

ICS 71.080.30

CCS G 17

C I E S C

中国化工学会团体标准

T/CIESC XXXX—XXXX

工业双氰胺

Dicyandiamide for industrial use

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

中国化工学会 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。

本文件由中国化工学会提出并归口。

本文件的起草单位：贝利特化学股份有限公司、宁夏太康药业有限公司、宁夏绿色氰胺化学新材料研究院。

本文件的主要起草人：李玉忠、范清华、宋国强、何华伦、马志兰、李宗华、马兵、杨威。

工业双氰胺

警示——本文件并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。

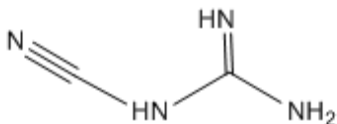
1 范围

本文件规定了工业双氰胺的要求、试验方法、验收、验收期以及标志、包装、储运。

本文件适用于工业双氰胺产品的质量控制，也可作为双方贸易、合格评定以及管理活动等的依据。

分子式： $C_2H_4N_4$

结构简式：



相对分子质量：84.08（按 2018 年国际相对原子质量）

CAS 登录号：461-58-5

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必不可少的条款。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 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6283-2008 化工产品中水分含量测定卡尔 费休法（通用方法）

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6679 固体化工产品采样通则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9741 化学试剂 灼烧残渣测定通用方法

GB/T 26792 高效液相色谱仪

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 技术要求

4.1 外观

白色晶体或粉末。

4.2 要求

工业双氰胺的技术要求见表1。

表1 工业双氰胺技术要求

项目	指标	
	优级品	合格品
双氰胺含量， $\omega/\%$	≥ 99.70	≥ 99.50
水分， $\omega/\%$	≤ 0.30	≤ 0.30
钙含量， $\omega/\%$	≤ 0.015	≤ 0.02
三聚氰胺含量 / (mg/kg)	≤ 350	≤ 500
浊度 / NTU	≤ 20	≤ 20
灰分， $\omega/\%$	≤ 0.03	≤ 0.05
熔点 / $^{\circ}\text{C}$	$209.0-212.0$	
铁含量， $\omega/\%$	≤ 0.001	

5 试验方法

警示——试验方法规定的一些过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

5.1 一般规定

本文件所有试剂在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂，所使用的水应符合 GB 6682 中三级水的规格。检验结果的判定按 GB/T 8170 中相关规定进行。

5.2 取样

按照 GB/T 6678、GB/T 6679 规定进行，用随机数表法确定取样的包装件；最终取样量不少于 200 g。

5.3 外观的测定

采用目测法测定。

5.4 水分的测定

5.4.1 分析步骤

按 GB/T 6283-2008 的规定进行。

5.4.2 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果之相对平均偏差不得大于 0.5%。

5.5 灰分的测定

5.5.1 分析步骤

按 GB/T 9741 的规定进行。

5.5.2 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果之相对平均偏差不得大于 0.5%。

5.6 铁含量的测定

按附录 A 的规定进行测定。

5.7 钙含量的测定

按附录 B 的规定进行测定。

5.8 三聚氰胺含量的测定

按附录 C 的规定进行测定。

5.9 浊度的测定

按附录 D 的规定进行测定。

5.10 熔点的测定

使用熔点仪 RD-II 测定。

5.11 双氰胺的测定

5.11.1 方法提要

在催化剂无水硫酸铜、硫酸钾的存在下，用硫酸分解试样，使试样中的氮转化为硫酸铵，再加入氢氧化钠碱化反应产物。用硼酸溶液吸收蒸馏出的氨，用盐酸标准滴定溶液滴定吸收液，以混合指示剂颜色的变化判断滴定终点。根据消耗盐酸标准滴定溶液的体积数，计算试样中双氰胺含量。

