

备案号:2837—1999

HG/T 2970—1999

前 言

本标准是由化工行业标准 HG/T 2970—1989《工业用三氯化磷》修订而成。

本标准技术指标主要考虑了使用需要,同时参考了有关企业的产品质量数据而提出。

本标准与 HG/T 2970—1989 的主要技术差异为:

- 根据国内生产实际质量,提高了一等品、合格品的指标要求;
- 明确确定了三氯化磷含量、游离磷含量试验条件;
- 根据产品性质明确规定了产品标志、包装、运输、贮存;
- 按 GB/T 6678《化工产品采样总则》要求采样。

工业用三氯化磷行业标准的实施,对于统一检验条件和指标,加强产品质量控制,具有重大意义。

本标准根据对产品质量的应用要求,按照 GB/T 12707—1991《工业产品质量分等导则》,将产品分为优等品、一等品、合格品。

本标准自实施之日起,同时代替 HG/T 2970—1989。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部氯碱产品标准化技术归口单位归口。

本标准起草单位:化学工业部锦西化工研究院、山东农药工业股份有限公司。

本标准主要起草人:胡立明、李富荣、刘元臣、陈沛云、王绍鹏。

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 2970—1999

工业用三氯化磷

代替 HG/T 2970—1989

Phosphorus trichloride for industrial use

1 范围

本标准规定了工业用三氯化磷的要求、采样、试验方法以及标志、包装、运输、贮存、安全。

本标准适用于以黄磷与氯气合成法制得的工业用三氯化磷。

分子式: PCl_3

相对分子质量: 137.33 (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 603—1988 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 615—1988 化学试剂 沸程测定通用方法(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 6680—1986 液体化工产品采样通则

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:无色透明或微黄色液体。

3.2 工业用三氯化磷应符合表 1 要求。

表 1 要求

%

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
三氯化磷含量 \geq	99.0	98.0	97.0
游离磷含量 \leq	0.001 0	0.005 0	0.010
沸程(74.5℃~77.5℃)时的体积分数 \geq	96.0	95.0	94.0

4 采样

4.1 生产厂以每天的产量或一个包装单元为一批,用户可以把每次收到的产品视为一批。

国家石油和化学工业局 1999-04-20 批准

2000-04-01 实施

- 4.2 玻璃瓶、铁桶包装的产品按照 GB/T 6678—1986 中 6.6 的规定确定采样单元数。用适当的采样管,慢速插入容器,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。将所采样品混匀,总量不少于 500 mL,分别装入两个清洁、干燥的磨口瓶中(或具塞密封良好的样品瓶中),在瓶上粘贴标签,注明生产厂名称、产品名称、产品批号、采样日期和采样人姓名。一瓶供检验用,另一瓶保存备查。
- 4.3 如检验结果中有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍的包装中采样进行核验。核验结果有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品为不合格。

5 试验方法

5.1 概述

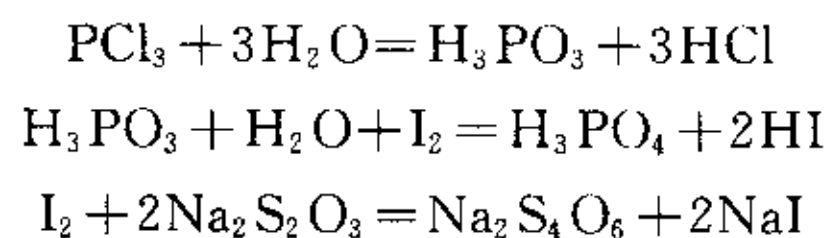
- 5.1.1 出厂检验项目:外观、三氯化磷含量、游离磷含量、沸程。
- 5.1.2 采用 GB/T 1250—1989 中 5.2 规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。
- 5.1.3 本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

