

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

工业氟化锰

Manganese 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。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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。

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：

工业氟化锰

1 范围

本文件规定了工业氟化锰的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输、贮存。

本文件适用于工业氟化锰。

注：该产品主要用于锰盐制造过程中的除杂剂、窑业及有色金属焊接的原料等。

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/T 191—2008 包装储运图示标志

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/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

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： MnF_2

相对分子质量：92.94（按2022年国际相对原子质量）

5 要求

5.1 外观：浅粉色粉末。

5.2 工业氟化锰按本文件规定的试验方法检测应符合表1的规定。

表 1 技术要求

项目	指标	
	一等品	合格品
氟化锰（以 Mn 计）w/%	≥ 56.0	55.0
氟（F）w/%	≥ 39.0	38.0
钾（K）w/%	≤ 0.1	0.2
钠（Na）w/%	≤ 0.2	0.5
钙（Ca）w/%	≤ 0.3	0.5
镁（Mg）w/%	≤ 0.2	0.5
铁（Fe）w/%	≤ 0.02	0.05
铜锌铅含量（Cu+Zn+Pb）w/%	≤ 0.005	0.01
氯（Cl）w/%	≤ 0.01	0.02
干燥减量 w/%	≤ 0.5	

6 试验方法

警示：本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性，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。本试验方法中使用高压氩气钢瓶，应按高压钢瓶安全操作规定操作；点燃等离子体后，应尽量少开屏蔽门，防止高频辐射伤害身体。

6.1 一般规定

本文件所用的试剂和水，在没有注明其它要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 表 1 中规定的三级水。

试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂和制品，在没有注明其它要求时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

6.2 外观检验

在自然光下，于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

6.3 锰含量的测定

6.3.1 原理

试样加盐酸、硝酸、磷酸溶解后，在磷酸介质中，加入高氯酸将锰氧化成三价，以N-苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准滴定液滴定，根据硫酸亚铁铵标准滴定溶液的消耗量计算锰含量。

6.3.2 试剂或材料

6.3.2.1 硝酸。

6.3.2.2 盐酸。

6.3.2.3 磷酸。

6.3.2.4 高氯酸。

6.3.2.5 硫酸亚铁铵标准滴定溶液： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

按下列步骤进行配制、标定及试验数据处理：

- a) 配制：称取 19.8 g 硫酸亚铁铵溶于 1000 mL 硫酸溶液（5+95）中，混匀。
- b) 标定：称取 0.075 g 已于 120℃±2℃ 电烘箱中干燥至恒重的工作基准试剂重铬酸钾，溶于 100 mL 水中，加 40 mL 硫酸溶液（1+4），5 mL 磷酸，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至橙黄色消失，滴加 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液，继续滴定至溶液刚呈绿色即为终点。
- c) 试验数据处理：硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度以 c 计，数值以摩尔每升（mol/L）表示，按公式（1）计算：

$$c = \frac{m \times 1000}{VM} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m ——重铬酸钾的质量的数值，单位为克(g)；

V ——滴定时消耗硫酸亚铁铵标准滴定液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

M ——重铬酸钾($1/6K_2Cr_2O_7$)的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M=49.031$)。

两人同时做三平行，每人三平行测定结果的极差与平均值之比不应大于 0.2%，两人测定平均值之差与两人平均结果之比不应大于 0.2%。结果取平均值，保留 4 位有效数字。

6.3.2.6 N-苯代邻氨基苯甲酸指示液：0.2 g/L。

称取 0.2g N-苯代邻氨基苯甲酸溶于少量水中，加 0.2 g 碳酸钠，低温加热溶解后，定容至 1000 mL，混匀。

临用前配制。

6.3.3 试验步骤

称取约 0.1 g（精确至 0.000 2g）试样，置于 250 mL 锥形瓶中，用少量水润湿试样，并小心摇动使试样散开。加入 5 mL 盐酸，摇匀。再加 20 mL 磷酸，摇匀。然后加热溶解至微沸，趁热边摇边加入 5 mL 硝酸，加完后充分摇动锥形瓶，继续加热至冒微磷酸烟（液面平静），取下，边摇边加入 2 mL 高氯酸，加热至溶液液面平静，取下。

