

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5514~5516—2019

含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵，
含海藻酸磷酸一铵、磷酸二铵
以及含硫酸脲复合肥料
(2019)

2019-08-02 发布

2020-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5514—2019	含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵	(1)
HG/T 5515—2019	含海藻酸磷酸一铵、磷酸二铵	(15)
HG/T 5516—2019	含硫酸脲复合肥料	(29)

中国石化

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5514—2019

含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵

Monoammonium phosphate and diammonium phosphate containing humic acid

2019-08-02 发布

2020-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准根据 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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腐植酸肥料分技术委员会（SAC/TC105/SC7）和磷复肥分技术委员会（SAC/TC105/SC3）归口。

本标准起草单位：中国农业科学院农业资源与农业区划研究所、云南云天化股份有限公司、中海石油化学股份有限公司、上海化工研究院有限公司、贵州开磷集团股份有限公司、安徽六国化工股份有限公司、河北天人化工股份有限公司、湖北祥云（集团）股份有限公司、辽宁普天科技有限公司、秦皇岛五弦维爱科技开发有限公司、山东鲁北化工股份有限公司、山东恩宝生物科技有限公司。

本标准主要起草人：赵秉强、商照聪、袁亮、沈兵、李英翔、徐志强、李伟、徐东奎、徐魁、蒋太光、陈忠华、田树刚、沈浩、王宝安、解艳俊、程来斌、章磊、邹德乙、田耀雄、郭书利、张守福、吕天宝、冯祥义、高仁升。

含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵

1 范围

本标准规定了含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵的术语和定义、要求、试验方法、检验规则、标识、包装、运输和贮存。

本标准适用于将以矿物源腐植酸为主要原料制备的腐植酸添加到磷酸一铵、磷酸二铵生产过程中制成的含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵产品。

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 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 8569 固体化学肥料包装

GB/T 10205 磷酸一铵、磷酸二铵

GB/T 10209.1 磷酸一铵、磷酸二铵的测定方法 第1部分：总氮含量

GB/T 10209.2 磷酸一铵、磷酸二铵的测定方法 第2部分：磷含量

GB/T 10209.3 磷酸一铵、磷酸二铵的测定方法 第3部分：水分

GB/T 10209.4 磷酸一铵、磷酸二铵的测定方法 第4部分：粒度

GB 18382 肥料标识 内容和要求

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。

3.1

腐植酸 humic acid

由动植物残体，主要是植物的残体，经过微生物的分解和转化，以及经地球物理、化学的一系列相互作用，形成的一类富含羧基、酚羟基、甲氧基等含氧官能团的芳香族无定形高分子化合物的混合物。

3.2

含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵 monoammonium phosphate and diammonium phosphate containing humic acid

将以矿物源腐植酸为主要原料制备的腐植酸添加到磷酸一铵、磷酸二铵生产过程中制成的具有降低磷素固定率效果的产品。

3.3

水溶性磷固定差异率 fixation variance rate of water-soluble phosphorus

磷酸一铵、磷酸二铵中的水溶性磷与钙离子反应生成沉淀，通过测定剩余的水溶性磷，计算磷酸一铵或磷酸二铵的水溶性磷固定率（被钙离子固定的水溶性磷与总水溶性磷的比值）和含腐植酸磷酸一铵或含腐植酸磷酸二铵的水溶性磷固定率，计算二者的差值与前者的比值。

4 要求

4.1 外观

褐色或黑色，粉状或粒状，无机械杂质。

4.2 技术指标

含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵应符合表 1 的要求。

表 1 含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵的要求

项 目	含腐植酸磷酸一铵	含腐植酸磷酸二铵
总养分（N+P ₂ O ₅ ）的质量分数 ^a /％	≥ 52.0	53.0
总氮（N）的质量分数 ^a /％	≥ 9.0	13.0
有效磷（P ₂ O ₅ ）的质量分数 ^a /％	≥ 41.0	38.0
水溶性磷占有有效磷的百分率 ^a /％	≥ 75	
腐植酸的质量分数/％	≥ 0.3	
水溶性磷固定差异率/％	≥ 25	
水分（H ₂ O）的质量分数 ^b /％	≤ 3.0	
粒度（1.00 mm～4.00 mm） ^c /％	≥ 80	
^a 同时还应符合 GB/T 10205 的要求。 ^b 水分以生产企业出厂检验数据为准。 ^c 粉状产品无粒度要求。		

