

ICS 65.080

G 21

备案号:34622—2012

HG

ZB-19

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4219—2011

磷石膏土壤调理剂

Soil conditioner phosphogypsum

2011-12-20 发布

2012-07-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。
请注意本文件的某些内容有可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会(SAC/TC105)归口。

本标准主要起草单位：国家化肥质量监督检验中心(上海)、云南云天化国际化工股份有限公司、云南省化工研究院。

本标准主要起草人：冯卓、李英翔、曾波、桂素萍、商照聪、张应虎、刘刚、陈萌、李周。

本标准为首次发布。

磷石膏土壤调理剂

1 范围

本标准规定了磷石膏土壤调理剂的要求、试验方法、检验规则以及包装、标识、运输和贮存。
本标准适用于以湿法磷酸的副产物为原料加工生产的、主要用于改良碱性土壤和石灰性土壤的磷石膏,主要成分为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。

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,仅所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/T 6679 固体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 18382 肥料标识 内容和要求
- GB/T 19203—2003 复混肥料中钙、镁、硫含量的测定
- GB/T 23349—2009 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标
- GB/T 23456—2009 磷石膏
- HG/T 2843 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 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

磷石膏 phosphogypsum

指在湿法磷酸生产过程中,浓硫酸与磷矿粉作用,萃取出磷酸后,剩下的含少量磷的硫酸钙。

4 要求

- 4.1 外观:粉状疏松物,无机械杂质。
- 4.2 理化指标应符合表 1 和包装标明值的要求。

表 1 要求

项 目	指 标
钙的质量分数(以 Ca 计,干基)/%	≥ 17.0
硫的质量分数(以 S 计,干基)/%	≥ 14.0
pH 值	3.0~6.5
游离水的质量分数(H_2O) ^a /%	≤ 25
水溶性氟的质量分数(以 F 计,干基)/%	≤ 0.3
^a 游离水的质量分数指标可由供需双方协议确定。	

- 4.3 砷、镉、铅、铬、汞含量应符合 GB/T 23349 的要求。

5 试验方法

警告:试剂中的盐酸溶液具有腐蚀性,乙醇易燃,试验人员应进行适当防护。本标准并未指出所有

可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

本标准中所用试剂、水和溶液的配制,在未注明规格和配制方法时,均应按 HG/T 2843 的规定执行。

5.1 外观

目视法测定。

5.2 钙含量

5.2.1 试样溶液的制备

做两份试料的平行测定。

称取测定游离水后的干基试样约 2 g(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,加入(1+1)盐酸溶液 50 mL,加热煮沸 10 min,再加水稀释至 50 mL,煮沸 5 min,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀后干过滤。

5.2.2 测定

吸取含 Ca 约 15 mg 的试样溶液,按 GB/T 19203—2003 中 3.4.4.1 进行测定,按 GB/T 19203—2003 中 3.4.5.1 计算,允许差应符合 GB/T 19203—2003 中 3.4.6 的要求。

5.3 硫含量

吸取含 S 约 60 mg 的试样溶液(5.2.1),按 GB/T 19203—2003 中第 3.5 条规定进行。

5.4 pH 值

按附录 A 进行。

5.5 游离水

按附录 B 进行。

5.6 水溶性氟

5.6.1 试样溶液的制备

称取试样约 1 g(精确至 0.001 g),放入研钵中,加水 30 mL,研磨 15 min,将研磨后试样全部转移至 100 mL 容量瓶中定容,静置 30 min 后,用中速定性滤纸进行干过滤。

5.6.2 测定

按 GB/T 23456—2009 中附录 A 的规定进行。

5.6.3 分析结果的计算

水溶性氟质量分数 w_1 ,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times \frac{100 - w_2}{100} \times \frac{10}{100}} \times 100 = \frac{m_1}{m(100 - w_2)} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

式中:

m_1 ——从标准曲线上查得的或回归曲线上计算出的氟的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

w_2 ——游离水含量,数值以 % 表示。

计算结果保留到小数点后两位。取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

5.7 砷、镉、铅、铬、汞

方法一(仲裁法):按 GB/T 23349 规定进行。

方法二:电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES 法),按附录 C 进行。

6 检验规则

6.1 检验类别及检验项目

产品检验分为出厂检验和型式检验,表 1 中钙、硫、pH 值和外观为出厂检验项目,型式检验包括第

4 章要求的全部项目。型式检验项目在出现下列情况之一时,应进行测定:

- 正式生产时,原料、工艺发生变化;
- 正式生产时,定期或积累到一定量后,应周期性进行一次型式检验;
- 产品停产半年以上恢复生产时;
- 国家质量监督机构提出型式检验的要求时。