5.11.2 试剂与材料

5.11.2.1 无水硫酸铜。

5.11.2.2 硫酸钾。

5.11.2.3 硫酸（98%）。

5.11.2.4 氢氧化钠溶液：300 g/L。

5.11.2.5 硼酸溶液：30 g/L。

5.11.2.6 盐酸标准滴定溶液 $c(\text{HCl}) = 0.5 \text{ mol/L}$ ：按照 GB/T 603 的规定配制与标定。

5.11.2.7 甲基红-甲基蓝混合指示液：将 0.1% 次甲基蓝乙醇溶液与 1 g/L 甲基红乙醇溶液按 1: 1 体积比混合。

5.11.3 仪器与设备

5.11.3.1 蒸馏仪器：装配图如图 1 所示。

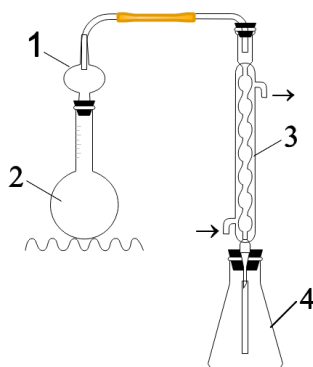


图 1 蒸馏装置图

标引序号说明：

- 1 —— 防爆球；
- 2 —— 500 mL 凯氏烧瓶；
- 3 —— 冷凝管；
- 4 —— 500 mL 锥形瓶。

5.11.4 分析步骤

称取 0.3 g（精确至 0.1 mg）经 105 °C 干燥（干燥 3 h）过的双氰胺试样，置于 500 mL 凯氏烧瓶中，加入 5 g 硫酸钾、0.25 g 无水硫酸铜，沿瓶壁加入 10 mL 硫酸，冲洗附着于瓶壁的粉末至瓶中。将凯氏烧瓶倾斜放置在通风橱内缓缓加热，使溶液温度保持在沸点以下，泡沫停止发生后，逐步升高温度，保持微沸 1 h。冷却后缓缓加入 200 mL 水，摇匀。沿瓶壁缓缓加入 60 mL 氢氧化钠溶液。按图 1 装好蒸馏装置，使冷凝管下端恰好碰到 500 mL 锥形瓶的底部，凯氏烧瓶内预先放置 100 mL 硼酸溶液和 3 滴甲基红-次甲基蓝混合指示液。加热蒸馏出 2/3 液体时用 pH 试纸测试，呈中性则停止蒸馏。用水淋洗冷凝管内壁及下口，洗涤水收集在锥形瓶中。用盐酸标准滴定溶液滴定至溶液由绿色变成灰紫色即为终点，同时作空白试验。

5.11.5 结果计算

双氰胺含量 $X_{\text{双氰胺}}$ ，以 %（质量分数）表示，按式（1）计算：

$$X_{\text{双氰胺}} = \frac{(V - V_0) \times c \times M}{m \times 1000} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

V ——试样消耗盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白试验消耗盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

M ——1/4 双氰胺的摩尔质量（21.02），单位为克每摩尔（g/mol）。

5.11.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果相对误差不大于 0.1%。

6 检验规则

6.1 出厂检验

本文件第 4 章的全部项目均为出厂检验项目，由生产厂的质量检验部门进行检验，检查合格并签发合格证的产品方可出厂。

6.2 判定规则

检验结果全部符合本文件的技术要求时，则判定该批产品合格。检验结果如有任何一项指标不符合本文件的要求，则应重新采双倍量的样品进行检验。重新检验结果仍不符合本文件规定的，则判为该批次产品不合格。

7 标志、包装、储运和验收期

7.1 标志

工业双氰胺包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：产品、商标、等级、生产厂名称和厂址、批号或生产日期、保质期等内容。

7.2 包装

工业双氰胺采用内衬塑料袋的编织袋或五层牛皮纸制成的纸袋包装。袋口严封，不得泄漏。每袋净含量（ 25 ± 0.2 ）kg。

7.3 储运

工业双氰胺应储存在通风、干燥、阴凉的库房中；在运输过程中应防雨、防潮，装卸应轻拿、轻放。

7.4 验收期

在规定运输和储存条件下，工业双氰胺的验收期从生产日期算起：温度在 40℃ 以下，储存 24 个月，各项指标符合本文件的技术要求。

附录 A
(规范性)
铁含量的测定

A.1 方法提要

用盐酸羟胺将试样溶液中的三价铁离子还原为二价铁离子，在 pH 为 4.5 的缓冲溶液体系中二价铁离子与邻菲罗啉反应生成桔红色络合物，用分光光度计在波长 510 nm 处测定吸光度，求得铁含量。

