

中华人民共和国国家标准

GB/T 7746—××××

代替GB/T 7746—2011

工业无水氟化氢

Anhydrous hydrogen fluoride for industrial use

（征求意见稿）

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会

发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 7746—2011《工业无水氟化氢》，与 GB/T 7746—2011 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 删除了分类（见 2011 年版的第 4 章）；
- b) 更改了外观描述（见 5.1，2011 年版的 5.1）；
- c) 提高了各项指标的要求（见 5.2，2011 年版的 5.2）；
- d) 更改了氟硅酸含量测定方法的试验步骤（见 6.6，2011 年版的 6.7）；
- e) 删除了附录 A、附录 B 和附录 C（见 2011 年版的附录 A、附录 B 和附录 C）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

本文件所代替文件的历次版本发布情况为：

——1987 年首次发布为 GB 7746—1987，1997 年第一次修订；

——2011 年第二次修订时，调整为推荐性标准；本次为第三次修订。

工业无水氟化氢

警告：按 GB 12268—2012 第 6 章的规定，本产品属于第 8 类腐蚀性物质，次要危险性为第 6 类 6.1 项毒性物质。操作时应小心谨慎！如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了工业无水氟化氢的要求、试验方法、检验规则、标志及随行文件、包装、运输、贮存和安全。

本文件适用于工业无水氟化氢。

注：该产品主要作为制取电子级氢氟酸、氟化剂、氟卤烷烃、试剂氢氟酸及其他含氟产品等的原料。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 190—1990 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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 12268—2012 危险货物品名表

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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 分子式和相对分子质量

分子式：HF

相对分子质量：20.01（按 2022 年国际相对原子质量）

5 要求

- 5.1 外观：在低温或在一定压力下为一种无色透明的液体。
- 5.2 工业无水氟化氢按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表 1 要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氟化氢 w/% ≥	99.99	99.98	99.95
水分 w/% ≤	0.002	0.005	0.02
氟硅酸 w/% ≤	0.003	0.005	0.010
二氧化硫（以 SO ₂ 计） w/% ≤	0.002	0.004	0.010
不挥发酸（H ₂ SO ₄ ） w/% ≤	0.003	0.005	0.010

6 试验方法

6.1 试验用试剂和制品

本文件所用试剂和水，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。试验中所需标准滴定溶液、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。

6.2 试验室样品的制备

将带塑料螺帽的接头与钢瓶或槽罐的液相管连接好，打开钢瓶或槽罐的液相阀门，用液态氟化氢冲洗管道 1 min~2 min，关上钢瓶或槽罐的液相阀门。然后将塑料管插入已知重量的冰水混合物的塑料瓶中，打开钢瓶或槽罐的液相阀门，使液态氟化氢慢慢通入冰水中（边通边摇），不要使氟化氢气体冒出，通至试样含量达 20 %~50 %时（每瓶取试样不少于 100 g），关闭钢瓶或槽罐的液相阀门，再称量取样塑料瓶总质量，精确至 0.1 g。同一批试验室样品混合后测定。

注：本条款的冰用蒸馏水制作。

试验室样品中氟化氢质量分数 w_1 ，按公式（1）计算：

$$w_1 = \frac{m}{m_1 + m} \times 100 \% \cdots \cdots \cdots (1)$$

式中：

- m ——引入的试样总质量的数值，单位为克（g）；
- m_1 ——冰水的总质量的数值，单位为克（g）。

6.3 外观判定

在测定水分时，当样品通过电导池前的聚乙烯管时，在自然光下用目视法判定外观。

6.4 氟化氢含量的测定

以差减法计算试样中氟化氢含量。

氟化氢含量以质量分数 w_2 计，按公式（2）计算：

$$w_2 = 100 - (w_3 + w_4 + w_5 + w_6) \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- w_3 ——水分质量分数，%；
- w_4 ——氟硅酸质量分数，%；
- w_5 ——二氧化硫质量分数，%；
- w_6 ——不挥发酸（以 H_2SO_4 计）质量分数，%。

