

本标准已于 2021 年 07 月 12 日在上海市市场监督管理局登记，登记号 T/312056310104C7312021

ICS 号： 71.060.99

中国标准文献分类号： G14

团 体 标 准

T/SHXCL0006-2021

特种光学材料用氟化物

The fluoride for special optical material

2021-04-22 发布

2021-06-15 实施

上海市新材料协会 发布



21042311245586

前言

本文件按 GB/T1.1-2020《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。

本文件由上海市新材料协会提出并组织实施。

本文件由上海市新材料协会标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：上海太洋科技有限公司、湖北新华光信息材料有限公司、中国科学院强激光材料重点实验室、上海硅酸盐研究所中试基地、中国科学院上海硅酸盐研究所、上海和利稀土集团有限公司。

本文件首批执行单位：上海太洋科技有限公司、湖北新华光信息材料有限公司、中国科学院强激光材料重点实验室、上海硅酸盐研究所中试基地、中国科学院上海硅酸盐研究所、上海和利稀土集团有限公司。

本文件起草人：秦明升、姜朋飞、徐小峰、程龙、姚素芳、伍松、张金平、杜俊杰、夏维广、何学华、许佩琪、姜益光、崔素杰、陈俊锋、杜勇、薛振海、夏金峰、沈明吉。

本文件于 2021 年 4 月 22 日首次发布。

特种光学材料用氟化物

1 范围

本文件规定了特种光学材料用氟化物（以下简称氟化物）的分类、要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮存。

本文件适用于氟化钙、氟化钡、氟化锶、氟化铝。

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 5195.6-2006 萤石磷含量的测定

GB/T 5195.8-2006 萤石二氧化硅含量的测定

GB/T 6678-2003 化工产品采样总则

GB/T 6682-2016 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170-2016 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 27804-2011 氟化钙

HG/T 3696.2-2018 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 3696.3-2018 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

HG/T 4499-2013 工业氟化钡

HG/T 4830-2015 高纯工业品 偏磷酸铝

YS/T 581.2-2006 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法第 2 部分：烧减量的测定

YS/T 581.4-2006 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法第 4 部分：EDTA 容量法测定铝含量

3 分子式和相对分子质量

氟化物分子式和相对分子质量如表 1 所示，其中，相对分子质量按 2014 年国际相对原子质量。

表1氟化物分子式和相对分子质量

氟化物	分子式	相对分子质量
氟化钙	CaF ₂	78.08
氟化钡	BaF ₂	175.32
氟化锶	SrF ₂	125.62
氟化铝	AlF ₃	83.98

4 分类

按照用途不同，氟化物可分为：

- a) I级——用于红外晶体；
- b) II级——用于特种光学玻璃，也可用于发光材料助剂。

5 要求

氟化物性能要求应符合表 2 要求。

表2氟化物性能要求

项目	指标	
	I	II
外观	白色粉末	
氟化物 ($\omega\%$)	≥ 99.0	
二氧化硅 (SiO_2) (%)	≤ 0.3	≤ 0.4
磷酸盐 (P_2O_5) (%)	≤ 0.005	≤ 0.010
铁(Fe) (mg/kg)	< 5	< 10
铜(Cu) (mg/kg)	< 1	
镍(Ni) (mg/kg)	< 1	
钴(Co) (mg/kg)	< 1	
锰(Mn) (mg/kg)	< 1	
铬(Cr) (mg/kg)	< 1	
烧减量($\omega\%$)	≤ 0.5	

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，操作时须小心谨慎，应做好防护措施，须佩戴合适防具如手套口罩等，应在通风橱内进行！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。

6.1 总体要求

本文件所用试剂与水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和 GB/T6682-2016 规定的三级水。试验中所用杂质标准溶液、制剂及制品，在未注明其他要求时，均按 HG/T 3696.2-2018、HG/T 3696.3-2018 的规定制备。试验方法中的样品均预先于 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重。

6.2 外观

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 氟化物含量

6.3.1 氟化钙(CaF_2)含量

按GB/T 27804-2011中的6.4规定测定，钙指示剂采用铬兰黑R。

6.3.2 氟化钡(BaF_2)含量

按 HG/T 4499-2013 中的 5.4 规定测定。

6.3.3 氟化锶(SrF_2)含量

按附录A规定测定。

6.3.4 氟化铝(AlF_3)含量

按 YS/T 581.4-2006 规定测定氟化铝中的铝含量，然后转换成氟化铝含量。

6.4 二氧化硅(SiO_2)含量

按GB/T 5195.8-2006第3章规定进行测定。

6.5 磷酸盐(P_2O_5)含量

按GB/T 5195.6-2006第3章规定进行测定。

6.6 微量金属元素(Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Cr)含量

按HG/T 4830-2015中的6.5的规定进行，其中微波消解液更改为3mL高氯酸，3mL硝酸，2mL双氧水，1mL盐酸，预反应12h后上微波设备消解。

6.7 烧减量

按YS/T 581.2-2006规定测定。其中， CaF_2 、 BaF_2 和 SrF_2 采用900℃炉温灼烧， AlF_3 采用500℃炉温灼烧。

7 检验规则

7.1 检验分类

检验分为出厂检验和型式检验。

7.1.1 出厂检验

出厂检验每批检验一次，检验项目为外观、氟化物含量、微量金属元素含量、烧减量。

7.1.2 型式检验

型式检验为全项目检验。有下列情况之一时，应进行型式检验：

- 新产品或老产品转生产的试制定型鉴定；
- 正式生产后，如配方、原料、工艺改变，可能影响产品性能时；
- 产品停产一年以上，恢复生产；
- 正常生产时，每年进行一次检验；

e) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异。

7.2组批

检验以批为单位，以相同材料、相同的生产条件、连续生产或同一班组生产的产品为一批，每批产品不超过2吨。

7.3抽样

按照 GB/T 6678-2003 的规定确定采样单元数，在洁净环境中，打开包装袋，使用专用的采样器自包装袋的上方斜插入料层深度的 3/4 处采样。将所采样品混匀，用四分法缩分至不少于 500g。立即将样品分装于两个清洁、干燥的容器中密封，并按要求在容器外部粘贴标签，注明厂名、产品名称、类别、批号、采样日期和采样者姓名。一份用于检验，另一份保存备查。

7.4判定与复验规则

采用 GB/T8170-2016 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本文件。检验结果如果有指标不符合本文件要求，应重新自两倍量的包装中采样复验，复验结果有任何一项指标不符合本文件要求时，则整批产品视为不合格。

8标志、包装、运输、贮存

8.1标志

8.1.1 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、类别、净含量、批号（或生产日期）、本文件编号以及 GB/T 191-2008 规定的“怕雨”标志。

8.1.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：厂名、厂址、产品名称、类别、净含量、批号（或生产日期）、检验报告和本文件编号。

8.2包装

产品应采用双层包装，内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋（厚度不小于0.6mm），袋口用尼龙绳扎紧或应严密封口；外包装采用复合塑料编织袋或包装桶，外包装袋应牢固缝合，外包装桶应完全密封。包装方式和净含量按照与客户协商的方式确定。

8.3运输

产品在运输过程中应有遮盖，防止日晒、雨淋，包装不应破损。

8.4贮存

8.4.1 产品应贮存在阴凉、干燥、通风的库房内，防止日晒、雨淋。

8.4.2 在符合 8.4.1 贮运条件下，自生产之日起，产品保质期三年。

附录A

(规范性)

氟化铯含量测试方法

A.1 方法提要

在氟化铯含量测定过程中,指示剂(铬黑 T)显蓝色,当与 Sr^{2+} 结合成络合物时显紫红色,加入 EDTA 时,由于 Sr^{2+} 与 EDTA 络合的能力强于指示剂(铬黑 T),EDTA 会与指示剂(铬黑 T)中的 Sr^{2+} 络合,当全部络合完时,指示剂(铬黑 T)因失去 Sr^{2+} 从紫红色还原成原有的蓝色,即为滴定终点,通过 EDTA 使用量计算出氟化铯含量。

A.2 仪器与器皿

A.2.1 分析天平:精确到 0.0001g。

A.2.2 电热板:可控温,RT~300℃。

A.2.3 滴定管:酸式滴定管。

A.2.4 四氟乙烯烧杯:100mL。

A.3 试剂

A.3.1 浓盐酸:36.0%~38.0%、优级纯。

A.3.2 高氯酸:70.0%~72.0%、优级纯。

A.3.3 氯化镁溶液(0.05mol/L):称取 4.76g±1mg 干燥氯化镁溶解于纯净水中,完全转移至 1L 容量瓶中用纯净水定容至刻度。

A.3.4 铬黑 T 指示剂(5g/L):称取铬黑 T 干粉指示剂 0.5g,溶解于适量 95%乙醇中,再将溶液转移至 100mL 容量瓶中混匀定容即可。

A.3.5 EDTA 标准滴定溶液(0.05mol/L):精确称取 9.2g±0.05g 克 EDTA 置于烧杯中,用纯净水溶解后转移至 500mL 容量瓶,用纯净水稀释定容至刻度。

A.4 试验步骤

称取 0.1g 氟化铯样品(精确至 0.1mg),记录该质量 m_0 。将样品移入 250mL 四氟乙烯烧杯,用少量纯净水湿润样品,加入 10mL 高氯酸,将烧杯置于电热板上于 120℃加热,待白烟冒尽,取下冷却。冷却至室温后,用 3mL 盐酸浸取样品,然后转移至 500mL 锥形瓶中,用纯净水稀释至约 100mL。向样品溶液中加入 10mL 氯化镁溶液(增加变色灵敏度),用氨水调节 pH 值为 6-8,加入 10mL 氨-氯化铵缓冲溶液,摇匀后加入 2 滴铬黑 T 指示剂。用 EDTA 标准滴定溶液滴定,当样品溶液从紫红色变为蓝色时为滴定终点,记录 EDTA 使用体积 V_1 。同时做空白试验,记录 EDTA 使用体积 V_2 。

A.5 结果处理

氟化铯含量按下式计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.006281}{m_0 \times (1 - \omega)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中：

X ——氟化锶含量，%；

V_1 ——样品溶液从紫红色变为蓝色时 EDTA 的使用体积，mL；

V_2 ——空白试验 EDTA 的使用体积，mL；

ω ——烧减量，%；

0.006281——EDTA 摩尔浓度换算成氟化锶摩尔质量的系数；

m_0 ——氟化锶样品质量，g。

取平行测定结果的算术平均值为最终测定结果，两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.3%。



参考文献

[1]HG/T2958.1-1988(1997) 天青石矿石中锶和钙含量的测定 EDTA 容量法