试验中所用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 之规定制备。

5.2 三氯化磷含量的测定

5.2.1 方法提要

三氯化磷与水反应生成亚磷酸,用过量碘将亚磷酸氧化成正磷酸,该反应是可逆的,为使氧化完全,用硼酸铵中和该反应生成的碘化氢,剩余碘用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,以淀粉为指示剂判定终点。反应式如下:



5.2.2 试剂和溶液

- 5.2.2.1 盐酸溶液:1+6。
- 5.2.2.2 盐酸溶液:1+12。
- 5.2.2.3 硼酸铵溶液: $c[1/3(\text{NH}_4)_3\text{BO}_3]=1\text{ mol/L}$ 。

配制:称取 20 g 硼酸(精确至 0.01 g),溶解于 170 mL 10%氨水中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

- 5.2.2.4 碘溶液: $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)=0.1\text{ mol/L}$ 。

- 5.2.2.5 硫代硫酸钠标准滴定溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$ 。

- 5.2.2.6 淀粉溶液:5 g/L。

5.2.3 分析步骤

5.2.3.1 试样溶液的制备

用干燥的移液管迅速吸取 3 mL 试样,置于已知质量的干燥称量瓶中,立即盖紧,称量(精确至 0.000 2 g),然后连同称量瓶放入盛有 300 mL 水的水解瓶中,将水解瓶盖紧,水封,轻轻摇动,待称量瓶的盖打开,试样徐徐流出后,将水解瓶放入 15℃ 左右冷水中冷却,并间断轻轻摇动水解瓶。水解约 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。

5.2.3.2 测定

吸取 25.00 mL 试样溶液(5.4.3.1),置于碘量瓶中。准确加入 50.00 mL 碘溶液,再迅速加入 20 mL 硼酸铵溶液,立即盖紧,水封,置于(25±2)℃ 的恒温水浴中。避光静置 30 min 后,加入 10 mL 盐酸(5.4.2.1),立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液回滴过量碘,在将近终点时加入 3 mL 淀粉溶液,继续

滴至终点。同时做空白试验。

空白试验:将 13 mL 盐酸(5.4.2.2)和 12 mL 水置于碘量瓶中。其余操作及试剂用量同上。

5.2.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的三氯化磷含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(V_1 - V) c \times 0.068\ 67}{m \times \frac{25}{500}} \times 100 = \frac{(V_1 - V) c \times 137.34}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_1 ——滴定空白消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL;

V ——滴定试样消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液体积, mL;

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

m ——试样质量, g;

0.068 67——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000\text{ mol/L}$] 相当的三氯化磷的质量, g。

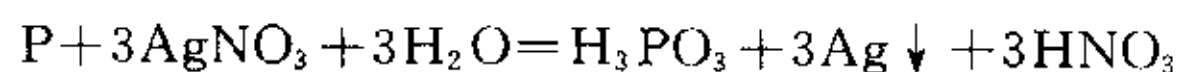
5.2.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果之差的绝对值不大于 0.3%。

5.3 游离磷含量的测定。

5.3.1 方法提要

在苯溶液中游离磷能还原银盐,析出金属银。反应如下:



当有乳化剂存在时,析出的银被分散成较稳定的棕黄色银胶,在一定波长下进行比色,以测定游离磷的含量。

5.3.2 试剂和材料

5.3.2.1 苯。

5.3.2.2 硝酸银溶液: $c(\text{AgNO}_3) = 1\text{ mol/L}$ 。

配制:称取 17.5 g 硝酸银,溶于 100 mL 水中,摇匀。溶液保存于棕色瓶中。

5.3.2.3 乳化剂(阴离子型与非离子型混合液¹⁾): 1+1 苯溶液。

5.3.2.4 磷标准溶液: 0.02 mg/mL。

配制:称取 0.2 g 除去氧化膜的黄磷(含量大于 99%),在氮气流下用滤纸小心擦干,置于已知质量的盛有水的称量瓶中,称量(精确至 0.000 2 g),然后取出磷块在氮气流下擦干,立即投入一定量的苯中(根据称取黄磷量,按 1 mg/mL 黄磷算出并量取苯用量),溶解完全,备用。

