



中华人民共和国国家标准

GB/T 27813—2011

无水氟化钾分析方法

Analytical methods of anhydrous potassium fluoride

2011-12-30 发布

2012-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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/TC 63/SC 1)归口。

本标准起草单位：中海油天津化工研究设计院、多氟多化工股份有限公司、浙江省化工研究院有限公司、新乡市盛威生物有限公司、山东兴氟新材料有限公司。

本标准主要起草人：赵美敬、王健萍、方路、程焯、周鹏鹏、王松。

无水氟化钾分析方法

警告——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了无水氟化钾中氟化钾含量及各种杂质的分析方法。
本标准适用于无水氟化钾产品。

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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

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 安全提示

本分析方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时应小心谨慎!如溅到皮肤上立即用水冲洗,严重者应立即治疗。氟化钾本身具有毒害性,腐蚀性较强,操作时应小心谨慎,佩戴防护用品。

4 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。

5 氟化钾含量的测定

5.1 方法提要

用水溶解试料,通过强酸性阳离子交换树脂进行交换,生成氢氟酸,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,得出结果。

5.2 试剂和材料

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

5.2.2 酚酞指示液:10 g/L。

5.2.3 石棉。

5.2.4 H-732 型离子交换树脂。

5.2.5 无二氧化碳的水。

5.3 仪器、设备

5.3.1 离子交换柱,聚乙烯塑料管,内径 25 mm,长 500 mm,能控制流速。

5.3.2 塑料烧杯。

5.4 分析步骤

5.4.1 离子交换柱的制备

将离子交换柱固定在架子上,关上活塞,在柱子底部填 1 cm 厚的石棉,倒入约 10 mL 水浸湿,将预处理过的 H-732 型离子交换树脂倒入柱内,使树脂床高为 400 mm。使用前按附录 A 的规定进行处理。

5.4.2 测定

称取约 1 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 塑料烧杯中,加入 50 mL 无二氧化碳的水溶解,注入离子交换柱。用无二氧化碳的水作洗脱液,控制柱流速为 5.0 mL/min~6.0 mL/min,洗涤至流出液为中性(用 pH 试纸检验),流出液收集于 500 mL 塑料烧杯中。加入 2 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色并保持 30 s 不褪为止。

5.5 结果计算

氟化钾含量以氟化钾(KF)的质量分数 w_1 计,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V/1\ 000) cM}{m} \times 100\% - 1.639w_2 - 2.904w_4 - 1.210w_6 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——滴定时所消耗的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 ——试料质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——按第 6 章测得的氯化物的质量分数;

1.639 ——氯换算为氟化钾的系数;

w_4 ——按第 8 章测得的游离酸的质量分数;

2.904 ——氢氟酸换算为氟化钾的系数;

w_6 ——按第 9 章测得的硫酸盐的质量分数;

1.210 ——硫酸盐换算为氟化钾的系数;

M ——氟化钾(KF)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=58.10$)。

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 0.2%。

6 氟化物含量的测定

6.1 方法提要

用水溶解试料,加入酚酞指示液,调节试验溶液的 pH 值至 7~8,以铬酸钾作指示剂,用硝酸银标准滴定溶液滴定。

6.2 试剂

- 6.2.1 氢氧化钠溶液:4 g/L。
 6.2.2 硫酸溶液:1+99。
 6.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 或 0.05 mol/L 。
 6.2.4 酚酞指示液:10 g/L。
 6.2.5 铬酸钾指示液:50 g/L。

6.3 仪器

- 6.3.1 塑料烧杯。
 6.3.2 微量滴定管:分度值为 0.02 mL 或 0.05 mL。

6.4 分析步骤

称取约 4 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 塑料烧杯中,加入 50 mL 水溶解,滴加 2 滴酚酞指示液,用氢氧化钠溶液或硫酸溶液调节试验溶液为微红色,此时 pH 值约为 7~8。加入 2 mL 铬酸钾指示液,使用微量滴定管,用硝酸银标准滴定溶液滴定 [$c(\text{AgNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 用于工业无水氟化钾产品的测定, $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 用于高品质无水氟化钾产品的测定] 至溶液由黄色变为砖红色为终点(近终点时需剧烈摇动)。同时进行空白试验。

空白试验除不加试样外其他操作及加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与测定试验相同。

6.5 结果计算

氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_2 计,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(V - V_0)/1\,000 \times cM}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- V ——滴定时所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 V_0 ——空白试验所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
 c ——硝酸银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 ——氯(Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=35.45$)。

