

前 言

本标准参照国际标准 ISO 10084:1992《固体肥料 酸溶性硫含量测定 重量法》测定复混肥料中的硫含量；钙、镁含量测定采用 EDTA 容量法。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会归口。

本标准起草单位：上海化工研究院、中国-阿拉伯化肥有限公司。

本标准主要起草人：范宾、王连军、张求真、王寅、杜显兰、刘刚、刘赞。

本标准是首次发布。

复混肥料中钙、镁、硫含量的测定

1 范围

本标准规定了复混肥料(复合肥料)中总钙、总镁、总硫含量的测定方法。

本标准适用于各种复混肥料(复合肥料)中总钙、总镁、总硫含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 8571 复混肥料 实验室样品制备

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

3 试验方法

3.1 一般规定

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—1997 之规定。

3.2 实验室样品制备

按 GB/T 8571 规定制备实验室样品。

3.3 试样溶液的制备

3.3.1 试剂和材料

3.3.1.1 硝酸;

3.3.1.2 高氯酸。

3.3.2 试样溶液的制备

称取 4 g~5 g 的试样(精确至 0.000 2 g)(若硫含量的质量分数低于 2%,则称样量为 10 g)置于 400 mL 高型烧杯中,加入 20 mL~30 mL 硝酸,不盖表面皿,小心摇匀,在通风橱内用电热板慢慢煮沸消化至近干涸以分解试样和赶尽硝酸。稍冷加入 10 mL 高氯酸,盖上表面皿,缓慢加热至冒高氯酸的白烟,继续加热直至溶液呈无色或淡色清液(注意:不要蒸干!)(必要时,短时间放置冷却后,补加硝酸数毫升再加热)。冷却至室温,定量转移至 250 mL 量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。干过滤,弃去最初几毫升滤液,待用。

3.4 总钙、总镁含量的测定 乙二胺四乙酸二钠容量法

3.4.1 原理

用三乙醇胺、乙二胺、盐酸羟胺和淀粉溶液消除干扰离子的影响,在 pH 值 12~13 条件下,镁以氢氧化镁形式沉淀,以钙黄绿素为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液配位滴定总钙;在 pH 值 10 条件下,以 K-B 为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液配位滴定钙镁总量。从钙镁总量中扣除钙的量即为镁的量。

3.4.2 试剂和材料

3.4.2.1 盐酸羟胺;

3.4.2.2 乙二胺;

- 3.4.2.3 三乙醇胺溶液:1+3;
- 3.4.2.4 氢氧化钾溶液:200 g/L;
- 3.4.2.5 淀粉溶液:10 g/L。称取 1 g 可溶性淀粉于 200 mL 烧杯中,加 5 mL 水润湿,加 95 mL 沸水搅拌,煮沸,冷却备用;
- 3.4.2.6 氨-氯化铵缓冲溶液:pH≈10。按 HG/T 2843—1997 中 9.5.1 的方法进行配制;
- 3.4.2.7 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液:c(EDTA)=0.02 mol/L;
- 3.4.2.8 孔雀石绿指示液:1 g/L;
- 3.4.2.9 钙黄绿素-甲基百里香酚蓝指示剂(简称钙黄绿素指示剂):0.10 g 钙黄绿素与 0.10 g 甲基麝香草酚蓝(或甲基百里香酚蓝)与 0.03 g 百里香酚酞、5 g 氯化钾研细混匀,贮存于磨口瓶中备用;
- 3.4.2.10 酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂(简称 K-B 指示剂)。

3.4.3 仪器

通常实验室用仪器。

3.4.4 分析步骤

3.4.4.1 总钙含量测定

3.4.4.1.1 含量测定

准确吸取一定量的试样溶液(以 Ca 计 15 mg 以下)于三角烧瓶中,加水 50 mL,加淀粉溶液 10 mL、三乙醇胺溶液 8 mL、乙二胺 1 mL、1 滴孔雀石绿指示液,滴加氢氧化钾溶液至无色,再过量 10 mL,加 0.1 g 盐酸羟胺(每加一种试剂都须摇匀)、加钙黄绿素指示剂 0.1 g~0.3 g,在黑色背景下立即用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定至绿色荧光消失呈现紫红色为滴定终点。

3.4.4.1.2 空白试验

除不加试样外,须与试样测定采用完全相同的试剂、用量和分析步骤,进行平行试验。

3.4.4.2 钙镁总量测定

3.4.4.2.1 含量测定

准确吸取一定量的试样溶液(以 Ca 加 Mg 计,总量 15 mg 以下)于三角烧瓶中,加水 50 mL,加淀粉溶液 10 mL、三乙醇胺溶液 8 mL、乙二胺 1 mL,再加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液,加 0.1 g 盐酸羟胺(每加一种试剂都须摇匀)、0.1 g K-B 指示剂,此时溶液呈红色,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定至蓝色,若摇动半分钟仍不褪色认为达到滴定终点。

3.4.4.2.2 空白试验

除不加试样外,须与试样测定采用完全相同的试剂、用量和分析步骤,进行平行试验。

3.4.5 分析结果的表述

3.4.5.1 总钙(以 Ca 计)含量 w_1 以质量分数(%)表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{c_1(V_1 - V_{01}) \times 40.08}{1\ 000 \times m_1 \times V_2 / 250} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

