

中华人民共和国国家标准

GB/T 13258—2016
代替 GB/T 13258—2008

工业五硫化二磷

Phosphorus pentasulfide for industrial use

2016-12-13 发布

2017-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 13258—2008《工业五硫化二磷》，与 GB/T 13258—2008 相比主要技术变化如下：

- 修改了标准的英文名称；
- 修改了优级品五硫化二磷终熔点、升华残余物质量分数的指标值(见第 3 章,2008 年版第 3 章)；
- 修改了优级品、一级品和合格品五硫化二磷醇试验的指标值(见第 3 章,2008 年版第 3 章)；
- 修改了测定磷质量分数的标准溶液浓度和工作曲线的绘制(见 5.3.2.2.4 和 5.3.2.4.1,2008 年版 5.3.2.5 和 5.3.4.1)；
- 增加了测定终熔点和熔距的熔点仪法,并作为仲裁法(见 5.5.1)；
- 增加了检验规则中对批量的要求(见 6.1)；
- 增加了检验规则中对型式检验和出厂检验的要求(见 6.2)；
- 修改了包装的要求(见 7.2,2008 年版 7.3 和 7.4)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会硫和硫酸分技术委员会(SAC/TC 63/SC 7)归口。

本标准起草单位:南化集团研究院、湖北兴发化工集团股份有限公司、淮安市产品质量监督检验所、辽宁瑞兴化工集团有限公司、云南省产品质量监督检验研究院。

本标准主要起草人:冯俊婷、熊萍、汤立忠、袁刚、他德洪、邱爱玲、王乾龙、吴彬。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 13258—1991、GB/T 13258—2008。



工业五硫化二磷

警示——五硫化二磷具有毒性、吸湿性,遇水放出硫化氢气体,引起燃烧,甚至发生爆炸。本标准中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,部分操作具有危险性。本标准并未揭示所有可能的安全问题,使用者应严格按照有关规定正确使用,并有责任采取适当的的安全和健康措施。

1 范围



本标准规定了工业五硫化二磷的要求、采样、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和安全。本标准适用于工业五硫化二磷。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 危险货物包装标志

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用试剂及制品的制备

GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分:金属丝编织网试验筛

GB/T 6678—2003 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 12268 危险货物品名表

GB 12463—2009 危险货物运输包装通用技术条件

GB 15258 化学品安全标签编写规定

JB/T 6177—1992 熔点测定仪

3 要求

工业五硫化二磷的质量应符合表1的要求。

表 1

项 目		指 标		
		优级品	一级品	合格品
外观	粉状品	黄色	黄至黄绿色	黄绿至灰黄色
	片状品	黄色	黄至黄绿色	黄至深绿色
磷(P),w/%		27.6~28.2	27.3~28.3	26.7~28.6

表 1 (续)

项 目		指 标		
		优级品	一级品	合格品
硫(S), $w/\%$		71.7~72.3	71.0~72.5	70.0~73.0
终熔点/ $^{\circ}\text{C}$		≥ 279	274	273
熔距/ $^{\circ}\text{C}$		≤ 2	3	3
升华残余物, $w/\%$		≤ 0.10	0.40	0.60
铁(Fe), $w/\%$		≤ 0.004	0.01	—
醇 试 验	二乙基二硫代磷酸得率, $w/\%$	≥ 95	92	90
	二异丁基二硫代磷酸得率, $w/\%$	≥ 92	90	85
粒度或片厚	粉状品 850 μm 标准筛筛余物, $w/\%$	≤ 2	2	2
	片状片片厚/mm	≤ 0.5	0.5	0.5
注：指标中的“—”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。				

4 采样

4.1 采样方法

产品的采样单元(桶)数应符合 GB/T 6678—2003 中 7.6 的规定。

检验用的样品,由质检部门专人随机按桶采样。采样应使用专用的铝制采样管(直径约为 20 mm 的空心管),从随机选出的各桶中,沿每桶的纵向厚度,各采样约 200 g,采样总量不得少于 1 kg。

4.2 试样的制备

将采取的全部样品迅速倾倒入一平坦的表面上,用四分法缩分,然后各取约 250 g 作为实验室样品和保留样,分别装入清洁、干燥的广口瓶中,加盖密封,然后贴上标签,注明生产单位、样品名称及样品编号、产品批号及批量、样品量、采样日期、采样者。分析测定时,应先取出广口瓶上部 2 mm~3 mm 的试样,弃去。再盖上瓶塞,振摇数次,充分混匀样品,供称样用。

4.3 试液的制备

称取 0.4 g~0.6 g 试样,精确至 0.000 1 g,迅速置于干燥的 500 mL 锥形瓶中,盖上瓶塞,轻轻摇动,使试样均匀地分布于瓶底。加入预先混合好的 100 mL 过氧化氢溶液和 50 mL 氨水溶液的混合液,盖上瓶塞(瓶塞用滤纸垫好),轻轻振摇,静置 1 h~3 h,煮沸 15 min 后,加入 30 mL 盐酸,再煮沸 25 min。

