

修订《工业六氰合铁酸四钾（黄血盐钾）》

化工行业标准编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

（一）任务来源

1、基本信息

根据“工信厅科函〔2022〕94号”文《工业和信息化部2022年第一批行业标准制修订和外文版项目计划》，于2024年4月完成《工业六氰合铁酸四钾（黄血盐钾）》化工行业标准的制定工作，计划编号为：2022-0362T-HG。本标准由河北诚信集团有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等单位共同起草。本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会负责技术归口。

2、简要情况

1) 产品概况

产品性质：工业六氰合铁酸四钾亦称亚铁氰化钾（俗称黄血盐钾），分子式 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ，分子量 422.41，柠檬黄色单斜晶系柱状结晶或粉末。有时有立方晶系的变态。溶于水，不溶于乙醇、醚、醋酸甲酯及液氨中。加热至 $60^\circ C$ 失去结晶水，强烈灼烧时分解可放出氮气，并生成氰化钾和碳化铁。水溶液遇光则分解为氢氧化铁。遇卤素过氧化物则形成六氰合铁酸三钾。遇硝酸先形成六氰合铁酸三钾，继而形成 $K_2[Fe(CN)_5(NO)]$ 。

用途：工业六氰合铁酸四钾主要用于制造染料、印染氧化助剂、氰化钾、炸药及化学试剂，亦可用于钢的热处理，石印，雕刻等。

2) 生产方法

工业六氰合铁酸四钾主要生产方法有氰熔体法和氰化钾法。

2.1 氰化氢-氢氧化钾法

在反应釜中加入铁粉，再加入氢氧化钾溶液，通入氰化氢气体，控制反应温度。待反应完成后，关闭氰化氢气体进料阀，将反应液采用氮气压料放入中间罐，通过板框过滤机去除未反应的铁粉。滤液进结晶罐冷却结晶，离心得亚铁氰化钾。

2.2 氰化钾法

将氰化钾与铁、硫化铁或硫酸亚铁反应而制得。

2.2 氰熔体法

将氰熔体和硫酸亚铁反应，滤液再与氯化钾反应，制得亚铁氰化钾钙复盐，再经碳酸钠脱钙转化，即得成品。

3) 目的意义

随着下游行业的不断发展，作为关键原料的六氰合铁酸四钾的使用量得到了进一步的扩大，产品品质也得到了不断提升。现行版本 HG/T 2963—2009 实施时间较长，其指标要求、检验方法等技

术内容已经落后于目前行业发展的要求，无法引导行业发展的方向，制约了行业的发展。通过本标准的修订，使优质产品的生产有据可依，对推广先进生产技术、规范产品质量、指导企业生产、满足高端用户的使用具有十分重要的意义。通过该标准的修订可以进一步促进行业发展水平的不断提升，提高企业在国际市场的竞争力，推动行业良性、健康发展。

（二）主要工作过程

1、起草阶段（2022.7~2023.5）

1) 调查研究过程

天津院接到上级部门下达的制定标准计划，于2022年7月~2023年1月进行了调研及资料准备工作。首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函进行调查，广泛征求对标准制定工作的意见，在此基础上提出了文献小结。

2) 起草工作组

2023年4月通过腾讯会议在线召开了标准工作方案会，参加会议的有河北诚信集团有限公司、内蒙古紫光化工有限责任公司及中海油天津化工研究设计院有限公司。3家企业组成起草小组，会上生产单位就各自的产能、生产工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的指标项目和指标参数、分析方法及检验规则、包装、贮存、运输等内容进行了深入、细致的讨论，提出了修订工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

3) 分工情况

天津院主要负责资料收集、编写文献小结、召开标准工作方案会、数据统计、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。其他单位主要负责试验方法验证及数据累积工作。

