

前 言

本标准是由化工行业标准 HG/T 3275—1975《磷酸氢钙(饲料、肥料)》中肥料部分修订而成。适用于盐酸、硫酸分解磷矿或利用副产物制得的肥料级磷酸氢钙。

本标准与 HG/T 3275—1975 肥料部分主要技术差异：

——本标准按照 GB/T 12707—1991《工业产品质量分等导则》，将产品质量分为优等品、一等品和合格品三个等级，并结合我国企业的现状制定了相应技术指标。

——将测定游离水分含量的方法改为真空烘箱法和卡尔·费休法(仲裁法)，其中卡尔·费休法非等效采用国际标准 ISO 760:1978《水的测定——卡尔·费休法(通用方法)》，真空烘箱法非等效采用美国农业化学家协会标准 AOAC(1984 年版)中《肥料中游离水分含量测定 真空烘箱法》。

——pH 值降为大于或等于 3.0。

——在包装袋上注明“不宜用于拌种”字样。

——本标准非等效采用国际标准 ISO 6598:1985 中磷钼酸喹啉重量法，测定肥料级磷酸氢钙中有效五氧化二磷的含量，有效五氧化二磷的含量以湿基计。

本标准由中华人民共和国原化学工业部技术监督司提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：上海化工研究院。

本标准主要起草人：范宾、董学胜。

本标准于 1975 年首次发布为化学工业部部颁标准，1998 年由部颁标准转化为推荐性行业标准并重新进行了编号。

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3275—1999

肥料级磷酸氢钙

代替 HG/T 3275—1975

Fertilizer grade dicalcium phosphate

1 范围

本标准规定了肥料级磷酸氢钙的要求、试验方法、检验规则、包装、标识、运输和贮存。

本标准适用于盐酸、硫酸分解磷矿或利用副产物制得的肥料级磷酸氢钙,在农业上用作肥料和复混肥的原料。

分子式:CaHPO₄·2H₂O

相对分子质量:172.09(按1997年国际相对原子量)

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6283—1986 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法(通用方法)

GB/T 6679—1986 固体化工产品采样通则

GB 8569—1997 固体化学肥料包装

HG/T 2843—1997 化肥产品 化学分析常用标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液

3 要求

3.1 外观:肥料级磷酸氢钙为结晶状粉末,呈灰白色或灰黄色。

3.2 肥料级磷酸氢钙应符合表1要求。

表1 肥料级磷酸氢钙的要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
有效五氧化二磷(P ₂ O ₅)含量,%	≥ 25.0	20.0	15.0
游离水分含量,%	≤ 10.0	15.0	20.0
pH值(5g试样加入50mL水中)	≥	3.0	

4 试验方法

除另有说明,本标准所使用的试剂均为分析纯,所用水以及试验中所需标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他规定时,均按HG/T 2843之规定制备。

4.1 有效五氧化二磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法(仲裁法)

本方法等效采用国际标准ISO 6598:1985。

国家石油和化学工业局1999-04-20批准

2000-04-01实施

4.1.1 方法提要

用中性柠檬酸铵溶液提取磷酸氢钙中的有效磷,提取液中正磷酸根离子在酸性介质中与喹钼柠酮试剂生成黄色磷钼酸喹啉沉淀。经过滤、洗涤、干燥和称量所得沉淀的质量换算出五氧化二磷含量。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 柠檬酸一水物;

4.1.2.2 钼酸钠二水物;

4.1.2.3 硝酸;

4.1.2.4 喹啉(不含还原剂);

4.1.2.5 丙酮;

4.1.2.6 氨水;

4.1.2.7 硝酸溶液:1+1;

4.1.2.8 氨水溶液:1+7;

4.1.2.9 柠檬酸溶液:20 g/L;

4.1.2.10 喹钼柠酮试剂;

4.1.2.11 中性柠檬酸铵溶液:(pH=7.0,在20℃时密度为1.09 g/cm³)。

4.1.3 仪器、设备

通常实验室仪器和:

4.1.3.1 玻璃坩埚式滤器:4号(滤片平均滤孔5~15 μm),容积为30 mL;

4.1.3.2 恒温干燥箱:能控制温度(180±2)℃;

4.1.3.3 恒温振荡器:能控制温度(65±1)℃;或恒温水浴:能控制温度(65±1)℃。

4.1.4 分析步骤

4.1.4.1 试料

称取含有有效五氧化二磷100~200 mg的试样(精确至0.0001 g)于250 mL量瓶中。

4.1.4.2 有效磷的提取

在装有试样的250 mL量瓶中加入100 mL中性柠檬酸铵溶液(4.1.2.11),然后将量瓶置于(65±1)℃的恒温振荡器(4.1.3.3)中保温1 h,或用水浴(4.1.3.3)保温,人工振荡,开始时每隔5 min振荡一次,振荡三次后,每隔15 min振荡一次。取出量瓶,冷却至室温,用水稀释至刻度,混匀,干过滤,弃去最初几毫升滤液。