5 试验方法

5.1 一般规定

本标准中所使用的水，在未说明规格时，应符合 HG/T 2843 的规定；本标准中所用的试剂，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂；本标准中所用的标准滴定溶液、标准溶液、试剂溶液和指示剂溶液，在未说明配制方法时，均按 HG/T 2843 配制。

5.2 外观

目视法。

5.3 总氮

按 GB/T 10209.1 进行。

5.4 有效磷的测定和水溶性磷占有效磷的百分率的计算

按 GB/T 10209.2 进行。

5.5 腐植酸

按附录 A 进行。

5.6 水溶性磷固定差异率

按附录 B 进行。

5.7 水分

按 GB/T 10209.3 中的真空烘箱法进行。

5.8 粒度

按 GB/T 10209.4 进行。

6 检验规则

6.1 检验类别及检验项目

产品检验包括出厂检验和型式检验。

第 4 章中除水溶性磷固定差异率外的项目为出厂检验项目。

型式检验包括第 4 章的全部项目，在下列情况时应进行测定：

- 新产品设计定型鉴定及批试生产定型鉴定；
- 正式生产后，如结构、材料、工艺有较大改变，可能影响产品质量指标时；
- 正常生产时，按周期进行型式检验，每 6 个月至少检验一次；
- 产品长期停产后，恢复生产时；
- 产品质量监督机构提出型式检验要求时。

6.2 组批

产品按批检验，以 1 班或 1 天的产量为一批，最大批量为 1 000 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；大于 512 袋时，按公式 (1) 计算结果确定最少采样袋数，如遇小数则进位为整数。

表 2 最少采样袋数的确定

总的包装袋数	选取的最少采样袋数	总的包装袋数	选取的最少采样袋数
1~10	全部	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		

$$n=3 \sqrt[3]{N}$$
 (1)

式中：

n ——最少采样袋数；
 N ——每批产品的总袋数。

按表 2 或公式（1）计算结果，随机抽取采样袋数。用采样器从每袋最长对角线插入取样器至袋的 3/4 处采取不少于 100 g 样品，每批采取样品量不得少于 2 kg。

6.3.2 散装产品

按 GB/T 6679 的规定进行采样。

6.4 样品缩分和试样制备

6.4.1 样品缩分

将采取样品迅速用缩分器或四分法缩分至 600 g~1 200 g，分装于两个清洁、干燥、带磨口塞的广口瓶或聚乙烯瓶中密封，贴上标签，注明生产企业名称、产品名称、产品类别、批号或生产日期、取样日期和取样人姓名。一瓶做产品质量分析；另一瓶保存 2 个月，以备查用。

6.4.2 试样制备

6.4.2.1 粒状产品腐植酸含量测定用的试样：称取约 30 g 样品，加入 9 mL~15 mL 甲苯，搅拌 1 min 后，将甲苯倒出，如此重复 3 次~5 次至甲苯溶液澄清，于 30 ℃下静置 30 min（肥料颗粒表面甲苯完全挥发）。将经甲苯处理过的试料粉碎，全部通过 0.50 mm 孔径试验筛。余下样品供粒度测定用。

6.4.2.2 粉状产品的全部指标及粒状产品除腐植酸含量外指标测定用的试样：由 6.4.1 中取一瓶样品，经多次缩分后取出约 100 g 样品，迅速研磨至全部通过 0.50 mm 孔径试验筛，混匀，置于洁净、干燥的瓶中。

6.5 结果判定

6.5.1 产品质量指标合格判断，采用 GB/T 8170 中“修约值比较法”。

6.5.2 检验项目的检验结果全部符合本标准要求时，判该批产品合格。

6.5.3 出厂检验时,如果检验结果中有一项指标不符合本标准要求,应重新自2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本标准要求,判该批产品不合格。

6.5.4 每批检验合格的出厂产品应附有质量证明书,其内容包括:生产企业名称及地址、产品名称、产品类别、批号或生产日期、总养分、配合式或主要养分含量、腐植酸含量、水溶性磷固定差异率(以最近一次型式检验结果标注)、本标准编号和法律法规要求标注的内容。

