

HG/T 3606—2009

www.docin.com

中华人民共和国
化工行业标准
工业用三氯氧磷

HG/T 3606—2009

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1/2 字数13千字
2010年6月北京第1版第1次印刷
书号:155025·0736

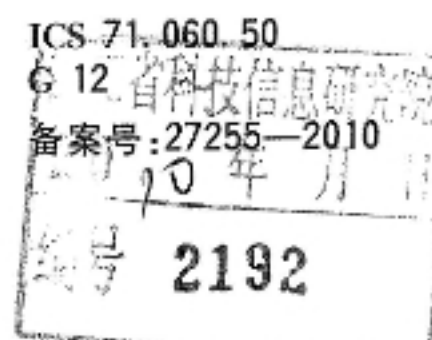
购书咨询:010-64518888
售后服务:010-64518899

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:10.00元

版权所有 违者必究



HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3606—2009
代替 HG/T 3606—1999

工业用三氯氧磷

Phosphoryl chloride for industrial use

2009-12-04 发布

2010-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准代替 HG/T 3606—1999《工业用三氯氧磷》。

本标准与 HG/T 3606—1999《工业用三氯氧磷》主要技术差异为：

- 删除了苯溶解试验、灼烧残渣、硫酸盐、重金属和铁检验项目；
- 删除了苯溶解试验、灼烧残渣、硫酸盐、重金属和铁试验方法；
- 调整了三氯氧磷含量、三氯化磷含量、沸程的指标(1999年版的3.2,本版的3.2)；
- 增加了试液制备时采用安培球取样方法(1999年版的5.2.4.1,本版的5.1.4.1)；
- 删除了“采用内标式温度计”(1999年版的5.4.2)；
- 根据产品性质明确规定了标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准中的附录A为资料性附录。

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氯碱分会(SAC/TC63/SC6)归口。

本标准起草单位：锦西化工研究院、泰州富彤化工有限公司。

本标准主要起草人：陈沛云、宋仁学、胡立明、田友利、陈勇、李富荣。

本标准1999年首次发布。

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。

www.docin.com

工业用三氯氧磷

工业用三氯氧磷

警告:工业用三氯氧磷在湿空气中激烈发烟,遇水猛烈反应生成磷酸并放出氯化氢气体,遇热时分解成磷的氯化物和高毒的氧化物薄膜。

分子式:POCl₃。

相对分子质量:153.33(按2007年国际相对原子质量)。

1 范围

本标准规定了工业用三氯氧磷的要求、采样、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于氯化水解法和氧化法生产的工业用三氯氧磷产品。

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 危险货物包装标志

GB/T 191 包装储运图示标志(GB/T 191—2008,mod ISO 780:1997)

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 603—2002,neq ISO 6353/1:1982)

GB/T 615 化学试剂 沸程测定通用方法(GB/T 615—2006,neq ISO 6353/1:1982)

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 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 6682—2008,mod ISO 3696:1987)

3 要求

3.1 外观:无色或微黄色透明液体。

3.2 工业用三氯氧磷应符合表1的要求。

表1 工业用三氯氧磷的要求

单位为%

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
三氯氧磷含量 \geq	99.5	99.0	98.0
三氯化磷含量 \leq	0.2	0.5	0.7
沸程(105℃~109℃) \geq	97.5	96.5	95.5

4 采样

4.1 生产厂以每天或每一生产周期生产的产品为一批,用户可以把每次收到的同一批次产品视为一批。

4.2 塑料桶、衬塑铁桶包装产品,按 GB/T 6678 中规定确定采样单元数。同时按 GB/T 6680 规定,采用适宜采样器,慢速插入容器中液面下,深度为 2/3 处采样;槽车包装的产品从槽车内上、中、下三处采样。

4.3 采样量不少于 250 mL。将所采样品混匀,装入清洁、干燥、具塞、密封良好的样品瓶中。样品瓶上粘贴标签,并注明:生产厂名、产品名称、批号或生产日期、采样日期和采样人等。

