

化学清洗质量监控
手 册
(一)

中国蓝星化学清洗总公司

TQ421.1

082

书 名 化学清洗质量监控手册
编 写 者 曹新功 王冬英
审 阅 者 魏振祖
责任编辑 申为中 王宇彤
承印单位 甘肃省人民政府印刷厂
印 数 1—2000
工 本 费 5.00 元
准印证号 甘肃省内部图书准印证：
甘新出 001 字总 898 号(92)206 号
内部使用

前 言

化学清洗事业在我国迅猛发展,为了保证化学清洗的施工质量和保护设备不受损伤,我们根据国内外化学清洗的经验编写、汇集了这本《化学清洗质量监控手册》,旨在为从事科研、教学、化验、清洗、管理等工作的人员提供一份参考资料。

本书分(一)、(二)两册。第(一)册对化学清洗的常规质量监督检验作了介绍;第(二)册使其补充和完善,其中包括快速监控、特殊清洗的质量监控、化学清洗的结果评定、安全措施等。

本手册中所用试剂如未特殊注明,一般指“分析纯”;配制溶液时,如没注明其他溶剂的,均为使用蒸馏水。

因水平有限,不妥之处在所难免,恳切希望读者朋友批评指教。

编 者

1992年10月 兰州

目 次

一、常用原料检验方法	(1)
(一)、工业盐酸	(1)
(二)、工业硝酸	(2)
(三)、氢氟酸	(4)
(四)、氢氧化钠	(10)
(五)、亚硝酸钠	(13)
二、水冲洗液的测定	.. (16)
(一)、澄清度	 (16)
(二)、浊度	 (16)
三、碱洗液的测定	.. (18)
(一)、碱度	 (18)
(二)、含油量	 (19)
(三)、硅酸化合物	 (20)
(四)、沉积物	 (22)
四、酸洗液的测定	.. (22)
(一)、盐酸浓度	 (22)
(二)、柠檬酸浓度	(23)
(三)、氢氟酸浓度	(26)
(四)、铁含量	(27)

(五)、铜离子浓度	(30)
(六)、硅酸化合物	(31)
(七)、沉积物	(31)
(八)、氟离子浓度	(31)
(九)、电导率	(34)
五、氨洗液的测定	(37)
(一)、氨浓度	(37)
(二)、铜离子浓度	(38)
六、钝化液浓度的测定	(38)
(一)、亚硝酸钠浓度	(38)
(二)、联氨浓度	(39)
七、腐蚀性能的测定	(40)
(一)、均匀腐蚀	(40)
(二)、局部腐蚀	(42)
八、化学清洗废液处理	(42)
(一)、碱洗废液	(42)
(二)、酸洗废液	(46)
(三)、钝化废液	(52)
附件 1、碱煮时药液控制的温度和时间	(55)
附件 2、钝化工艺的控制条件	(56)
附件 3、GB8978—88《污水综合排放标准》(部分)	
.....	(57)

一、常用原料检验方法

(一)、工业盐酸

1、定性试验

(1)应用试剂

硝酸:0.1M 硝酸银溶液,氨水;1M 硫酸溶液;高锰酸钾,碘化钾—淀粉试纸。

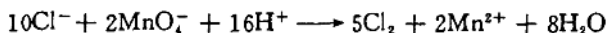
(2)测定手续

①外观应为无色或黄色透明液体。

②样品溶液呈强酸性。

③取样品水溶液用硝酸酸化,加入 0.1M 硝酸银溶液,即产生白色沉淀,此沉淀能溶于氨水(证实有氯化物)。

④取样品溶液加氨水使之呈碱性,如有沉淀需过滤,滤液加硫酸使之成酸性,加数粒高锰酸钾结晶,加热即放出氯气,能使碘化钾—淀粉试纸呈蓝色(证实有氯化物)。



2、总酸度测定

(1)原理

盐酸呈强酸性,可用氢氧化钠中和滴定生成盐和水,以甲基橙作指示剂。



(2)应用试剂

1N 氢氧化钠标准溶液;甲基橙指示剂,0.1%溶液。

(3)测定手续

吸取 3ml 左右样品置于盛有 15ml 水并已称重(称准至 0.0002g)的 100~125ml 碘瓶中,称重(称准至 0.0002g),小心混匀,加 1~2 滴甲基橙指示剂,用 1N 氢氧化钠标准溶液滴定至黄色。