式中:

- c_1 ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_1 ——测定钙含量时消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_{01} ——测定钙含量时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 40.08——钙(Ca)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol);
- m_1 ——试样质量,单位为克(g);
- V_2 ——测定钙含量时吸取试样溶液体积,单位为毫升(mL);
- 250——试样溶液总体积,单位为毫升(mL)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.4.5.2 总镁(以 Mg 计)含量 w_2 以质量分数(%)表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{c_1[(V_3 - V_{02})/V_4 - (V_1 - V_{01})/V_2] \times 24.31}{1\ 000 \times m_1/250} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_3 ——测定钙镁总量时消耗 EDTA 标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

V_{02} ——测定钙镁总量时空白试验消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——测定钙镁总量时吸取试样溶液体积,单位为毫升(mL);

24.31——镁(mg)的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。

3.4.6 允许差

平行测定结果的绝对差值不大于 0.20%;

不同实验室测定结果的绝对差值不大于 0.30%。

3.5 总硫含量的测定(灼烧法和烘干法)

3.5.1 原理

试样在酸性溶液中,硫酸根和钡离子生成难溶的 $BaSO_4$ 沉淀,经过滤、洗涤、灼烧或烘干、称重,进而计算出硫的含量。

3.5.2 试剂和材料

3.5.2.1 盐酸溶液:1+1;

3.5.2.2 硝酸溶液:1+1;

3.5.2.3 氨水溶液:1+1;

3.5.2.4 氯化钡溶液: $c(BaCl_2)=0.5\text{ mol/L}$ 。称取 122 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 于 800 mL 水中,使之溶解,稀释至 1 L,混匀;

3.5.2.5 硝酸银溶液:5 g/L。称取 0.5 g 硝酸银溶于 100 mL 水中,加入 2~3 滴硝酸溶液混匀,贮存于棕色瓶中;

3.5.2.6 乙二胺四乙酸二钠溶液:10 g/L。称取 10 g 乙二胺四乙酸二钠溶于水,稀释至 1 L,混匀;

3.5.2.7 甲基红指示液:10 g/L。

3.5.3 仪器

3.5.3.1 通常实验室用仪器;

3.5.3.2 干燥箱:温度可控制在 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 或(和) $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$;

3.5.3.3 箱式电阻炉:温度可控制在 $800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$;

3.5.3.4 玻璃坩埚式滤器:4 号,容积 30 mL。

3.5.4 分析步骤

吸取含 40 mg~240 mg 硫的试液于 400 mL 的烧杯中,加入 2~3 滴甲基红指示液,用氨水溶液调至试液有沉淀生成或试液呈橙黄色,加入盐酸溶液 4 mL、乙二胺四乙酸二钠溶液 5 mL,用水稀释至 200 mL,盖上表面皿,放在电热板上加热近沸,在搅拌下逐滴加入 $BaCl_2$ 溶液 20 mL,使其慢慢沸腾 3 min~5 min 后,盖上表面皿在电热板或水浴(约 60°C)保温 1 h,使沉淀陈化,冷却至室温。

3.5.4.1 总硫含量测定

3.5.4.1.1 灼烧法(仲裁法)

用长颈玻璃漏斗及定量滤纸过滤沉淀,以倾泻法过滤,然后用温水洗涤沉淀至滤液中无 Cl^- 为止(用硝酸银溶液检验滤液),再用温水洗涤沉淀 4~5 次,将沉淀置于预先在 $800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 下恒重的瓷坩埚中。将沉淀连同瓷坩埚置于 $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 1 h,然后移入箱式电阻炉,在 $800^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 下灼烧 0.5 h,取出后先放在炉旁在空气中冷却 1 min~2 min,然后放在干燥器内冷却至室温,称重。

3.5.4.1.2 烘干法

用已在 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥至恒重的玻璃坩埚式滤器过滤沉淀,以倾泻法过滤,然后用温水洗涤沉

淀至滤液中无 Cl^- 为止(用硝酸银溶液检验滤液),再用温水洗涤沉淀 4~5 次,将沉淀连同玻璃坩埚式滤器置于 $180^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 1 h,取出后放在干燥器内冷却至室温,称重。

3.5.4.2 空白试验

除不加试样外,须与试样测定采用完全相同的试剂、用量和分析步骤,进行平行试验。

3.5.5 分析结果的表述

总硫(以 S 计)含量 w_3 ,以质量分数(%)表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{(m_2 - m_3) \times 0.1374}{m_4 \times V_5 / 250} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_2 ——测定时沉淀的质量,单位为克(g);

m_3 ——空白试验中沉淀的质量,单位为克(g);

0.1374——硫(S)的摩尔质量与硫酸钡(BaSO_4)的摩尔质量的比值,无单位;

m_4 ——试料质量,单位为克(g);

V_5 ——测定总硫含量时吸取试液体积,单位为毫升(mL);

250——试样溶液总体积,单位为毫升(mL)。

取平行测定结果的算术平均值作为测定结果。

3.5.6 允许差

平行测定结果的绝对差值不大于 0.20%;

不同实验室测定结果的绝对差值不大于 0.40%。

