

备案号:2836—1999

HG/T 3606—1999

## 前 言

本标准等效采用日本工业标准 JIS K 8211—1994《磷酸化氯(试剂)》。

本标准与日本工业标准 JIS K 8211—1994 的主要差异为:

——JIS K 8211—1994 规定了纯度、苯溶解试验、灼烧残渣、硫酸盐、铁、铅六个指标项目。本标准规定了三氯氧磷(纯度)、苯溶解试验、灼烧残渣、硫酸盐、铁、重金属(以 Pb 计)、三氯化磷、沸程八个指标项目;

——JIS K 8211—1994 试验方法采用日本试剂试验方法通则。本标准的苯溶解试验等同采用 JIS K 8211—1994,其余各项均采用我国有关标准;

——JIS K 8211—1994 产品只规定一个等级;本标准根据 GB/T 12707—91《工业产品质量分等导则》规定了三个等级。

本标准所有项目为型式检验项目,其中三氯氧磷(纯度)、三氯化磷、沸程为出厂检验项目。

本标准中的附录 A 为提示的附录。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由化工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、新安化工集团股份有限公司。

本标准主要起草人:陈沛云、关丽萍、吴英、马占国、唐素姣。

## 工业用三氯氧磷

Phosphoryl chloride for industrial use

## 1 范围

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

分子式:  $\text{POCl}_3$

相对分子质量: 153.33 (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—90 危险货物包装标志

GB 191—90 包装储运图示标志

GB/T 601—88 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—88 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6356/1:1982)

GB/T 603—88 化学试剂 实验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353/1:1982)

GB/T 615—88 化学试剂 沸程测定通用方法(neq ISO 6353/1:1982)

GB/T 1250—89 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3049—91 化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法

GB 3051—82(88) 无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法 汞量法(neq ISO 5790:79)

GB/T 6678—86 化工产品采样通则

GB/T 6680—86 液体化工产品采样通则

GB/T 6682—92 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:无色或微黄色透明液体。

3.2 工业用三氯氧磷应符合表 1 要求。

表 1 要 求

%

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
三氯氧磷含量 $\geq$	99.0	98.5	98.0
三氯化磷含量 $\leq$	0.2	0.5	0.8
沸程(105~109℃) $\geq$	97.0	96.0	95.0
苯溶解试验	试验合格	—	—

表 1(完)

%

项 目		指 标		
		优等品	一等品	二等品
灼烧残渣	≤	0.05	—	—
硫酸盐(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	≤	0.003	—	—
重金属(以Pb计)	≤	0.001	—	—
铁	≤	0.001	—	—

#### 4 采样

4.1 生产厂以每天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。按 GB/T 6678 中的规定确定采样单元数,同时按 GB/T 6680 规定的,开口玻璃采样管,采全液位样品。将所采样品分装于两个清洁、干燥、密封良好的玻璃瓶中,每瓶不得少于 250 mL。一瓶供检验用,一瓶做保留样,保留期不少于半个月。瓶上粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期、采样人姓名。

4.2 检验结果如果有一项指标不符合本标准的要求时,应重新自两倍的包装中取样进行核验,核验结果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 概述

本标准规定的所有项目为型式检验项目,在生产正常情况下,至少每季度进行一次型式检验。

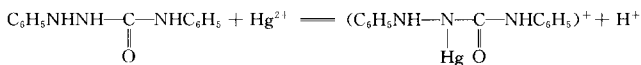
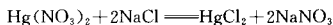
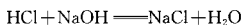
本标准采用 GB/T 1250 修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

除特别注明外,本标准所用试剂为分析纯试剂,所用水应符合 GB/T 6682 规定的三级水,所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

##### 5.2 三氯氧磷含量测定

###### 5.2.1 方法提要

三氯氧磷与水反应生成正磷酸和盐酸,加入氢氧化钠使盐酸转化为氯化钠,在 pH2~3 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剂与稍过量的二价汞离子生成紫红色络合物来判断终点。反应式如下:



###### 5.2.2 试剂和材料

5.2.2.1 硝酸:1+1。

5.2.2.2 硝酸:1+8。

5.2.2.3 氢氧化钠:80 g/L。

5.2.2.4 氯化钠(基准试剂):0.05 mol/L。

将氯化钠基准试剂在 500~600℃ 温度下灼烧至恒重,称取 2.9~3.0 g(精确至 0.000 2 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。

5.2.2.5 溴酚蓝乙醇溶液:1 g/L。

5.2.2.6 二苯偶氮碳酰肼乙醇溶液:5 g/L。

## 5.2.2.7 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(5.2.2.1), 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 三角瓶中, 加 40 mL 水、3 滴溴酚蓝指示剂, 滴加硝酸(5.2.2.2)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。

计算: 硝酸汞标准滴定溶液的浓度  $c$  按式(1)计算:

$$c = \frac{m/1\,000 \times 25}{0.05844 \times (V - V_0)} = \frac{m}{58.44 \times (V - V_0)} \times 25 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:  $m$ ——氯化钠基准试剂的质量, g;

$V_0$ ——空白试验硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

$V$ ——滴定时硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

0.058 44——每毫摩尔氯化钠的质量, g。

## 5.2.3 仪器、设备

一般实验室仪器和密封良好的水解瓶、称量瓶。

## 5.2.4 分析步骤

## 5.2.4.1 试液的制备

用于干燥移液管迅速吸取 2.5 mL 试样, 置于已知质量的干燥称量瓶中, 立即盖严称量(精确至 0.000 2 g), 然后连同称量瓶放入盛有 300 mL 蒸馏水的水解瓶中, 将水解瓶盖紧, 水封, 轻轻摇动。待称量瓶的盖打开, 样品徐徐流出后, 将水解瓶放入冰水中冷却, 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, 备用。

## 5.2.4.2 样品的测定

吸取 10.00 mL 试液(5.2.4.1), 置于 250 mL 三角瓶中, 加入 40 mL 水, 加 3 滴溴酚蓝指示剂, 缓缓加入氢氧化钠溶液, 使溶液由黄色变为蓝色。滴加硝酸溶液, 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剂。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。

## 5.2.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的三氯氧磷含量  $X_1$  按式(2)计算:

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{cV \times 0.051\,11 \times 100}{m \times 10/500} - X_2 \times 1.117 \quad \dots\dots\dots (2) \\ &= \frac{255.55cV}{m} - 1.117X_2 \end{aligned}$$

式中:  $c$ ——硝酸汞标准滴定溶液的浓度, mol/L;

$V$ ——滴定消耗硝酸汞标准滴定溶液的体积, mL;

$m$ ——试样质量, g;

0.051 11——与 1.00 mL 硝酸汞标准滴定溶液  $[1/2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = 1.000 \text{ mol/L}]$  相当的, 以克表示的三氯氧磷的质量;

$X_2$ ——按本标准 5.3 测得三氯化磷含量, %;

1.117——三氯化磷换算成三氯氧磷的系数。

## 5.2.6 允许差

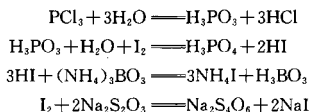
取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果之差的绝对值不大于 0.2%。

## 5.3 三氯化磷含量的测定

## 5.3.1 方法提要

三氯化磷水解生成亚磷酸, 用过量的碘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, 以淀粉为指示剂判定终点。

反应式如下:



### 5.3.2 试剂和材料

#### 5.3.2.1 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 配制后稀释 5 倍。

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

#### 5.3.2.3 盐酸: $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ 。

#### 5.3.2.4 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。

#### 5.3.2.5 淀粉指示剂: 1 g/L。

### 5.3.3 仪器、设备

一般试验室仪器和设备。

### 5.3.4 分析步骤

吸取 50.00 mL 试液(5.2.4.1)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,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定过量的碘,近终点时加入 2 mL 淀粉指示剂,继续滴定至终点。同时做一空白试验。

