

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

工业氢氧化锰

Manganese hydroxide for industrial use

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

(本草案完成时间: 2023.6.6)

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：

工业氢氧化锰

1 范围

本文件规定了工业氢氧化锰的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输、贮存。
本文件适用于工业氢氧化锰。
注：该产品主要用于生产锰酸锂、四氧化三锰或其他锰盐。

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 包装储运图示标志
- GB/T 6284 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法
- GB/T 6678 化工产品采样总则
- GB/T 6682 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
- GB/T 1506 锰矿石 锰含量的测定 电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 13025.8 制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定
- HG/T 3696（所有部分） 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备
- HG/T 5740 粗碳酸钴
- YS/T 1460 粗氢氧化镍钴

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： $Mn(OH)_2$ 。
相对分子质量：88.95（按2022年国际相对原子质量）。

5 分类

根据工业氢氧化锰的用途，将产品分为I型、II型和III型三个类别：
——I型：主要用于生产电池级锰酸锂、四氧化三锰、硫酸锰等。
——II型：主要用于生产其他工业级锰盐产品。
——III型：提纯后主要用于生产工业级锰盐产品。

6 要求

- 6.1 外观：固体呈浅粉红色、白色、棕色或棕黑色的粉末状或块状，无可见夹杂物。
- 6.2 工业氢氧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 |
|----|----|
|----|----|

| | I型 | II 型 | III型 |
|--|----------|--------|--------|
| 锰 (Mn) w/% | ≥61 | ≥60 | ≥30 |
| 镁 (Mg) w/% | ≤0.01 | — | — |
| 铝 (Al) w/% | ≤0.0005 | — | ≤2.00 |
| 钙 (Ca) w/% | ≤0.01 | — | — |
| 铁 (Fe) w/% | ≤0.0005 | ≤0.002 | — |
| 铜 (Cu) w/% | ≤0.0005 | ≤0.001 | ≤2.00 |
| 锌 (Zn) w/% | ≤0.0005 | ≤0.002 | — |
| 铬 (Cr) w/% | ≤0.0001 | — | ≤0.01 |
| 镉 (Cd) w/% | ≤0.0001 | ≤0.005 | — |
| 铅 (Pb) w/% | ≤0.0001 | ≤0.005 | ≤0.01 |
| 磷 (P) w/% | ≤0.002 | — | ≤0.1 |
| 氟 (F) w/% | ≤0.005 | ≤0.03 | ≤0.5 |
| 砷 (As) w/% | ≤0.00001 | ≤0.001 | ≤0.005 |
| 硫酸根 (SO ₄ ²⁻) w/% 以硫 (S) 计 | ≤0.08 | — | — |
| 水分 w/% | ≤0.6 | — | — |

7 试验方法

警告：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。

7.1 一般规定

本文件所用的试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 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，在没有注明其他规定时，均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

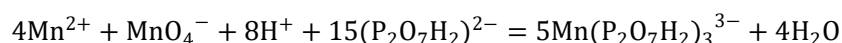
7.2 外观检验

在自然光下，将固体类产品置于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

7.3 锰含量的测定

7.3.1 原理

试料用盐酸分解，过滤分离不溶性残渣，滤液做溶液保留。分取溶液到焦磷酸钠溶液中，调解溶液 pH 值为 7，用高锰酸钾标准滴定溶液滴定，电位突变点为滴定终点，其反应式如下：



7.3.2 试剂或材料

试剂和材料在分析过程中，仅使用认可的分析纯试剂和符合GB/T 6682规定的三级及三级以上纯度的水。

7.3.2.1 无水碳酸钠，固体。

7.3.2.2 盐酸， $\rho=1.19\text{ g/mL}$ 。

7.3.2.3 硝酸， $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。

7.3.2.4 硫酸，1+1。

7.3.2.5 盐酸，1+1。

7.3.2.6 碳酸钠溶液，50 g/L。

7.3.2.7 焦磷酸钠 ($\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶液，120 g/L。使用前 24 h 配置。

7.3.2.8 过滤式坩埚，3 号。

7.3.2.9 锰标准溶液：

称取10 g电解锰（纯度大于99.95%）于250 mL烧杯中，加入50 mL水和5 mL硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ），放置几分钟直到锰表面变亮。用水洗6次，然后用丙酮洗，在100 °C干燥10 min。

称取处理过的锰1.000 0 g于250 mL烧杯中，加20 mL硫酸（1+1）和约100 mL水。煮沸溶液至清亮，冷却，移入1 000 mL容量瓶中，用水释至刻度，混匀。此溶液每毫升含1.00 mg锰。

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

7.3.2.10.1 配制

称取3.20 g高锰酸钾于1 000 mL水中溶解，放置6 d，用玻璃棉或带玻璃砂芯的过滤式坩埚过滤于棕色玻璃瓶中，混匀。

7.3.2.10.2 标定

用锰标准溶液标定

移取100.00 mL锰标准溶液（见7.3.2.9）于500 mL烧杯中，边搅拌边加250 mL焦磷酸钠溶液（见7.3.2.7），用盐酸（见7.3.2.5）或碳酸钠溶液（见7.3.2.6）调节溶液pH值为7.0[用pH计或溴百里酚蓝指示剂（见7.3.2.11）检查pH值]，在电位滴定仪（见7.3.3.2）上，用高锰酸钾标准滴定溶液（见7.3.2.10）滴定至电位滴定仪（见7.3.3.2）上发生明显电位突变或指针偏转即为终点。

