

ICS 71.060.20; 71.060.40; 71.060.50

G 11; G 12; G 13

备案号: 65282~65285—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5352~5355—2018

水化氯铝酸钙、工业氨水、 工业活性氧化铜和工业四氯化锆 (2018)

2018-10-22 发布

2019-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5352—2018	水化氯铝酸钙	(1)
HG/T 5353—2018	工业氨水	(13)
HG/T 5354—2018	工业活性氧化铜	(21)
HG/T 5355—2018	工业四氯化锆	(35)

ICS 71.060.50
G 12
备案号: 65285—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5355—2018

工业四氯化锆

Zirconium tetrachloride for industrial use

2018-10-22 发布

2019-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 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。

本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会（SAC/TC63/SC1）归口。

本标准起草单位：广东东方锆业科技股份有限公司、深圳准诺检测有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、嘉善绿野环保材料厂、潍坊科澜新材料有限公司、重庆新申世纪化工有限公司。

本标准主要起草人：周悦芝、朱文渊、赵美敬、李凯、俞明华、王宗耀、申静、许小军、吴锦鹏。

工业四氯化锆

1 范围

本标准规定了工业四氯化锆的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于工业四氯化锆。该产品主要用作有机合成催化剂、防水剂、鞣化剂及生产其他锆化合物制品的原料。

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 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 3049—2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682—2008 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

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第3部分：试剂及制品的制备

YS/T 568.4—2008 氧化锆、氧化铪化学分析方法 铝量的测定 铬天青 S-氯化十四烷基吡啶分光光度法

3 分子式和相对分子质量

分子式： ZrCl_4

相对分子质量：233.02（按2016年国际相对原子质量）

4 要求

4.1 外观：白色结晶或粉末。

4.2 工业四氯化锆按本标准规定的试验方法检测应符合表1的规定。

表 1 技术要求

项 目		指 标
锆钪含量 (以 ZrO_2 计) $w/\%$	\geq	36.0
氧化铁 (Fe_2O_3) $w/\%$	\leq	0.05
氧化铝 (Al_2O_3) $w/\%$	\leq	0.01

5 试验方法

5.1 警示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性, 操作者应小心谨慎! 如溅到皮肤上应立即用水冲洗, 严重者应立即治疗。

5.2 一般规定

本标准所用试剂和水, 在没有注明其他要求时, 均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。试验中所需杂质标准溶液、制剂及制品, 在没有注明其他要求时, 均按 HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

5.3 外观检验

在自然光下, 样品于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

5.4 锆钪含量的测定

5.4.1 原理

在盐酸介质中, ZrO^{2+} 与指示剂二甲酚橙生成红色络合物。用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液滴定, EDTA 与 ZrO^{2+} 络合, ZrO^{2+} 与二甲酚橙的红色络合物被破坏, 溶液呈现游离二甲酚橙本身的黄色指示终点。

5.4.2 试剂或材料

5.4.2.1 盐酸羟胺。

5.4.2.2 盐酸。

5.4.2.3 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液: $\rho(ZrO_2) \approx 3 \text{ g/L}$ 。

按下列方法进行配制、标定和计算:

- a) 配制: 称取约 9.5 g 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) (精确至 0.01 g), 置于 250 mL 烧杯中。加入 150 mL 水, 在电炉上加热溶解。冷却至室温, 全部转移至 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。
- b) 标定: 称取约 0.25 g 已于 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下干燥至质量恒定的光谱纯二氧化锆 (精确至 0.000 2 g), 置于盛有 2 g 焦硫酸钾的瓷坩埚中, 再称取 4 g 焦硫酸钾覆盖在光谱纯二氧化锆上, 在 $800^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ 的高温炉中熔融 15 min~20 min。取出, 冷却至室温, 用约 10 mL 盐酸溶液 (1+1) 浸出熔块, 全部转移至 250 mL 烧杯中。盖上表面皿, 加热溶解。冷却至室温, 全部转移至 250 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。移取 50.00 mL 上述溶液, 置

于 250 mL 烧杯中,加入 4 滴酚酞指示液 (10 g/L),加入氨水,直至溶液沉淀完全(溶液变为红色)并过量数滴。盖上表面皿,加热至沸。趁热用中速定性滤纸过滤,用热水洗至滤液加入酚酞指示液 (10 g/L) 无红色为止。将沉淀物连同滤纸放回原烧杯中,加入 150 mL 水、15 mL 盐酸,盖上表面皿,置于电炉上加热煮沸,直至沉淀溶解。再加入约 0.5 g 盐酸羟胺,盖上表面皿,继续煮沸 2 min~3 min。取下,加入适量二甲酚橙指示剂,立即用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液滴定至溶液变黄,并且煮沸后溶液不再变红,即为滴定终点。同时进行空白试验。空白试验溶液除不加试样外,其他操作及加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与测定试验溶液相同。