6.2 组批

产品按批检验,以一天或两天的产量为一批,对于年产量小于 90×10^4 t 的生产厂,最大批量应不超过 3 000 t;对于年产量等于或大于 90×10^4 t 的生产厂,最大批量应不超过 5 000 t。

6.3 采样方案

6.3.1 袋装产品

不超过 512 袋时,按表 2 确定最少采样袋数;超过 512 袋时,按式(2)计算结果确定最小采样袋数,计算结果如遇小数,应进为整数。

最少采样袋数 = $3 \times \sqrt[3]{N}$ (2)

式中:

N——每批产品总袋数。

表 2 采样袋数的确定

总袋数	最少采样袋数	总袋数	最少采样袋数
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		

按表 2 或式(2)计算结果,随机抽取一定袋数,用采样器从每袋最长对角线插入至袋的三分之二处,取出不少于 100 g 样品,每批取样总量不少于 2 kg。

6.3.2 散装产品

按 GB/T 6679 规定进行。

6.4 样品缩分和试样制备

6.4.1 样品缩分

将采取的样品充分混匀,用缩分器或四分法将样品缩分至 1 kg,分装于两个洁净干燥的 500 mL 具有磨口塞的广口瓶、聚乙烯瓶中(生产企业也可用洁净干燥的塑料自封袋盛装样品),密封,贴上标签,注明生产企业名称、产品名称、批号或生产日期、批量、采样日期、采样人姓名,一瓶作产品质量分析,另一瓶保存二个月,以备查用。

6.4.2 试样制备

由 6.4.1 中取一瓶 500 g 样品,经多次缩分后取出约 100 g 样品,研磨至全部通过 1.00 mm 孔径筛,混合均匀,置于洁净、干燥瓶中,作质量分析用。

6.5 结果判定

6.5.1 本标准中产品质量指标合格判定,采用 GB/T 8170—2008 中“修约值比较法”。

6.5.2 型式检验项目全部符合要求时,判该批产品合格。

6.5.3 生产企业出厂检验时:出厂检验项目全部符合要求时,判该批产品合格;如果有一项指标不符合本标准的要求,应重新自二倍量的包装袋中采取样品进行检验,重新检验结果中,即使有一项指标不符合标准要求时,则整批产品为不合格;如果有两项及两项以上指标不符合本标准的要求,判该批产品不合格。

6.5.4 每批产品应附有质量证明书,内容包括:产品名称、生产企业名称、生产日期(或批号)、钙含量、硫含量、pH 值、净含量和本标准号。

7 标识

7.1 袋装产品外包装的主视面上,或散装产品的质量证明书上,应有以下说明:“本产品呈弱酸性,主要用于改良碱性土壤和石灰性土壤,不能代替肥料施用,使用时应参照使用说明”。

7.2 袋装产品的外包装上或散装产品的质量证明书上,应标明产品名称、钙含量、硫含量、生产厂名称、地址、本标准号以及其他法律法规规定的应标注的内容。袋装产品每袋净含量应标明单一数值,如 50 kg。

7.3 袋装产品包装袋反面或散装产品的质量证明书上,应有详细的使用说明,内容包括适用的土壤类型、施用量、适用和不适用作物,以及“长期连续施用可能造成土壤板结”的警示语。

7.4 其余应符合 GB 18382。

8 包装、运输和贮存

8.1 散装产品,净含量不得低于声明值。

8.2 袋装产品应采用塑料编织袋包装,规格为 1 000 kg、50.0 kg、40.0 kg,每袋净含量允许范围分别为 $(1\,000 \pm 10)$ kg、 (50.0 ± 0.5) kg、 (40.0 ± 0.4) kg,每批产品平均每袋净含量不得低于 1 000 kg、50.0 kg、40.0 kg。包装规格也可由供需双方协议确定。

8.3 在运输及贮存过程中,均应防止受潮、雨淋和包装破损。产品可以包装或散装形式运输。产品应贮存于阴凉、干燥处,在运输过程中应防潮、防晒、防破裂。

附 录 A
(规范性附录)

磷石膏 pH 值的测定 酸度计法

A.1 原理

试样经水溶解后,用 pH 酸度计测定水溶液的 pH 值。

A.2 试剂和材料

A.2.1 苯二甲酸盐标准缓冲溶液:pH 值为 4.01(25℃)。

A.2.2 磷酸盐标准缓冲溶液:pH 值为 6.86(25℃)。

A.3 仪器

A.3.1 通常实验室仪器;

A.3.2 酸度计:灵敏度为 0.01pH 单位。

A.4 分析步骤

称取约 1 g 样品(精确至 0.001 g),置于烧杯中,加入 250 mL 无二氧化碳的水,充分搅拌 3 min,静置 15 min 后,用 pH 酸度计测定。测定前,用标准缓冲溶液对酸度计进行校验。

