1 方法提要

称取一定量的试样溶于水,过滤后,残渣在一定温度条件下干燥至质量恒定,称量后,确定水不溶物含量。

6.14.2 试剂

硝酸银溶液:20 g/L。

6.14.3 仪器、设备

6.14.3.1 玻璃砂坩埚:5 μm~15 μm。

6.14.3.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在 105 °C±2 °C。

6.14.4 分析步骤

称取约 20 g 试样,精确至 0.02 g,置于 500 mL 烧杯中,加入约 300 mL 水溶解试样。用已于 105 °C±2 °C 条件下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,用水洗涤至滤液不含氯离子(用硝酸银溶液检

验),置于电热恒温干燥箱中,在 105 °C ± 2 °C 条件下干燥至质量恒定。

6.14.5 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_{10} 计,数值以 % 表示,按公式(10)计算:

$$w_{10} = \frac{m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (10)$$

式中:

m_1 ——水不溶物质量的数值,单位为克(g);

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 0.001 %。

6.15 干燥减量的测定

6.15.1 方法提要

试料在(200 ± 5) °C 的恒温干燥条件下干燥至质量恒定,利用氧化铅覆盖氯化锰,防止氯化锰在干燥器中吸水。

6.15.2 试剂

氧化铅。

6.15.3 仪器、设备

6.15.3.1 瓷坩埚。

6.15.3.2 电热恒温干燥箱或高温炉:温度能控制在 200 °C ± 5 °C。

6.15.4 分析步骤

用已于 200 °C ± 5 °C 条件下干燥至质量恒定的瓷坩埚,称取约 5 g 试样,精确至 0.000 2 g。继续在此瓷坩埚中称取约 0.3 g 已于 200 °C ± 5 °C 条件下干燥至质量恒定的氧化铅,精确至 0.000 2 g,使氧化铅均匀铺盖在试样上。将装有试样和氧化铅的瓷坩埚置于电热恒温干燥箱或高温炉中,于 200 °C ± 5 °C 条件下干燥至质量恒定。

6.15.5 结果计算

干燥减量以质量分数 w_{11} 计,数值以 % 表示,按公式(11)计算:

$$w_{11} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (11)$$

式中:

m_1 ——干燥前试料、氧化铅和瓷坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后试料、氧化铅和瓷坩埚质量的数值,单位为克(g);

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 0.03 %。

7 检验规则

7.1 本标准规定的所有指标项目为出厂检验项目,应逐批检验。

7.2 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氯化锰为一批,四水氯化锰每批产品不超过 10 t,无水氯化锰每批产品不超过 5 t。

7.3 按 GB/T 6678 中规定的采样技术确定采样单元数。采样时,将采样器自包装袋的中心斜插入料层深度的 3/4 处采样。将采出的样品混匀,用四分法缩分至不少于 600 g。将样品分装于两个清洁、干燥的容器中,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。一份供检验用,另一份保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

7.4 生产厂应保证所有出厂的工业氯化锰产品都符合本标准要求。

7.5 检验结果如有指标不符合本标准要求,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复验结果即使有

一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

7.6 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

8 标志、标签

8.1 工业氯化锰包装容器上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、本标准编号及 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”、“怕晒”标志。

8.2 每批出厂的工业氯化锰都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、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。

9 包装、运输、贮存

9.1 工业氯化锰中无水氯化锰应在烘干生产线及时包装。工业氯化锰采用双层包装:内包装采用高压聚乙烯塑料薄膜袋,用维尼龙绳或其他质量相当的绳人工扎口,或热合封口;外包装采用纸塑复合袋,袋口用维尼龙绳或其他质量相当的绳牢固缝口。每袋净含量 25 kg、40 kg。或根据用户要求协商确定包装方式。

9.2 工业氯化锰在运输过程中,防止雨淋,不得受潮,包装不得受到污损。不得与尖锐器件碰撞,钩挂。

9.3 工业氯化锰贮存于干燥通风的库房内,防止受潮。

附 录 A
(资料性附录)
含汞废液的处理

将含汞废液收集于约 50 L 的容器中,当废液大约 40 L 时依次加入 400 g/L 氢氧化钠溶液 400 mL、100 g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),摇匀。10 min 后缓慢加入 30 %过氧化氢溶液 400 mL,充分混合,放置 24 h 后将上部清液排入废水中,沉淀物转入另一容器中,由专人进行汞的回收。