冷却后将溶液移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,干过滤,弃去最初部分滤液,所得滤液即为供以后分析用的试液 A。

按上述步骤同时制备空白试液 B。

5 试验方法

5.1 一般规定

本标准中所用的试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和按 GB/T 6682 规定的三级

水。试验中所用标准滴定溶液、杂质测定用标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 的规定制备。

5.2 外观的测定

通过目测确定。

5.3 磷质量分数的测定

5.3.1 称量法(仲裁法)

5.3.1.1 原理

试样用过氧化氢-氨水溶液分解。在酸性介质中,正磷酸根离子与喹钼柠酮生成黄色磷钼酸喹啉沉淀。过滤、洗涤、干燥、称量所得沉淀。

5.3.1.2 试剂

5.3.1.2.1 盐酸。

5.3.1.2.2 硝酸溶液:1+1。

5.3.1.2.3 过氧化氢溶液:1+5。使用时现配。

5.3.1.2.4 氨水溶液:1+2。使用时现配。

5.3.1.2.5 喹钼柠酮试剂。

按以下步骤配制:

- 称取 70 g 钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶解于 150 mL 水中,制得溶液 a;
- 称取 60 g 柠檬酸溶解于 85 mL 浓硝酸和 150 mL 水的混合液中,冷却,制得溶液 b;
- 在不断搅拌下,慢慢地将溶液 a 加入到溶液 b 中,制得溶液 c;
- 量取 5 mL 喹啉试剂,加入到 35 mL 浓硝酸和 100 mL 水的混合液中,冷却后,在不断搅拌下缓慢地加到溶液 c 中,放置 24 h,过滤,滤液中加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 000 mL,混匀,贮存于聚乙烯瓶中,避光、避热。

5.3.1.3 仪器

5.3.1.3.1 恒温鼓风干燥箱:可控制温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.3.1.3.2 玻璃砂芯坩埚:滤板孔径 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$,容积 30 mL。

5.3.1.4 分析步骤

量取 10.00 mL 试液 A(4.3),置于 400 mL 高型烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液和 50 mL 水,加热至沸。加入 35 mL 喹钼柠酮试剂,盖上表面皿,摇动,加热煮沸 1 min,冷却至室温。

用预先于 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥至恒量(精确至 0.000 1 g)的玻璃砂芯坩埚过滤,先将上层清液滤完,然后用倾泻法洗涤沉淀 1~2 次,每次用水约 25 mL,将沉淀完全移入玻璃砂芯坩埚中后,继续用水洗涤,洗涤用水共约 150 mL。

将玻璃砂芯坩埚连同沉淀置于恒温鼓风干燥箱内于 $180\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 45 min,取出放在干燥器中冷却至室温,称量。

同时用空白试液 B 做空白试验。

5.3.1.5 结果计算

磷(P)的质量分数 w_1 ,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.014\ 00}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——磷钼酸喹啉的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——空白试验所得磷钼酸喹啉的质量的数值,单位为克(g);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);

0.014 00 ——磷钼酸喹啉换算为磷的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.2%。

5.3.2 分光光度法

5.3.2.1 原理

试样用过氧化氢-氨水分解。在硝酸溶液中,钼钒试剂与磷酸根生成磷钼钒的黄色络合物,在 440 nm 波长处,用分光光度计测其吸光度。

5.3.2.2 试剂

5.3.2.2.1 硝酸。

5.3.2.2.2 硝酸溶液:1+3。

5.3.2.2.3 钼钒试剂。

按以下步骤配制:

- 称取 50 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$,精确至 0.01 g,溶解于 500 mL 水中,加热至 50 °C~60 °C,冷却,过滤,制得溶液 a。
- 称取 1.5 g 偏钒酸铵,精确至 0.01 g,溶解于 250 mL 水中,加热至 50 °C~60 °C。如果钒酸盐溶解时呈黄色,应在加热前添加数滴氨水。将溶液过滤,冷却,添加 250 mL 硝酸溶液(5.3.2.2.2),制得溶液 b。
- 边搅拌边将溶液 a 注入溶液 b 中,再加入 350 mL 硝酸(5.3.2.2.1),充分搅拌混匀,贮存于聚乙烯瓶中。

此溶液可长期保存。

5.3.2.2.4 磷(P)标准溶液:1 mg/mL。

称取 0.439 g 置于以硫酸为干燥剂的干燥器中干燥过的磷酸二氢钾,精确至 0.000 1 g,溶于水中,移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.3.2.3 仪器