A.2 试剂与材料

A.2.1 盐酸羟胺溶液：10 g 盐酸羟胺溶解于 100 mL 水中（现配现用）。

A.2.2 乙酸缓冲溶液：150 g 乙酸铵和 60 mL 冰乙酸溶解于水中并稀释至 1000 mL， $\text{pH} \approx 5$ 。

A.2.3 邻菲罗啉溶液（0.25%）：0.5 g 邻菲罗啉溶解于 5 mL 乙醇中，用水稀释至 200 mL。

A.2.4 铁标准溶液：准确称取 0.7022 g 硫酸亚铁铵置于 1000 mL 容量瓶中，用 50 mL 左右的水和 5 mL 浓硫酸溶解，用水稀释至刻度备用[使用时稀释 10 倍，1.00 mL（此标准溶液含 10 μg 铁）]。

A.2.5 盐酸：1:1（1 体积水：1 体积浓盐酸）。

A.2.6 氨水：1:1（1 体积水：1 体积氨水）。

A.3 仪器与设备

A.3.1 可见光分光光度计：带光程为 3 cm 的比色皿。

A.3.2 分析天平：感量为 0.0001 g。

A.4 分析步骤

A.4.1 标准曲线的绘制

用移液管分别移取 A.2.4 中铁标准溶液（10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 和 5.00 mL 于 7 个 50 mL 容量瓶中，相应含亚铁 0.00、5.00、10.00、20.00、30.00、40.00 和 50.00 μg ，再分别加入 2 mL 盐酸羟胺溶液，放置 2 min，然后分别加入 10 mL 乙酸缓冲溶液、2 mL 邻菲罗啉溶液，用水稀释至 50 mL 刻度线，摇匀。放置 15 min 后分别将溶液置于 3 cm 光程的比色皿中，在波长 510 nm 处先以蒸馏水校零，测定空白样品的吸光值，再测定其他溶液吸光值。以亚铁标准溶液的质量为横坐标，吸光值为纵坐标，绘制标准曲线。

A.4.2 样品的测定

称取双氰胺样品 2 g（精确至 0.1 mg）。放入 50 mL 容量瓶中，依次加入 20 mL 水和 5 mL 盐酸，放置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中，使之完全溶解，煮沸 30 min，冷却后加入 2 mL 盐酸羟胺溶液，用氨水调节 pH 值为 4.0，加入乙酸缓冲溶液 10 mL，摇匀，再加入邻菲罗啉溶液 2 mL，用水稀释至刻度，摇匀。放置 15 min 后分别将溶液置于 3 cm 光程的比色皿中，在波长 510 nm 处先以蒸馏水校零，测定空白样品的吸光值为 A_0 ，从标准曲线查得空白溶液中铁的质量 m_0 ，再测定试样溶液的吸光值 A ，查得试样中铁的质量 m_1 。

A.5 结果计算

铁含量 ω_{Fe} ，以 %（质量分数）表示，按式（A.1）计算：

$$\omega_{\text{Fe}} = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (\text{A.1})$$

式中：

m_0 ——从标准曲线上查得空白溶液中铁的质量，单位为微克（ μg ）；

m_1 ——从标准曲线上查得双氰胺样品溶液中铁的质量，单位为微克（ μg ）；

m ——双氰胺样品质量，单位为克（g）。

A.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值作为测定结果，两次平行测定结果相对误差不大于 0.5%。

附录 B

（规范性）

钙含量的测定

B.1 方法提要

试样在碱性介质中，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定。以甲基百里香酚蓝指示剂颜色的变化判断滴定终点，根据消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积数，计算试样中钙含量。

B.2 试剂和材料

B.2.1 盐酸溶液：1：1（1 体积水：1 体积浓盐酸）。

B.2.2 三乙醇胺溶液：1：4（1 体积水：4 体积三乙醇胺）。

B.2.3 氢氧化钠溶液：200 g/L。

B.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液：c（EDTA）= 0.05 mol/L。

B.2.5 甲基百里香酚蓝指示剂：将 1.0 g 甲基百里香酚蓝与 100.0 g 硝酸钾混合研磨均匀，贮存在棕色磨口试剂瓶中。

B.3 仪器与设备

B.3.1 水浴锅。

B.3.2 酸式滴定管：25 mL。

B.4 分析步骤

称取 5 g 试样（精确至 0.1 mg），置于 400 mL 烧杯中，加入少量水湿润，加入 10 mL 盐酸溶液，用水浴锅加热至沸 3-5 min，冷却至室温，加水至 200 mL，加入 10 mL 三乙醇胺溶液和约 0.1 g 甲基百里香酚蓝指示剂，在搅拌下加入氢氧化钠溶液至出现稳定蓝色后再过量 0.5-1.0 mL，用乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液滴定至蓝色消失即为终点，同时作空白试验。