空白试验:将 5 mL 盐酸和 45 mL 水置于碘量瓶中与样品测定同时、同样处理。

### 5.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的三氯化磷含量  $X_2$  按式(3)计算:

$$X_2 = \frac{(V_0 - V)c \times 0.06867}{m \times 50/500} \times 100 = \frac{137.34(V_0 - V)c}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:  $V_0$ ——空白试验耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, mL;

$V$ ——测定样品耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积, 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,以克表示的三氯化磷的质量。

### 5.3.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果之差的绝对值不大于 0.05%。

## 5.4 沸程的测定

按 GB/T 615 测定。根据本产品特性做如下修改:

### 5.4.1 蒸馏装置采用标准磨口连接;

### 5.4.2 采用内标式温度计;

### 5.4.3 加热采用 300 W 调温电炉直接加热。

## 5.5 苯溶解试验

### 5.5.1 试剂和材料

苯。

### 5.5.2 分析步骤

吸取试样 4 mL,置于 50 mL 干燥比色管中,加入 20 mL 苯,摇匀。静置后,在自然光下采用目视测

定。应清澈。

## 5.6 灼烧残渣的测定

### 5.6.1 方法提要

利用样品主体与残渣挥发性的差异,在调压电炉上将样品蒸干,并在高温炉中灼烧至恒重,使样品主体与残渣完全分离,在干燥器中冷却至室温,用天平称出残渣的质量。

### 5.6.2 仪器、设备

#### 5.6.2.1 黄金坩锅;

#### 5.6.2.2 马弗炉:温度可保持在 $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$ 。

### 5.6.3 分析步骤

用移液管吸取试样 1.2 mL 置于恒重黄金坩锅中,在调压电炉上缓缓蒸干,于 $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$ 马弗炉中灼烧至恒重。冷却至室温,称量(精确至 0.000 2 g)。

### 5.6.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的灼烧残渣含量  $X_3$  按式(4)计算:

$$X_3 = \frac{m_4 - m_3}{1.675 \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:  $V_1$ ——试样体积, mL;

$m_3$ ——坩锅质量, g;

$m_4$ ——坩锅和残渣的质量, g;

1.675——三氯氧磷密度, g/mL。

### 5.6.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果之差的绝对值不超过 0.005%。

## 5.7 硫酸盐的测定

### 5.7.1 方法提要

试样中加入氢氧化钠溶液,使三氯氧磷中硫酸根生成硫酸盐,在盐酸存在下加入氯化钡溶液生成硫酸钡,与标准比浊液进行比较。

### 5.7.2 试剂与材料

#### 5.7.2.1 盐酸;

#### 5.7.2.2 乙醇:95%;

#### 5.7.2.3 氢氧化钠:300 g/L;

#### 5.7.2.4 氯化钡:100 g/L;

#### 5.7.2.5 硫酸盐标准溶液:0.01 mg/mL。

按 GB/T 602 配制后稀释 10 倍。

### 5.7.3 分析步骤

#### 5.7.3.1 试液的制备

吸取 6.0 mL 试样,置于预先盛有约 100 mL 水的 250 mL 烧杯中,用氢氧化钠调节 pH 值为 4 左右(用精密 pH 试纸检验),加热至沸,冷却后,移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,备用。

#### 5.7.3.2 样品的测定

吸取 25.00 mL 试液(5.7.3.1),置于 50 mL 比色管中,加入 1 mL 盐酸、5 mL 乙醇、2 mL 氯化钡,稀释至刻度,摇匀,放置 5 min,与标准比色液比较,浊度不得大于标准比色液。