分光光度计:具有 1 cm 比色皿。

5.3.2.4 分析步骤

5.3.2.4.1 工作曲线的绘制

向 6 个 100 mL 容量瓶中分别加入磷标准溶液(5.3.2.2.4)0 mL、2.00 mL、2.50 mL、3.00 mL、3.50 mL、4.00 mL,各相应含磷 0 mg、2.0 mg、2.5 mg、3.0 mg、3.5 mg、4.0 mg。然后加水至约 70 mL,再加入 25 mL 钼钒试剂,用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。

在 440 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以不含磷的标准溶液作参比,用分光光度计测定标准系列溶液的吸光度。

以上述溶液中磷的质量(单位为毫克)为横坐标,对应的吸光度值为纵坐标,绘制工作曲线或根据所

得吸光度值计算出线性回归方程。

5.3.2.4.2 测定

量取 5.00 mL~7.00 mL 试液 A(4.3),置于 100 mL 容量瓶中,加水至约 70 mL,再加入 25 mL 钼钒试剂,用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min~30 min。

在 440 nm 波长处,用 1 cm 比色皿,以不加磷标准溶液的空白溶液作参比,用分光光度计测定试液的吸光度。

同时用空白试液 B(4.3)做空白试验。

5.3.2.5 结果计算

从试液 A 的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得吸光度值差从工作曲线上查得或用线性回归方程计算出相应的磷质量。

磷(P)的质量分数 w_2 ,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的或用线性回归方程计算出的磷的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3%。

5.4 硫质量分数的测定

5.4.1 原理

试样用过氧化氢-氨水分解。在酸性介质中,硫酸根离子与氯化钡反应,生成硫酸钡沉淀。过滤、洗涤、灼烧、称量所得的沉淀。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 盐酸。

5.4.2.2 氯化钡溶液:10 g/L。

5.4.2.3 硝酸银溶液:10 g/L。

5.4.2.4 氨水溶液:1+1。

5.4.2.5 甲基红指示液:1 g/L。

5.4.3 仪器

5.4.3.1 恒温水浴:能控制温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.3.2 高温炉:能控制温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.3.3 瓷坩埚:容量为 30 mL。

5.4.4 分析步骤

量取 25.00 mL 试液 A(4.3),置于 500 mL 烧杯中,加入 3 滴~4 滴甲基红指示液(5.4.2.5),用氨水溶液中和至溶液呈黄色,加入 3 mL 盐酸和 400 mL 水,加热煮沸,以 5 mL/min~8 mL/min 的速度滴加煮至近沸的 75 mL 氯化钡溶液,加热至沸,在 $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中静置 20 h~24 h。

趁热用慢速定量滤纸过滤,用热水洗涤沉淀至无氯离子存在为止(以硝酸银溶液检验)。

把滤纸连同沉淀置于预先灼烧至恒量(精确至 0.000 1 g)的瓷坩埚中,干燥沉淀,灰化滤纸,在 800 ℃±50 ℃的高温炉中灼烧 15 min,取出稍冷,移入干燥器中冷却至室温后,称量。

5.4.5 结果计算

硫(S)的质量分数 w_3 ,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 \times 0.137\ 3}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——灼烧后沉淀的质量的数值,单位为克(g);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g);

0.137 3 ——硫酸钡换算为硫的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3%。

5.5 熔点和熔距的测定

5.5.1 熔点仪法 仲裁法

5.5.1.1 原理

物质的熔点是指该物质由固态变为液态时的温度,同一物质的纯度不同则熔点不同。毛细管法熔点测定仪的测量是在传温介质中加热毛细管中的试样,观察其相变过程或相变时透光率的变化以确定熔点;热台法熔点测定仪的测量是在热台上加热载玻片和盖玻片之间的试样,通过带有偏光装置的显微镜观察其相变过程或自动测量相变时透光性能的变化以确定熔点。

测定试样的初熔点和终熔点,终熔点和初熔点之差即为熔距。

5.5.1.2 仪器

熔点测定仪:符合 JB/T 6177—1992 中第 3 章和第 4 章的规定,其中仪器最小示值规定为 0.1 ℃。

5.5.1.3 分析步骤

5.5.1.3.1 毛细管法熔点测定仪

将干燥的试样迅速在玛瑙研钵中研细,装入一端已被封闭的清洁、干燥的毛细管中。将试样填装于毛细管中,首先将其敞口端插入磨细的试样中,然后敞口朝上竖正,取一干燥玻璃管直立于瓷板或玻璃板上,将毛细管从玻璃管上端沿玻璃管内壁自由下落 5 次~6 次,直至毛细管内的试样紧缩至 2 mm~3 mm 高为止。

把装有试样的毛细管一端插入显微熔点仪中,按仪器操作规程,打开仪器开关,调节显微镜,直到找到最佳观测点。

打开加热开关,在 240 ℃以下时,控制升温速度为每分钟 10 ℃左右;在 240 ℃~260 ℃时,控制升温速度为每分钟 5 ℃左右;待温度升至 260 ℃时,控制升温速度为每分钟 1 ℃左右,当试样局部出现液化时的温度为初熔点,试样完全融化时的温度为终熔点,记录下初熔点和终熔点。

