

前 言

本标准第 6.1 条和 7.1 条为强制性条文,其余为推荐性条文。

本标准与美国军用标准 MIL-P-211E—1991《赤磷技术条件》(英文版)的一致性程度为非等效。

本标准与美国军用标准相比,主要技术差异如下:

——美国军用标准有 1 类、2 类、3 类、4 类;本标准设 1 类三个等级,优等品、一等品、合格品;

——指标参数相应调整;

——测定赤磷含量试验方法由焦磷酸镁重量法改为喹钼柠酮重量法;

——测定黄磷含量试验方法由酸碱滴定法改为比色法。

本标准代替 GB 4947—1990《工业赤磷》。

本标准与 GB 4947—1990 相比主要变化如下:

——取消细度指标,改为供需协商。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC63/SCD)归口。

本标准起草单位:天津化工研究设计院、连云港市泰华赤磷有限公司。

本标准主要起草人:李光明、赵春林。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

——GB 4947—1985、GB 4947—1990。

工 业 赤 磷

1 范围

本标准规定了工业赤磷的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于由黄磷制得的工业赤磷。该产品主要用于农药、火柴、冶金等工业。

分子式： $(P)_n$ 。

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 190 危险货物包装标志

GB/T 191—2000 包装储运图示标志

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 6678 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)

HG/T 3693.1 无机化工产品化学分析用标准滴定分析溶液的制备

HG/T 3693.3 无机化工产品化学分析用制剂及制品的制备

3 要求

3.1 外观：暗红色粉粒，部分具有金属光泽。

3.2 工业赤磷应符合表1要求：

表 1 要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
赤磷(以 P 计)质量分数/%	≥ 99.0	98.5	97.5
黄磷(以 P 计)质量分数/%	≤ 0.005	0.005	0.010
游离酸(以 H_3PO_4 计)质量分数/%	≤ 0.30	0.50	0.80
水分的质量分数/%	≤ 0.20	0.25	0.30
细度	供需协商		

4 试验方法

4.1 安全提示

试验中使用挥发性酸等腐蚀试剂，应在通风橱内进行操作。

4.2 一般规定

本标准所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均使用分析纯试剂和 GB/T 6682—1992 规定的三级水。试验中所需标准滴定溶液，制剂及制品，在没有注明其他要求时，均按 HG/T 3693.1、HG/T 3693.3 规定制备。

4.3 赤磷含量的测定

4.3.1 原理

用溴饱和硝酸溶液和氯酸钾将赤磷氧化为磷酸根,在酸性介质中用喹钼柠酮重量法测定赤磷含量。

4.3.2 试剂

4.3.2.1 盐酸;

4.3.2.2 氯酸钾;

4.3.2.3 溴饱和硝酸溶液:将硝酸与少量的溴混匀,溶液下部有棕红色溴存在,即表示硝酸被溴饱和。

4.3.2.4 硝酸溶液:1+1;

4.3.2.5 喹钼柠酮试剂。

4.3.2.5.1 溶解 70 g 钼酸钠于 150 mL 水中(溶液 a);

4.3.2.5.2 溶解 60 g 柠檬酸于 150 mL 水和 85 mL 硝酸的混合液中(溶液 b);

4.3.2.5.3 在不断搅拌下,缓慢地将溶液 a 加入到溶液 b 中(溶液 c);

4.3.2.5.4 加 5 mL 喹啉于 35 mL 硝酸和 100 mL 水的混合液中(溶液 d);

4.3.2.5.5 将溶液 d 加入溶液 c 中,混匀后放置 24 h 过滤。滤液中加入 280 mL 丙酮,用水稀释至 1 000 mL,混匀,贮存于聚乙烯瓶中。

4.3.3 仪器

4.3.3.1 玻璃砂坩埚:孔径为(5~15)μm;