(4)计算

$$\text{总酸度(以 HCl 计)\%} = \frac{V \times M \times 0.03646}{m} \times 100$$

式中 V——滴定耗用氢氧化钠标准溶液体积,ml

M——氢氧化钠标准溶液摩尔浓度

m——样品质量,g

0.3646——HCl 毫摩尔质量,g

(5)实例

设 V=38.61ml, M=1.0050M, m=4.4901g

则

$$\begin{aligned}\text{总酸度(以 HCl 计)\%} &= \frac{38.61 \times 1.0050 \times 0.03646}{4.4901} \\ &\times 100 = 31.51\end{aligned}$$

(二)、工业硝酸

1、定性试验

(1)应用试剂

硫酸;8%硫酸亚铁溶液;铜丝或铜屑。

(2)测定手续

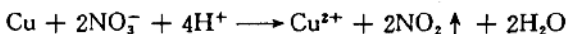
①外观应无色或淡黄色透明液体。

②样品溶液呈强酸性。

③取样品少许置试管中,加少量水稀释,加入与样品水溶液等体积的硫酸,注意混和,冷却,沿管壁加入硫酸亚铁溶液使成两液层,在接界面上出现棕色环(证实有硝酸盐)。



④取样品少许加硫酸与铜丝(或铜屑),加热,即发生红棕色蒸气(证实有硝酸盐)。



2、含量测定

(1)原理

硝酸呈强酸性,加入过量的氢氧化钠标准溶液后,用硫酸标准溶液回滴。

(2)应用试剂

1M 氢氧化钠标准溶液;1M 硫酸标准溶液;甲基橙指示剂,0.1%溶液。

(3)测定手续

将已称量的安瓿球(称准至 0.0002g)在火焰上微微加热其球部,然后将安瓿球的毛细管端浸入盛有样品的瓶中,并使冷却,待样品充满 1.5~2.0ml,取出安瓿球,用滤纸仔细擦净毛细管端,在火焰上使毛细管端封闭,不使玻璃损失。称量含有样品的安瓿球,称准至 0.0002g,并根据差值计算样品质量。将盛有样品的安瓿球,小心置于预先含有 100ml 水和 50.00ml 1N 氢氧化钠标准溶液的 500ml 碘瓶中,塞紧磨口塞。然后剧烈振荡,使安瓿球破裂,并冷却到室温,摇动锥形瓶,直至酸雾全部吸收为止。取下塞子,用水洗涤,洗液收集于同一碘瓶内,用玻璃棒捣碎安瓿球,研碎毛细管。取出玻璃棒,用水洗

液,将洗液收集在同一碘瓶内。加2滴甲基橙指示剂,用0.5M硫酸标准溶液将过量的氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈现橙色为终点。

(4)计算

$$\text{HNO}_3\% = \frac{(V_1 \times M_1 - V_2 \times M_2) \times 0.06301}{m} \times 100$$

$$- (1.29 \times \text{H}_2\text{SO}_4\% + 1.34 \times \text{HNO}_2\%)$$

式中 V_1 ——加入氢氧化钠标准溶液体积,ml

V_2 ——滴定耗用硫酸标准溶液体积,ml

M_1 ——氢氧化钠标准溶液摩尔浓度

M_2 ——硫酸标准溶液摩尔浓度

m ——样品质量,g

1.29 ——将 H_2SO_4 换算为 HNO_3 的系数

1.34 ——将 HNO_2 换算为 HNO_3 的系数

0.06301 —— HNO_3 摩尔质量,g

(5)实例

设 $V_1 = 50.00\text{ml}$, $V_2 = 16.77\text{ml}$, $M_1 = 1.0244\text{M}$, $M_2 = 1.0696\text{M}$, $m = 2.112\text{g}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\% = 0$, $\text{HNO}_2\% = 0.074$

