

前 言

本标准根据国内企业标准制定。本标准与国内企业标准相比：

- 1 本标准的要求分成两个等级：一等品、合格品。
- 2 各企业标准设置的指标项目不一，本标准根据用户要求设 8 项指标：锰(Mn)含量、磷酸及磷酸盐(以 P_2O_5 计)含量、铁(Fe)含量、硫酸盐(以 SO_4 计)含量、总酸度(滴度)、水解不溶物含量、加热减量。
- 3 试验方法比企业标准有较大改进，五氧化二磷测定，本行业标准采用国际通用的喹钼柠酮重量法测定，锰含量的测定采用硫酸亚铁铵法。其他项目的测定方法均采用我国有关标准。

本标准由中华人民共和国化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准起草单位：化学工业部天津化工研究院、湖南化学试剂总厂、重庆化学试剂总厂、重庆华南化工厂。

本标准主要起草人：刘淑英、尹兆武、林文新、蒋兴昌、余朝惠。

本标准委托化学工业部无机盐产品标准化技术归口单位负责解释。

中华人民共和国化工行业标准

工业磷酸二氢锰

HG/T 2831—1997

Manganese dihydrogen phosphate for industrial use

1 范围

本标准规定了工业磷酸二氢锰的要求、采样、试验方法以及标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于碳酸锰法、硫酸锰法、电解锰法制得的工业磷酸二氢锰。该产品主要用作钢铁制品的防锈磷化处理剂、在国防工业中用作各种武器润滑层和防护层。

分子式： $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$

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 191—1990 包装储运图示标志

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3049—1986 化工产品中铁含量测定通方法 邻菲罗啉分光光度法

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

GB/T 8946—1988 塑料编织袋

GB/T 8947—1988 复合塑料编织袋

3 要求

3.1 外观：白色、灰白色或带微红色的结晶。

3.2 工业磷酸二氢锰应符合表1要求。

表1 要求

项 目	指 标	
	一等品	合格品
磷酸及磷酸盐(以 P_2O_5 计)含量/%	46.0~52.0	46.0~52.0
锰(Mn)含量/% \geq	14.5	14.0
铁(Fe)含量/% \leq	0.2	0.5
硫酸盐(以 SO_4 计)含量/% \leq	0.05	0.07
总酸度(滴度) \geq	26.0	25.0

中华人民共和国化学工业部 1997-02-04 批准

1997-10-01 实施

表 1(完)

项 目	指 标	
	一等品	合格品
水解不溶物含量/%	≤ 3.0	6.0
加热减量/%	≤ 19.0	19.0

4 采样

4.1 每批产品不超过 5 t。

4.2 按 GB/T 6678 的 6.6 的规定确定采样单元数。每一塑料编织袋为一包装单元。采样时,将采样器斜插至料层深度的 3/4 处采样。从每个选取的包装单元中,取出不少于 50 g 的样品,将采得的样品混匀后按四分法缩分至约 500 g,立即装入两个清洁干燥带磨口塞的广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存三个月备查。

4.3 试验结果如有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行核验,核验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

5 试验方法

5.1 采用 GB/T 1250 的 5.2 规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。

5.2 本标准所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。

试验中所用标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 规定制备。

5.3 磷酸及磷酸盐(以 P_2O_5 计)含量的测定

5.3.1 方法提要

在酸性介质中,试验溶液中的磷酸根全部与加入的喹钼柠酮形成沉淀,经过滤、干燥、称量,计算出磷酸及磷酸盐含量。

5.3.2 试剂和材料

5.3.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.3.2.2 硝酸溶液:1+1;

5.3.2.3 喹钼柠酮溶液;

喹钼柠酮溶液的制备

a. 称取 70 g 钼酸钠溶解于 100 mL 水中;

b. 称取 60 g 柠檬酸溶解于 150 mL 水中和 85 mL 硝酸中;

c. 在搅拌下将溶液 a 倒入溶液 b 中;

d. 在 100 mL 水中加入 35 mL 硝酸和 5 mL 喹啉;

e. 将溶液 d 倒入溶液 c 中,放置 12 h 后,用玻璃砂坩埚过滤,再加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 000 mL,混匀。并贮存于聚乙烯瓶中。