5.5.1.3.2 热台法熔点测定仪

将干燥的试样迅速在玛瑙研钵中研细,取适量样品均匀分散于清洁、干燥的盖玻片上,轻轻地压实于热台中心,盖上隔热玻璃,调节仪器至能清晰看到样品影像为止。

按仪器操作规程,打开仪器开关进行熔点测定。以下按 5.5.1.3.1 中“在 240 ℃以下时,……记录下初熔点和终熔点”的步骤进行操作。

5.5.1.4 结果计算

五硫化二磷的熔距 Δt ，数值以摄氏度(°C)表示，按式(4)计算：

$$\Delta t = t - t' \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：

t ——观察到的终熔点的数值，单位为摄氏度(°C)；

t' ——观察到的初熔点的数值，单位为摄氏度(°C)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 1°C。

5.5.2 双浴式毛细管法

5.5.2.1 原理

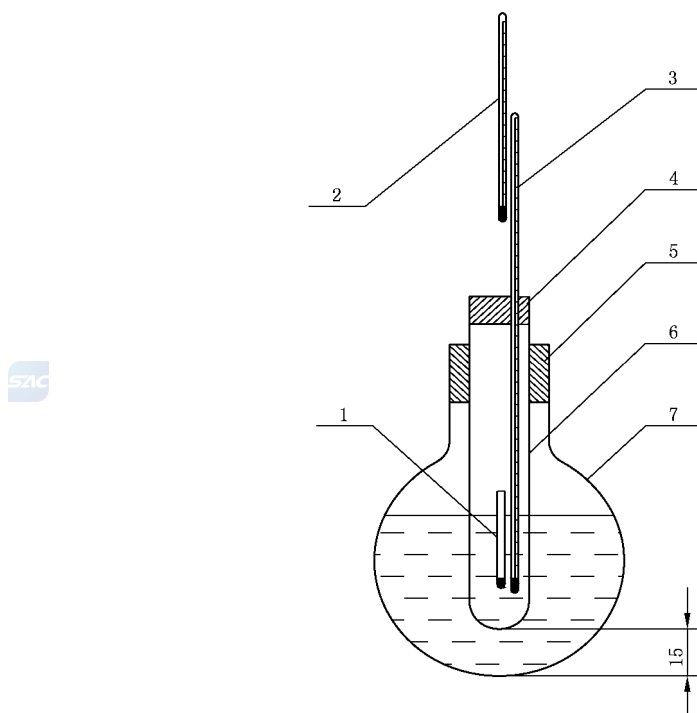
用毛细管法在双浴式熔点测量装置上测定试样的初熔点和终熔点，终熔点和初熔点之差即为熔距。

5.5.2.2 仪器

5.5.2.2.1 玻璃管：高约 800 mm，内径约 15 mm。

5.5.2.2.2 熔点测定装置：如图 1 所示。

单位为毫米



说明：

- 1 ——毛细管：内径 0.8 mm~1.2 mm，管壁厚为 0.15 mm~0.2 mm，长度约 50 mm~60 mm，一端熔封；
- 2 ——辅助温度计：分度为 0.1 °C；
- 3 ——测量温度计：校正过的全浸式温度计，最大读数为 300 °C，分度不大于 0.1 °C；
- 4、5 ——胶塞：外侧有出气孔；
- 6 ——试管：长 100 mm~110 mm，直径 20 mm；
- 7 ——圆底烧瓶：容积 250 mL，直径 80 mm，口径约 30 mm。

图 1 熔点测定装置示意图

5.5.2.3 分析步骤

按图 1 所示,将烧瓶、试管、温度计以及胶塞连接在一起,向烧瓶中注入约其 3/4 体积的硫酸(或液体石蜡),并向试管中加入硫酸(或液体石蜡),试管中的液面与烧瓶中的液面应处在同一高度。

为将试样填充于毛细管中,首先将其敞口端插入磨细的试样中,然后敞口朝上竖正。取一干燥玻璃管直立于瓷板或玻璃板上,将毛细管从玻璃管上端沿玻璃管内壁自由下落 5 次~6 次,直至毛细管内的试样紧缩至 2 mm~3 mm 高为止。

将测量温度计固定于试管中,不得触及管壁或管底,辅助温度计附着于测量温度计的上端,使其水银球在测量温度计露出胶塞上的水银柱中部。将装有试样的毛细管附着于测量温度计上,使试样部分与测量温度计水银球的中部处在同一高度。

加热烧瓶,当测量温度升至接近试样熔点尚低约 10 °C 时,控制升温速度为每分钟 1 °C 左右,当试样局部出现液化时的温度为初熔点,试样完全熔化时的温度为终熔点,同时记录辅助温度计的读数。

