

ICS 71.040.40

G70

备案号:

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T XXXXX—XXXX

阻燃化学品 磷含量测试方法

Flame retardant chemical Determination of phosphorus content

(报批稿)

(本稿完成日期: 202201)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会（SAC/TC63）归口。

本文件起草单位：杭州捷尔思阻燃化工有限公司、四川省精细化工研究设计院、山东能源重装集团莱芜装备制造有限公司、山东众甫新材料有限公司、北京理工大学、山东泰星新材料股份有限公司、浙江省化工研究院有限公司和山东泓安新材料科技有限公司共同起草。

本文件主要起草人：张孟欢、叶闻俊、黄维光、冯涛、张雅民、李向梅、徐亮、周彬、陈晓青、徐长江。

阻燃化学品 磷含量测试方法

警示——本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，操作者须小心谨慎！如溅到皮肤上应立即用水冲洗，严重者应立即治疗。使用易燃品时，禁止使用明火加热。

1 范围

本文件主要适用于无机磷类和有机磷/磷类阻燃化学品（如磷酸盐、次磷酸盐、聚磷腈、磷酸酯、磷杂菲、白度化红磷）中的磷含量测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 213-2008 煤的发热量测定方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 一般规定

本文件所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的三级水。

5 测试

5.1 方法提要

针对不同样品选用合适的处理方法，使样品中的磷充分转化成正磷酸根；含磷溶液中的正磷酸根离子，在酸性介质中与喹钼柠酮溶液生成黄色磷钼酸喹啉沉淀，测定磷含量。

5.2 试剂和材料

- 5.2.1 二水合钼酸钠。
- 5.2.2 柠檬酸。
- 5.2.3 硫酸钾。
- 5.2.4 过硫酸钾。
- 5.2.5 五水合硫酸铜。

- 5.2.6 丙酮。
- 5.2.7 喹啉。
- 5.2.8 硫酸。
- 5.2.9 硝酸。
- 5.2.10 硝酸溶液：1+1。
- 5.2.11 喹钼柠酮试剂：市售或按以下步骤配制。
- 溶液 a——称取 70 g 二水合钼酸钠于 400 mL 烧杯中，加入 100 mL 水溶解；
- 溶液 b——称取 60 g 柠檬酸于 1 000 mL 烧杯中，加入 100 mL 水溶解，加入 85 mL 硝酸（5.2.9）；
- 溶液 c——在搅拌下将溶液 a 倒入溶液 b 中，混匀；
- 溶液 d——混合 35 mL 硝酸（5.2.9）和 100 mL 水在 400 mL 烧杯中，加入 5 mL 喹啉；
- 溶液 e——把溶液 d 倒入溶液 c 中，混匀，静置 24 h，用滤纸或棉花过滤，滤液加入 280 mL 丙酮，用水稀释至 1 000 mL，混匀，贮存在聚乙烯瓶中，置于暗处，避光，避热。

5.3 仪器设备

- 5.3.1 通常实验室仪器。
- 5.3.2 玻璃砂芯坩埚：4 号（滤板孔径为 5 μm ~15 μm ），容积 30 mL。
- 5.3.3 玻璃砂芯漏斗：5 号（滤板孔径为 2 μm ~5 μm ），容积 60 mL。
- 5.3.4 干燥箱：180 $^{\circ}\text{C}$ \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.3.5 氧弹热量计：符合 GB/T 213-2008 中第 7 章的要求。
- 5.3.6 蒸馏瓶：容积为 1 L 的圆底烧瓶。
- 5.3.7 微波消解炉。

5.4 样品溶液的制备

5.4.1 称取样品的量和消解方法的选择

- 5.4.1.1 样品称取：按表1的规定称取样品量（精确至0.000 1 g）。

表 1：磷含量范围与推荐称样量

磷含量范围，%	推荐称样量，g
>30	0.1-0.2
10-30	0.2-0.3
<10	0.3-0.4

- 5.4.1.2 参考附录 A 选择合适的消解方法。

5.4.2 硝酸消解法

按 5.4.1.1 的规定称取适量样品于 250 mL 三角烧瓶中，加入 100 mL 水，再加入 20 mL 硝酸溶液（5.2.10），于电热板中加热至微沸，保持微沸 30 min，微沸过程中应补充一定的水，冷却至室温。

如有不溶物，应进行过滤，可于玻璃砂芯漏斗中进行，用适量蒸馏水洗涤，至少洗涤 3 次，合并滤液，全部转移至 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

5.4.3 微波消解法

按5.4.1.1的规定称取适量样品于消解罐中，加入10 mL硝酸(5.2.9)，旋紧罐盖，放入微波消解炉中，按微波消解炉标准操作步骤进行消解（消解参考条件见表B.1）。冷却后取出，缓慢打开罐盖排气，用少量水冲洗内盖和罐体，合并至250 mL烧杯中，加入约150 mL水，混匀。

如仍有不溶物，应进行过滤，可于玻璃砂芯漏斗中进行，用适量蒸馏水洗涤，至少洗涤3次，合并滤液，全部转移至250 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