- c) 乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液的浓度以每升相当于二氧化锆的质量 ρ 计,数值以克每升 (g/L) 表示,按公式 (1) 计算:

$$\rho = \frac{mw \times (50/250)}{(V - V_0)/1\,000} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m ——光谱纯二氧化锆的质量的数值,单位为克 (g);

w ——光谱纯二氧化锆中二氧化锆的质量分数;

V ——滴定消耗的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗的乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升 (mL)。

每人三平行测定数据的极差与平均值之比不应大于 0.2 %,两人测定结果之差与两人测定结果平均值之比不应大于 0.2 %。

5.4.2.4 二甲酚橙指示剂。

称取 1 g 二甲酚橙与 99 g 硝酸钾,在研钵中混匀,研细。

5.4.3 仪器设备

5.4.3.1 电热恒温干燥箱:温度能控制在 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.3.2 高温炉:温度能控制在 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.4 试验步骤

称取约 2 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 烧杯中,加入 50 mL 水,加热溶解。冷却,全部转移至 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。移取 25.00 mL 试验溶液,置于 250 mL 锥形瓶中,加入约 65 mL 水,加入 10 mL 盐酸,加入约 0.5 g 盐酸羟胺,在电炉上加热煮沸。加入适量二甲酚橙指示剂,立即用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液滴定至溶液变黄,并且煮沸后溶液不再变红,即为滴定终点。

同时进行空白试验。空白试验溶液除不加试样外,其他操作及加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与测定试验溶液相同。

5.4.5 试验数据处理

锆钪含量以二氧化锆 (ZrO_2) 的质量分数 w_1 计,按公式 (2) 计算:

$$w_1 = \frac{\rho(V - V_0)/1\,000}{m \times (25/500)} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

式中：

ρ ——乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为克每升（g/L）；

V ——滴定试验溶液消耗的乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗的乙二胺四乙酸二钠（EDTA）标准滴定溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.2 %。

5.5 氧化铁含量的测定

5.5.1 邻菲罗啉分光光度法（仲裁法）

5.5.1.1 原理

同 GB/T 3049—2006 第 3 章。

5.5.1.2 试剂或材料

5.5.1.2.1 盐酸溶液：1+1。

5.5.1.2.2 双掩蔽剂。

0.25 mol/L 乙二胺四乙酸二钠（EDTA）溶液与 0.5 mol/L 柠檬酸三铵溶液等体积混合。

5.5.1.2.3 其他试剂同 GB/T 3049—2006 中第 4 章。

5.5.1.3 仪器设备

同 GB/T 3049—2006 中第 5 章。

5.5.1.4 试验步骤

5.5.1.4.1 工作曲线的绘制

取 7 个 100 mL 容量瓶，按 GB/T 3049—2006 中 6.3 的规定，按铁含量为 50 μg ~500 μg 标准曲线的要求，分别移取相应的铁标准溶液，加适量的水，加入 40 mL 双掩蔽剂，用氨水或盐酸调 pH \approx 2（用精密 pH 试纸检验）。加入 2.5 mL 抗坏血酸溶液、10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液及 5 mL 1,10-菲罗啉溶液，用水稀释至刻度，摇匀，放置 30 min。使用 1 cm 比色皿，用水调零，在分光光度计上于波长 510 nm 处测其吸光度。从每个标准比色液的吸光度中减去试剂空白试验溶液的吸光度。以铁的质量为横坐标、所对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.5.1.4.2 试验

称取约 0.8 g 试样（精确至 0.001 g），置于 50 mL 烧杯中，加适量水，加入 4 mL 盐酸溶液，加热至溶液清亮。冷却，全部转移至 100 mL 容量瓶中，以下按 5.5.1.4.1 从“加入 40 mL 双掩蔽剂……”开始进行操作。同时同样处理空白试验溶液。从工作曲线上查出相应的铁的质量。

5.5.1.5 试验数据处理

氧化铁含量以三氧化二铁（Fe₂O₃）的质量分数 w_2 计，按公式（3）计算：

$$w_2 = \frac{[(m_1 - m_0)/1\,000] \times 1.430}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中铁的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m_0 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中铁的质量的数值，单位为毫克（mg）；

m ——试料的质量的数值，单位为克（g）；

1.430——铁换算为三氧化二铁的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.001 %。

5.5.2 原子吸收光谱法

5.5.2.1 原理

试样用盐酸溶解，在酸性介质中用原子吸收光谱仪测量其吸光度。从基体溶液的工作曲线上查出铁的质量，从而计算出样品中氧化铁含量。

5.5.2.2 试剂或材料

5.5.2.2.1 盐酸溶液：1+1。

5.5.2.2.2 氯氧化锆基体溶液：1 mL 溶液含二氧化锆（ZrO₂）0.04 g。

用水将氯氧化锆重结晶两次，用于基体校正的氯氧化锆。称取 11 g 重结晶两次的氯氧化锆（精确至 0.000 2 g），加入 20 mL 水、10 mL 盐酸，加热溶解，冷却后全部转移至 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.5.2.2.3 铁标准溶液：1 mL 溶液含铁（Fe）0.10 mg。