注 1: 由于热的硫酸触及人体会引起严重烫伤,加热时应安全操作,容器外壁应预先擦干,加热应均匀,防止局部过热,致使容器破裂,操作者应戴上护目镜。

注 2: 勿使试样或其他有机物触及硫酸,否则硫酸将变成棕黑色,有碍于熔点的观察。若发生上述情况,可酌加少许硝酸钠(或硝酸钾)晶体,加热后即褪色。

5.5.2.4 结果计算

5.5.2.4.1 终熔点的计算

五硫化二磷的终熔点 t , 数值以摄氏度(°C)表示,按式(5)计算:

$$t = t_1 + 0.000\ 16h(t_1 - t_2) \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- t_1 ——观察到的终熔点的数值,单位为摄氏度(°C);
- t_2 ——辅助温度计的读数的数值,单位为摄氏度(°C);
- h ——测量温度计露出胶塞上部的水银柱高度的数值,单位为摄氏度(°C);
- 0.000 16 ——汞的表观膨胀系数,单位为每摄氏度(1/°C)。

5.5.2.4.2 熔距的计算

五硫化二磷的熔距 Δt , 数值以摄氏度(°C)表示,按式(6)计算:

$$\Delta t = t - t' \quad \dots\dots\dots (6)$$

式中:

- t ——按式(5)计算的终熔点的数值,单位为摄氏度(°C);
- t' ——初熔点的数值,即观察到的初熔点按式(4)计算的结果,此时式(4)中的 t_1 应为观察到的初熔点读数的数值,单位为摄氏度(°C)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 1 °C。

5.6 升华残余物质量分数的测定

5.6.1 原理

试样在氮气中于 500 °C~520 °C 温度下升华,称量残余物。

5.6.2 试剂和材料

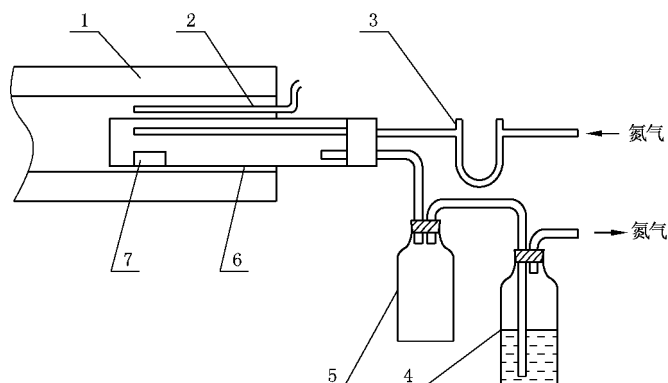
氮气。

5.6.3 仪器

5.6.3.1 高温炉:能控制温度 $510\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.6.3.2 石英导气管:一支长约 300 mm;另一支长约 100 mm,直径约 6 mm。

5.6.3.3 升华残余物测定装置:如图 2 所示。



说明:

1——管式炉:能控制温度 $510\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$;

2——热电偶;

3——装有高氯酸镁或五氧化二磷的 U 型管;

4——洗气瓶:250 mL,盛有 10% 的氢氧化钠溶液;

5——缓冲瓶:250 mL;

6——石英试管:长约 250 mm,直径约 25 mm;

7——瓷舟:82 mm×12 mm×9 mm。

图 2 升华残余物测定装置示意图

5.6.4 分析步骤

按图 2 所示,用石英导气管连接测定升华残余物的装置,将管式炉接通电源,用 2 L~3 L 氮气吹洗系统 10 min~15 min。

将瓷舟置于 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温炉中灼烧至恒量,称量,精确至 0.000 1 g。取约 1 g 试样迅速置于称量瓶中,称量,精确至 0.000 1 g。把称量瓶中的试样移入瓷舟中,称取空称量瓶的质量,精确至 0.000 1 g。

将盛有试料的瓷舟置于石英试管中,盖上管塞,通氮气吹洗 5 min。停止通气,将石英试管插入预先加热至 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的管式炉中,驱赶五硫化二磷 20 min,并在低温区域冷凝。

然后从管式炉中取出试管,接通氮气流。冷却后,小心地用夹子从石英试管中取出瓷舟,移出后置于干燥器中冷却,称量,精确至 0.000 1 g。

注:清除沉积于石英试管上部的五硫化二磷,可先用机械方式擦拭,再用浸上碱液的抹布擦拭,然后用蘸有乙醇的抹布擦净清理过的表面,当石英管壁上生成炭黑的黑圈时,可在 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,在空气中灼烧除去。

5.6.5 结果计算

升华残余物的质量分数 w_4 ,数值以 % 表示,按式(7)计算:

$$w_4 = \frac{m_3 - m}{m_1 - m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m ——瓷舟的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——装有试样的称量瓶的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——空称量瓶的质量的数值,单位为克(g);

m_3 ——升华后瓷舟和残余物的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.04%。

5.7 铁质量分数的测定

5.7.1 原理

试样用过氧化氢-氨水分解。用抗坏血酸将试液中的三价铁离子还原成二价铁离子,在 pH 为 2~9 时,二价铁离子与邻菲罗啉生成橙红色配合物。在 510 nm 波长处,用分光光度计测其吸光度。