4.3.3.2 电烘箱:温度可控制在 180℃±5℃或 250℃±10℃。

4.3.4 分析步骤

将 50 g 试样小心迅速研磨后(严防燃烧和受潮),用称量瓶称取 0.5 g,精确至 0.000 2 g,置于 300 mL 锥形瓶中,加水润湿,在通风柜内用漏斗加入 30 mL 溴饱和硝酸,放置 1 h 于电热板上(或水浴中)加热至溴色消失。冷却后加入 1 g 氯酸钾和 30 mL 盐酸,放置 10 min,用少量水冲洗漏斗,然后取下。缓慢加热溶液至约 10 mL,加 200 mL 热水,全部移入 500 mL 容量瓶中,冷却后用水稀释至刻度,摇匀,干过滤,弃去初始滤液 30 mL。用移液管移取 10 mL 滤液至 400 mL 烧杯中,加 80 mL 水和 10 mL 硝酸溶液和 50 mL 喹钼柠酮试剂,盖上表面皿,于水浴中加热至杯内物温度达(75±5)℃,保持 30 s(加热时不得用明火,加试剂或加热时不能搅拌,以免生成凝块)。冷却至室温,冷却过程中搅拌 3~4 次。用预先在(180±5)℃或(250±10)℃恒重的玻璃砂坩埚抽滤上层清液,用倾泻法洗涤沉淀 5~6 次,每次用水约 20 mL,将沉淀转移至玻璃砂坩埚中,继续用水洗涤 3~4 次。将玻璃砂坩埚置于(180±5)℃的电热干燥箱中烘 45 min 或(250±10)℃烘 15 min,取出,置于干燥器中冷却至室温,称量,精确至 0.000 2 g。同时作空白试验。

4.3.5 结果计算

赤磷(以 P 计)含量的质量分数 w_1 ,数值以 % 表示,按下列公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(m_1 - m_0) \times 0.014\ 00}{m \times 10/500} \times 100 - (w_A + w_B \times 0.316\ 0) \\ = 70(m_1 - m_0)/m - (w_A + 0.316w_B) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_1 ——试验溶液生成沉淀的质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——空白试验生成沉淀的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

0.014 00——磷酸喹钼换算为磷的系数;

w_A ——试样中黄磷(以 P 计)质量分数,以 % 表示;

w_B ——试样中游离酸(以 H_3PO_4 计)质量分数,以 % 表示;

0.316 0——磷酸换算为赤磷的系数。

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0.3%。

注:快速分析时,试样中加入溴饱和硝酸后待反应缓和即可置于电热板上加热,但仲裁分析必须执行本标准。

4.4 黄磷含量的测定

4.4.1 方法提要

赤磷中的黄磷用苯溶出,在含黄磷的苯溶液中加入硝酸银溶液后形成黄色,用限量比色法测定。

4.4.2 试剂

4.4.2.1 苯;

4.4.2.2 无水乙醇;

4.4.2.3 硝酸银无水乙醇溶液:20 g/L;

4.4.2.4 黄磷标准溶液。

溶液E:将盛有30 mL苯的带磨口塞的50 mL容量瓶称量,精确至0.0002 g。用镊子取约0.025 g纯净工业黄磷于无水乙醇中洗涤,取出后迅速用滤纸吸干,放入容量瓶再次称量。按两次称量差计算黄磷称样量,放置一昼夜,黄磷全部溶解后用苯稀释至刻度,摇匀。计算1 mL溶液中黄磷量,此溶液密封存放于暗处。

溶液F:用苯稀释溶液E制得黄磷标准溶液[含磷(P)0.01 mg/mL]。

4.4.3 分析步骤

称取5 g试样,精确至0.01 g,置于干燥的带磨口塞的100 mL锥形瓶中,加30 mL苯,盖上瓶塞摇动30 min,干过滤入50 mL容量瓶中,用苯倾泻洗涤沉淀三次(每次约3 mL),转移沉淀至滤纸上,再洗二次。滤液和洗液收集在同一容量瓶中,用苯稀释至刻度,摇匀。用移液管移取2 mL置于预先盛有20 mL苯的比色管中,加2 mL无水乙醇,将溶液混合,加2滴硝酸银溶液,加苯至刻度,摇匀,放置5 min,试验溶液的颜色不得深于标准溶液。

标准溶液是优等品和一等品移取1 mL黄磷标准溶液F,合格品移取2 mL,置于比色管中,从“加2 mL无水乙醇”开始,与试验溶液同时同样处理。

4.5 游离酸含量的测定

4.5.1 方法提要

在氯化钠的存在下,以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液测定游离酸含量。

4.5.2 试剂

4.5.2.1 氯化钠;

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

4.5.2.3 酚酞无水乙醇溶液:10 g/L。

4.5.3 仪器

4.5.3.1 微量滴定管:5 mL。

4.5.4 分析步骤

称取10 g试样,精确至0.01 g,置于250 mL容量瓶中,加水至瓶体积的三分之二处,摇动30 min,用水稀释至刻度,摇匀。干过滤,弃去初始滤液,用移液管移取100 mL滤液,置于250 mL锥形瓶中,加10 g氯化钠并使之溶解,加二滴酚酞指示剂,以氢氧化钠标准滴定溶液滴定至微红色为终点。同时作空白试验。