7 标识

7.1 产品名称为“含腐植酸磷酸一铵”“含腐植酸磷酸二铵”,并应在产品包装容器正面标明产品名称,应以配合式标明总氮、有效五氧化二磷含量(如18-46-0)、腐植酸含量、水溶性磷固定差异率、本标准编号、GB/T 10205及其年代号。

7.2 应以单一数值标明每袋净含量。

7.3 在包装容器背面标注产品使用说明。

7.4 其余执行GB 18382。

8 包装、运输和贮存

8.1 产品应使用符合GB/T 8569中磷酸铵的材料进行包装,包装规格为50.0 kg、40.0 kg、25.0 kg或10.0 kg,每袋净含量允许范围分别为 (50 ± 0.5) kg、 (40 ± 0.4) kg、 (25 ± 0.25) kg、 (10 ± 0.1) kg,每批产品平均每袋净含量不得低于50.0 kg、40.0 kg、25.0 kg、10.0 kg。当用户对每袋净含量有特殊要求时,可由供需双方协商解决,以双方合同规定为准。

8.2 在标明的每袋净含量范围内的产品中有添加物时,必须与原物料混合均匀,不得以小包装形式放入包装袋中。

8.3 在符合GB/T 8569规定的前提下,宜使用经济实用型包装。

8.4 产品应贮存于阴凉、干燥处,在运输过程中应防潮、防晒、防破损。

附录 A

(规范性附录)

腐植酸含量的测定

硫酸-重铬酸钾氧化后分光光度法

警告——试剂中的浓硫酸、氢氧化钠具有腐蚀性，重铬酸钾及其溶液具有氧化性，甲苯易燃、有害、刺激皮肤和眼睛，相关操作应在通风橱内进行。本附录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。

A.1 方法提要

用甲苯去除粒状产品颗粒表面的包裹油，待甲苯完全挥发后，用焦磷酸钠碱抽提液提取肥料中的腐植酸。在强酸性条件下，试样中的腐植酸将部分 6 价铬 (Cr^{+6}) 还原成绿色的 3 价铬 (Cr^{+3})，用比色法测定 3 价铬的吸光度。以葡萄糖标准溶液的碳氧化液为标准色阶 (590 nm)，可计算出含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵产品中腐植酸含量。

A.2 试剂和溶液

A.2.1 浓硫酸： $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。

A.2.2 甲苯。

A.2.3 有机碳标准溶液： $c(\text{C})=1\,000\text{ mg/L}$ 。

称取 2.750 g 葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，溶于水，定容至 1 L。

A.2.4 重铬酸钾溶液： $c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=0.2\text{ mol/L}$ 。

称取 9.81 g 重铬酸钾，溶于 800 mL 水中，定容稀释至 1 L，贮于棕色试剂瓶中备用。

A.2.5 焦磷酸钠碱抽提液。

称取 15 g 焦磷酸钠 ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 和 7 g 氢氧化钠 (NaOH)，溶解到 1 L 水中，密闭保存。

A.3 仪器

A.3.1 分光光度计。

A.3.2 离心机。

A.3.3 常用实验室仪器。

A.4 分析步骤

A.4.1 标准曲线的绘制

分别吸取有机碳标准溶液 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL、2.0 mL、2.5 mL，加到 250 mL 锥

形瓶中，加水补至 10.0 mL，相应的含碳量分别为 0 mg、0.5 mg、1.0 mg、1.5 mg、2.0 mg、2.5 mg。向锥形瓶中准确加入 5.00 mL 重铬酸钾溶液，然后沿瓶壁缓慢加入 15 mL 浓硫酸，避免溅出，摇匀。将锥形瓶置于 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中，30 min 后将锥形瓶取出，放入冷水中冷却至室温。将锥形瓶内液体全部转移至 50 mL 容量瓶中，定容、摇匀。用 1 cm 光径比色杯在 590 nm 波长处测定吸光度值，绘制标准曲线。

A.4.2 样品前处理

粒状产品按 6.4.2.1 进行，粉状产品按 6.4.2.2 进行。

A.4.3 腐植酸含量的测定

做两份试料的平行测定。

称取 10 g（精确至 0.002 g）经 A.4.2 步骤得到的试样于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 焦磷酸钠碱抽提液，摇动使试样浸润，在锥形瓶口盖一小漏斗，置于 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的水浴中，加热抽提 2 h，每隔 30 min 摇动一次。

取出锥形瓶，冷却至室温。将抽提液及残渣全部转入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。在 5 000 r/min 的转速下离心 10 min，得到上清液。