4) 验证过程

起草工作组成员针对天津院提出的试验验证方案，进行了试验验证。

对比验证数据分析及验证评价（或结论）见本编制说明第四章。

2、标准征求意见阶段（2023.6~2023.8）

1) 广泛征求意见

在起草阶段工作基础上，由负责起草单位对工作组讨论稿进行了进一步的讨论和修改，其后提出标准草案征求意见稿及编制说明。于2023年6月开始向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在天津院官网上（www.trici.com.cn）公开征求意见。

二、制定标准的原则和依据

1、制标原则

- 1) 积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- 2) 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 3) 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4) 符合用户要求，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 5) 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

2、制标依据

- 1) 相关国内外标准（见附表 1）；
- 2) 相关国内外标准试验方法（见附表 2）；
- 3) 生产厂家质量月报（见附表 3）；
- 4) 生产厂家试验验证数据（见附表 4）。

三、国内外标准概况

目前查阅到的国外标准有俄罗斯标准ГОСТ6816-79（90）《工业亚铁氰化钾技术条件》、美国标准 ANSI PH4-304—1987《照相级 亚铁氰化钠》。我国化工行业标准 HG/T 2963-2009《工业六氰合铁酸四钾（黄血盐钾）》。国外标准标龄已经很长，无法代表先进水平，本标准根据国内实际生产情况，结合下游客户的实际需求进行修订。国内外标准指标对比见附表 1。

四、本次修订主要技术内容修改及依据

1、提高合格品六氰合铁酸四钾指标要求

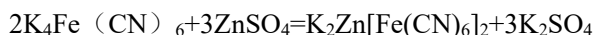
上版标准修订时，国内生产工艺以氰熔体法为主，目前的生产方法主要以氰化氢-氢氧化钾法及氰化钾法为主。随着生产工艺水平的进步，产品质量也得到稳步提升。尤其是合格品指标的六氰合铁酸四钾含量，比之前有了较大提高，因此本次修订将该指标由 96.0%调整为 98.0%。

2、提高氯化物指标要求

氯化物主要是通过原料氢氧化钾带入，下游新能源电池等行业及国外客户对氯化物有要求。随着生产技术水平不断改进，产品质量较之前有所提高，因此本次修订根据下游客户的需求对氯化物指标进行调整，优等品指标由 0.3 %调整为 0.2 %，一等品指标由 0.4 %调整为 0.3 %，合格品指标由 0.5 %调整为 0.4 %。

3、六氰合铁酸四钾含量测定方法的改进

2009 年版标准使用的是硫酸锌滴定法，在酸性介质中，用硫酸锌标准滴定溶液滴定，以六氰合铁酸三钾和二苯胺作混合指示剂指示终点。当溶液中所有的六氰合铁酸四钾与锌离子结合后，加入的六氰合铁酸三钾将二苯胺氧化显示蓝紫色指示终点。



企业在使用 2009 年版标准时发现含量测定结果偏低，只有约 98%。因而使用类似产品标准 HG/T 5556-2019 《工业六氰合铁酸四钠》中规定的方法进行测定，得到的测定结果符合实际生产情况。类似产品标准 HG/T 5556-2019 中规定的方法，其测定原理与 2009 年版标准是一致的，只是在细节上有些差别，主要差别为：

1) 锌标准滴定溶液改为用基准氧化锌配制，2009 年版标准锌标准溶液使用硫酸锌进行配制，需要使用 EDTA 标准滴定溶液进行标定，测定步骤和过程较长，随机误差引入的可能性更大。改进后的方法使用基准氧化锌配制成锌标准溶液，步骤相对简单，减少了随机误差的带入。