则

$$\text{HNO}_3\% = \frac{(50.00 \times 1.0244 - 16.77 \times 1.0696) \times 0.06301}{2.112}$$

$$\times 100 - (1.34 \times 0.074) = 99.24$$

(三)、氢氟酸

1、定性试验

(1)应用试剂

0.05%茜素磺酸钠溶液;0.1%硝酸钴酞溶液,取0.1g硝

酸锆酐 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, 溶于 20ml 盐酸中, 用水稀释到 100ml; 茜素磺酸锆试纸, 将干滤纸在硝酸锆酐溶液中浸透, 取出晾干, 再放入茜素磺酸钠溶液中浸渍后取出晾干, 贮于棕色瓶中。

(2) 测定手续

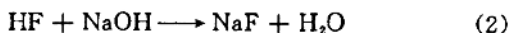
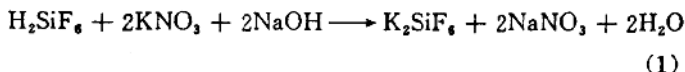
①外观应无色液体。

②于铂皿中放样品少许, 置于通风橱内的水浴上加热蒸发, 所挥发气体能使茜素磺酸锆试纸的红色褪成黄色。

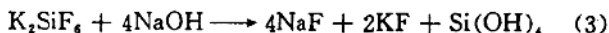
2、氢氟酸含量和氟硅酸含量测定

(1) 原理

氢氟酸具有酸性, 可用氢氧化钠标准溶液滴定法测定其含量。但是氢氟酸中一般均含有多量氟硅酸, 故在 0°C 时加入硝酸钾溶液及定量氢氧化钠溶液使氟硅酸成为氟硅酸钾结晶析出(1), 然后用氢氧化钠标准溶液进行滴定(2)。



这阶段耗用的氢氧化钠标准溶液总量减去作用(1)中所耗用者即可计算得氢氟酸的含量。然后加热至沸, 继续用氢氧化钠标准溶液进行滴定(3)。



从后阶段耗用的氢氧化钠标准溶液量计算氟硅酸的含量。

(2) 作用试剂

饱和硝酸钾溶液; 0.5M 氢氧化钠标准溶液; 酚酞指示

剂,1%乙醇溶液。

(3)测定手续

在 250ml 塑料烧杯内放 10ml 饱和硝酸钾水溶液,准确加入若干毫升 0.5M 氢氧化钠标准溶液,其量应较需用量稍少。加 3 滴酚酞指示剂,将此溶液冷却至 0℃,再加入一些碎冰。于塑料称量瓶中放 5~7ml 水,准确称定其重量,然后迅速加入约 1g 样品,再称量之(准确至 0.0002g)。将此样品溶液立即慢慢倒入盛有饱和硝酸钾溶液及氢氧化钠溶液的塑料杯内,用少量冷水淋洗称量瓶,保持溶液温度近 0℃,以 0.5M 氢氧化钠标准溶液进行滴定至粉红色保持 15 秒,所耗用的氢氧化钠标准溶液总量的升数为 V_1 。然后将溶液移入 300ml 玻璃烧杯内,加热到 80℃ 以上,继续用氢氧化钠溶液滴定至不褪的粉红色为止,后段耗用的氢氧化钠标准溶液毫升数为 V_2 。

(4)计算

$$\text{HF}\% = \frac{(V_1 - 0.5V_2) \times M \times 0.02001}{m} \times 100$$

$$\text{H}_2\text{SiF}_6\% = \frac{V_2 \times M \times 0.03602}{m} \times 100$$

式中 V_1 ——前段滴定耗用氢氧化钠标准溶液体积,ml

V_2 ——后段滴定耗用氢氧化钠标准溶液体积,ml

M ——氢氧化钠标准溶液摩尔浓度

m ——样品质量,g

0.02001 —— HF 毫摩尔质量,g

0.03602 —— H_2SiF_6 毫摩尔质量,g

(5)实例

设 $V_1 = 48.30\text{ml}$, $V_2 = 1.36\text{ml}$, $M = 0.517M$, $m = 1$ 。

0393g

则

$$\text{HF}\% = \frac{(48.30 - 1.36 \times 0.5) \times 0.5171 \times 0.02001}{1.0393} \times 100 = 47.41$$

$$\text{H}_2\text{SiF}_6\% = \frac{1.36 \times 0.5171 \times 0.03602}{1.0393} \times 100 = 2.44$$