5.3.3 仪器、设备

5.3.3.1 玻璃砂坩埚:孔径为 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$;

5.3.3.2 电烘箱:温度能控制在 $180^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 。

5.3.4 分析步骤

5.3.4.1 试验溶液的制备

称取约 5 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,加入 60 mL 盐酸溶液,加热溶解,冷却后

移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀(必要时干过滤),此为试验溶液 A,保留该溶液用作铁含量的测定。

5.3.4.2 试验空白溶液的制备

除不加试样外,其他加入的试剂量与试验溶液 A 的制备完全相同,并与试样同时进行同样处理。

5.3.4.3 测定

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A(5.3.4.1)和试验空白溶液(5.3.4.2)分别置于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸溶液,加水至总体积约 100 mL,加入 50 mL 喹钼柠酮溶液,盖上表面皿,在水浴中加热至烧杯内的物质达到 $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$,保温 30 s(在加入试剂和加热过程中,不得使用明火,不得搅拌,以免凝结成块)。冷却,在冷却过程中搅拌 3~4 次,用预先在 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重玻璃砂坩埚抽滤。先将上层清液过滤,倾泄法用洗瓶冲洗沉淀 6 次,每次用水约 30 mL,最后将沉淀移入玻璃砂坩埚中过滤,再用水洗涤沉淀 4 次,将玻璃砂坩埚连同沉淀置于电烘箱中从温度稳定时计时,在 $180^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 下干燥 45 min,取出稍冷后,置于干燥器中冷却至室温,称量。

5.3.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的磷酸及磷酸盐(以 P_2O_5 计)含量(X_1)按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \times 0.032\ 07}{m \times \frac{10}{500}} \times 100$$

$$= \frac{160.4 \times (m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中: m_1 ——试验溶液中生成磷钼酸喹淋沉淀的质量, g;

m_2 ——试验空白溶液中生成磷钼酸喹淋沉淀的质量, g;

m ——试料的质量, g;

0.032 07——磷钼酸喹淋换算成五氧化二磷的系数。

5.3.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

5.4 锰(Mn)含量的测定

5.4.1 方法提要

在磷酸介质中,于 $220^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 用硝酸铵将样品中的二价锰定量氧化成三价锰,以 N-苯代邻氨基苯甲酸作指示剂,用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定。

5.4.2 试剂和材料

5.4.2.1 硫酸;

5.4.2.2 磷酸;

5.4.2.3 硝酸;

5.4.2.4 硝酸铵;

5.4.2.5 硫酸溶液:1+8;

5.4.2.6 硫、磷酸混合溶液: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$:1+1+4;

5.4.2.7 N-苯代邻苯氨基苯甲酸指示液:2 g/L;

配制:称取 0.2 g N-苯代邻苯氨基苯甲酸,溶于 100 mL(2 g/L)碳酸钠溶液中。

5.4.2.8 重铬酸钾基准溶液: $c(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 约为 0.1 mol/L。

配制:称取约 5 g 于 $105^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干至恒重的基准重铬酸钾(精确至 0.000 2 g),用水溶解于 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

重铬酸钾基准溶液浓度 c_1 按式(2)计算:

$$c_1\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m}{49.03} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: m ——称取基准重铬酸钾的质量, g;

49.03——重铬酸钾($\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)的摩尔质量, g/mol。

5.4.2.9 硫酸亚铁铵标准滴定溶液: $c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$ 约为 0.1 mol/L。

配制: 称取约 40 g 硫酸亚铁铵 $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 溶于 300 mL (1+8) 硫酸溶液中, 再加入 700 mL 水。摇匀。该溶液使用前标定。

标定: 用移液管移取 25 mL 重铬酸钾基准溶液置于 500 mL 锥形瓶中加入 100 mL 水、20 mL 硫磷混合酸溶液, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至黄绿色, 然后加入 2 滴 N-苯代邻苯氨基苯甲酸指示液, 继续滴定至紫红色变为亮绿色为终点。

硫酸亚铁铵标准滴定溶液浓度 c 按式(3)计算:

$$c = \frac{V_1 c_1}{V} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: V_1 ——移取重铬酸钾基准溶液的体积, mL;

c ——重铬酸钾基准溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定中消耗硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL。