随同标定进行空白测定。

按式（1）计算高锰酸钾标准滴定溶液对锰的滴定度 T_1 ，单位为克每毫升（g/mL）：

$$T_1 = \frac{m_1}{V_1 - V_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_1 ——移取的锰标准溶液中锰的质量，单位为克（g）；

V_1 ——滴定锰标准溶液时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_2 ——滴定空白溶液时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）。

7.3.2.11 溴百里酚蓝指示剂溶液，0.4 g/L。

7.3.3 仪器

7.3.3.1 常用的实验室仪器、设备

7.3.3.2 电位滴定仪：

a) 用于电位滴定，配有下列电极之一：

- 铂-饱和甘汞电极
- 铂-钨电极
- 铂-铂电极
- b) 用于 pH 测定:
- 玻璃-饱和甘汞电极

7.3.4 样品要求

样品经烘干并制成直径小于10 μm的样品。

7.3.5 分析步骤

7.3.5.1 分析次数

对同一试样至少进行两次重复性分析。

7.3.5.2 试样量

称取烘干后的试样（见7.3.4）1.00 g，精确至0.000 1 g。

7.3.5.3 空白试验

随同试料进行空白实验。

7.3.5.4 测定

a) 试料的分解

将试料（见7.3.5.2）置于100 mL烧杯中，用几滴水湿润，加入10 mL盐酸（见7.3.2.2）加热分解试料，取下冷却。用中速滤纸过滤，用热水洗10次~12次，滤液及洗液收集于100 mL容量瓶中加水至刻度线摇匀待用。

b) 电位滴定

移取25 mL溶液于盛有250 mL焦磷酸钠溶液（见7.3.2.9）的500 mL烧杯中，加入时不断搅拌[若有沉淀物，少分取溶液或者增加焦磷酸钠溶液（见7.3.2.9）的量，以保持溶液是清亮的]。

用盐酸（见7.3.2.7）或碳酸钠溶液（见7.3.2.8）调节溶液的pH值为7.0[用pH计或溴百里酚蓝指示剂溶液（见7.3.2.14）检查pH值]，在电位滴定仪（见7.3.3.2）上，用高锰酸钾标准滴定溶液（见7.3.2.13）滴定，滴至电位滴定仪（见7.3.3.2）上发生明显电位突变或指针偏转即为终点。

7.3.6 结果计算

按式（2）或式（3）计算试样中的锰含量（质量分数），以%表示

$$w_{Mn} = \frac{T_1 \times (V_5 - V_6) \times 100}{m_3 \times \gamma_2} \times \frac{100}{100 - A} \dots\dots\dots (2)$$

$$w_{Mn} = \frac{T_2 \times (V_5 - V_6) \times 100}{m_3 \times \gamma_2} \times \frac{100}{100 - A} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

V_5 ——滴定试样时所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_6 ——滴定空白试验所消耗的高锰酸钾标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

m_3 ——试样量，单位为克（g）；

γ_2 ——试样分取体积比；

A ——试料中水份的质量分数；

T_1 ——用锰标准溶液标定时高锰酸钾标准滴定溶液对锰的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

T₂——用高锰酸钾溶液标定时高锰酸钾标准滴定溶液对锰的滴定度，单位为克每毫升（g/mL）；

7.3.7 允许差

分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表 2 允许差

| 锰含量（质量分数）/% | 允许差/% |
|--------------|-------|
| 15.00~40.00 | 0.25 |
| >40.00~50.00 | 0.3 |
| >50.00 | 0.4 |

7.4 镁、铝、钙、铁、铜、锌、铬、镉、铅、砷、磷、硫酸根含量的测定

7.4.1 原理

试样以硝酸溶解，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素（镁、铝、钙、铁、铜、锌、铬、镉、铅、砷、磷、硫酸根）特征谱线的强度，以工作曲线法定量。

7.4.2 试剂或材料

7.4.2.1 硝酸溶液：1+1，用优级纯试剂配制。

7.4.2.2 混合标准溶液 A：1 mL 溶液含阳离子（镁、铝、钙、铁、铜、锌、铬、镉、铅）0.05 mg。分别移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镁（Mg）、铝（Al）、钙（Ca）、铁（Fe）、铜（Cu）、锌（Zn）、铬（Cr）、镉（Cd）、铅（Pb）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，混匀。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。

7.4.2.3 混合标准溶液 B：1 mL 溶液含阳离子（镁、铝、钙、铁、铜、锌、铬、镉、铅）0.010 mg。移取 20.00 mL 混合标准溶液 A，置于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，混匀。该溶液现用现配。

7.4.2.4 砷标准溶液：1 mL 溶液含砷 0.05 mg。移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的砷（As）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，混匀。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。