(6)要点

①前段滴定时温度应严格控制,因为氟硅酸钾在温度高时易水解,会造成氢氟酸含量偏高,终点也不易观察。

②所用的氢氧化钠标准溶液必须新配制(或测定氢氧化钠标准溶液中所含 SiO_2 量加以校正也可),否则易使氟硅酸含量偏高。

③氢氟酸中硫酸根一般均以硫酸形式存在,当硫酸含量较高时,氢氟酸含量应按下式计算:

$$\text{HF}\% = \text{按上面公式计算所得的 HF}\% - \text{H}_2\text{SO}_4\% \times \frac{20.01}{49.04}$$

3、灼烧残渣测定

(1)应用试剂

硫酸

(2)测定手续

称取 10g 样品(称准至 0.01g),置于已恒重的铂皿中,在置于通风橱中的水浴上蒸发至干,冷却,加入 3 滴硫酸湿润之,用小火加热至白烟冒尽,再在 800℃ 左右灼烧至恒重。

(3)计算

$$\text{灼烧残渣 \%} = \frac{m_1}{m} \times 100$$

式中 m_1 ——残渣质量, g

m ——样品质量, g

4、硫酸根测定

(1)原理

氢氟酸中硫酸根一般均以硫酸形式存在,故先在水浴上将氢氟酸蒸发驱尽,残渣加水稀释后用氢氧化钠标准溶液滴定。



(2)应用试剂

茜素磺酸锆试纸,制备方法见定性试验;酚酞指示剂;1%乙醇溶液;0.1M 氢氧化钠标准溶液。

(3)测定手续

称取 2g 样品(称准至 0.001g),置于铂皿中,于通风橱内的水浴上蒸发至氢氟酸驱尽(红色的茜素磺酸锆试纸试之不再褪成黄色)。冷却,将残渣溶于水后移入 200ml 烧杯中,加水稀释到 50ml 左右,以酚酞为指示剂用 0.1N 氢氧化钠标准溶液滴定至呈微红色。

(4)计算

$$\text{硫酸根(以 H}_2\text{SO}_4 \text{ 计)\%} = \frac{V \times M \times 0.04904}{m} \times 100$$

$$\text{硫酸根(以 SO}_4 \text{ 计)\%} = \frac{V \times M \times 0.04803}{m} \times 100$$

式中 V ——滴定耗用氢氧化钠标准溶液体积, ml

M ——氢氧化钠标准溶液摩尔浓度

m ——样品质量, g

0.04904 —— H_2SO_4 毫摩尔质量, g

0.04803 —— 硫酸根毫摩尔质量, g

(5) 要点

当样品中只有微量硫酸根存在时,可改用下法(比浊法)测定:

a、标准管的制备 准确吸取 1ml 硫酸盐标准溶液(每毫升含有 0.1mg SO_4),置于 50ml 比色管中,与样品同时同样处理(见下“测定”中后半部分)。

b、测定 称取 1g 样品(称准至 0.01g),置于铂皿中,加入 0.1g 无水碳酸钠,在通风橱内的水浴上蒸发至干。将残渣用 1ml 3M 盐酸和 10ml 水加热溶解,冷却,移入 100ml 容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。用干滤纸、干漏斗过滤于干烧杯中(弃去最初 20ml 滤液)。准确吸取若干毫升澄清滤液(如硫酸根含量规格为 0.05%,则吸取 20ml),置于 50ml 比色管中。加水稀释到 25ml,加 1ml 3M 盐酸,置 30~35℃ 水浴中保温 10 分钟,加 3ml 25% 氯化钡溶液摇匀,放置 10 分钟,所显浊度应与标准管相同。

(6) 计算

$$\text{硫酸根(以 } \text{SO}_4 \text{ 计)}\% = \frac{0.1 \times 1}{m \times \frac{V}{100} \times 1000} \times 100$$

式中 V —— 吸取样品溶液体积, ml

m —— 称取样品质量, g

5、工业氢氟酸(有水氢氟酸)技术要求

①外观:无色透明带刺激性酸味的液体。

②工业氢氟酸应符合下列要求:

本技术要求适用对象是以氟石和硫酸作用生成的气态氟化氢溶于水而制得的工业氢氟酸。主要用于化工、冶金以及建筑材料和陶瓷生产等部门。

指 标 名 称	指 标	
	高 度	低 度
氢氟酸(HF) % $\geq$	55	40
氟硅酸(H_2SiF_6) % $\leq$	2.0	1.5
硫酸(H_2SO_4) % $\leq$	0.05	0.50
烧碱残渣 % $\leq$	0.10	0.10

(四)、氢氧化钠

1、定性试验

(1)应用试剂

0.1M 硝酸银溶液；硝酸；盐酸。

(2)测定手续

①固体烧碱外观应为白色，允许略带浅色光头的结块，液体烧碱外观应为白色液体，但由于杂质的存在，有时为青黄甚至赤褐色液体。

②样品水溶液加 0.1M 硝酸银溶液，有棕色沉淀产生（证实有氢氧根）。

③取铂丝，用盐酸处理湿润后，蘸取样品少许，在无色火焰中燃烧，火焰即呈鲜黄色（证实有钠盐）。

2、含量的测定

(1)原理

在样品溶液中加入氯化钡溶液,使与样品中的碳酸盐生成白色碳酸钡沉淀,留在溶液中的氢氧化钠用盐酸标准溶液中和滴定,以酚酞作指示剂。



(2)应用试剂

水,不含二氧化碳;酚酞指示剂,1%乙醇溶液;10%氯化钡溶液,(使用前,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠溶液调至微红色);1M 盐酸标准溶液;甲基橙指示剂,0.1%溶液。

1M 盐酸标准溶液标定方法:称取 1.6g 于 270~300℃灼烧至恒重的基准试剂无水碳酸钠(称准至 0.0002g),溶于 50ml 水中,加 2 滴甲基橙指示剂,用 1M 盐酸标准溶液滴定至溶液呈橙色,加热煮沸 2 分钟,冷却后继续滴定至溶液再次出现橙色为终点。同时作空白试验。盐酸标准溶液当量浓度(M)按下式计算:

$$M = \frac{m}{(V_1 - V_2) \times 0.05299}$$

式中 m ——基准试剂无水碳酸钠质量,g

V_1 ——滴定耗用盐酸标准溶液体积,ml

V_2 ——空白耗用盐酸标准溶液体积,ml

0.05299 —— Na_2CO_3 毫摩尔质量,g

(3)测定手续

迅速称取 38g 固体烧碱或 50g 液体烧碱(均称准至 0.001g),加水溶解,移入 1000ml 容量瓶中,等溶液冷却到室温

后,加水稀释到刻度,摇匀(溶液甲)。准确吸取 50ml,注入 250ml 碘瓶中,加入 20ml 10% 氯化钡溶液,再加入 2~3 滴酚酞指示剂,在磁力搅拌器搅拌下,用 1M 盐酸标准溶液密闭滴定,至溶液呈微红色为终点。

(4) 计算

$$\text{NaOH}\% = \frac{V \times M \times 0.040}{m \times \frac{50}{1000}} \times 100$$

式中 V —— 滴定耗用盐酸标准溶液体积, ml

M —— 盐酸标准溶液摩尔浓度

0.040 —— NaOH 的毫摩尔质量, g

m —— 称取样品质量, g

(5) 实例

设 $V = 45.85\text{ml}$, $M = 1.0168\text{M}$, $m = 38.014\text{g}$ 。

则

$$\text{NaOH}\% = \frac{45.85 \times 1.0168 \times 0.040}{38.014 \times \frac{50}{1000}} \times 100 = 98.11$$

(6) 要点

① 加入氯化钡溶液后用盐酸标准溶液滴定, 滴定速度不宜过快, 在滴定过程中要不停地摇动, 因为局部过浓的盐酸能溶解 BaCO_3 沉淀, 影响结果的准确性。

② 氢氧化钠极易吸潮及 CO_2 , 所以称取样品时必须迅速用玻璃棒夹出一二块样品(注意样块四周不得附有多量白色碳酸钠)放入称量瓶中, 立即盖好瓶盖后称量。

3、碳酸钠测定