5.4.4 氧弹消解法

按5.4.1.1的规定称取适量样品于定性滤纸上，同点火丝一同包好，置于燃烧皿内，点火丝的两端分别接在两个电极柱上。

往氧弹中加入20 mL水，小心拧紧氧弹盖。注意避免燃烧皿和点火丝的位置因受震动而改变。往氧弹内缓缓充入氧气，直至压力到2.8 MPa~3.0 MPa，充氧时间约60 s。如果不小心充氧压力超过3.0 MPa，停止试验，放掉氧气后，重新充氧至2.8 MPa~3.0 MPa。当钢瓶中氧气压力降到5.0 MPa以下时，充氧时间应酌量延长，压力降到4.0 MPa以下时，应更换新的氧气钢瓶。

按氧弹相应的操作步骤点火燃烧，燃烧完成后，静置60 min后打开放气阀，放气完成后打开氧弹，取出燃烧皿。用倾泻法洗涤氧弹弹体内部、氧弹盖内部及点火柱3-4次(每次约用15 mL水)，将洗液连同燃烧皿置于250 mL烧杯，再加入100 mL水和20 mL硝酸溶液(5.2.10)，于电热板中加热至微沸，保持微沸30 min，微沸过程中应补充一定的水，冷却至室温。

如有不溶物，应进行过滤，可于玻璃砂芯漏斗中进行，用适量蒸馏水洗涤，至少洗涤3次，合并滤液，全部转移至250 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

5.4.5 硫酸—消解法

称取4 g硫酸钾、0.6 g过硫酸钾、0.5 g五水合硫酸铜于蒸馏瓶中，再按5.4.1.1的规定称取适量样品，加少量水冲洗蒸馏瓶口内侧，以使样品全部进入蒸馏瓶底部，再加入15 mL硫酸，用少量水冲洗蒸馏瓶口内侧，摇匀。将蒸馏烧瓶置于电炉上，在通风橱内缓慢加热，使二氧化碳逸尽，然后逐步提高加热温度，直至冒白烟，再继续加热60 min后停止加热。

冷却后沿壁缓慢加入约100 mL水，应将蒸馏烧瓶置于电炉上缓慢加热，微沸30 min后，冷却至室温。如有不溶物，应进行过滤，可于玻璃砂芯漏斗中进行，用适量蒸馏水洗涤，至少洗涤3次，合并滤液，全部转移至250 mL容量瓶中，稀释至刻度，混匀。

5.5 测定

用移液管吸取样品溶液(5.4) 25.00 mL于250 mL三角烧杯中，先后加入10 mL硝酸溶液(5.2.10)和100 mL水，置于电热板中加热至微沸，趁热加入35 mL喹钼柠酮试剂(5.2.11溶液e)，混匀，冷却至室温，冷却过程中应至少摇动3次。

用预先在180 °C±5 °C下干燥至恒重的玻璃砂芯坩埚过滤，先将上层清液滤完，然后用倾泻法洗涤1-2次(每次用水约20 mL)，将沉淀全部转移至玻璃砂芯坩埚中，继续用水洗涤3~4次。将沉淀连同玻璃砂芯坩埚置于180 °C±5 °C干燥箱内，待温度达到180 °C后干燥45 min，移入干燥器中冷却至室温，称量(精确至0.0001g)。

5.6 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，进行测定。

5.7 试验数据处理

样品中以质量百分数表示的磷含量 ω 按式(1)计算：

$$\omega = \frac{(m_2 - m_1) \times 0.01400}{m_0 \times 25/250} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： m_2 ——试验时所得磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为（g）；

m_1 ——空白试验所得磷钼酸喹啉沉淀的质量的数值，单位为克（g）；

m_0 ——试验时所称取样品的质量的数值，单位为（g）；

0.01400——磷钼酸喹啉质量换算为磷质量的系数。

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果，计算结果保留到小数点后两位，两次平行测定的绝对差应不大于 0.30 %。

数值修约按 GB/T 8170 的规定进行。

附录 A
(资料性)

表 A.1 给出了对于不同消解方法的适用性。

表 A.1 不同消解方法的适用性

各类产品		样品消解方法			
		硝酸消解法	微波消解法	氧弹消解法	硫酸消解法
无机磷类	无机磷酸盐类阻燃剂 (如聚磷酸铵、聚磷酸三聚氰胺等)	适用	适用	适用	适用
	磷氮膨胀型阻燃剂	适用	适用	适用	适用
	次磷酸铝	不适用	适用	不适用	适用
	白度化红磷	适用	适用	适用	适用
有机磷/磷类	磷酸酯类阻燃剂 (如磷酸三苯脂)	不适用	适用	适用	不适用
	其他				
	次磷酸盐	不适用	不适用	不适用	适用
	磷腈等	不适用	不适用	不适用	适用

注:当相关阻燃剂不在本标准分类内时,应选择相应的消解方法并进行验证。样品消解后,如仍有不溶物,应确认方法的适用性。

附录 B
(资料性)

表 B.1 微波消解炉参考操作条件。

表 B.1 微波消解炉参考消解条件

步骤	控制温度, °C	升温时间, min	恒温时间, min
1	120	10	5
2	190	10	40