使用时,于室温下用苯稀释为 0.02 mg/mL。

5.3.3 仪器、设备

一般实验室仪器。

分光光度计:带有厚度为 1 cm 比色皿。

5.3.4 标准曲线的绘制

5.3.4.1 标准参比液的配制

取六个干燥的 25 mL 容量瓶各加入 4.0 mL 乳化剂,再分别加入 0.0 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL、4.0 mL、5.0 mL 磷标准溶液,用苯稀释至刻度,摇匀。

5.3.4.2 标准参比液的测定

将标准参比液中各加 1 滴硝酸银溶液,剧烈振摇 10 s,静置 8 min,立即在 520 nm 处,用 1 cm 比色皿,以加入 0.0 mL 磷标准溶液的标准参比液调整分光光度计零点,并在 7 min 内分别测出其余各标准参比液的吸光度。

注:1) 0201B 型就是合适的一种。

5.3.4.3 标准曲线的绘制

以 25 mL 标准参比液中所含磷的质量(mg)为横坐标,与其对应的吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 试样溶液的制备

吸取试样 4.0 mL(6.3 g)置于盛有 20.0 mL 苯的分液漏斗中,加约 300 mL 水,盖紧,振摇 2 min,静置分层后弃去水相。重复操作直至水相呈中性。

5.3.5.2 试样的测定

根据游离磷含量,吸取一定量的试样溶液,置于 25 mL 容量瓶中,加 4.0 mL 乳化剂,用苯稀释至刻度,摇匀。加 1 滴硝酸银溶液,剧烈振摇 10 s,静置 8 min,立即在 520 nm 处,用 1 m 比色皿,以不加试样的空白溶液调整分光光度计零点,并在 7 min 内测出试样溶液的吸光度。

5.3.6 分析结果的表述

以质量百分数表示的游离磷含量 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m_1 \times 0.001}{m \times \frac{V}{20}} \times 100 = \frac{2m_1}{m V} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:V——吸取试样溶液的体积, mL;

m——试样的质量, g;

m_1 ——标准曲线上查得磷的质量, mg。

5.3.7 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果之差的绝对值不大于:

优等品:0.000 2%;

一等品:0.000 8%;

合格品:0.003%。

5.4 沸程的测定

按 GB/T 615 执行,根据本产品特性做如下改进:

5.4.1 蒸馏装置可采用标准磨口连接;

5.4.2 使用内标式温度计,不做温度校正;

5.4.3 热源用水浴或直接用 300 W 调压电炉加热。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业用三氯化磷的包装容器上应有牢固明显的标志,内容包括:生产厂名称、产品名称、商标、净重。并有牢固明显的 GB 190 规定的“有毒品”和“腐蚀性物品”标志。

6.2 每批出厂的工业用三氯化磷都应附有质量证明书。内容包括:生产厂名称、厂址、产品名称、商标、等级、净重、批号或生产日期、执行标准号。

6.3 本产品的包装容器可用清洁干燥的玻璃瓶、铁桶、槽车及其他适用的容器。

采用玻璃瓶包装时,瓶塞(盖)应密封良好,并装入相应的铁桶或牢固的木箱中,瓶外用不与内装物品发生变化的松软衬垫材料填实;采用铁桶包装时,桶应有螺丝口盖、垫圈等封口件,配套完好;槽车包装必须密封良好,并符合有关规定。

6.4 三氯化磷产品属化学危险品,运输过程中要轻装、轻卸,有防雨雪和曝晒的措施。

6.5 产品必须贮存在阴凉、干燥、通风良好的仓库内,不准堆放。

7 安全

三氯化磷属于有毒、强腐蚀性物品,遇水发生激烈反应,可引起爆炸。接触三氯化磷时必须配戴眼镜、橡胶手套等防护用具,严禁与水接触。