2) 测定步骤中增加了硫酸钾饱和溶液，过量硫酸钾的加入可以阻止亚铁氰化锌沉淀的析出。

HG/T 5556-2019 《工业六氰合铁酸四钠》规定的方法，经企业实际检验测定结果准确可靠，重

复性和再现性良好。本次修订确定采用该标准规定的方法对六氰合铁酸四钾含量进行测定，使用该方法测定结果见表 1。

表 1 多样品六氰合铁酸四钾含量测定结果

样品编号	1	2	3	4	5	6	7
六氰合铁酸四钾含量/%	100.88	101.53	101.00	101.25	100.80	100.07	100.21

统一测定方法可以减少试剂品种和配制频次，有利于企业降低工作量、提高工作效率。因此本标准确定使用 HG/T 5556-2019 规定的测定步骤。

4、氯化物含量测定方法更改为分光光法和离子色谱法

2009 年版标准氯化物含量测定方法为汞量法，该方法需要用到有毒试剂硝酸汞，且当氯化物含量低于 0.01%，需要使用低浓度标准滴定溶液时，终点颜色变化不易观察，给企业检测带来了不便。本次修订更改了氯化物含量测定方法，使用分光光度法和离子色谱法进行测定。

1) 分光光度法

该方法是在硝酸介质中，氯离子与银离子生成乳白色胶状沉淀，当氯离子含量低时形成混浊液，通过分光光度法测定氯离子的含量，测定波长为 450 nm，使用 3 cm 比色皿。不同浓度氯化物标准曲线线性数据见表 2。

表 2 不同浓度氯化物标准曲线线性数据

Cl/μg	2	5	10	15	20	25	30	35	40	r ²
A	0.0008	0.0056	0.018	0.030	0.038	0.052	0.063	0.078	0.087	0.9993
Cl/μg	20	40	80	120	160	200	r ²			
A	0.035	0.091	0.1958	0.316	0.418	0.503	0.9993			

本标准规定的标准曲线范围为 0~200 μg，从线性数据看，标准曲线线性良好。使用该方法与汞量法测定氯化物试验数据见表 3。

表 3 氯化物对比实测数据

方法	样品编号	1	2	3	4	5	6	7
分光光度法	Cl（mg/kg）	56	41	65	41	46	28	32
汞量法	Cl（mg/kg）	60	43	62	40	45	28	30
对比结论： $\bar{d}=0.1428$ $S_d=2.41$ $t=0.17$ 由 t 表查得 $t_{0.05(6)}=2.45$ $t < t_{0.05(6)}$ 即两种方法测定结果之间无显著性差异								

分光光度法与原来的汞量法测定结果对比数据显示两方法不存在显著性差异，因此本次修订用分光光度法代替原来的汞量法。

2) 离子色谱法

随着分析手段的不断发展和进步，该产品氯化物含量可用离子色谱法进行测定。相关仪器公司对企业提供的样品进行了条件试验，确定了最佳测定条件。标准曲线范围为 0~0.6 mg/L，线性相关系数为 0.9991。方法检出限为 0.00064mg/L，方法定量限为 0.0019mg/L。2 个样品进行了 6 平行测定，

氯化物含量为 1.37 mg/kg 的相对标准偏差（RSD）为 2.99%，氯化物含量为 40.87mg/kg 的相对标准偏差（RSD）为 2.99%。分别对 2 个样品进行了 0.5 倍、1 倍和 2 倍的加标回收试验，回收率在 95.2%～118.4%之间。从以上相关试验结论可知，用离子色谱法测定黄血盐钾中的氯化物含量取得了满意的效果，因此本标准确定并列该方法作为氯化物含量的测定方法。

4、水不溶物含量测定方法更改为微孔滤膜法

2009 年版标准水不溶物测定使用的是玻璃砂坩埚，由于该产品溶液呈碱性，50g/L 溶液 pH 在 9 到 9.4 之间，用玻璃砂坩埚测定会出现测定结果偏低的现象，大多数情况都是出现负值。对于水溶液 pH 小于 10 的产品，可以考虑用微孔滤膜法进行测定。微孔滤膜具有孔径均匀，孔隙率高，无介质脱落，质地薄，阻力小，滤速快，吸附小的特点。滤膜微孔的均一性，使测定结果获得了更高地重复性和可靠性，在企业中的应用越来越广，近年来逐步应用于无机化工产品中水不溶物含量的测定，得到了应用企业的普遍认可。根据本产品的情况，选用孔径为 0.45 μm ，材质为聚四氟乙烯（PTFE）的微孔滤膜作为过滤设备。使用微孔滤膜法实测数据列于表 4。