5.4.3 分析步骤

称取约 1 g 试样(精确至 0.000 2 g), 置于 500 mL 锥形瓶中, 用少量水润湿, 加入 25 mL 磷酸, 摇匀后于电炉上加热煮沸, 至液面平静并微微冒白烟(此时温度为 220℃~240℃)移离热源, 立即加入 2 g 硝酸铵并充分摇匀, 使氧化氮黄烟赶尽, 稍冷后(降温至 50℃~60℃)加入 100 mL 水, 充分摇动使盐类溶解, 迅速冷却至室温, 用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至溶液呈浅红色, 加入 2 滴 N-苯代邻苯氨基苯甲酸指示液, 继续滴定至溶液由红色变为亮黄色为终点。

5.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的锰(Mn)含量(X_2)按式(4)计算:

$$X_2 = \frac{Vc \times 0.05494}{m} \times 100$$

$$= \frac{5.494 \times Vc}{m} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: V ——滴定试验溶液所消耗的硫酸亚铁铵标准滴定溶液的体积, mL;

c ——硫酸亚铁铵标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试料质量, g;

0.054 94——与 1.00 mL 硫酸亚铁铵标准滴定溶液 $\{c[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]=1.000 \text{ mol/L}\}$ 相当的以克表示的锰的质量。

5.4.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

5.5 铁含量的测定

5.5.1 方法提要

按 GB/T 3049 第 2 章。

5.5.2 试剂和材料

按 GB/T 3049 第 3 章。

5.5.3 仪器、设备

按 GB/T 3049 第 4 章。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049 中 5.3 的规定,使用 3 cm 的吸收池及相应的铁标准溶液,绘制工作曲线。

5.5.4.2 测定

用移液管移取 1.0 mL 试验溶液 A(5.3.4.1)和试验空白溶液(5.3.4.2)分别置于 100 mL 烧杯中,加 40 mL 水,用氨水溶液调整 pH 接近 2(用精密试纸检查 pH),将溶液全部移入两个 100 mL 容量瓶中,分别加入 2.5 mL 抗坏血酸溶液,10 mL 缓冲溶液,5 mL 邻菲罗啉溶液,用水稀释至刻度,摇匀。选用 3 cm 的吸收池,于 510 nm 处,以水为参比,将分光光度计的吸光度调整到零,进行吸光度的测量。

根据试验溶液和试验空白溶液的吸光度,分别由工作曲线查得铁的质量。

5.5.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的铁(Fe)含量(X_3)按式(5)计算:

$$X_3 = \frac{m_1 - m_0}{m \times \frac{1}{500} \times 1000} \times 100$$

$$= \frac{50 \times (m_1 - m_0)}{m} \dots\dots\dots(5)$$

式中: m_1 ——由工作曲线查得试验溶液中铁的质量,mg;

m_0 ——由工作曲线查得试验空白溶液中铁的质量,mg;

m ——5.3.4.1 中所称量试料的质量,g。

5.5.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.03%。

5.6 硫酸盐含量的测定

5.6.1 方法提要

在盐酸介质中,硫酸根与钡离子生成白色细微的硫酸钡沉淀,与标准比浊溶液进行比浊。

5.6.2 试剂和材料

5.6.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.6.2.2 氯化钡溶液:250 g/L;

5.6.2.3 硫酸盐标准溶液:1 mL 含有 0.1 mg SO_4 ;

5.6.2.4 不含硫酸盐的磷酸二氢锰溶液:

制备:称取 25 g 试样(精确至 0.01 g),加入 500 mL 水及盐酸溶液至试样完全溶解,加入 25 mL 氯化钡溶液,用水稀释到 1 000 mL 搅拌均匀。放置 12 h 过滤备用(每 40 mL 溶液相当于 1 g 试样)。

5.6.3 分析步骤

称取 1.0 g 试样(精确至 0.01 g),置于 100 mL 比色管中,加 40 mL 水及 1 mL 盐酸溶液(必要时过滤)。加 1 mL 氯化钡溶液,稀释至 50 mL,摇匀,放置 30 min,其浊度不得大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是用移液管移取:优等品 5 mL、一等品 7 mL 的硫酸盐标准溶液分别置于 100 mL 比色管中各加入 40 mL 不含硫酸盐的磷酸二氢锰溶液与试样溶液同时同样处理。