4.1.4.3 有效磷的测定

用单标线吸管吸取25 mL滤液(含五氧化二磷10~20 mg)于400 mL烧杯中,加入10 mL硝酸溶液(4.1.2.7),用水稀释至100 mL,盖上表面皿,预热近沸,加入35 mL喹钼柠酮试剂(4.1.2.10),在电热板上煮沸1 min,或置于近沸水浴中保温至沉淀分层,取出烧杯,冷却至室温,冷却过程中转动烧杯3~4次。

用预先在(180±2)℃恒温干燥箱(4.1.3.2)内干燥至恒重的4号玻璃坩埚式滤器(4.1.3.1)过滤,先将上层清液滤完,然后用倾泻法洗涤沉淀1~2次(每次约用水25 mL),将沉淀移入滤器中,再用水洗涤,所用水共约125~150 mL,将带有沉淀的滤器置于(180±2)℃的恒温干燥箱内(4.1.3.2),待温度达到180℃后干燥45 min,移入干燥器中冷却至室温,称量。

4.1.4.4 空白试验

除不加试样外,按照上述相同的测定步骤,使用相同试剂、溶液、用量进行。

4.1.5 分析结果的表述

以五氧化二磷的质量百分数表示的有效磷含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.03207}{m \times \frac{V}{250}} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中： m_1 ——磷钼酸喹啉沉淀质量，g；
 m_2 ——空白试验所得磷钼酸喹啉沉淀质量，g；
 m ——试料质量，g；
 V ——吸取滤液的体积，mL；

0.032 07——磷钼酸喹啉质量换算为五氧化二磷质量的系数。

4.1.6 允许差

4.1.6.1 取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.20%。

4.1.6.2 不同实验室测定结果的绝对差值不大于 0.30%。

4.2 有效五氧化二磷含量的测定 磷钼酸喹啉容量法

4.2.1 方法提要

用中性柠檬酸铵溶液提取磷酸氢钙中的有效磷，提取液中正磷酸根离子在酸性介质中与喹钼柠酮试剂生成黄色磷钼酸喹啉沉淀，过滤、洗净所吸附的酸液后将沉淀溶于过量的碱标准滴定溶液中，再用酸标准滴定溶液回滴过量的碱标准滴定溶液。根据所用酸、碱溶液的体积换算出五氧化二磷含量。

4.2.2 试剂和溶液

同 4.1.2 和：

4.2.2.1 百里香酚蓝；

4.2.2.2 酚酞；

4.2.2.3 无二氧化碳的水；

4.2.2.4 氢氧化钠溶液：4 g/L；

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

4.2.2.6 盐酸标准滴定溶液： $c(\text{HCl})=0.2 \text{ mol/L}$ ；

4.2.2.7 混合指示液：

指示液 a：溶解 0.1 g 百里香酚蓝于 2.2 mL 氢氧化钠溶液(4.2.2.4)，用 50% (体积分数)乙醇溶液稀释至 100 mL；

指示液 b：溶解 0.1 g 酚酞于 100 mL 60% (体积分数)乙醇溶液中；

取 3 份体积指示液 a 和 2 份体积指示液 b，混合均匀。

4.2.3 仪器、设备

通常实验室仪器和 4.1.3。

4.2.4 分析步骤

4.2.4.1 试料

同 4.1.4.1。

4.2.4.2 有效磷的提取

同 4.1.4.2。

4.2.4.3 有效磷的测定

按照 4.1.4.3 中所规定的步骤进行，直至“……冷却过程中转动烧杯 3~4 次”，然后再按下述步骤进行：

用滤器过滤(滤器内可衬滤纸，脱脂棉等)，先将上层清液滤完，然后以倾泻法洗涤沉淀 3~4 次，每次用水约 25 mL。将沉淀移入滤器中，再用水洗净沉淀直至所得滤液约 20 mL，加一滴混合指示液(4.2.2.7)和 2~3 滴氢氧化钠溶液(4.2.2.4)至滤液呈紫色为止。将沉淀连同滤纸或脱脂棉移入原烧杯中，加入氢氧化钠标准滴定溶液(4.2.2.5)，充分搅拌以溶解沉淀，然后再过量 8~10 mL，加入 100 mL 无二氧化碳的水(4.2.2.3)，搅匀溶液，加入 1 mL 混合指示液(4.2.2.7)，用盐酸标准滴定溶液(4.2.2.6)，滴定至溶液从紫色经灰蓝色转变为黄色即为终点。