表 4 微孔滤膜法测定水不溶物测定结果

样品编号	1	2	3	4
水不溶物/%	0.0008	0.0006	0.0014	0.0008

五、标准水平的分析

本标准根据目前国内的生产和使用情况，对我国化工行业标准 HG/T2963-2009《工业六氰合铁酸四钾（黄血盐钾）》进行修订。本次修订根据目前实际生产情况对指标和试验方法进行了调整，调整后的指标要求达到国外标准水平；分析方法均采用通用的、经典的分析方法，可操作性强，测定结果更加稳定、可靠。

综合分析，本标准达到国际先进水平。

附表 1

工业六氰合铁酸四钾国内外标准指标参数对比表

项目 \ 标准	ГОСТ6816-79 (90)		HG/T2963-2009			本次修订标准草案		
	优级	一级	优等品	一等品	合格品	优等品	一等品	合格品
六氰合铁酸四钾 [K ₃ Fe(CN) ₆]w/% ≥	99.0	96.0	99.0	98.5	96.0	99.0	98.5	98.0
氯化物(以 Cl 计)w/% ≤	0.5	0.6	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	0.4
水不溶物 w/% ≤	0.01	0.01	0.01	0.03	0.05	0.01	0.03	0.05
钠含量(Na) w/% ≤	—	—	0.3	0.4	0.5	0.3	0.4	0.5

附表 2

工业六氰合铁酸四钾国内外标准试验方法对比表

项目 \ 标准	ГОСТ6816-79 (90)	HG/T2963-2009	本次修订标准草案
六氰合铁酸四钾的测定	硫酸锌滴定法	硫酸锌滴定法	锌标准溶液滴定法
氯化物(以 Cl 计)的测定	汞量法	汞量法	—
不溶物的测定	重量法	重量法(玻璃砂坩埚法)	重量法(古式坩埚法)
钠(Na)的测定	—	原子吸收光度法	原子吸收光度法

附表 3 质量月报河

北诚信有限责任公司黄血盐钾产品 2021-2022 年质量月报

日期	黄血盐钾含量/%	氯化物(以 Cl 计)/%	水不溶物/%	钠/(Na) %
2021.01	99.84	0.022	0.0038	0.22
2021.02	99.91	0.025	0.0046	0.18
2021.03	99.70	0.016	0.0051	0.18
2021.04	99.72	0.022	0.0042	0.16
2021.05	99.85	0.021	0.0022	0.18
2021.06	99.78	0.017	0.0034	0.19
2021.07	99.68	0.024	0.0043	0.17
2021.08	99.57	0.023	0.0035	0.24
2021.09	99.46	0.017	0.0022	0.18
2021.10	99.63	0.018	0.0032	0.22
2021.11	99.77	0.019	0.0021	0.18
2021.12	99.80	0.016	0.0032	0.18
2022.01	99.71	0.017	0.0023	0.17
2022.02	99.68	0.020	0.004	0.16

日期	黄血盐钾含量/%	氯化物（以 Cl 计）/%	水不溶物/%	钠/%
2022.03	99.85	0.021	0.003	0.22
2022.04	99.56	0.023	0.003	0.18
2022.05	99.72	0.022	0.0021	0.17
2022.06	99.65	0.022	0.003	0.16
2022.07	99.86	0.018	0.002	0.20
2022.08	99.92	0.022	0.002	0.16
2022.09	99.77	0.020	0.002	0.23
2022.10	99.51	0.018	0.0016	0.17
2022.11	99.86	0.021	0.003	0.19
2022.12	99.49	0.017	0.002	0.18