

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXX—XXXX

工业碱式硫酸锰

Basic manganese sulfate 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

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：

工业碱式硫酸锰

1 范围

本文件规定了工业碱式硫酸锰的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输、贮存。
本文件适用于工业碱式硫酸锰。

注：该产品主要用于生产锰系新能源材料及硫酸锰生产过程中的中和剂等。

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

分子式： $x\text{MnSO}_4 \cdot y\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

5 要求

5.1 外观：棕色粉末。

5.2 工业碱式硫酸锰按本文件规定的试验方法检测应符合表1的要求。

表 1 技术要求

项 目	指 标	
	一等品	合格品
锰（Mn，以干基计）w/% \geq	54.0	53.0
碱度（以干基计）w/% \geq	26.5	26.0
酸不溶物（以干基计）w/% \leq	0.5	1.0
铁（Fe，以干基计）w/% \leq	0.0005	0.001
锌（Zn，以干基计）w/% \leq	0.0005	0.001
铜（Cu，以干基计）w/% \leq	0.0005	0.001
镉（Cd，以干基计）w/% \leq	0.0005	0.001
铬（Cr，以干基计）w/% \leq	0.0005	0.001
钾（K，以干基计）w/% \leq	0.01	0.05
钠（Na，以干基计）w/% \leq	0.01	0.05
钙（Ca，以干基计）w/% \leq	0.005	0.01
镁（Mg，以干基计）w/% \leq	0.005	0.01
干燥减量 w/% \leq	1.0	

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

锰含量测定是试料经盐酸、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 磷酸。

6.3.2.2 硝酸。

6.3.2.3 盐酸。

6.3.2.4 高氯酸。

6.3.2.5 硫酸溶液：1+1。

6.3.2.6 硫酸亚铁铵标准滴定溶液： $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0.020 \text{ mol/L}$ 。

按下列步骤进行配制、标定及试验数据处理：

- a) 配制：称取 7.10 g 硫酸亚铁铵溶于 1000 mL 硫酸溶液（5+95）中，混匀。
- b) 标定：称取 0.025 g 已于 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 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($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)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。

6.3.2.7 N-苯代邻氨基苯甲酸指示液：0.2 g/L。

称取 0.2 g 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

6.3.3.1 样品前处理

称取干燥至质量恒定（ $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ）的试样约 0.050 g（精确至 0.000 2g），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，摇匀得试验溶液 A。

6.3.3.2 测定

在试验溶液A中加20 mL磷酸，摇匀。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，使锰氧化完全，取下。

将上述溶液冷却至70℃左右，边摇边加入50 mL水，加完后充分摇匀溶解盐类，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剂液，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：

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

式中

V_1 ——滴定试验溶液A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A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0.2%。

6.4 碱度的测定

6.4.1 方法摘要

使用已知浓度硫酸与碱式硫酸锰反应，在确保硫酸过量的前提下，用标准氢氧化钠滴定溶液滴定剩余硫酸，计算得出样品中碱度。

6.4.2 试剂与材料

6.4.2.1 乙醇 95%。

6.4.2.2 硫酸。

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

6.4.2.4 硫酸标准滴定溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1 \text{ mol/L}$ 。

6.4.2.5 酚酞指示液(10g/L)。

6.4.2.6 甲基红亚甲基蓝混合指示剂。

溶液I：称取0.1 g亚甲基蓝，溶于乙醇(95%)，用乙醇(95%)稀释至100 mL。

溶液II：称取0.1 g甲基红，溶于乙醇(95%)，用乙醇(95%)稀释至100 mL。

取50 mL溶液I和100 mL溶液II，混匀。

6.4.2.7 pH 试纸。

6.4.3 试验步骤

移取40 mL硫酸标准滴定溶液置于100 mL烧杯中，再称取干燥至质量恒定（105 °C ± 2 °C）的试样约5 g（精确至0.000 2g），移入烧杯，摇匀，静置30 min，用pH试纸检测溶液pH，待溶液呈酸性且pH不再变化，移入100 mL容量瓶中，用水洗涤烧杯，并稀释至100 mL刻度，摇匀，静置5 min。

取样上述溶液50 mL于锥形瓶中，向试液中加2滴~3滴甲基红亚甲基蓝混合指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点。

6.4.4 试验数据处理

碱度以氢氧根（OH⁻）的质量分数 w_3 计，按公式（4）计算：

$$w_3 = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) M \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(4)$$

式中：

c_1 ——硫酸标准滴定溶液的浓度的数值，单位摩尔每升（mol/L）；

V_1 ——加入的硫酸标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的数值，单位摩尔每升（mol/L）；