5.7 水解不溶物含量的测定

5.7.1 方法提要

将试样溶于水后,经过滤、洗涤、干燥、称量。

5.7.2 仪器、设备

5.7.2.1 玻璃砂坩埚:孔径 5 μm ~15 μm ;

5.7.2.2 电烘箱:温度能控制在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 。

5.7.3 分析步骤

称取约 3 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 150 mL 烧杯中加 75 mL 水至试样溶解,在沸水浴中加热 30 min,趁热用预先在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重的玻璃砂坩埚抽滤,用热水洗 3~4 次,每次 30 mL

水,将玻璃砂坩埚置于烘箱内在 105℃~110℃下烘干 45 min,取出置于干燥器中冷却后称量。

滤液和洗液收集于 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此为试验溶液 B。用作总酸度的测定。

5.7.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的水解不溶物含量(X_4)按式(6)计算:

$$X_4 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: m_1 ——干燥后残渣的质量, g;

m ——试料的质量, g。

5.7.5 允许差

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

5.8 总酸度的测定

5.8.1 方法提要

滴定 0.3 g 试样的水溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})$ 为 0.1 mol/L] 的 mL 数。

5.8.2 试剂和材料

5.8.2.1 酚酞乙醇指示液: 10 g/L;

5.8.2.2 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})$ 约为 0.1 mol/L。

5.8.3 分析步骤

用移液管移取 25 mL 试验溶液 B(5.7.3), 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 20 mL 水, 加 2 滴酚酞指示液, 用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色且 30 s 不褪色为终点。

5.8.4 分析结果的表述

磷酸二氢锰中的总酸度(X_5)按式(7)计算:

$$X_5 = \frac{Vc \times 3}{m \times \frac{25}{250}} = \frac{30 \times Vc}{m} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: V ——滴定中消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

c ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——5.7.3 中所称量试料的质量, g;

3——系数。

5.8.5 允许差

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

5.9 加热减量的测定

5.9.1 仪器、设备

5.9.1.1 称量瓶: $\Phi 50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$;

5.9.1.2 电烘箱: 温度能控制在 105℃~110℃。

5.9.2 分析步骤

用预先在 105℃~110℃下烘干至恒重的称量瓶称取约 2 g 试样(精确至 0.000 2 g), 置于烘箱中, 于 105℃~110℃下烘干至恒重, 取出置于干燥器中冷却后称量。

5.9.3 分析结果的表述

以质量百分数表示的加热减量(X_6)按式(8)计算:

$$X_6 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中： m_1 ——干燥后试样的质量，g；

m ——试料的质量，g。

5.9.4 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于0.2%。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业磷酸二氢锰包装袋上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、商标、等级、净重、批号或生产日期和本标准编号，以及GB 191中规定的“怕湿”标志。

6.2 每批出厂的工业磷酸二氢锰都应附有质量证明书。内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、商标、等级、净重、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

6.3 工业磷酸二氢锰可采用内衬塑料袋的聚丙烯编织袋包装。采用编织袋包装：内包装采用聚乙烯或聚氯乙烯塑料薄膜袋，厚度为不小于0.08 mm，外包装采用聚丙烯编织袋，其性能和检验方法应符合GB 8946 B型的有关规定。该产品每袋净重为25 kg或50 kg。

编织袋包装：包装时将工业磷酸二氢锰装入内衬聚乙烯或聚氯乙烯塑料薄膜袋的聚丙烯编织袋内，将袋内余气排出，内袋用线绳捆扎两次袋口，扎紧，外袋在距袋上端不小于17 mm处，用缝包机缝合，针距6 mm~7 mm，缝线整齐，针距均匀。无漏缝和跳线现象。

6.4 工业磷酸二氢锰在运输过程中应有遮盖物，防止日晒、雨淋、包装破损，不得倒置。

6.5 工业磷酸二氢锰应贮存在通风、干燥的库房内处，防止日晒、受潮。