将该溶液冷却至 70℃ 左右，边摇边加入 50 mL 水，充分摇匀溶解后，流水冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至浅红色，滴加 2 滴 N-苯代邻氨基苯甲酸指示液，用硫酸亚铁铵标准滴定溶液继续滴定至溶液呈亮黄色即为终点。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量（标准滴定溶液除外）与试验溶液相同。

6.3.4 试验数据处理

锰含量以锰（Mn）的质量分数 w_1 计，按公式（2）计算：

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0) \cdot cM \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

V_1 ——滴定试验溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升(mL)；

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的浓度的数值，单位为摩尔每升 (mol/L)；

M ——锰 (Mn) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M=54.94$)；

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 0.30 %。

6.4 氟含量的测定

6.4.1 原理

试料在硫酸介质中，通过水蒸气蒸馏分离氟，以茜素磺酸钠-次甲基蓝为指示剂，用硝酸铊标准溶液滴定。

6.4.2 试剂或材料

6.4.2.1 二氧化硅。

6.4.2.2 硫酸溶液：1+1。

6.4.2.3 醋酸溶液：60 g/L。

6.4.2.4 氢氧化钠溶液：20 g/L。

6.4.2.5 盐酸溶液：1+49。

6.4.2.6 高锰酸钾标准滴定溶液： $c(1/5\text{KMnO}_4)\approx 0.1\text{ mol/L}$ 。

6.4.2.7 硝酸铊标准溶液：按下列步骤进行配制、标定及试验数据处理：

- a) 配制：称取4.5 g四水合硝酸铊 $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 溶于水中，并稀释至1 L，混匀，次日标定；
- b) 标定：称取预先在600 °C灼烧并在干燥器中冷却过的无水氟化钠基准工作试剂0.2000 g，用20 mL~30 mL水移入装有玻璃球（直径2 mm~3 mm）的蒸馏烧瓶中，以下按试验步骤6.4.4.2进行。
- c) 试验数据处理：硝酸铊标准滴定溶液浓度以 c 计，数值以摩尔每升 (mol/L) 表示，按公式 (3) 计算：

$$c = \frac{m_1 \times 50/500 \times 10^3}{(V_1 - V_0) M} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

m_1 ——无水氟化钠的质量的数值，单位为克 (g)；

V_1 ——滴定时消耗硝酸铊标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

V_0 ——空白试验所消耗硝酸铊标准溶液的体积的数值，单位为毫升 (mL)；

M ——氟化钠 (NaF) 的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ($M=41.99$)。

两人同时做三平行，每人三平行测定结果的极差与平均值之比不应大于 0.2%，两人测定平均值之差与两人平均结果之比不应大于 0.2%。结果取平均值，保留 4 位有效数字。

6.4.2.8 茜素磺酸钠指示剂：2.5 g/L。

6.4.2.9 次甲基蓝指示剂：0.1 g/L。

6.4.3 仪器设备

6.4.3.1 水蒸汽发生器：容积为 3 L 的烧瓶，配有插入三支内径约为 6mm 的玻璃管的塞子，分别为：

- 双曲导管：用做将把蒸汽导入蒸馏烧瓶中；
- 蒸汽调节管：露在外面的一端装上套有带螺旋夹的橡皮管；
- 安全管：长1 m。

6.4.3.2 蒸馏装置：示意图见图 1，用硼酸玻璃制，带有磨口接头，具体由以下部分组成：

- 蒸馏烧瓶：容积250 mL，中部瓶颈的直径为36 mm，侧面管径直径为20 mm，长为275 mm，两颈距离为65 mm；
- 蒸馏柱：共有11个三点组，自第1点组到最末点组长为120 mm。每3个点在圆周上分布间隔为120°；
- 温度计护套；
- 温度计：范围0 °C~200 °C，长250 mm；
- 滴液漏斗：容积100 mL；
- 蛇形冷凝器：长400 mm。