标准比色液:吸取 3.0 mL 硫酸盐标准溶液,与试液同时、同样处理。

## 5.8 重金属的测定

### 5.8.1 方法提要

重金属离子与负二价硫离子在乙酸介质中( $\text{pH}=3\sim 4$ )生成有色硫化物沉淀,重金属含量较低时,

形成稳定的暗色悬浮液,可用目视法测定。

## 5.8.2 试剂和材料

### 5.8.2.1 乙酸:30 g/L。

按 GB/T 602 配制后稀释 10 倍。

### 5.8.2.2 饱和硫化氢溶液。

### 5.8.2.3 铅标准溶液:0.01 mg/mL。

按 GB/T 602 配制后稀释 10 倍。

## 5.8.3 分析步骤

吸取 25.00 mL 试液(5.7.3.1),置于 50 mL 比色管中,加入 2 mL 乙酸、10 mL 饱和硫化氢溶液,稀释至刻度,摇匀,放置 10 min,与标准比色液比较,颜色不得深于标准比色液。

标准比色液:吸取 1.0 mL 铅标准溶液与试液同时、同样处理。

## 5.9 铁的测定

### 5.9.1 方法提要

用抗坏血酸将试液中的 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ),在 pH2~9 时,Fe(Ⅱ)与 1,10-邻菲罗啉生成橙色络合物。

## 5.9.2 试剂和材料

按 GB/T 3049—91 第 3 章。

## 5.9.3 仪器、设备

按 GB/T 3049—91 第 4 章。

## 5.9.4 分析步骤

### 5.9.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—91 中 5.3 的规定,使用 3 cm 的吸收池及相应的铁标准溶液绘制工作曲线。

### 5.9.4.2 试液的制备

吸取 25.00 mL 试液(5.7.3.1),置于 100 mL 烧杯中,用盐酸调节溶液 pH 近 2(用精密 pH 试纸检验)。

### 5.9.4.3 空白溶液的制备

除不加试样外,其他加入试剂量与同体积试液同时同样处理。

### 5.9.4.4 样品的测定

在试验溶液和空白溶液中,分别加 2.5 mL 抗坏血酸溶液、10 mL 缓冲溶液、5 mL 邻菲罗啉溶液于 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

选用 3 cm 吸收池,按 GB/T 3049—91 中 5.4.3 规定测量吸光度。

### 5.9.4.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的铁含量  $X_4$  按式(5)计算:

$$X_4 = \frac{m_5}{m_6 \times 25/250} \times 100 = \frac{1000m_5}{m_6} \dots\dots\dots (5)$$

式中: $m_5$ ——根据工作曲线查出试液中铁的质量,g;

$m_6$ ——试样质量,g。

## 5.9.5 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果。两次平行测定结果之差的绝对值不大于 0.000 1%。

## 6 标志、标签、包装、运输、贮存

### 6.1 标志

三氯氧磷包装上应有明显的标志,内容包括:生产厂名称、产品名称、商标、净重,以及 GB 190 中规定的“有毒品”标志和“腐蚀品”标志。

#### 6.2 标签

每批出厂的产品都应附有标签,内容包括:产品名称、质量等级、生产厂名、厂址、商标、生产日期或批号、执行标准号等。

#### 6.3 包装

本产品用清洁、干燥、密封良好的玻璃瓶、耐腐蚀塑料桶(铁塑桶)、槽车包装或根据需要包装。用玻璃瓶包装产品时要加外包装。包装时,瓶口、桶口应密封。

#### 6.4 运输

运输应符合有关危险货物的运输规定。运输过程应小心轻放,严防撞击和包装破损,有防雨和防晒措施,不能与易燃品、易潮解物品共运输。

#### 6.5 贮存

三氯氧磷贮存在阴凉、干燥、通风的仓库内,远离火种、热源,与碱类物品分开存放。

本产品从生产之日起,贮存超过三个月时,应按本标准试验方法重新检验。

### 7 安全要求

本产品有毒,腐蚀性较强,遇水发生强烈反应,可引起爆炸,搬运时必须穿工作服、长统靴、配戴眼镜、口罩、橡皮手套等防护用具,严禁与水接触,避免吸入蒸气、接触皮肤及粘膜。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

(提示的附录)

### 处理废液的方法

(参考件)

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。

#### A1 原理

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,防止汞以多硫化物的形式溶解。

#### A2 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% 过氧化氢溶液,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。

#### A3 硫化汞的说明

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

---