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 0.01%。

7 灼烧减量的测定

7.1 仪器、设备

- 7.1.1 铂金坩埚。
 7.1.2 高温炉:温度能控制在 $650 \text{ }^\circ\text{C} \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

7.2 分析步骤

用已于 $650 \text{ }^\circ\text{C} \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧至质量恒定的铂金坩埚称取约 5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 $650 \text{ }^\circ\text{C} \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温炉中灼烧 2 h 后,取出,冷却后称量。

7.3 结果计算

灼烧减量以质量分数 w_3 计,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_1 ——灼烧前试料和坩埚质量的数值，单位为克(g)；

m_2 ——灼烧后试料和坩埚质量的数值，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0.05%。

8 游离酸或游离碱含量的测定

8.1 试剂和材料

8.1.1 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH}) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

8.1.2 盐酸标准滴定溶液： $c(\text{HCl}) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

8.1.3 酚酞指示液：10 g/L。

8.1.4 无二氧化碳的水。

8.2 仪器

8.2.1 塑料烧杯。

8.2.2 微量滴定管：分度值为0.02 mL或0.05 mL。

8.3 分析步骤

称取约5 g试样，精确至0.000 2 g，置于250 mL塑料烧杯中，加入50 mL无二氧化碳的水溶解，加2滴酚酞指示液。

如试验溶液无色，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色，并保持30 s不褪为止。

如试验溶液呈红色，用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液恰呈无色。

8.4 结果计算

游离酸含量以氢氟酸(HF)的质量分数 w_4 计，按式(4)计算：

$$w_4 = \frac{(V/1\ 000) cM}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

V ——滴定时所消耗的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 ——试料质量的数值，单位为克(g)；

M ——氢氟酸(HF)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M=20.01$)。

游离碱含量以氢氧化钾(KOH)的质量分数 w_5 计，按式(5)计算：

$$w_5 = \frac{(V/1\ 000) cM}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中：

V ——滴定时所消耗的盐酸标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

c ——盐酸标准滴定溶液浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

m ——试料质量的数值，单位为克(g)；

M ——氢氧化钾(KOH)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)($M=56.11$)。

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%。

9 硫酸盐含量测定

9.1 方法提要

试样在盐酸介质中,加入硼酸络合其中的氟离子,然后加入过量的氯化钡溶液,使硫酸根生成硫酸钡沉淀,根据硫酸钡重量求硫酸根含量。

9.2 试剂

9.2.1 硼酸。

9.2.2 盐酸溶液:1+3。

9.2.3 氯化钡溶液:100 g/L。

9.2.4 甲基橙指示液:1 g/L。

9.3 仪器设备

9.3.1 塑料烧杯(聚四氟乙烯)。

9.3.2 铂金坩埚。

9.3.3 高温炉:能控制温度 $850\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

9.4 分析步骤

称取约 2 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 300 mL 塑料烧杯中,加水约 50 mL,加入 2 g 硼酸,加 10 mL 盐酸溶液,将塑料烧杯置于电热板上低温加热使试样完全溶解,趁热用中速定性滤纸过滤。用热水洗净烧杯,再用热水洗涤滤纸 6 次,至滤液体积约为 200 mL,滤液收集于 250 mL 烧杯中。加热煮沸,加入 10 mL 氯化钡溶液,盖上表面皿,取下静置过夜。用慢速定量滤纸过滤,用淀帚擦拭烧杯壁,用热水洗净烧杯,并洗涤沉淀,洗至不呈酸性为止(用甲基橙指示液检验滤液为黄色)。把滤纸连同沉淀一起置入已于 $850\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧至质量恒定的铂金坩埚中,在电炉上灰化后,置于 $850\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温炉中灼烧至质量恒定,取出,冷却后称量。同时进行空白试验。

空白试验除不加试样外其他操作及加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与测定试验相同。

9.5 结果计算

硫酸盐含量以硫酸根(SO_4)的质量分数 w_6 计,按式(6)计算:

$$w_6 = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \times 0.4116}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——坩埚和沉淀物质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——空白试验坩埚和沉淀物质量的数值,单位为克(g);

m_4 ——空白试验坩埚质量的数值,单位为克(g);

0.4116 ——硫酸钡换算成硫酸根的系数;