6.5 水分的测定

6.5.1 原理

使用封闭流动式电导池，测得无水氟化氢的电导率，再从测定无水氟化氢水分的工作曲线上查得相应的水分。

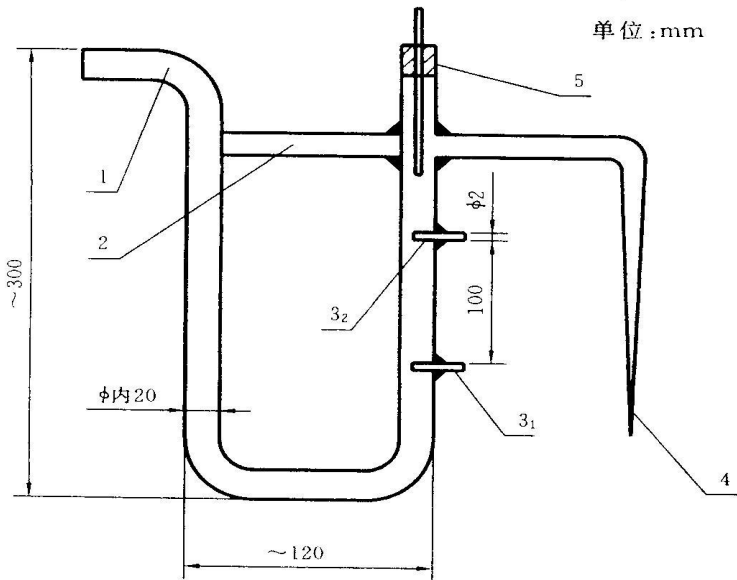
6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 氯化钾标准溶液： $c(KCl) = 0.1000\text{ mol/L}$ 。称取在 $500\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 灼烧至恒重的 7.455 g 氯化钾，溶于水，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.5.2.2 氯化钾标准溶液： $c(KCl) = 0.0100\text{ mol/L}$ 。移取 100 mL 氯化钾标准溶液（6.5.2.1），置于 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液临用时制备。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 电导池：用内径 20 mm 聚乙烯管或聚四氟乙烯管制作，在管中装有两个光滑的棒状金或铂电极，间距为 100 mm ，直径为 2.0 mm （见图 1）。



标引序号说明：

- 1——试样入口；
- 2——塑料焊接支撑；
- 3₁、3₂——塑料焊接固定铂电极；
- 4——塑料焊接试样出口毛细管；
- 5——带聚乙烯套管的温度计。

图 1 电导池

- 6.5.3.2 电导仪：测量范围 0 mS/cm~100 mS/cm。
- 6.5.3.3 聚乙烯瓶：容积 500 mL，带有气液相管。
- 6.5.3.4 温度计：分度值 0.1 ℃，测量范围：0 ℃~50 ℃。温度计安装在聚乙烯套管中，以防氟化氢的腐蚀。
- 6.5.3.5 注射针头：4 号或 5 号医用针头。

6.5.4 电导池常数的测定

用干燥的热气流吹扫电导池使其完全干燥，再注入所需浓度的氯化钾标准溶液（先冲洗2~3次），然后把电导池电极与电导仪相连接，电导池上口插入水银温度计，同时测量电导池内溶液的电导值及温度，重复测量5次以上，取测量平均值作为氯化钾标准溶液的电导值及温度，并由表2查出上述温度下氯化钾标准溶液的电导率。

表2 氯化钾标准溶液的电导率

温度/℃	<i>c</i> (KCl) =0.100 0 mol/L 电导率/ (S/cm)	<i>c</i> (KCl) =0.010 0 mol/L 电导率/ (S/cm)
10	0.009 33	0.001 020
11	0.009 56	0.001 045
12	0.009 79	0.001 070
13	0.010 02	0.001 095
14	0.010 25	0.001 121
15	0.010 48	0.001 147
16	0.010 72	0.001 173
17	0.010 95	0.001 199
18	0.011 19	0.001 225
19	0.011 43	0.001 251
20	0.011 67	0.001 278
21	0.011 91	0.001 305
22	0.012 15	0.001 332
23	0.012 39	0.001 359
24	0.012 64	0.001 386
25	0.012 88	0.001 413
26	0.013 13	0.001 441
27	0.013 37	0.001 468
28	0.013 62	0.001 496
29	0.013 87	0.001 524
30	0.014 12	0.001 552

电导池常数*Q*，按公式（3）计算：

$$Q = \frac{K}{G} \dots\dots\dots (3)$$

式中：
K——在给定温度下氯化钾标准溶液的电导率，单位为西门子每厘米（S/cm）；
G——测得氯化钾标准溶液的电导值，单位为西门子（S）。
电导池常数三个月检查一次。