5.7.2 试剂

5.7.2.1 硫酸。

5.7.2.2 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 。

5.7.2.3 盐酸溶液:2+1 及 1+2。

5.7.2.4 氨水溶液:4+1 及 1+4。

5.7.2.5 抗坏血酸溶液:20 g/L。

5.7.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH $\approx$ 4.5。

5.7.2.7 邻菲罗啉溶液:2 g/L。

5.7.2.8 铁(Fe)标准溶液:0.100 mg/mL。

5.7.2.9 铁(Fe)标准溶液:10 $\mu\text{g/mL}$ 。

将铁标准溶液(5.7.2.8)用水准确稀释 10 倍。此溶液使用时配制。

5.7.2.10 2,4-二硝基酚指示剂:1 g/L。

称取 0.1 g 2,4-二硝基酚,溶于 5 mL 乙醇中,用水稀释至 100 mL。

5.7.3 仪器

分光光度计:具有 3 cm 比色皿。

5.7.4 分析步骤

5.7.4.1 工作曲线的绘制

量取 0 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 铁标准溶液(5.7.2.9),分别置于 7 个 100 mL 容量瓶中,加水至约 40 mL,加入 2 滴 2,4-二硝基酚指示,按照先浓后稀的原则,逐滴加入氨水溶液中和溶液至黄色,再用盐酸溶液调节至恰为无色,所用盐酸不得过量。

加入 2.5 mL 抗坏血酸溶液,摇匀,静置 5 min,加入 10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液,5 mL 邻菲罗啉溶液,加水至刻度,摇匀,放置 20 min。

在 510 nm 波长处,用 3 cm 比色皿,以水为参比,用分光光度计测定上述溶液的吸光度。

以从每个标准显色溶液的吸光度值中减去空白溶液的吸光度值的差值为纵坐标,相应的铁质量(单位为微克)为横坐标,绘制工作曲线或根据所得吸光度值计算出线性回归方程。

5.7.4.2 测定

量取 50.00 mL~100.00 mL 试液 A(4.3),置于烧杯中,小心蒸发至体积约 20 mL,冷却。将溶液定量地移入 100 mL 容量瓶中,注意溶液总体积不超过 40 mL。

以下按 5.7.4.1 中“加入 2 滴 2,4-二硝基酚指示剂……测定上述溶液的吸光度”的步骤进行操作。

同时用空白试液 B(4.3)做空白试验。

5.7.5 结果计算

从试液的吸光度值减去空白试验的吸光度值,根据所得吸光度值差从工作曲线上查得或用线性回归方程计算出相应的铁质量。

铁(Fe)的质量分数 w_5 ,按式(8)计算:

$$w_5 = \frac{m_1 \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得或用线性回归方程计算出的铁的质量的数值,单位为微克(μg);

m ——分取试料的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.001%。

5.8 醇试验

5.8.1 二乙基二硫代磷酸得率的测定



5.8.1.1 原理

以二甲苯为介质,在 70 °C 温度下,五硫化二磷与乙醇反应生成二乙基二硫代磷酸。取部分反应产物,以溴甲酚绿-甲基红为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至终点。

5.8.1.2 试剂

5.8.1.2.1 二甲苯。

5.8.1.2.2 无水乙醇。

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

5.8.1.2.4 溴甲酚绿-甲基红混合指示剂。

5.8.1.3 仪器

5.8.1.3.1 恒温水浴:能控制温度 65 °C ~80 °C。

5.8.1.3.2 玻璃砂芯坩埚:滤板孔径 15 μm ~40 μm ,容积 30 mL。

5.8.1.3.3 二乙基二硫代磷酸合成装置:如图 3 所示。

5.8.1.4 分析步骤

5.8.1.4.1 二乙基二硫代磷酸的合成

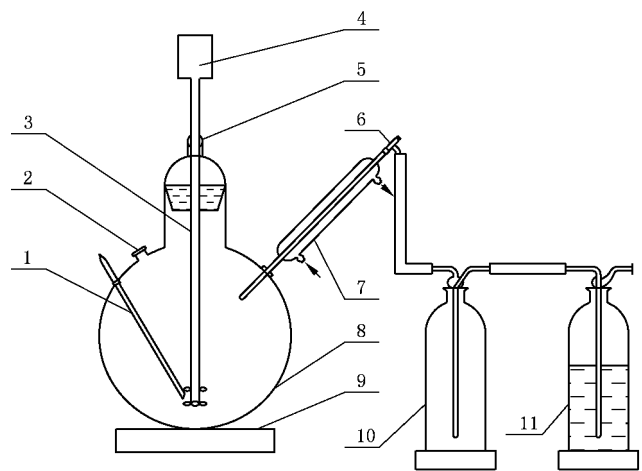
按图 3 所示,连接合成二乙基二硫代磷酸装置。称取约 27.75 g 试样,精确至 0.01 g,边搅拌边通过粗颈玻璃漏斗将试样倾入预先装有 50 mL 二甲苯的四颈烧瓶中。