6.4.3.3 电加热器：能控制温度在 150 °C±1 °C。

6.4.3.4 硼硅玻璃烧杯：锥形，容积 250 mL。

单位为毫米

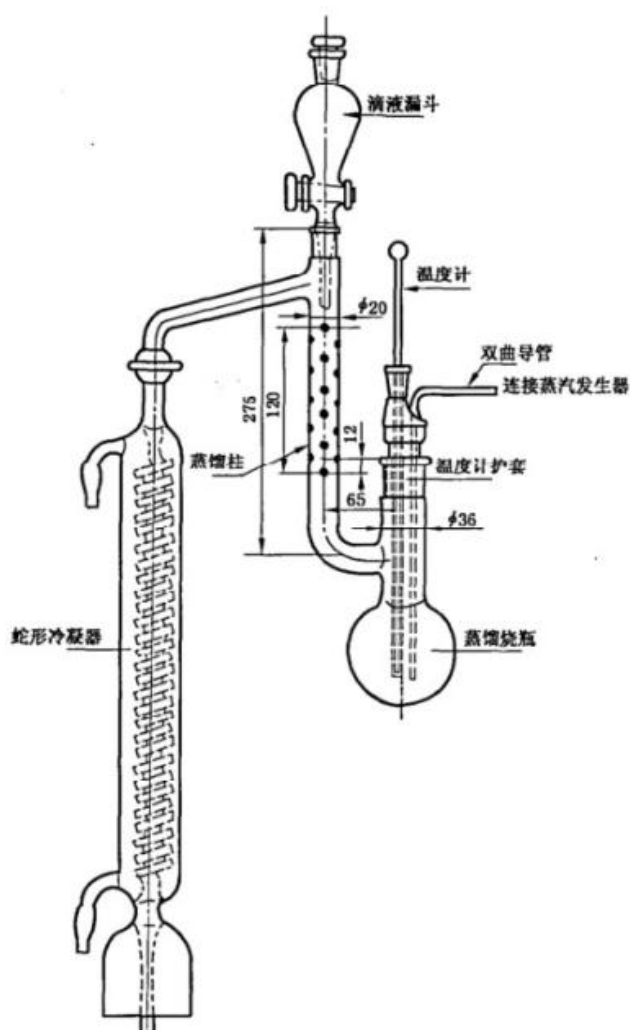


图1 蒸馏装置示意图

6.4.4 试验步骤

6.4.4.1 试验准备

称取 0.2 g (精确至 0.000 2g) 试样, 置于蒸馏瓶中, 加 2 滴~3 滴高锰酸钾标准溶液, 用少量水吹洗瓶壁, 然后安装好蒸馏装置。

6.4.4.2 试验

将 500 mL 容量瓶置于蛇形冷凝器下方, 收集蒸馏溶液, 开启冷却水, 盖上蒸馏烧瓶, 从滴液漏斗中加入 30 mL 硫酸溶液, 加热升温至 150 °C 时, 通入水蒸汽, 保持蒸馏烧瓶中的溶液温度在 150 °C~160 °C, 并在约 90 min 内收集 400 mL 蒸馏液, 然后停止蒸馏, 以水洗涤冷凝器, 并将收集的溶液稀释至刻度, 混匀。

移取 50.00 mL 蒸馏溶液置于 250 mL 硼硅玻璃烧杯中, 加 3 滴茜素磺酸钠指示液, 用氢氧化钠溶液

调到红色，再以盐酸溶液调到黄色，加 3 mL 醋酸溶液，摇匀，加 2 滴次甲基兰指示剂，用硝酸钍标准滴定溶液滴定溶液由草绿色消失，并呈淡紫红色为终点。

6.4.5 试验数据处理

氟的含量以氟（F）的质量分数 w_2 计，按公式（4）计算：

$$w_2 = \frac{c \times VM \times 10^{-3}}{m_0 \times 50/500} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中：

c ——硝酸钍标准滴定溶液浓度的数值，单位为摩尔每升（mol/L）；

V ——滴定样品溶液时消耗硝酸钍标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m_0 ——试料的质量的数值，单位为克（g）；

