

ICS 71.060.20
G 13
备案号:41821—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4503—2013

工业四氧化三铅

Lead tetroxide for industrial use

2013-10-17 发布

2014-03-01 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会(SAC/TC63/SC1)归口。

本标准主要起草单位:界首市骏马工贸有限公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:龚卫国、夏俊玲、弓创周。

工业四氧化三铅

1 范围

本标准规定了工业四氧化三铅的要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于工业四氧化三铅。该产品主要用于高精密电子工业、高档免维护铅酸蓄电池、高档水晶制品、高档光学玻璃、陶釉、陶瓷、压电元件、染料、有机合成的氧化剂、橡胶着色、蓄电池、医药、合成树脂等。

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,仅所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 190 危险货物包装标志

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-菲罗啉分光光度法

GB/T 6003.1—2012 试验筛 技术要求和检验 第1部分:金属丝编织网试验筛

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方法和判定

GB/T 19077.1—2008 粒度分析 激光衍射法 第1部分:通则

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 第1部分:标准滴定溶液的制备

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

3 分子式和相对分子质量

分子式: Pb_3O_4

相对分子质量: 685.60(按 2011 年国际相对原子质量)

4 要求

4.1 外观:橙红色晶体或粉末。

4.2 工业四氧化三铅按本标准的试验方法检测应符合表 1 技术要求。

表 1 技术要求

项 目		指 标
四氧化三铅(Pb ₃ O ₄) <i>w</i> /%	≥	97.16
二氧化铅(PbO ₂) <i>w</i> /%	≥	33.90
干燥减量 <i>w</i> /%	≤	0.1
硝酸不溶物 <i>w</i> /%	≤	0.1
铁(Fe) <i>w</i> /%	≤	0.001 5
铜(Cu) <i>w</i> /%	≤	0.001 2
筛余物(38.5 μm) <i>w</i> /%	≤	0.75
粒径(<i>D</i> ₉₀)/μm	≤	10

5 试验方法

5.1 警告

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作时应小心谨慎!如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗,严重者应立即就医。挥发性有机溶剂大部分有害人体健康且易燃,操作时应在通风橱中进行,并防止与明火接触。

5.2 一般规定

本标准所用的试剂和水,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。试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂和制品,在没有注明其他规定时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2 和 HG/T 3696.3 的规定制备。

5.3 外观检验

在自然光下,于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

5.4 铅含量测定

5.4.1 方法提要

将试样置于乙酸-乙酸钠溶液中,加入碘化钾与氧化铅反应,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,根据硫代硫酸钠标准滴定溶液的消耗量计算氧化铅的含量。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 碘化钾。

5.4.2.2 乙酸-乙酸钠溶液:pH 4~5。

5.4.2.3 硫代硫酸钠标准滴定溶液:*c*(Na₂S₂O₃)≈0.1 mol/L。

5.4.2.4 淀粉指示液:10 g/L。

5.4.3 分析步骤

称取约 0.5 g~0.8 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于碘量瓶中,加入 30 mL 乙酸-乙酸钠溶液,再加入 0.8 g 碘化钾,使溶液呈透明的橙红色。用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至溶液变为淡黄色,加入 1 mL 淀粉指示液,继续滴定至溶液蓝色消失且保持 30 s 不变即为终点。

同时进行空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量与试验溶液相同。

5.4.4 结果计算

5.4.4.1 四氧化三铅含量计算

四氧化三铅的含量以四氧化三铅(Pb₃O₄)的质量分数 *w*₁ 计,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V - V_0)cM \times 10^{-3}}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

M ——四氧化三铅(Pb_3O_4)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=685.60$)。

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0.3%。

5.4.4.2 二氧化铅含量计算

二氧化铅的含量以二氧化铅(PbO_2)的质量分数 w_2 计,按式(2)计算:

$$w_2 = w_1 \times \frac{M_1}{M_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_1 ——四氧化三铅的质量分数;

M_1 ——二氧化铅(PbO_2)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=239.2$);

M_2 ——四氧化三铅(Pb_3O_4)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=685.6$)。

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 干燥减量测定

5.5.1 方法提要

在 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下,将试样干燥至质量恒定,根据试样干燥后减少的质量,计算挥发物含量。

5.5.2 仪器、设备

5.5.2.1 称量瓶: $\phi 50\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 。

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

5.5.3 分析步骤

用已预先在 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至质量恒定的称量瓶称取约5g试样,精确至0.0002g,置于电热恒温干燥箱中,于 $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至质量恒定。

5.5.4 结果计算

干燥减量以质量分数 w_3 计,按公式(3)计算:

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

式中:

m ——干燥前试料质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——干燥后试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于0.01%。

5.6 硝酸不溶物含量测定

5.6.1 方法提要

试样溶于硝酸溶液后,经过滤、洗涤、干燥至质量恒定,根据干燥后残留物的量,计算硝酸不溶物含量。

5.6.2 试剂

5.6.2.1 硝酸溶液:1+3。

5.6.2.2 过氧化氢溶液:1+1。

5.6.3 仪器、设备

5.6.3.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径为 $5\text{ }\mu\text{m} \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 。