将四颈烧瓶在恒温水浴上加热到 65 °C,到达规定温度后,停止加热,通过分液漏斗小心地往四颈烧瓶中加入 32 mL 无水乙醇,注意反应不得过分激烈。以连续添加无水乙醇的方式,维持反应物温度为 70 °C 左右,并避免反应物过多地起泡沫。

加完全部无水乙醇后,在 68 °C ~70 °C 下恒温 2 h,并用可调速电动搅拌器不停地搅拌。

2 h 后停止搅拌,使反应物冷却,将反应物定量地转移到 100 mL 容量瓶中,用无水乙醇稀释至刻度,摇匀。

如反应后沉淀物较多,则应用玻璃砂芯坩埚过滤。



- 说明：
- 1 —— 温度计；
 - 2 —— 配料孔；
 - 3 —— 磨口搅拌器；
 - 4 —— 可调速电动搅拌器；
 - 5 —— 橡皮密封圈；
 - 6 —— 连接冷凝管和吸收系统的应接管；
 - 7 —— 回流冷凝管；
 - 8 —— 四颈烧瓶：250 mL，含配套玻璃塞；
 - 9 —— 带水浴的可调电炉；
 - 10—— 缓冲瓶：250 mL 洗气瓶；
 - 11—— 吸收瓶：250 mL 洗气瓶中装有 100 g/L 的氢氧化钠溶液。

图 3 二乙基二硫代磷酸合成装置示意图

5.8.1.4.2 二乙基二硫代磷酸的测定

向 250 mL 锥形瓶中倒入 50 mL 无水乙醇，加入 10 滴~12 滴现配的溴甲酚绿-甲基红混合指示剂 (5.8.1.2.4)，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液颜色由红变绿。

取 2.00 mL 合成产物 (5.8.1.4.1)，置于另一 250 mL 锥形瓶中，加入上述中和过的乙醇，充分摇匀，并迅速用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液颜色由红变绿。

5.8.1.5 结果计算

二乙基二硫代磷酸的得率 w_6 ，按式 (9) 计算：

$$w_6 = \frac{V \times c \times M / 4}{1\,000m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

V —— 滴定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)；

m —— 分取试料的质量的数值，单位为克 (g)；

M —— 五硫化二磷的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔 (g/mol) ($M = 444.545$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值应不大于 0.6%。

5.8.2 二异丁基二硫代磷酸得率的测定

5.8.2.1 原理

在 80 °C 温度下,五硫化二磷与异丁醇反应生成二异丁基二硫代磷酸。取部分反应产物,以溴甲酚绿-甲基红为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至终点。

5.8.2.2 试剂

5.8.2.2.1 异丁醇。

5.8.2.2.2 无水乙醇。

5.8.2.2.3 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$ 。

5.8.2.2.4 溴甲酚绿-甲基红混合指示剂。

5.8.2.3 仪器

同 5.8.1.3。

5.8.2.4 分析步骤

5.8.2.4.1 二异丁基二硫代磷酸的合成

将四颈烧瓶上安插回流冷凝管及温度计的磨口颈孔用塞子塞上,连同搅拌器一起称量,精确至 0.1 g。往四颈烧瓶中加入约 67 g 试样,塞上塞子,重新称量,精确至 0.1 g,按质量之差计算五硫化二磷的试料量。

按图 3 所示连接装置。在搅拌器不停搅拌下,慢慢加入 160 mL 异丁醇与五硫化二磷混合,控制反应温度不超过 80 °C。异丁醇全部加完后,将四颈烧瓶置于 80 °C 的恒温水浴中,不停地搅拌,维持这一温度 2 h。

反应结束(停止搅拌,凭目视观察,四颈烧瓶中呈单相溶液)后,将四颈烧瓶冷却至室温,卸下冷凝管和温度计,塞上瓶塞,称量,精确至 0.1 g。根据反应后四颈烧瓶的质量与空四颈烧瓶的质量之差,计算在异丁醇中所生成二异丁基二硫代磷酸(反应产物)的质量。

如称取的试样在异丁醇中溶解不完全,用玻璃砂芯坩埚过滤反应产物于抽滤瓶中,从反应产物的质量中减去不溶物的质量。

5.8.2.4.2 二异丁基二硫代磷酸的测定

称取约 0.5 g 由 5.8.2.4.1 制得的反应产物,精确至 0.000 1 g,溶解于中和过的乙醇中,加入 10 滴~12 滴现配的溴甲酚绿-甲基红混合指示剂(5.8.2.2.4),用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液颜色由红变绿。