A.5 分析结果的计算

酸度以 pH 值表示。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,保留到小数点后一位。

A.6 允许差

平行测定结果的绝对差值不大于 0.2pH 单位。

附 录 B
(规范性附录)
磷石膏中游离水的测定

B.1 原理

试样用无水乙醇洗涤,在 80℃下干燥后,用质量损失计算其游离水含量。

B.2 试剂和材料

B.2.1 无水乙醇。

B.3 仪器设备

B.3.1 通常实验室用仪器;

B.3.2 电热恒温干燥箱;

B.3.3 布氏漏斗, d 60 mm;

B.3.4 表面皿。

B.4 测定

称取试料约 20 g(精确至 0.001 g),置于 100 mL 烧杯中,加入无水乙醇 50 mL,搅拌均匀后用布氏漏斗抽滤(其内已预先铺有两张已恒重的滤纸),用无水乙醇洗涤烧杯 2~3 次(每次约 10 mL),将沉淀全部移入布氏漏斗中,再用无水乙醇洗涤 2~3 次,将滤纸和沉淀全部转移至已在 80℃干燥至质量恒定的表面皿中,在 80℃的电热恒温干燥箱内干燥 60 min,取出在干燥器中冷却 30 min 后称量(该样品为磷石膏干基样品,供测定钙、硫用)。

B.5 分析结果的计算

游离水的质量分数 w_2 ,数值以 % 表示,按式(B.1)计算:

$$w_2 = \frac{(m - m_1)}{m} \times 100 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

m ——干燥前试料质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——干燥后试料质量的数值,单位为克(g)。

计算结果保留至小数点后一位。取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

B.6 允许差

平行测定结果的绝对差值不大于 0.5 %,不同实验室测定结果的绝对差值不大于 1.0 %。

附录 C

(规范性附录)

磷石膏中砷、镉、铅、铬、汞的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES 法)

C.1 原理

试样溶液经雾化系统雾化后形成气溶胶进入等离子内,溶液中的砷、镉、铅、铬、汞在高温和氩气气氛中蒸发、原子化、激发和电离至高能态,处于高能态的原子跃迁至基态时产生具有特征波长的电磁辐射,辐射强度与各原子浓度成正比。

C.2 试剂和材料

本实验用水应符合 GB/T 6682 中的二级水规格,标准溶液应使用有证单一元素溶液标准物质或按 HG/T 2843 规定配制。

C.2.1 砷标准溶液:100 mg/L;

C.2.2 镉标准溶液:100 mg/L;

C.2.3 铅标准溶液:100 mg/L;

C.2.4 铬标准溶液:100 mg/L;

C.2.5 汞标准溶液:100 mg/L;

C.2.6 混合标准溶液:根据样品中各元素的含量,将砷、镉、铅、铬、汞单元素标准溶液配制成 4~5 组质量浓度成比例的混合标准溶液;

C.2.7 氩气:分析纯;

C.2.8 盐酸:优级纯;

C.2.9 硝酸:优级纯。

C.3 仪器

C.3.1 通常实验室仪器;

C.3.2 电感耦合等离子体发射光谱仪。

C.4 分析步骤

C.4.1 试样溶液和空白溶液的制备

按照 GB/T 23349—2009 中第 4.1 条规定进行。

C.4.2 测定波长的选择

As (189.0 nm、193.7 nm、197.1 nm);

Cd (226.5 nm、228.8 nm、284.3 nm);

Pb (220.3 nm、224.6 nm);

Cr (267.7 nm、283.5 nm、206.5 nm);

Hg (184.9 nm、194.2 nm)。

C.4.3 工作曲线的绘制

根据待测元素的性质,参照仪器使用说明书,进行氩气流量、射频发生器功率、提升量、积分时间等最佳工作条件选择,然后在选定的波长下,将混合标准溶液导入仪器,测定各标准溶液的辐射强度。以各标准溶液的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,相应的辐射强度为纵坐标,绘制工作曲线。

C.4.4 测定

将试样溶液在与测定标准溶液相同的条件下,测得各元素的辐射强度,在工作曲线上查出相应的元

素的质量浓度($\mu\text{g/mL}$)。

C.4.5 空白试验

采用空白溶液,其他步骤同试样溶液的测定。

C.5 分析结果的计算

各元素含量 w_3 ,数值以%表示,按式(C.1)计算:

$$w_3 = \frac{(c - c_0) \times 250 \times 10^{-6}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

式中:

c ——由工作曲线上查出的试样溶液中各元素的质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

c_0 ——由工作曲线查出的空白溶液中各元素的质量浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

250——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

C.6 允许差

平行测定结果的相对偏差应符合下表要求:

待测元素含量/%	允许相对偏差/%
≤ 0.0001	100
$0.0001 \sim 0.0020$	50
≥ 0.0020	25