准确吸取 10 mL 上清液于 250 mL 锥形瓶中，准确加入 5.00 mL 重铬酸钾溶液，再加入 15 mL 浓硫酸，氧化、定容步骤同 A.4.1。测定滤液的吸光度值。

A.5 分析结果的表述

试样中腐植酸含量 w ，数值以质量分数%表示，按公式（A.1）计算：

$$w = \frac{ct_s}{m \times 0.58 \times 1\,000} \times 1.1 \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

c ——由标准曲线查出的试样含碳量的数值，单位为毫克（mg）；

t_s ——试液的分取倍数（ $t_s=10$ ）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）；

0.58——有机碳换算为腐植酸的系数；

1 000——毫克换算为克的系数；

1.1——氧化校正系数。

计算结果保留至小数点后 2 位，取两次测定结果的算术平均值为测定结果。

A.6 允许差

平行测定结果的相对差值应不大于 20%。

附 录 B
(规范性附录)
水溶性磷固定差异率的测定
氯化钙沉淀法

警告——试剂中的浓硫酸、氢氧化钠及其溶液具有腐蚀性，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。

B.1 方法提要

在一定 pH 值下，磷酸一铵或磷酸二铵中的水溶性磷与钙离子反应生成沉淀，通过测定剩余的水溶性磷含量，计算分析纯磷酸一铵或分析纯磷酸二铵的水溶性磷固定率（被钙离子固定的水溶性磷与水溶性磷总量的比值）和含腐植酸磷酸一铵或含腐植酸磷酸二铵的水溶性磷固定率，计算二者的差值与前者的比值。

B.2 试剂和材料

B.2.1 氯化钙溶液

B.2.1.1 分析纯磷酸一铵或分析纯磷酸二铵用氯化钙溶液

根据分析纯磷酸一铵（ P_2O_5 含量 61.7%）、分析纯磷酸二铵（ P_2O_5 含量 53.8%）的称样量 a_0 和水溶性磷含量 P_0 ，称取 $40a_0P_0$ g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ （精确至 0.000 1 g），加 60 mL 水溶解后，定容至 100 mL，摇匀备用。

B.2.1.2 试样用氯化钙溶液

根据含腐植酸磷酸一铵或含腐植酸磷酸二铵的称样量 a 和试样中水溶性磷含量 P_1 ，称取 $40aP_1$ g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ （精确至 0.000 1 g），加 60 mL 水溶解后，定容至 100 mL，摇匀备用。

B.2.2 钒钼酸铵溶液

A 液：25 g 钼酸铵溶于 400 mL 水中；

B 液：1.25 g 偏钒酸铵溶于 300 mL 沸水中，冷却后加入 250 mL 浓硝酸，再冷却至室温。

将 A 液缓慢倾入 B 液中，不断搅匀，用水稀释至 1 L，贮于棕色瓶中。

B.2.3 氢氧化钠溶液： $c(NaOH) = 6 \text{ mol/L}$

称取 24 g 氢氧化钠，溶于水，稀释至 100 mL。

B.2.4 硫酸溶液： $c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 6 \text{ mol/L}$

量取 17 mL 浓硫酸，缓慢加到 50 mL 水中，边加边搅拌，待冷却后用水稀释至 100 mL。

B.2.5 二硝基酚指示剂

称取 0.2 g 2,6-二硝基酚或 2,4-二硝基酚，溶于 100 mL 水中。

B.2.6 磷（以 P_2O_5 计）标准溶液： $\rho = 100 \text{ mg/L}$

称取 1.9176 g 磷酸二氢钾（于 130 °C 烘干 2 h）于 400 mL 烧杯中，用少量水溶解，转移到 1 L 容量瓶中，加水至 400 mL，加入 5 mL 浓硝酸，用水定容，摇匀，此为 1 000 mg/L 磷贮备液。准确吸取 50 mL 磷贮备液于 500 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀，此为 100 mg/L 磷标准溶液。

B.3 仪器**B.3.1 分光光度计。****B.3.2 恒温振荡器。****B.3.3 常用实验室仪器。****B.4 分析步骤****B.4.1 平行测定**