V_2 ——消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值，单位为毫升(mL)；

M ——氢氧根（OH⁻）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)（ $M=17.01$ ）；

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 0.2 %。

6.5 酸不溶物的测定

6.5.1 原理

试样加入水及盐酸溶液后，加热溶解，用水稀释，过滤后采用重量法测定。

6.5.2 试剂或材料

6.5.2.1 盐酸溶液：1+1。

6.5.2.2 硝酸银溶液：17 g/L。

6.5.3 仪器设备

6.5.3.1 玻璃砂坩埚：孔径 5 μm~15μm。

6.5.3.2 电热恒温干燥箱：温度能控制在 105 °C ± 2 °C。

6.5.4 试验步骤

称取干燥至质量恒定（105 °C ± 2 °C）的试样约 5 g（精确至 0.01 g），置于 200 mL 烧杯中，加入 40 mL 水和 10 mL 盐酸溶液，加热至溶解，用水稀释至 100 mL，用已在 105 °C ± 2 °C 下干燥至质量恒

定的玻璃砂坩埚过滤，用热水洗至洗液不含氯离子（洗液用硝酸银溶液检验）。然后在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥不溶物至质量恒定。

6.5.5 试验数据处理

盐酸不溶物含量以质量分数 w_{10} 计，按公式（11）计算：

$$w_{10} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中：

m_2 ——盐酸不溶物和坩埚的质量的数值，单位为克（g）；

m_1 ——坩埚的质量的数值，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 0.02%。

6.6 铁含量、锌含量、铜含量、镉含量、铬含量、钾含量、钠含量、钙含量、镁含量的测定

6.6.1 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（铁、锌、铜、镉、铬、钾、钠、钙、镁）特征谱线的强度，以工作曲线法定量。

6.6.2 试剂或材料

6.6.2.1 过氧化氢。

6.6.2.2 硝酸溶液：1+1。

6.6.2.3 硝酸溶液：2+98。

6.6.2.4 混合标准溶液 A：1 mL 溶液含阳离子（铁、锌、铜、铅、镉、铬、钙、镁）0.010 mg。

分别移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁（Fe）、锌（Zn）、铜（Cu）、铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、钙（Ca）、镁（Mg）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.6.2.3）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。

该溶液使用前配制。

6.6.2.5 混合标准溶液 B：1 mL 溶液含阳离子（钾、钠）0.050 mg。

分别移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钾（K）、钠（Na）标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用硝酸溶液（见 6.6.2.3）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。

该溶液使用前配制。

6.6.2.6 水：符合 GB/T6682—2008 中二级水规格。

6.6.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪。

6.6.4 试验步骤

6.6.4.1 试验溶液的制备

称取干燥至质量恒定（105℃±2℃）的试样约1.0g（精确至0.0002g），置于100mL烧杯中，用少量水润湿，加入4mL硝酸溶液（见6.6.2.2），盖上表面皿，于调压电炉上低温加热蒸至近干，过程中逐滴滴加过氧化氢，直至试样溶解完全，冷却后加少量水溶解，将溶液洗入100mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。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。

6.6.4.2 工作曲线的绘制

用移液管分别移取0.00mL、1.00mL、2.00mL、4.00mL、8.00mL、16.00mL混合标准溶液A和混合标准溶液B置于6个100mL容量瓶中，用硝酸溶液（见6.6.2.3）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，以标准空白溶液调零，将上述试验溶液导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，分析谱线波长按附录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（μg/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。

6.6.4.3 测定

按照6.6.4.2相同条件测定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。

6.6.5 试验数据处理

待测元素含量以待测元素的质量分数 w_i 计，按公式（5）计算：

$$w_i = \frac{(\rho_1 - \rho_0)_i \times 100 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(5)$$

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（μg/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（μg/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%。

6.7 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水分。

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 0.0002 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_5 计按公式（7）计算，

$$w_5 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

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碱式硫酸锰为一批。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 工业碱式硫酸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、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号。

8.2 每批出厂的工业碱式硫酸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、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 工业碱式硫酸锰采用双层包装。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，缝合牢固，无漏缝或跳线现象。每袋净含量为 25 kg、1000 kg。也可根据用户要求进行包装。

9.2 工业碱式硫酸锰运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮和暴晒。

9.3 工业碱式硫酸锰应贮存于阴凉、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（铁、锌、铜、铅、镉、铬、钾、钠、钙、镁）含量的分析谱线波长。

表 A.1 分析谱线参考波长

待测元素	测定波长/nm
Fe	238.204、259.940
Zn	206.191
Cu	324.754、327.393
Pb	283.306
Cd	214.438
Cr	267.716
K	766.490
Na	589.592
Ca	393.366、396.847
Mg	279.553、285.213