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 0.05%。

10 氟硅酸盐含量的测定

10.1 方法提要

试样中的氟离子与硼酸反应生成 BF_4^- ，在微酸性溶液中，硅酸与钼酸铵定量反应，生成硅钼杂多酸（硅钼黄），加入还原剂将硅钼黄还原为硅钼蓝。于 795 nm 处，用分光光度计或紫外可见分光光度计进行测定。

10.2 试剂

10.2.1 硼酸溶液：40 g/L。

10.2.2 硫酸溶液：1+33。

10.2.3 钼酸铵溶液：100 g/L（当溶液出现沉淀时需重新配制）。

10.2.4 草酸溶液：50 g/L。

10.2.5 氯化亚锡盐酸溶液：20 g/L。

10.2.6 二氧化硅标准溶液：1 mL 溶液含二氧化硅 (SiO_2) 0.01 mg；

移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的二氧化硅标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液现用现配。

10.2.7 饱和 2,4-二硝基酚指示液。

10.3 仪器

10.3.1 分光光度计或紫外可见分光光度计：配有 2 cm 比色皿。

10.3.2 塑料烧杯。

10.4 分析步骤

10.4.1 工作曲线的绘制

取 6 个 50 mL 容量瓶，分别加入 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 二氧化硅标准溶液，加水至 25 mL，加 2 滴饱和 2,4-二硝基酚指示液，滴加硫酸溶液至溶液黄色刚刚消失，再加 4.5 mL 硫酸溶液。加 2 mL 钼酸铵溶液，室温下放置 20 min。加 5 mL 草酸溶液，放置 5 min。加 0.2 mL 氯化亚锡盐酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 5 min。用分光光度计或紫外可见分光光度计在 795 nm 波长下，使用 2 cm 比色皿，以水调零，测量其吸光度。

从每个标准溶液的吸光度中减去试剂空白溶液的吸光度，以二氧化硅质量 (mg) 为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

10.4.2 测定

称取 0.5 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于塑料烧杯中，加 20 mL 硼酸溶液溶解试样。将溶液全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。移取 10.00 mL 上述试验溶液，置于 50 mL 容量瓶中，以下按 10.4.1 条从“加 2 滴饱和 2,4-二硝基酚指示液……测量其吸光度”开始进行操作。空白试验是取 2 mL 硼酸溶液，与试样同时同样处理。从工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中二氧化硅的质量。

10.5 结果计算

氟硅酸盐含量以二氧化硅 (SiO_2) 的质量分数 w_i 计，按式(7)计算：

$$w_7 = \frac{(m_1 - m_0) / 1\,000}{m \times 10 / 100} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中二氧化硅的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中二氧化硅的质量的数值,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0.005%。

11 水不溶物含量的测定

11.1 方法提要

将试样溶解,将水不溶物过滤,置于高温炉中灼烧至质量恒定,计算其水不溶物含量。

11.2 试剂

氯化钡溶液:100 g/L。

11.3 仪器、设备

11.3.1 塑料烧杯(聚四氟乙烯)。

11.3.2 塑料漏斗。

11.3.3 高温炉:温度能控制在 $500\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 。

11.4 分析步骤

称取约30 g试样,精确至0.01 g,置于250 mL塑料烧杯中,加入100 mL水摇匀,将塑料烧杯置于电热板上低温加热,使试样完全溶解。使用塑料漏斗用慢速定量滤纸,过滤,用水洗涤至无氟离子(用氯化钡溶液检验)。将滤纸置于已于 $500\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下灼烧至质量恒定的瓷坩埚中,灰化,再将瓷坩埚置于 $500\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ 高温炉中灼烧至质量恒定,取出,冷却后称量。

11.5 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_8 计,按式(8)计算:

$$w_8 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_1 ——瓷坩埚和水不溶物质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——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0.05%。

12 磷含量、铁含量、铅含量、铬含量、硅含量、硒含量、钙含量和镍含量的测定

12.1 方法提要

使用电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器(ICP-AES)进行多元素同时测定。

12.2 试剂

12.2.1 硝酸溶液:2+98(优级纯)。

12.2.2 硝酸溶液:1+10(优级纯)。

12.2.3 混合标准溶液 A:1 mL 溶液各含砷(As)、铁(Fe)、铅(Pb)、铬(Cr)、硼(B)、钙(Ca)、镍(Ni) 0.02 mg 的混合标准溶液;