4.5.5 分析结果的表述

游离酸(以 H_3PO_4 计)含量的质量分数 w_2 ,数值以%表示,按下列公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{c(V - V_0) \times M / 1000}{m \times 100 / 250} \times 100 = 25 \frac{c(V - V_0) M}{m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——试验溶液所消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
 V_0 ——空白试验所消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
 m ——试料质量的数值,单位为克(g);
 M ——磷酸($1/2H_3PO_4$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=49.00$)。
 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%。

4.6 水分含量的测定

4.6.1 仪器

4.6.1.1 称量瓶:φ60 mm×30 mm;

4.6.1.2 真空电热干燥箱:可控制温度 65℃~70℃,真空度为 84 kPa~97 kPa。

4.6.2 分析步骤

方法 1:(用于分析和仲裁)用已恒重的称量瓶称 10 g 试样,精确至 0.000 2 g 置于真空干燥箱中,于 65℃~70℃ 及 84 kPa~97 kPa 真空度下干燥 2 h 取出置于干燥器中冷却至室温,称量,准确至 0.000 2 g。

方法 2:用在硫酸干燥器中干燥至恒重的称量瓶称取 10 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于硫酸干燥器中干燥至恒重。

4.6.3 结果计算

水分的质量分数 w_3 ,数值以%表示,按下列公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_1 ——干燥后试料质量的数值,单位为克(g);

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。平行测定结果的绝对差值不大于0.03%。

4.7 细度的测定

4.7.1 仪器

4.7.1.1 试验筛:R40/3 系列试验筛。

4.7.2 分析步骤

称取 50 g 试样,精确至 0.01 g,置于 500 mL 烧杯中,加 300 mL 自来水,用玻璃棒搅动助其分散,将试料移入试验筛中,用慢流的自来水冲洗至洗水中无赤磷颗粒,试验筛上不准有赤磷颗粒残留。将试验筛连同筛余物置于 80℃~90℃ 电热干燥箱中干燥 2 h,置于干燥器中冷却至室温,将筛余物称量,精确至 0.001 g。

4.7.3 结果计算

细度(通过试验筛)的质量分数 w_4 ,数值以%表示,按下列公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——筛余物质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于1%。

5 检验规则

5.1 本标准规定的所有项目为出厂检验项目。

5.2 每批产品不得超过 10 t。

5.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时将采样器垂直插入包装容器底部进行采样, 采样总量不少于 1 kg。将所采的样品混匀后用四分法缩分至约 500 g, 为试验样品, 分装于两个清洁、干燥、具有磨口塞的玻璃瓶中, 密封。瓶上粘贴标签, 注明: 生产厂名称、产品名称、规格、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验, 另一瓶保存不少于 1 个月备查。

5.4 工业赤磷应由生产厂的质量监督检验部门按照本标准规定进行检验, 生产厂应保证所有出厂的产品都符合本标准要求。

5.5 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的工业赤磷进行验收, 验收时间在货到之日起 1 个月之内进行。

5.6 检验结果有一项指标不符合本标准要求时, 应重新自两倍量的包装桶中采样进行复验, 复验的结果即使只有一项不符合本标准要求时, 则整批产品为不合格。

5.7 采用 GB/T 1250 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

6 标志、标签

6.1 包装桶上应有牢固、清晰的标志, 注明: 生产厂名称、厂址、产品名称、等级、净质量、批号或生产日期、商标、本标准编号以及 GB 190 中规定的“易燃固体”标志和 GB/T 191—2000 中规定的“禁止滚翻”标志。

6.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书, 内容包括: 生产厂名称、厂址、产品名称、等级、批号、净质量、生产日期、产品质量符合本标准的证明及本标准编号。

7 包装、运输和贮存

7.1 工业赤磷的外包装用符合铁路危规的铁桶包装, 桶内外涂漆, 包装量为 50 kg。内包装为 10 个塑料小袋, 每袋 5 kg, 袋口扎紧。在用户同意的情况下也可内衬塑料大袋包装。袋外和桶内外不准有赤磷粉末, 桶盖必须封严。

7.2 工业赤磷系危险易燃物品, 使用带篷的车辆运输, 运输过程中要小心轻放、严防撞击和曝晒。严禁滚动装运和摔扔。

7.3 工业赤磷贮存在通风、干燥、远离热源的库房内, 不得与氧化剂混贮。

7.4 工业赤磷在规定的贮存条件下, 保质期为 5 个月。