B.5 结果计算

钙含量 ω_{Ca} ，以 %（质量分数）表示，按式（B.1）计算：

$$\omega_{\text{Ca}} = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.04008}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots \text{(B.1)}$$

式中：

V ——试样消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

V_0 ——空白试验消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

c ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

m ——试样的质量，单位为克（g）；

0.04008 —— 与 1.00 mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的钙含量。

B.6 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果相对误差不大于 0.5%。

附录 C
(规范性)
三聚氰胺含量的测定

C.1 方法提要

采用高效液相色谱法，在规定的色谱条件下，将溶解后的试样注入液相色谱仪，使用紫外吸收检测器进行检测，外标法定量。

C.2 试剂和材料

除另有说明外，所用试剂均为分析纯或以上规格。

C.2.1 25% 氨水：分析纯。

C.2.2 乙腈（CH₃CN）：色谱纯。

C.2.3 GB/T 6682 规定的一级水。

C.2.4 三聚氰胺标样：已知质量分数， $\omega \geq 99\%$ 。

C.2.5 三聚氰胺标准物质（C₃H₆N₆）：纯度大于或等于 99%。

C.2.6 三聚氰胺标准储备溶液：1.00 g/L。

称取三聚氰胺标准物质 100 mg（精确至 0.1 mg），用水完全溶解后，定容于 100 mL 容量瓶中，混匀，4 ℃ 条件下避光保存，有效期为 1 个月。

C.2.7 标准溶液：200 mg/L，使用时现配制。

准确移取 20.00 mL 三聚氰胺标准储备液（C.2.6），置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。
按表 C.1 分别移取不同体积的标准溶液（C.2.7）于容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表 C.1 标准曲线溶液配制

标准溶液体积/mL	0.25	1.00	1.25	5.00	12.5	25.0
定容体积/mL	100.00	100.00	50.00	50.00	50.00	50.00
标准曲线溶液浓度/(mg/L)	0.50	2.00	5.00	20.00	50.00	100.00

C.3 仪器和设备

C.3.1 高效液相色谱仪：配有紫外吸收检测器，符合 GB/T 26792 要求。

C.3.2 进样器：50 μL。

C.3.3 超声波清洗机。

C.3.4 分析天平：感量为 0.0001 g。

C.4 测定步骤

C.4.1 试样的制备

称 0.1 g（精确至 0.1 mg）双氰胺试样，用水溶解，并定容于 100 mL 容量瓶中，摇匀，用移液管移取该溶液 1 mL，定容于 100 mL 容量瓶中，待测。

C.4.2 高效液相色谱测定

C.4.2.1 色谱条件

- a) 色谱柱：C18 柱，粒径 5 μm ；250 mm（柱长） $\times$ 4.6 mm（内径）；
- b) 流动相：水-氨水（体积比 99: 1），用高氯酸调节 pH 值为 6.5-7，混匀，经溶剂过滤装置过滤，超声波超声 20 min，备用；
- c) 流速：0.8 mL/min；
- d) 进样量：20 μL ；
- e) 检测波长：240 nm；
- f) 柱温：室温 25 $^{\circ}\text{C}$ ；
- g) 采集时长：15 min。

其他能达到同等分离效果的色谱柱和色谱条件均可使用。典型色谱图参见图 C.1，保留时间参见表 C.2。

C.4.2.2 液相色谱分析测定

C.4.2.2.1 仪器的准备

开机，用流动相平衡色谱柱，待基线稳定后开始进样。

C.4.2.2.2 定性分析

依据保留时间一致性进行定性识别。根据三聚氰胺标准物质的保留时间，确定样品中三聚氰胺的色谱峰。

C.4.2.2.3 定量分析

C.4.2.2.3.1 标准曲线的绘制

使用标准溶液（C.2.7）分别进样，以标准溶液浓度（分别为 0.50、2.00、5.00、20.00、50.00 和 100.00 mg/L）为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

C.4.2.2.3.2 试样测定

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/518031073101006123>