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

5.6.4 分析步骤

称取约 20 g 试样,精确至 0.01 g,置于 300 mL 烧杯中,加入 80 mL 硝酸溶液,加热,在不断搅拌下逐滴滴加过氧化氢溶液,直至可溶部分完全溶解。用已于 105 ℃±2 ℃下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,并用热水洗至中性。将玻璃砂坩埚及硝酸不溶物在 105 ℃±2 ℃电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定。

5.6.5 结果计算

硝酸不溶物含量以质量分数 w_4 计,按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- m_1 ——玻璃砂坩埚及硝酸不溶物干燥后质量的数值,单位为克(g);
- m_2 ——玻璃砂坩埚质量的数值,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,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.01 %。

5.7 铁含量测定

5.7.1 方法提要

同 GB/T 3049—2006 第 3 章。

5.7.2 试剂

- 5.7.2.1 硝酸溶液:1+3。
- 5.7.2.2 其余同 GB/T 3049—2006 第 4 章。

5.7.3 仪器、设备

同 GB/T 3049—2006 第 5 章。

5.7.4 分析步骤

5.7.4.1 标准曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 规定,使用 4 cm 或 5 cm 的比色皿及相应的铁标准溶液绘制标准曲线。

5.7.4.2 测定

称取约 2 g 的试样,精确至 0.000 2 g。置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸溶液,加热溶解,以下按 GB/T 3049—2006 中 6.4.1“必要时,加水至 60 mL……”开始操作。

同时做空白试验。空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

从标准曲线上查出相应的铁的质量。

5.7.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_5 计,按式(5)计算:

$$w_5 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-3}}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- m_1 ——从标准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_2 ——从标准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 0.000 1 %。

5.8 铜含量测定

5.8.1 方法提要

在酸性介质中,根据铜离子的吸光度,用分光光度计测定铜含量。

5.8.2 试剂

5.8.2.1 无水乙醇。

5.8.2.2 三氯甲烷。

5.8.2.3 硝酸溶液:1+1。

5.8.2.4 硝酸溶液:1+3。

5.8.2.5 氨水溶液:1+1。

5.8.2.6 过氧化氢溶液:1+1。

5.8.2.7 新亚铜灵-乙醇溶液:10 g/L。

5.8.2.8 乙酸铵溶液:300 g/L。

称取约 150 g 乙酸铵,用水溶解后,稀释至 500 mL,用硝酸溶液(5.8.2.3)调节 pH 至约为 4.5,加入 5 mL 盐酸羟胺溶液、5 mL 新亚铜灵-乙醇溶液、5 mL 三氯甲烷,萃取除铜,直至有机相无色为止。弃去有机相,水相用滤纸过滤后备用。

5.8.2.9 盐酸羟胺溶液:100 g/L,现用现配,用与乙酸铵溶液相同的方法除铜。

5.8.2.10 铜标准溶液:1 mL 溶液中含铜(Cu)0.005 mg。

移取 5.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铜标准溶液于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

5.8.3 仪器、设备

分光光度计:带有光程为 1 cm 的比色皿。

5.8.4 分析步骤

5.8.4.1 标准曲线绘制

分别移取铜标准溶液 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 于 125 mL 分液漏斗中,用水稀释至约 40 mL,加 5 mL 乙酸铵溶液,用硝酸溶液(5.8.2.3)或氨水溶液调节 pH 至约为 4.5(以 pH 试纸测定),再加入 2 mL 盐酸羟胺溶液、2 mL 新亚铜灵-乙醇溶液,摇匀,放置 5 min。加入 10 mL 三氯甲烷,振荡 1 min,静置分层后将有机相注入比色皿中,在 470 nm 波长处测定吸光度,并绘制铜标准曲线。

5.8.4.2 测定

称取约 1.3 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 硝酸溶液(5.8.2.4),加热后滴加过氧化氢溶液直至溶液透明。加热赶尽氧化氮后移入 125 mL 分液漏斗中,用水稀释至约 40 mL,加 5 mL 乙酸铵溶液,用硝酸溶液(5.8.2.3)或氨水溶液调节 pH 至约为 4.5(以 pH 试纸测定),再加入 2 mL 盐酸羟胺溶液、2 mL 新亚铜灵-乙醇溶液,摇匀,放置 5 min。加入 10 mL 三氯甲烷,振荡 1 min,静置分层后将有机相注入比色皿中,在 470 nm 波长处测定吸光度。

同时做空白试验。空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

从标准曲线上查出相应的铜的质量。

5.8.5 结果计算

铜含量以铜(Cu)质量分数 w_{Cu} 计,按式(6)计算:

$$w_{\text{Cu}} = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-3}}{m} \times 100 \% \quad (6)$$