移取 10.00 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的铁标准溶液，置于 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

5.5.2.2.4 二级水：符合 GB/T 6682—2008 的规定。

5.5.2.3 仪器设备

原子吸收光谱仪：配有铁空心阴极灯。

5.5.2.4 试验步骤

5.5.2.4.1 工作曲线的绘制

取 5 个 100 mL 容量瓶，分别移取 20 mL 氯氧化锆基体溶液及 10 mL 盐酸溶液，再分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 铁标准溶液，用二级水稀释至刻度，摇匀。

使用原子吸收光谱仪，在 248.3 nm 处，使用空气-乙炔火焰，以二级水调零，测量其吸光度。以铁的浓度为横坐标、所对应的吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

5.5.2.4.2 试验

称取 0.8 g 试样（精确至 0.001 g），置于 50 mL 烧杯中，加适量水，加入 4 mL 盐酸溶液，加热至溶液清亮。冷却，全部转移至 100 mL 容量瓶中，用二级水稀释至刻度，摇匀。同时同样处理空白试验溶液。

使用原子吸收光谱仪，在 248.3 nm 处，使用空气-乙炔火焰，以二级水调零，测量其吸光度。从

工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中铁的浓度。

5.5.2.5 试验数据处理

氧化铁含量以三氧化二铁 (Fe_2O_3) 的质量分数 w_3 计, 按公式 (4) 计算:

$$w_3 = \frac{[(\rho_1 - \rho_0) \times 0.1/1\,000] \times 1.430}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

ρ_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中铁的浓度的数值, 单位为毫克每升 (mg/L);

ρ_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铁的浓度的数值, 单位为毫克每升 (mg/L);

m ——试料的质量的数值, 单位为克 (g);

1.430——铁换算为三氧化二铁的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.001 %。

5.6 氧化铝含量的测定

按 YS/T 568.4—2008 规定的方法进行测定。

氧化铝含量以三氧化二铝 (Al_2O_3) 的质量分数 w_4 计, 按公式 (5) 计算:

$$w_4 = w_{\text{Al}} \times 1.890 \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

w_{Al} ——按 YS/T 568.4—2008 规定的方法测得的铝的质量分数;

1.890——铝换算为氧化铝的系数。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果, 两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.001 %。

6 检验规则

6.1 本标准规定的所有指标项目为出厂检验项目, 应逐批检验。

6.2 生产企业用相同材料, 基本相同的生产条件, 连续生产或同一班组生产的工业四氯化锆为一批。每批产品不超过 5 t。

6.3 按 GB/T 6678 的规定确定采样单元数。采样时, 将采样器自包装袋的上方斜插至料层深度的 3/4 处采样。将采得的样品混匀后, 按四分法缩分至不少于 500 g, 分装于两个清洁、干燥的具塞广口瓶或塑料袋中, 密封。瓶或袋上粘贴标签, 注明生产厂名、产品名称、批号、采样日期和采样者姓名。一份作为实验室样品; 另一份保存备查, 保留时间由生产厂根据实际需要确定。

6.4 检验结果如有一项指标不符合本标准的要求, 应重新自两倍量的包装中采样进行复验, 复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。

6.5 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合本标准。

7 标志、标签

7.1 工业四氯化锆包装容器上应有牢固、清晰的标志, 内容包括: 生产厂名、厂址、产品名称、净含量、批号或生产日期、本标准编号以及 GB/T 191—2008 中第 2 章规定的“怕晒”和“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的工业四氯化锆都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、净含量、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。

8 包装、运输、贮存

8.1 工业四氯化锆的内包装采用两种包装方式：一种采用双层聚乙烯塑料薄膜袋，另一种采用单层聚乙烯塑料薄膜袋。内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳分别扎紧，或用与其相当的其他方式封口。外包装采用复合塑料编织袋，外袋用维尼龙绳或其他质量相当的线牢固缝合。每袋净含量为 25 kg 或 50 kg，或根据用户要求协商确定包装形式和净含量。

8.2 工业四氯化锆在运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮。

8.3 工业四氯化锆应贮存在阴凉、干燥处，防止受潮。

中华人民共和国
化工行业标准
水化氯铝酸钙、工业氨水、
工业活性氧化铜和工业四氯化锆
(2018)

HG/T 5352~5355—2018

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张3¼ 字数75.6千字

2019年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2516

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：50.00元

版权所有 违者必究

打印日期：2019年5月13日