M ——氟的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M=18.998$ ）。

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 0.30 %。

6.5 钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、铅含量的测定

6.5.1 原理

试样以硝酸溶液溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定钾、钠、钙、镁、铁、锌、铜、铅的特征谱线的强度，以工作曲线法定量。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 硝酸溶液：1+1。

用优级纯试剂配制。

6.5.2.2 硝酸溶液：2+98。

用优级纯试剂配制。

6.5.2.3 混合标准溶液 A：1 mL 溶液含阳离子（钾、钠、钙、镁）0.050 mg。

分别移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钾（K）、钠（Na）、钙（Ca）、镁（Mg）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.5.2.2）稀释至刻度，摇匀。

也可选用有证系列国家标准物质的溶液准确稀释。

6.5.2.4 混合标准溶液 B：1 mL 溶液含阳离子（铁、铜、锌、铅）0.005 mg。

分别移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁（Fe）、铜（Cu）、锌（Zn）、铅（Pb）标准溶液，置于 1000 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.5.2.2）稀释至刻度，摇匀。

也可选用有证系列国家标准物质的溶液准确稀释。

该溶液现用现配

6.5.2.5 水：符合 GB/T 6682-2008 中二级水规格。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.5.3.2 铂金坩埚。

6.5.4 试验步骤

6.5.4.1 试验溶液的制备

称取约 0.1 g（精确至 0.000 2g）试样，置于铂金坩埚中，加 5 mL 高氯酸在电炉上低温加热，待白烟冒尽后，冷却至室温，加入 15 mL 盐酸溶液和 5 mL 硝酸溶液，低温溶解后移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。得到试验溶液。

根据样品及仪器情况，必要时可进行稀释。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外，其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

6.5.4.2 工作曲线的绘制

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL、16.00 mL 混合标准溶液 A 和混合标准溶液 B 置于 6 个 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.5.2.2）稀释至刻度，摇匀。

将电感耦合等离子体发射光谱仪调至最佳工作条件，将上述标准溶液导入电感耦合等离子体发射光谱仪，分析谱线波长（见附录 A 或按仪器说明书选择）。以标准溶液中待测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标，对应的光谱强度为纵坐标，分别绘制各待测元素工作曲线。

6.5.4.3 试验

按照 6.5.4.1 相同条件测定试验溶液和空白试验溶液中各待测元素的光谱强度，通过工作曲线得到各待测元素的质量浓度。

6.5.5 试验数据处理

6.5.5.1 待测元素含量

待测元素含量以待测元素的质量分数 w_i 计，按公式（6）计算：

$$w_i = \frac{(\rho_i - \rho_0) \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

式中：

ρ_i ——从工作曲线上查出的试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

ρ_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中待测元素的质量浓度的数值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

m ——试料的质量的数值，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算术平均值的 20 %。

6.5.5.2 铜锌铅含量

铜锌铅含量以铜锌铅（Cu+Zn+Pb）的质量分数 w_3 计，按公式（7）计算：

$$w_3 = w_{Cu} + w_{Zn} + w_{Pb} \dots\dots\dots (7)$$

式中：

w_{Cu} ——待测元素铜的质量分数[按公式（6）计算]；

w_{Zn} ——待测元素锌的质量分数[按公式（6）计算]；

w_{Pb} ——待测元素铅的质量分数[按公式（6）计算]。

6.6 氯化物含量的测定

6.6.1 原理

在硝酸介质中，氯离子与银离子生成难溶的氯化银，采用分光光度计，在波长420 nm处测定其吸光度。

6.6.2 试剂或材料

6.6.2.1 硝酸溶液：250 g/L。

6.6.2.2 硼酸溶液：40 g/L。

6.6.2.3 硝酸银溶液：17 g/L。

6.6.2.4 氯化物标准溶液：1 mL 溶液含氯离子 0.05 mg。

用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

6.6.3 仪器设备

分光光度计：配有2 cm比色皿。

6.6.4 试验步骤

6.6.4.1 工作曲线的绘制

分别移取 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、8.00 mL 氯化物标准溶液分别置于 6 个 50 mL 容量瓶中，加 10 mL 硝酸溶液，15 mL 硼酸溶液，2 mL 硝酸银溶液，稀释至刻度，摇匀，于暗处放置 15min。移取部分溶液于 2 cm 比色皿中，以水为参比，于分光光度计波长 420 nm 处，测量溶液的吸光度，以氯化物的质量为横坐标，对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