5 试验方法

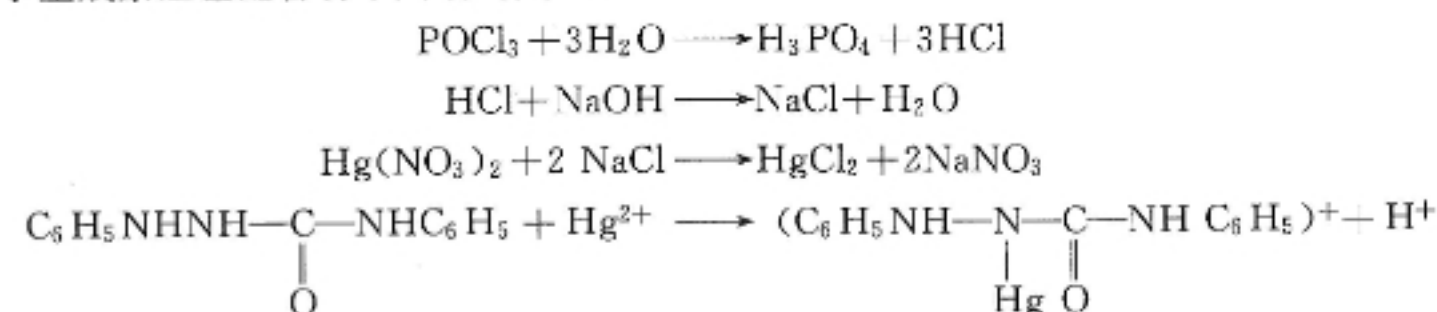
除特别注明外,在分析中仅使用确定为分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水或相当纯度的水。

试验中所用标准滴定溶液、试剂及制品,在没有其他规定时,均按 GB/T 601、GB/T 603 规定制备。

5.1 三氯氧磷含量测定

5.1.1 方法提要

三氯氧磷与水反应生成磷酸和盐酸,加入氢氧化钠使盐酸转化为氯化钠,在 pH 2~3 的溶液中,用强电离的硝酸汞标准滴定溶液将氯离子转化为弱电离的氯化汞,用二苯偶氮碳酰肼指示液与稍过量的二价汞离子生成紫红色配合物来判断终点。反应式如下:



5.1.2 试剂和材料

5.1.2.1 硝酸:1+1。

5.1.2.2 硝酸:1+8。

5.1.2.3 氢氧化钠:80 g/L。

5.1.2.4 氯化钠标准溶液:0.05 mol/L。

将氯化钠在 500℃~600℃ 温度下灼烧至恒重,称取 2.9 g~3.0 g(精确至 0.000 1 g),置于烧杯中,用少量水溶解,将溶液全部移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.1.2.5 溴酚蓝指示液:1 g/L。

5.1.2.6 二苯偶氮碳酰肼指示液:5 g/L。

5.1.2.7 硝酸汞标准滴定溶液:0.05 mol/L。

配制:称取 8.56 g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 置于烧杯中,加 8 mL 硝酸(5.1.2.1),加少量水,将溶液全部移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

标定:吸取 25.00 mL 氯化钠标准溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加 40 mL 水、3 滴溴酚蓝指示液,滴加硝酸(5.1.2.2)至溶液由蓝色变为黄色,再过量 3 滴,加 1 mL 二苯偶氮碳酰肼,用硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变成紫红色为终点。同时以水做空白试验。

硝酸汞标准滴定溶液的浓度 c 按式(1)计算:

$$c = \frac{m_1 \times 25/1\,000}{M(V_1 - V_0)/1\,000} = \frac{m_1}{M(V_1 - V_0)} \times 25 \quad (1)$$

式中:

c ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_1 ——氯化钠基准试剂的质量的数值,单位为克(g);

V_0 ——空白试验硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_1 ——硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

M ——氯化钠摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=58.442$)。

5.1.3 仪器

一般的实验室仪器和以下仪器。

5.1.3.1 称量瓶或安培球;