6.5.5 试验步骤

6.5.5.1 本底样本的选取

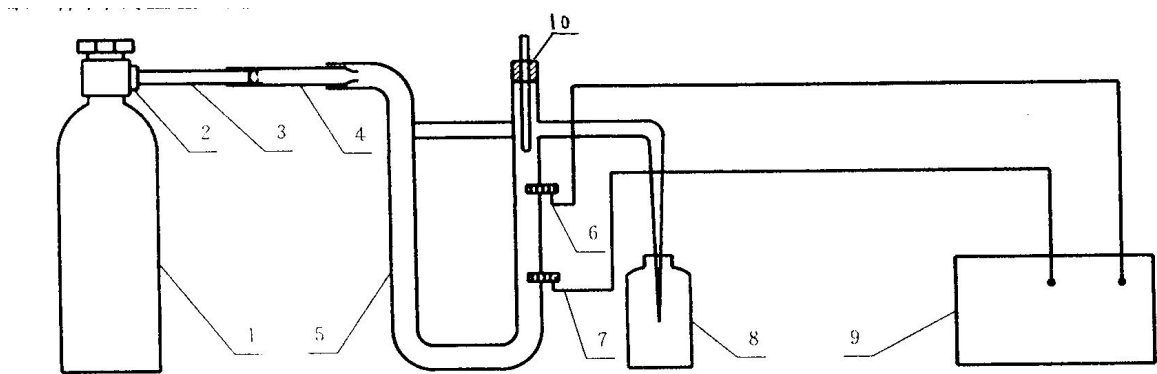
选取水分低及杂质较少的瓶装无水氟化氢作为本底样本。

6.5.5.2 工作曲线的绘制

向已知电导值的本底样本中，添加准确计量的水，制备成水分分为0.005 %~0.06 %的无水氟化氢系列标样，在规定温度下（推荐10℃）测其电导值。用外推法推定无水氟化氢本底样本中水分的质量百分数。以本底样本和各次定量添加水的总质量分数为横坐标，相应的电导率为纵坐标，绘制工作曲线。

6.5.5.3 试验

将清洁干燥的电导池固定在通风橱内或通风良好的场所的固定架上，用带聚乙烯管的螺帽接头，将钢瓶或槽罐的液相管与电导池连接好；同时把温度计和电导池连接好，而后小心缓慢地打开钢瓶或槽罐的液相阀门，使试样冲洗测定系统至稳定，关闭阀门。测定装置示意图2。待温度升到与工作曲线绘制时的相同温度（误差不超过±0.5℃）时测量其电导值，该电导值乘以电导池常数即为该试样的电导率。由工作曲线上查出被检样品的水分的质量分数（ w_3 ）。



- 标引序号说明：
- 1——试样钢瓶；
 - 2——螺帽接头；
 - 3——连接铜管；
 - 4——连接聚乙烯管；
 - 5——电导池；
 - 6、7——测定导线；
 - 8——冲洗管道系统废酸收集瓶；
 - 9——电导仪；
 - 10——带聚乙烯套管的温度计。

图2 电导法测定水分流程示意

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优等品不大于 0.001 %，合格品不大于 0.002 %，合格品不大于 0.005 %。

6.6 氟硅酸含量的测定

6.6.1 原理

用氯化钠与试样中氟硅酸反应生成不挥发的盐，蒸发除去氟化氢。在弱酸性介质中，加入钼酸铵与硅酸盐反应形成硅钼杂多酸（黄色），再加硫酸溶液和草酸溶液消除磷酸盐的干扰，将硅钼杂多酸选择还原为硅钼蓝，在波长 815 nm 处测量蓝色络合物的吸光度。

6.6.2 试剂或材料

6.6.2.1 氯化钠溶液：10 g/L。

6.6.2.2 硫酸溶液：1+3。

6.6.2.3 盐酸溶液：1+5。

6.6.2.4 硼酸溶液：40 g/L。

6.6.2.5 草酸溶液：100 g/L。

6.6.2.6 钼酸铵溶液：100 g/L（当溶液出现沉淀时需重新配制）。

6.6.2.7 抗坏血酸溶液：10 g/L。使用期为 10 天。

6.6.2.8 氟硅酸标准溶液：1 mL 溶液含氟硅酸（ H_2SiF_6 ）1.000 mg。称取 0.417 g 于 1 000 °C 灼烧至质量恒定的二氧化硅，置于铂坩埚中，加 5 g 无水碳酸钠，充分搅匀。置于 1 000 °C 的高温炉中使其慢慢熔融，放置冷却。加入热水溶解，冷却后全部移入 1 000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。立即转移到聚乙烯瓶中。使用期不超过 30 d。