6.6.4.2 试验溶液的制备

准确移取 0.5 g（精确至 0.000 2 g）试样，置于烧杯中，加 10 mL 硝酸溶液、15 mL 硼酸溶液，加热溶解至溶液清亮，取下冷却，转移至 50 mL 容量瓶中，加 2 mL 硝酸银溶液，稀释至刻度，摇匀，于暗处放置 15 min。

同时同样做空白试验，空白试验溶液除不加试样外其他加入试剂的种类和量于试验溶液相同。。

6.6.4.3 试验

移取上述试验溶液于2 cm比色皿中，以水为参比，于分光光度计波长420 nm处，分别测定试验溶液和空白试验溶液的吸光度，从工作曲线上查得相应的氯的质量（溶液保证在50min内完成测定）。

6.6.5 试验数据处理

氯化物含量以氯（Cl）的质量分数 w_4 计，按公式（8）计算：

$$w_4 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液氯质量的数值，单位为微克（ μg ）；

m_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液氯质量的数值，单位为微克（ μg ）。

m ——试料的质量的数值，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算术平均值的10%。

6.7 干燥减量的测定

6.7.1 原理

试样在规定温度的电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定，根据试料干燥前后的质量变化测定干燥减量。

6.7.2 仪器设备

6.7.2.1 称量瓶： $\Phi 45\text{mm} \times 25\text{mm}$ 。

6.7.2.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。

6.7.3 试验步骤

用已于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥至质量恒定的称量瓶称取约10 g（精确至0.000 2 g）试样，置于电热恒温干燥箱中，于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥至质量恒定。

6.7.4 试验数据处理

干燥减量以质量分数 w_4 计按公式（7）计算，

$$w_4 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

式中：

m_1 ——干燥前试料和称量瓶的质量的数值，单位为克（g）；

m_2 ——干燥后试料和称量瓶的质量的数值，单位为克（g）；

m ——试料的质量的数值，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0.1%。

7 检验规则

7.1 本文件规定的所有指标项目为出厂检验项目，应逐批检验。

7.2 生产企业用相同材料，基本相同的生产条件，连续生产或同一班组生产的同一等级的工业氟化锰为一批。每批产品不超过30 t。

7.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。固体产品采样时，将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的3/4处采样。将采出的样品混匀，用四分法缩分至不少于500 g。将样品分装于两个清洁、干燥的

容器中，密封，并粘贴标签，注明产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名等信息。一份供检验用，另一份保存备查，保存时间根据生产企业需求确定。

7.4 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。

7.5 检验结果如有一项指标不符合本文件要求时，应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本文件的要求时，则整批产品为不合格。

8 标志和随行文件

8.1 工业氟化锰包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”标志。

8.2 每批出厂的工业氟化锰产品都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类型、等级、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 工业氟化锰固体产品采用双层包装。内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋；外包装采用塑料编织袋，每袋净含量为 25 kg 或 1000 kg。也可根据用户要求进行包装。

9.2 工业氟化锰运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮和暴晒。

9.3 工业氟化锰应贮存于阴凉、干燥的仓库内，防止雨淋、受潮。

附 录 A
(资料性)
分析谱线参考波长

表 A.1 给出了使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素（钾、钠、钙、镁、铁、铜、铅、锌）含量的分析谱线参考波长。

表 A. 1 分析谱线参考波长

待测元素	测定波长/nm
K	766.490
Na	589.592
Ca	393.366、396.847
Mg	279.553
Fe	238.204、259.940
Cu	324.754
Pb	217.000
Zn	206.191