5.1.3.2 密封良好的水解瓶。

5.1.4 分析步骤

5.1.4.1 试样溶液的制备

吸取约 2.5 mL 试样,置于已知质量的干燥的称量瓶或安培球中,立即盖严或封严称量(精确至 0.000 1 g),然后连同称量瓶或安培球放入盛有 300 mL 蒸馏水的水解瓶中,将水解瓶盖紧,水封,摇动。待称量瓶的盖打开或安培球破碎,样品徐徐流出后,将水解瓶放入 15℃ 左右冷水中冷却,并间断轻轻摇动水解瓶,水解 1 h。水解完全后将溶液全部移入 500 mL 容量瓶中,静置至室温,用水稀释至刻度,摇匀。

5.1.4.2 测定

吸取 10.00 mL 试样溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 40 mL 水,加 3 滴溴酚蓝指示液,缓缓加入氢氧化钠溶液,使溶液由黄色变为蓝色。滴加硝酸(5.1.2.2)溶液,使溶液由蓝色变为黄色,再过量 3 滴。加 1 mL 二苯偶氮碳酰肼指示液。用硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为紫红色为终点。

5.1.5 结果计算

三氯氧磷含量以三氯氧磷(POCl_3)质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{(V_3/1\,000)cM/3}{m_2 \times 10/500} \times 100 - w_2 \times 1.117 \quad (2)$$

式中:

c ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_3 ——滴定消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m_2 ——试样的质量的数值,单位为克(g);

M ——三氯氧磷的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=153.33$);

w_2 ——按本标准 5.2 测得三氯化磷含量的质量分数,数值以%表示;

1.117——三氯化磷换算成三氯氧磷的系数。

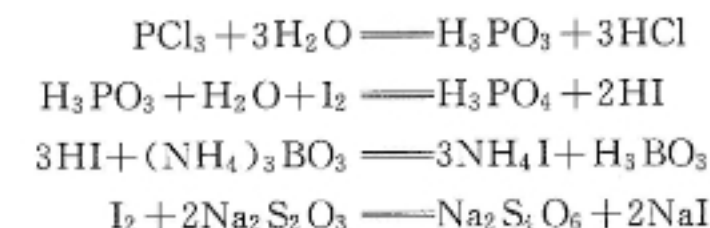
5.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为报告结果,平行测定结果之差的绝对值不大于 0.2%。

5.2 三氯化磷含量的测定

5.2.1 方法提要

三氯化磷水解生成亚磷酸,用过量的碘标准溶液将亚磷酸氧化成为正磷酸,因该反应可逆,为使氧化完全,用硼酸铵中和生成的碘化氢,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘,以淀粉为指示液判定终点。反应式如下:



5.2.2 试剂和材料

5.2.2.1 盐酸溶液:1+6。

5.2.2.2 硼酸铵溶液: $c[1/3(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3]=1\text{ mol/L}$ 。

称取 20 g 硼酸(精确至 0.01 g),溶于 170 mL 10% 的氨水中,移入 1 000 mL 容量瓶,用水稀释至刻度。

5.2.2.3 碘标准溶液: $c(1/2\text{I}_2)=0.1\text{ mol/L}$ 。

5.2.2.4 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.05\text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 602 配制,使用前稀释 2 倍。

5.2.2.5 淀粉指示液:10 g/L。

5.2.3 仪器

一般的实验室仪器。

5.2.4 分析步骤

5.2.4.1 试样溶液的制备

操作同 5.1.4.1。

5.2.4.2 空白试验

空白试验与样品测定同时进行,其测定步骤和所用试剂用量均与测定样品时相同,只是用 5 mL 盐酸溶液和 45 mL 水代替试样溶液。

5.2.4.3 测定

吸取 50.00 mL 试样溶液于事先盛有 25 mL 水的 250 mL 碘量瓶中,加入 5.00 mL 碘标准溶液,迅速加入 5 mL 硼酸铵溶液,在暗处放置 15 min,加入 10 mL 盐酸溶液,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘,近终点时加入 5~6 滴淀粉指示液,继续滴定至终点。