6.6.2.9 氟硅酸标准使用溶液：1 mL 溶液含氟硅酸（ H_2SiF_6 ）0.020 mg。移取 2 mL 氟硅酸标准溶液（见 6.6.2.8），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液即用即配。

6.6.3 仪器设备

6.6.3.1 分光光度计：配有 2 cm 或 3 cm 比色皿。

6.6.3.2 铂皿：容积约 100 mL。

6.6.4 试验步骤

6.6.4.1 工作曲线的绘制

在一系列 100 mL 容量瓶中，分别加入 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 和 8.00 mL 氟硅酸标准使用溶液（见 6.6.2.9），加水至约 10 mL，加 5 mL 氯化钠溶液，在搅拌下加 4 mL 盐酸溶液，35 mL 硼酸溶液，放置 5 min。加 10 mL 钼酸铵溶液，摇匀，放置 15 min。在搅拌下分别加 5 mL 草酸溶液，20 mL 硫酸溶液，摇匀后再加 2 mL 抗坏血酸溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 20 min。

将分光光度计波长调整至 815 nm 处，使用 2 cm（或 3 cm）比色皿，以水为参比，测定每个标准溶液的吸光度。

从每个标准溶液的吸光度中减去试剂空白溶液的吸光度，以氟硅酸的质量（mg）为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

6.6.4.2 试验

在铂皿中加入 5 mL 氯化钠溶液，称量，精确至 0.01 g，加入试验室样品（见 6.2）2 g~10 g（含试样约 0.5 g~2 g），再次称量，精确至 0.01 g，以便计算所取试验室样品的质量。置于水浴上蒸干，加 10 mL 水，35 mL 硼酸溶液，放置 5 min。加 4 mL 盐酸溶液，10 mL 钼酸铵溶液，混匀，将溶液全部移入 100 mL 容量瓶中。以下按 6.6.4.1 条从“放置 15 min……”开始，进行操作。

取 5 mL 水和 5 mL 氯化钠溶液作为空白试验溶液，与试样同时同样处理。

根据测得的吸光度，从工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中氟硅酸的质量。

6.6.5 试验数据处理

氟硅酸含量以氟硅酸（ H_2SiF_6 ）的质量分数 w_4 计，按公式（4）计算：

$$w_4 = \frac{m_1 - m_2}{w_1 m \times 1000} \times 100 \% \cdots \cdots (4)$$

式中：

m_1 ——由工作曲线上查得的试验溶液中氟硅酸质量的数值，单位毫克（mg）；

m_2 ——由工作曲线上查得的空白试验溶液中氟硅酸质量的数值，单位为毫克（mg）；

w_1 ——试验室样品中氟化氢的质量分数，%；

m ——试验室样品质量的数值，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 %。

6.7 二氧化硫含量的测定

6.7.1 原理

在样品中准确加入已知过量的碘标准滴定溶液，用硫代硫酸钠标准滴定溶液返滴定过量的碘，然后根据碘的消耗量计算出二氧化硫含量。

6.7.2 试剂或材料

6.7.2.1 碘化钾溶液：100 g/L。

6.7.2.2 碘标准滴定溶液： $c(1/2\text{I}_2) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。用移液管移取按 HG/T 3696.1 配制的 $c(1/2\text{I}_2) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 标准滴定溶液 100 mL，用水稀释至 1 000 mL，摇匀。该溶液现用现配。

6.7.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液： $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。用移液管移取按 HG/T 3696.1 配制的 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 标准滴定溶液 100 mL，稀释至 1000 mL，摇匀。该溶液现用现配。

6.7.2.4 淀粉指示液：10 g/L（当溶液出现浑浊时应重新配制）。

6.7.3 仪器设备

6.7.3.1 微量滴定管：分度值 0.02 mL，容积 5 mL 或 10 mL。

6.7.3.2 带盖聚乙烯烧杯：容积约 250 mL。

6.7.4 试验步骤

取 100 mL 水置于带盖聚乙烯烧杯中，准确加入 5.00 mL 碘标准滴定溶液，加 1 mL 碘化钾溶液，称量，精确至 0.1 g。加入约 26 g~28 g 试验室样品（见 6.2），再次称量，精确至 0.1 g，以便计算所取试验室样品的质量。静置 5 min 分钟，用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加 1 mL 淀粉指示液，继续滴定至蓝色消失。