7.4.2.5 混合标准溶液 C：1 mL 溶液含砷 0.005 mg、含磷 0.10 mg、含硫 1.30 mg。各移取 10.00 mL 砷标准溶液、按 HG/T 3696.2 配制的磷（P）标准溶液和 10.00 mL 硫标准溶液，置于同一个 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，混匀。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。

7.4.2.6 水：符合 GB/T6682—2008 中二级水规格。

7.4.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

7.4.4 试验步骤

7.4.4.1 工作曲线的绘制

a) 镁、铝、钙、铁、铜、锌、铬、镉、铅工作曲线的制备

分别移取 0.00 mL、0.10 mL、0.50 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL 混合标准溶液 B 置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，混匀。

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，于见表 3 推荐的各待测元素波长或按仪器说明书选择测定各标准溶液的光谱强度。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。

b) 砷、磷、硫酸根工作曲线的制备

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、20.00 mL 混合标准溶液 C 置于 6 个 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，混匀。

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，于见表 3 推荐的各待测元素波长或按仪器说明书选择测定各标准溶液的光谱强度。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。

表 3 杂质元素推荐波长

| 杂质元素 | 波长/nm | 杂质元素 | 波长/nm |
|------|--------|------|--------|
| 镁 | 285.21 | 铬 | 283.56 |
| 铝 | 396.15 | 镉 | 214.43 |
| 钙 | 393.37 | 铅 | 220.35 |
| 铁 | 259.94 | 砷 | 189.04 |
| 铜 | 217.89 | 磷 | 177.50 |
| 锌 | 206.20 | 硫酸根 | 182.00 |

7.4.4.2 试验溶液的制备

a) 试样试验溶液的制备

称取约 1.0 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 100 mL 烧杯中，用少量水润湿，加入 5 mL 硝酸溶液，盖上表面皿，低温加热蒸至近干，冷却后加少量水溶解，将溶液移入 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 硝酸溶液，用水稀释至刻度，混匀。根据样品及仪器情况，必要时可表 4 和表 5 进行稀释。

表 4 镁、铝、钙、铁、铜、锌、铬、镉、铅、砷分取体积、定容体积表

| 待测元素质量分数/% | 分取体积/mL | 定容体积/mL | 加入硝酸溶液体积/mL |
|--------------------------|---------|---------|-------------|
| <0.01% | —— | —— | —— |
| $\geq 0.01\% \sim 0.1\%$ | 10.00 | 100 | 4 |
| $\geq 0.1\% \sim 0.5\%$ | 5.00 | 250 | 8 |
| $\geq 0.5\%$ | 2.00 | 500 | 16 |

表 5 磷分取体积、定容体积表

| 磷（P）质量分数/% | 分取体积/mL | 定容体积/mL | 加入硝酸溶液体积/mL |
|--------------|---------|---------|-------------|
| <0.2% | —— | —— | —— |
| $\geq 0.2\%$ | 10.00 | 100 | 4 |

b) 空白试验溶液的制备

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。

7.4.5 试验数据处理

待测元素含量以待测元素的质量分数 w_3 计，按公式（4）计算：

$$w_3 = \frac{(\rho - \rho_0) \times 100 \times 10^{-6}}{m \times (V_2/V_1)} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中：

ρ ——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 ——称取固体试料质量的数值，单位为克（g）；

V_2 ——分取试液体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_1 ——试液定容体积的数值，单位为毫升（mL）；

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 %。

7.5 氟含量的测定

试样中氟含量的测定按照 HG/T 5740—2020 中 5.7 的规定进行。

7.6 水分含量的测定

I型产品中水分含量的测定按照GB/T 6284的规定进行。

8 检验规则

8.1 本文件规定的所有指标项目为出厂检验项目，应逐批检验。

8.2 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类别同一型号的工业氢氧化锰为一批。I型和II型产品每批不超过40 t，III型产品每批量由供需双方协商。

8.3 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（I型和II型不少于1500 g，III型不少于3000 g，）。将样品分装于两个清洁、干燥的容器中，密封，并粘贴标签，注明生产厂名、产品名称、类别、型号、批号、采样日期和采样者姓名。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。

8.4 检验结果如有指标不符合本文件要求，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。

8.5 采用GB/T 8170规定修约值比较法判断检验结果是否符合本文件。

9 标志和随行文件

9.1 产品包装袋上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、型号、净含量、批号或生产日期、本文件编号及GB/T 191表1中规定的“怕雨”、“怕晒”标志。

9.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、类别、型号、净含量、批号或生产日期、本文件编号。

10 包装、运输、贮存

10.1 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。包装内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口，或用与其相当的其他方式封口。外袋采用缝包机缝合或其他方式封口。I型产品每袋净含量为 25 kg，II型和III型产品每袋净重 0.8 t~1.2 t。也可根据用户要求的规格进行包装。

10.2 产品在运输过程中应防止雨淋、受热、受潮，液体产品在运输过程中应防止泄漏。

10.3 产品应贮存在通风、阴凉、干燥的库房内，防止雨淋、受潮。