5.2.5 结果计算

三氯化磷含量以三氯化磷(PCl_3)质量分数 w_2 计,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{[(V_3 - V_4)/1000]cM/2}{m_3 \times 50/500} \times 100 = \frac{(V_3 - V_4)cM}{2m_3} \quad (3)$$

式中:

V_3 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_4 ——测定样品消耗的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浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m_3 ——试样的质量的数值,单位为克(g);

M ——三氯化磷的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=137.34$)。

5.2.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为报告结果,平行测定结果之差的绝对值不大于 0.05 %。

5.3 沸程的测定

按 GB/T 615 测定。根据本产品特性做如下修改:

5.3.1 蒸馏装置采用标准磨口连接;

5.3.2 热源采用可调温的电炉加热。

6 检验规则

6.1 本标准中工业用三氯氧磷质量指标合格判断,采用 GB/T 1250 中的“修约值比较法”。

6.2 本标准所有检验项目为出厂检验项目,应逐批检验。

6.3 工业用三氯氧磷产品应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的要求进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品都符合本标准的要求。

6.4 如果检验结果有一项指标不符合本标准要求,应重新加倍在包装单元中采取有代表性的样品进行复检。复检结果中有一项指标不符合本标准要求,则该批产品为不合格品。

7 标志、标签、包装、运输、贮存

7.1 标志、标签

7.1.1 出厂的工业用三氯氧磷产品包装上应有明显牢固的标志,内容包括:生产厂名、地址、产品名称、“危险化学品”字样、净含量、批号或生产日期、生产许可证编号及标志、本标准编号以及 GB 190 中规定

的“剧毒品”和“腐蚀品”标志和安全标签。塑料桶、衬塑铁桶包装应有 GB/T 191 中规定的“向上”标志。

7.1.2 每批出厂的工业用三氯氧磷都应附有安全技术说明书和质量证明。质量证明内容包括:生产厂名、地址、产品名称、“危险化学品”字样、净含量、批号或生产日期、生产许可证编号及标志、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

7.2 包装

工业用三氯氧磷的包装容器可用清洁干燥的塑料桶、衬塑铁桶、槽车及其他适用的容器。采用塑料桶包装时,桶塞(盖)应密封良好;采用衬塑铁桶包装时,桶应有螺丝口盖、垫圈等封口件,配套完好;槽车包装应密封良好,并符合有关规定。

7.3 运输

工业用三氯氧磷产品运输时应轻装、轻卸,严防撞击和包装破损,有防雨、雪和防晒措施。

7.4 贮存

工业用三氯氧磷应贮存在阴凉、干燥、通风良好的仓库内,远离火种、热源,与碱类物品分开存放。

从生产之日起,贮存超过三个月时,应按本标准重新检验。

8 安全

工业用三氯氧磷有毒,腐蚀性较强,遇水发生强烈反应,可引起爆炸。接触三氯氧磷时应佩戴眼镜、口罩、橡皮手套等防护用具,严禁与水接触,避免吸入蒸气、接触皮肤及黏膜。当发生漏损时,应用泥沙或石灰处理,如已接触皮肤,立即用水冲洗。

附录 A
(资料性附录)
处理废液的方法

为了防止含汞废液的污染,应将汞量法测定三氯氧磷含量后所得的废液进行处理。

A.1 方法提要

在碱性介质中,用过量的硫化钠沉淀汞,用过氧化氢氧化过量的硫化钠,防止汞以多硫化钠的形式溶解。

A.2 操作步骤

将废液收集于约 50 L 的容器中,当废液量达 40 L 左右时,依次加入 400 mL 40 % 的工业用氢氧化钠溶液、100 g 硫化钠($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$),搅匀。10 min 后慢慢加入 400 mL 30 % 过氧化氢,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,回收。

A.3 硫化汞的说明

硫化汞(又名辰砂)沉淀物的溶度积常数为 3×10^{-52} ,可以认为它不溶于水,对人体无害。