同时同样做空白试验，空白试验除不加试验室样品外，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。

6.7.5 试验数据处理

二氧化硫含量以二氧化硫（ SO_2 ）的质量分数 w_5 计，按公式（5）计算：

$$w_5 = \frac{[(V_0 - V_1)/1000]cM}{w_1 m} \times 100 \% \cdots \cdots (5)$$

式中：

V_0 ——滴定空白试验所消耗硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_1 ——滴定试验溶液所消耗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浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

w_5 ——试验室样品中氟化氢的质量分数，%；

m ——试验室样品质量的数值，单位为克（g）；

M ——二氧化硫（ $1/2\text{SO}_2$ ）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=32.03$ ）。

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优等品不大于 0.001%，一等品和合格品不大于 0.002%。

6.8 不挥发酸含量的测定

6.8.1 原理

通过蒸发除去挥发性酸后，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定不挥发酸。

6.8.2 试剂或材料

6.9.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH}) \approx 0.01 \text{ mol/L}$ 。取按 HG/T 3696.1 配制的 $c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 标准滴定溶液 100 mL，用不含二氧化碳的水稀释至 1000 mL，摇匀。该溶液即用即配。

6.9.2.2 酚酞指示液：10 g/L。将 1 g 酚酞溶于 100 mL 95% 的乙醇中，滴加氢氧化钠标准滴定溶液直至出现浅粉红色。

6.8.3 仪器设备

6.9.3.1 铂皿：容积约 150 mL。

6.9.3.2 聚乙烯滴管：容积 2 mL。

6.8.4 试验步骤

称取 50 g 试验室样品（见 6.2），精确至 0.1 g，置于铂皿中，在通风橱内的沸水浴上蒸发至近干。加 5 mL 水蒸发（重复二次）。加约 10 mL 不含二氧化碳的水于铂皿中，加 3 滴酚酞指示液，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至浅粉红色。

6.8.5 试验数据处理

不挥发酸含量以硫酸（ H_2SO_4 ）的质量分数 w_6 计，按公式（6）计算：

$$w_6 = \frac{(V/1000)cM}{w_1 m} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：

V ——滴定时所消耗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的浓度的准确数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

w_1 ——试验室样品中氟化氢的质量分数，数值以%表示；

m ——试验室样品质量的数值，单位为克（g）；

M ——硫酸（ $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ）摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=49.04$ ）。

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优等品不大于 0.001%，一等品和合格品不大于 0.002%。

7 检验规则

7.1 本文件要求中规定的所有指标项目均为出厂检验项目，应逐批检验。

7.2 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无水氟化氢为一批。工业无水氟化氢每批产品不超过 100 t。

7.3 采样瓶装时，应从每批 5% 的包装容器中取样，小批量时，取样容器件数不应少于 2 瓶，槽罐灌装时，每槽罐为一批。采样方法见 6.2。

7.4 检验结果中如有指标不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验，槽罐包装的应重新取两倍量的样品进行复验。复验结果即使只有一项指标不符合本文件要求时，则整批产品为不合格。

7.5 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果。

8 标志及随行文件

8.1 工业无水氟化氢包装容器上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、产品名称、厂址、类别、等级、净含量、批号（或生产日期）、本文件编号以及 GB190—1990 中的“有毒品”标志和“腐蚀品”标志以及 GB/T 191—2008 中规定的“怕晒”标志。

8.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、产品名称、厂址、类别、等级、净含量、批号（或生产日期）、产品质量符合本文件的证明、本文件编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 工业无水氟化氢包装于清洁、干燥的专用槽车或钢瓶中，包装容器具有气液相进出口，充装系数为 0.83 kg/L，钢瓶涂以灰漆和带黑字并带有安全帽和防震胶圈。

9.2 工业无水氟化氢的运输过程应确保容器不泄漏、不倒塌、不坠落、不损坏。严禁与碱类、活性金属粉末、玻璃制品等混装混运。运输时运输车辆应配备泄漏应急处理设备。运输途中应防曝晒、雨淋，防高温。公路运输时要按规定路线行驶，不应在居民区和人口稠密区停留。

9.3 工业无水氟化氢钢瓶应贮存在罩棚或库房中，不应曝晒，不应与易燃、易爆物品混放。