做两份试料的平行测定。

B.4.2 标准曲线的绘制

分别吸取 100 mg/L 磷标准溶液 0 mL（空白）、1.0 mL、2.0 mL、4.0 mL、8.0 mL、10.0 mL 于 50 mL 容量瓶中，加水至约 30 mL，加入 2 滴二硝基酚指示剂，用氢氧化钠溶液和硫酸溶液调至微黄色，准确加入 10.0 mL 钒钼酸铵溶液，用水定容，摇匀，室温下放置 20 min 后，在分光光度计上于波长 470 nm 处比色，以空白溶液调吸光度零点，测定溶液的吸光度值。此标准系列溶液磷（以 P_2O_5 计）的质量浓度为 0 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、8 mg/L、16 mg/L、20 mg/L。以吸光度值为横坐标、磷浓度值为纵坐标，绘制标准曲线。

B.4.3 水溶性磷的沉淀

分别配制分析纯磷酸一铵或分析纯磷酸二铵用氯化钙溶液（B.2.1.1）和试样用氯化钙溶液（B.2.1.2）。取适量试样，研磨并全部过 0.5 mm 筛。称取 1 g（精确至 0.000 1 g）试样于 250 mL 浸提瓶中，加入 30 mL 水，用氢氧化钠溶液调节至 pH 值 8.0（酸度计测量），然后将浸提瓶中液体转移到 50 mL 容量瓶中，定容。将容量瓶内液体再次全部转同一浸提瓶，用 40 mL 水分 4 次洗涤容量瓶，将液体倾入浸提瓶中，最后加入 10 mL 相应的氯化钙溶液，拧紧瓶盖，在振速为 180 次/min 的恒温振荡器中于 30 °C 下往复振荡 1 h 后，用双层滤纸干过滤，弃去最初滤液。

B.4.4 滤液中水溶性磷含量的测定

吸取 1 mL 滤液于 50 mL 容量瓶中，其他操作步骤同 B.4.2，测定吸光度值。含腐植酸磷酸一铵或含腐植酸磷酸二铵在标准曲线上查得的显色液磷含量记为 ρ_1 ，分析纯磷酸一铵或分析纯磷酸二铵在标准曲线上查得的显色液磷含量记为 ρ_0 。

B.5 分析结果的表述**B.5.1 含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵水溶性磷固定率 f ，数值以 % 表示，按公式（B.1）计算：**

$$f = \frac{P_1 a - \rho_1 V t_s \times 10^{-6}}{P_1 a} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

P_1 ——测定含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵的水溶性磷含量（以 P_2O_5 计），以%表示；

a ——含腐植酸磷酸一铵、含腐植酸磷酸二铵的称样质量的数值，单位为克（g）；

ρ_1 ——氯化钙沉淀步骤后测定试样滤液水溶性时由标准曲线查出的显色液中磷（ P_2O_5 ）的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——显色溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

t_s ——分取倍数；

10^{-6} ——毫升换算为升、毫克换算为克的系数。

计算结果保留至小数点后 1 位。取两次测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对差值不超过 20%。

B.5.2 分析纯磷酸一铵、分析纯磷酸二铵水溶性磷固定率 f_0 ，数值以%表示，按公式（B.2）计算：

$$f_0 = \frac{P_0 a_0 - \rho_0 V t_s \times 10^{-6}}{P_0 a_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

式中：

P_0 ——分析纯磷酸一铵或分析纯磷酸二铵的水溶性磷含量（以 P_2O_5 计），以%表示；

a_0 ——分析纯磷酸一铵、分析纯磷酸二铵的称样质量的数值，单位为克（g）；

ρ_0 ——氯化钙沉淀步骤后测定分析纯磷酸一铵、分析纯磷酸二铵滤液水溶性磷含量时由标准曲线查出的显色液中磷（ P_2O_5 ）的质量浓度的数值，单位为毫克每升（mg/L）；

V ——显色溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

t_s ——分取倍数；

10^{-6} ——毫升换算为升、毫克换算为克的系数。

计算结果保留至小数点后 1 位。取两次测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的相对差值不超过 20%。

B.5.3 含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵水溶性磷固定差异率 X ，数值以%表示，按公式（B.3）计算：

$$X = \frac{f_0 - f}{f_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

f_0 ——分析纯磷酸一铵、分析纯磷酸二铵的水溶性磷固定率，以%表示；

f ——含腐植酸磷酸一铵、磷酸二铵的水溶性磷固定率，以%表示。

计算结果保留至小数点后 1 位。