移取 2.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的砷、铁、铅、铬、硼、钙、镍标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(12.2.1)稀释至刻度,摇匀。有效期 6 个月~12 个月。

12.2.4 标准溶液 B:1 mL 溶液含硅(Si)0.05 mg;

移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硅标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用硝酸溶液(12.2.1)稀释至刻度,摇匀。有效期 6 个月~12 个月。

12.2.5 一级水:符合 GB/T 6682—2008 的规定。

12.3 仪器、设备

12.3.1 电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器(ICP-AES)。

12.3.2 抗氟炬管。

12.3.3 高盐雾化器。

12.3.4 塑料烧杯(聚四氟乙烯)。

12.3.5 塑料容量瓶。

12.3.6 塑料单标线吸量管。

12.4 分析步骤

12.4.1 仪器的清洗

清洗所有器皿前应先去污,自来水冲洗,一级水冲洗,用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 h,一级水冲洗多次,晾干,防止灰尘污染。

12.4.2 试验溶液的制备

称取 50 g 试样,精确至 0.01 g,置于塑料烧杯中,沿杯壁缓慢加入 100 mL 水,置于电热板上低温加热 10 min~20 min,溶解试样,冷却,用硝酸溶液(12.2.2)调至中性(用 pH 试纸检验),全部转移至 250 mL 塑料容量瓶中,用水稀释至刻度、摇匀。

12.4.3 工作曲线的绘制

取 4 个 50 mL 塑料容量瓶,分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 混合标准溶液 A,再分别加入 25.00 mL 试验溶液,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液用于测定砷、铁、铅、铬、硼、钙、镍含量。

再取 4 个 50 mL 塑料容量瓶,分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL 标准溶液 B,再分别加入 25.00 mL 试验溶液,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液用于测定硅含量。

12.4.4 仪器操作

在电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪器(ICP-AES)最佳的测定条件下,按表 1 给出的元素测定波长,利用标准加入法测定工作曲线中各待测元素的光谱强度,计算机根据所输入的相关数据,自动计算出各元素的浓度。测定每个样品间隙应用硝酸溶液(12.2.1)在线清洗 1 min~2 min。样品测定结束熄火前先用硝酸溶液(12.2.1)在线清洗 5 min~10 min,再用水在线清洗 5 min~10 min,以保护抗氟炬管。

表 1 各杂质测定波长

杂质元素	测定波长/nm
As	193.759
Fe	259.940
Pb	220.353
Cr	206.149
Si	251.611
B	249.677
Ca	393.366
Ni	231.604

12.5 结果计算

各杂质元素含量以质量分数 w_9 计,按式(9)计算:

$$w_9 = \frac{\rho \times 50 \times 10^{-6}}{m \times 25/250} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

ρ ——由工作曲线查出的被测溶液中被测元素浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

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铁含量一等品、铅含量一等品、硼含量一等品、钙含量一等品、砷含量、铬含量、镍含量不大于 0.000 2%。铁含量合格品、铅含量合格品、硼含量合格品、钙含量合格品不大于 0.000 8%、硅含量不大于 0.001%。

附录 A

(规范性附录)

H-732 型离子交换树脂的预处理和再生

A.1 树脂的预处理

将树脂置于塑料容器中,用清水漂洗,直到排水清晰为止。用水浸泡树脂 12 h~24 h,使其充分膨胀。如为干树脂,应先用饱和氯化钠溶液浸泡,再逐步稀释氯化钠溶液,以免树脂突然急剧膨胀而破碎。用树脂体积 2 倍量的盐酸溶液(1+2)浸泡 2 h~4 h,并不时搅拌。也可将树脂装入柱中,用动态法使酸液以 5.0 mL/min~6.0 mL/min 的流速流过树脂层,然后用水自上而下(间以自下而上)洗涤树脂,直到流出液的 pH=4,再用氢氧化钠溶液(5 g/L~20 g/L)处理,处理后用水洗至微碱性,再一次用盐酸溶液(1+2)处理,使树脂变为氢型。最后用水洗至中性。

A.2 树脂的再生

每次样品洗脱分离完毕,用树脂体积 2 倍量的盐酸溶液(1+2)流过树脂床,使树脂再生。临用前用水先慢速洗涤树脂,然后以 5.0 mL/min~6.0 mL/min 流速洗至流出液为中性(用 pH 试纸检验),维持液面高于树脂层 1 cm,关闭交换柱,备用。