5.8.2.5 结果计算

二异丁基二硫代磷酸的得率 w_7 ,按式(10)计算:

$$w_7 = \frac{V \times c \times m_1 \times M/4}{1\,000 \cdot m \cdot m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中:

V ——滴定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);

m_1 ——反应产物的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——供滴定的反应产物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——五硫化二磷的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=444.545$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.6%。

5.9 粒度或片厚的测定

5.9.1 粒度的测定

5.9.1.1 原理

粉状五硫化二磷的粒度,以 850 μm 试验筛筛余量表示。试样用 850 μm 试验筛过筛,称量筛余物。

5.9.1.2 仪器

试验筛:850 μm ,按 GB/T 6003.1 中规定的 R40/3 系列孔径尺寸。

5.9.1.3 分析步骤

筛分应在通风橱中进行。

称取五硫化二磷试样 50 g,精确至 0.1 g,置于 850 μm 试验筛中,配上筛底,盖上筛盖,振荡过筛,直至筛余量不再减少为止,称量筛余物,精确至 0.01 g。

5.9.1.4 结果计算

850 μm 试验筛筛余物的质量分数 w_8 ,按式(11)计算:

$$w_8 = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (11)$$

式中:

m_1 ——筛余物的质量的数值,单位为克(g);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值应不大于 0.5%。

5.9.2 片厚的测定

5.9.2.1 原理

用游标卡尺直接测量片状五硫化二磷的厚度。

5.9.2.2 仪器

游标卡尺:精度 10 μm 。



5.9.2.3 分析步骤

用清洁的不锈钢镊子夹取片状五硫化二磷,迅速用游标卡尺测量其厚度,取 5 个~10 个样品的测量平均值作为测定结果。

6 检验规则

6.1 五硫化二磷由生产企业的质量检验部门按批检验,以同一条产品生产线、同一原料、同一工艺生产

的产品视为一批,最大批量不超过 40 t,并附有质量证明书,其内容包括:产品名称、产品等级、生产企业名称、生产企业地址、商标、批号、生产日期、净含量、本标准编号等。

6.2 本标准所列的全部技术要求项目为型式检验项目,其中外观、磷的质量分数、硫的质量分数、终熔点、熔距、升华残余物的质量分数、铁的质量分数、粒度或片厚等八项为出厂检验项目,应逐批检验。

在正常生产情况下,每月至少进行一次型式检验。

6.3 检验结果按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法判定是否符合本标准,若检验结果有一项不符合本标准的要求,应重新自两倍量的包装中取样复验,复验结果即使有一项指标不符合本标准的要求,则整批产品为不合格。

6.4 使用单位在收到五硫化二磷的 15 日内,应按照本标准的检验规则和试验方法对其进行检验,核准其质量是否符合本标准的要求。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

7.1.1 五硫化二磷的包装容器上应有明显、牢固的标志,其内容包括:产品名称、产品等级、生产企业名称、生产企业地址、商标、批号、生产日期、净含量、本标准编号等。

7.1.2 五硫化二磷的包装容器上应具有按 GB 190 规定的“易燃固体”标志和 GB/T 191 规定的“怕雨”标志。

7.1.3 五硫化二磷的化学品安全标签应按 GB 15258 的规定。

7.2 包装

五硫化二磷的外包装应符合 GB 12463—2009 中 8.2 的Ⅱ类包装要求;内包装用塑料薄膜包装袋或聚乙烯塑料袋,袋口双层扎口或热合封口,应严密不漏。

7.3 运输

五硫化二磷在运输过程中应符合有关部门对危险品运输的规定,应加遮篷,不得与易燃、易爆物品混装,不得撞击和倒置。

7.4 贮存

五硫化二磷应贮存于干燥、通风、阴凉库房内,贮存场地应防火防潮,并不得与易燃、易爆物品混贮。

8 安全

8.1 五硫化二磷属于 GB 12268 规定的一级遇湿易燃物品,有毒、易燃、易爆、易因震动和撞击而起火。当五硫化二磷产品遭水淋时,放出硫化氢气体,引起燃烧,甚至发生爆炸。五硫化二磷粉尘着火的浓度低限为 57.3 g/m^3 。

生产场所操作区内,其空气中有毒物质的最高允许浓度是:磷化氢为 0.3 mg/m^3 ;磷为 0.03 mg/m^3 ;硫化氢为 10 mg/m^3 。

8.2 五硫化二磷着火时,用砂、二氧化碳灭火器熄灭;小面积着火时,则用石棉毯覆盖。

8.3 制造及包装五硫化二磷的操作应使用不产生火星的工具,操作人员应穿戴劳动防护用品。

8.4 五硫化二磷的生产和化验场所,应安装通风装置。

8.5 工作环境禁止吸烟、进食和饮水。