4.2.4.4 空白试验

除不加试样外,按照上述测定步骤,使用相同试剂、溶液、用量进行。

4.2.5 分析结果表述

以质量百分数表示的五氧化二磷的有效磷含量 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{[c_1(V_1 - V_3) - c_2(V_2 - V_4)] \times 0.002730}{m_3 \times \frac{V}{250}} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中: V ——吸取滤液的体积, mL;

V_1 ——消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_2 ——消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

V_3 ——空白试验消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

V_4 ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积, mL;

c_1 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

c_2 ——盐酸标准滴定溶液浓度, mol/L;

m_3 ——试料质量, g;

0.002730——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的五氧化二磷的质量。

4.2.6 允许差

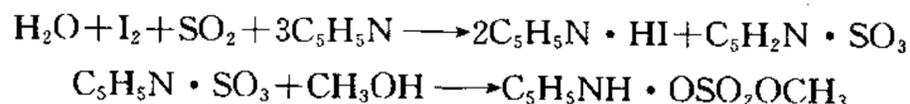
取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。允许差同 4.1.6。

4.3 游离水分含量的测定 卡尔·费休法(仲裁法)

4.3.1 方法提要

用二氧六环萃取肥料级磷酸氢钙中的游离水,然后用卡尔·费休试剂滴定的方法,测定肥料中的游离水含量。

存在于试样中的游离水与已知水当量的卡尔·费休试剂进行定量反应。反应式如下:



4.3.2 试剂和溶液

4.3.2.1 甲醇:水含量 $\leq 0.05\%$ (质量分数),如试剂含水量超过,于 500 mL 甲醇中加入 5A 分子筛(4.3.2.3)约 50 g,塞上瓶塞,放置过夜,吸取上层清液使用。

4.3.2.2 二氧六环:经脱水处理,方法同 4.3.2.1。

4.3.2.3 5A 分子筛:直径 3~5 mm 颗粒,用作干燥剂。使用前,于 500°C 下焙烧 2 h 并在内装分子筛的干燥器中冷却。使用过的分子筛可用水洗涤、烘干、焙烧再生后备用。

4.3.2.4 卡尔·费休试剂。

4.3.3 仪器、设备

卡尔·费休直接电量滴定仪器按 GB/T 6283。

4.3.4 分析步骤

4.3.4.1 卡尔·费休试剂的标定

按 GB/T 6283 规定步骤,用二水酒石酸钠(或水)标定。

4.3.4.2 测定

于 125 mL 带反口橡皮塞的锥形瓶中,精确称取游离水含量不大于 150 mg 的试样(精确至 0.0001 g),盖上瓶塞,用注射器注入 50.0 mL 二氧六环(4.3.2.2),摇动或振荡几分钟,静置 15 min,再摇动或振荡几分钟,待试样稍为沉降后,取部分溶液于带反口橡皮塞的离心管中离心。

通过排泄嘴将滴定容器中残液放完,用注射器经瓶塞注 50 mL 甲醇(4.3.2.1)于滴定容器中,甲醇用量须足以淹没电极。接通电源,打开电磁搅拌器,与标定卡尔·费休试剂一样,用卡尔·费休试剂滴定

至电流计产生与标定时同样的偏斜,并保持稳定 1min。

用注射器从离心管中取出 10.0mL 二氧六环萃取液,经加料口注入滴定容器中,用卡尔·费休试剂滴定至终点,记录所消耗的卡尔·费休试剂的体积(V_5)。

用二氧六环作萃取剂时,应在三次滴定后将滴定容器中残液放完,加入甲醇,用卡尔·费休试剂滴定至同样终点。其后进行下一次测定。

以同样方法,测定 10.0mL 二氧六环所消耗的卡尔·费休试剂的体积(V_6)。

4.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的游离水的百分含量 X_3 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{(V_5 - V_6) \times 5T}{10m_4} = \frac{(V_5 - V_6)T}{2m_4} \dots\dots\dots (3)$$

式中: V_5 ——滴定 10.0mL 二氧六环萃取溶液所消耗的卡尔·费休试剂体积, mL;

V_6 ——滴定 10.0mL 二氧六环所消耗的卡尔·费休试剂体积, mL;

T ——卡尔·费休试剂的滴定度, mg/mL;

m_4 ——试料质量, g。

4.3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.30%。

4.4 游离水分含量的测定 真空烘箱法

4.4.1 方法提要

在一定温度下,试样在电热恒温真空干燥箱中减压干燥,失重表示为游离水分。

4.4.2 仪器、设备

通常的实验室仪器和:

4.4.2.1 电热恒温真空干燥箱(真空烘箱):能控制温度(50 ± 2) $^{\circ}\text{C}$;

4.4.2.2 真空泵;

4.4.2.3 带磨口塞称量瓶:直径 50mm,高 30mm。

4.4.3 分析步骤

于预先干燥并恒重的称量瓶(4.4.2.3)中,称取试样约 2g(精确至 0.000 1g),置于(50 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 、通干燥空气调节真空度为 64.0~70.7kPa 的电热恒温真空干燥箱(4.4.2.1)中干燥(120 ± 10)min,取出,在干燥器中冷却至室温,称量。

4.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的游离水的百分含量(X_4)按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{m_5 - m_6}{m_5} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_5 ——干燥前试料的质量, g;

m_6 ——干燥后试料的质量, g。

4.4.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。允许差同 4.3.6。

4.5 pH 值的测定 酸度计法

4.5.1 方法提要

使用酸度计测定磷酸氢钙(5g 试样加 50mL 水)的 pH 值。

4.5.2 试剂和溶液

所用水指不含二氧化碳的蒸馏水。

4.5.2.1 苯二甲酸盐标准缓冲溶液 [$c(\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{HCO}_2\text{K}) = 0.05\text{mol/L}$];

4.5.2.2 磷酸盐标准缓冲溶液 [$c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0.025\text{mol/L}$, $c(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 0.025\text{mol/L}$].

4.5.3 仪器、设备

通常实验室用仪器和：

酸度计：灵敏度为 0.01pH 单位。

4.5.4 分析步骤

称取 5g(精确至 0.1g)试样置于 100mL 烧杯中,加 50mL 水,搅拌均匀,澄清后用酸度计测定 pH 值。

4.5.5 分析结果的表述

磷酸氢钙的 pH 值以 pH 表示。

4.5.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.1pH。

5 检验规则

5.1 本标准采用 GB/T 1250 中“修约值比较法”判断检验结果是否符合标准。

5.2 肥料级磷酸氢钙应由生产厂的产品质量监督检验部门进行检验,生产厂应保证所有出厂的产品均符合本标准要求。

5.3 使用单位有权按照本标准规定的试验方法和检验规则,对所收到的肥料级磷酸氢钙的质量进行检验,核验其指标是否符合本标准的要求。

5.4 如果检验结果中有一项指标不符合本标准要求时,应自两倍量的包装单元中重新采样进行复验,复验结果即使有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品不能验收。

5.5 磷酸氢钙肥料按批检验,最大批量不超过 200t。

5.6 肥料级磷酸氢钙按照下列方法采样：

5.6.1 袋装采样。按表 2 要求确定采样袋数。

表 2

总包装袋数	采样袋数	总包装袋数	采样袋数
1~10	全部袋数	182~216	18
11~49	11	217~254	19
50~64	12	255~296	20
65~81	13	297~343	21
82~101	14	344~394	22
102~125	15	395~450	23
126~151	16	451~512	24
152~181	17		

超过 512 袋时,按式(5)计算采样袋数,如遇小数,进为整数。

$$\text{采样袋数} = 3 \times \sqrt[3]{N} \dots\dots\dots (5)$$

式中：N——每批肥料总袋数。

按表 2 或式(5)计算结果,抽出样品袋数,从每袋最长对角线插入取样器(采用 GB/T 6679 附录 A 中末端封闭的采样探子)至袋 3/4 处,取出不少于 100g 的样品,每批采样总量不得少于 2kg。

5.6.2 散装采样时,按 GB/T 6679 规定进行采样。

5.7 样品缩分：将选取的样品迅速混匀,然后用缩分器或四分法将样品缩分至不少于 500g,分装在一个清洁、干燥并具有磨口塞的广口瓶或带盖聚乙烯瓶中,贴上标签,注明生产厂名、产品名称、批号、取样日期、取样人姓名。一瓶供试样制备,一瓶密封保存两个月以备查用。

5.8 试样制备:在分析之前,从 5.7 中取一瓶 250g 缩分样品,混合均匀,用缩分法或四分法缩分至 100g 左右,粉碎至通过 0.5mm,置于洁净、干燥的瓶中,作质量分析之用。

5.9 当供需双方对产品质量发生异议需仲裁时,按《中华人民共和国产品质量法》有关规定仲裁。仲裁应按本标准规定的试验方法和检验规则进行。

6 包装、标识、贮存与运输

6.1 肥料级磷酸氢钙的包装,应按 GB 8569 规定进行,每袋净含量 (25.0 ± 0.5) kg 或 (50.0 ± 1.0) kg,平均每袋净含量不得低于 25.0kg 或 50.0kg。

6.2 包装袋上应印刷下列标识:产品名称、商标、有效五氧化二磷含量、等级、净含量、本标准号、生产厂名、厂址,并注明不宜用于拌种。

6.3 每批出厂产品都应附有质量合格证,其内容包括:产品名称、生产日期或批号、检验结果、检验人、本标准号、生产厂名称、厂址。

6.4 肥料级磷酸氢钙应存放于阴凉干燥处,在运输和贮存过程中,应注意轻放,并防潮、防晒、防包装袋破裂。