式中:

m_1 ——从标准曲线上查出的试验溶液中铜的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_2 ——从标准曲线上查出的空白试验溶液中铜的质量的数值,单位为毫克(mg);

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,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 1 %。

5.9 筛余物的测定

5.9.1 方法提要

将试样倒入试验筛中,用软毛刷轻刷至无粉末试样通过,称量筛余物。

5.9.2 仪器、设备

5.9.2.1 试验筛:R'10 系列 $\phi 100 \times 50-0.0385/0.03$ GB/T 6003.1—2012。

5.9.2.2 软毛刷:毛长约 3 cm,宽约 3 cm~5 cm。

5.9.3 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.001 g,移入试验筛内。用软毛刷轻刷试样,使粉末通过,直至无粉末继续落下为止。称量筛余物的质量,精确至 0.000 2 g。

5.9.4 结果计算

筛余物的质量分数 w_7 ,按公式(7)计算:

$$w_7 = \frac{m_1}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——筛余物质量的数值,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,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.07 %。

5.10 粒径的测定

5.10.1 方法提要

同 GB/T 19077.1—2008 第 4 章。

5.10.2 仪器、设备

5.10.2.1 激光粒度测定仪:量程 0.02 μm ~2 000 μm ;精度 $\pm 1 \%$;检测角度 $0^\circ \sim 135^\circ$ 。

5.10.2.2 超声波分散仪。

5.10.3 分析步骤

5.10.3.1 试验溶液的制备

称取约 0.2 g 试样,置于 100 mL 烧杯中,加入约 20 mL 水,在超声波分散仪中振荡 3 min。

5.10.3.2 测定

按仪器说明书规定的程序开启仪器,将试验溶液放入被测器皿中,按照仪器的测定程序进行测定,其结果由计算机进行数据处理。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次测定结果均应符合仪器精度要求。

6 检验规则

6.1 本标准所有项目为出厂检验项目。

6.2 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氧化三铅产品为一批,每批产品不超过 50 t。

6.3 按 GB/T 6678 中的规定确定采样单元数。每一桶为一包装单元。采样时,将采样器自包装袋的上方斜插至料层的 3/4 处采样。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、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存备查,保存时间由生产企业根据实际情况自行确定。

6.4 检验结果如有指标不符合本标准要求,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 按 GB/T 8170 中规定的修约值比较法判定试验结果是否符合标准。

7 标志、标签

7.1 工业四氧化三铅包装袋上应有牢固清晰的标志,内容包括生产厂名、厂址及产品名称、净含量、批

号或生产日期、本标准编号,以及 GB 190 中规定的“氧化性物质”标签和 GB/T 191—2008 中规定的“怕晒”、“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的工业四氧化三铅都应附有质量证明书。内容包括生产厂名、厂址及产品名称、净含量、批号或生产日期和本标准编号。

8 包装、运输、贮存

8.1 工业四氧化三铅采用双层包装,内包装采用聚乙烯塑料薄膜袋,外包装采用塑料编织袋。包装内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口,或用与其相当的其他方式封口,外袋采用缝包机缝合,缝合牢固,无漏缝或跳线现象。每袋净含量 50 kg 或 25 kg,也可根据用户要求的规格进行包装。

8.2 工业四氧化三铅在运输过程中应有遮盖物,防止日晒、雨淋、受潮,严禁与酸碱物品共同装配、运输。搬运时应小心,避免碰撞跌落,以免包装损坏。

8.3 工业四氧化三铅应贮存在阴凉、干燥处,防止雨淋、受潮。应与酸碱物品隔离存放。

9 安全

9.1 四氧化三铅的危险货物编号为 61507,毒害品,不易燃、不易爆。受高热分解放出有毒的气体。有害燃烧产物:氧化铅。灭火方法:采用水、砂土灭火。

9.2 健康危害

铅及其化合物损害造血、神经、消化系统及肾脏。职业中毒主要为慢性。神经系统主要表现为神经衰弱综合征、周围神经病(以运动功能受累较明显),重者出现铅中毒性脑病。消化系统表现有齿龈铅线、食欲不振、恶心、腹胀、腹泻或便秘;腹绞痛见于中度及重度中毒病例。造血系统损害出现卟啉代谢障碍、贫血等。短时大量接触可发生急性或亚急性中毒,表现类似重症慢性铅中毒。对肾脏损害多见于急性、亚急性或较重慢性病例。

9.3 急救措施

皮肤接触:脱去污染的衣着,用肥皂水和清水彻底冲洗皮肤。

眼睛接触:提起眼睑,用流动清水或生理盐水冲洗。就医。

吸入:迅速脱离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难,给输氧。如呼吸停止,立即进行人工呼吸。就医。

食入:饮足量温水,催吐。就医。

9.4 操作注意事项

密闭操作,局部排风。操作人员必须经过专门培训,严格遵守操作规程。建议操作人员佩戴自吸过滤式防尘口罩,戴安全防护眼镜,穿透气型防毒服,戴防化学品手套。避免产生粉尘。避免与还原剂接触。搬运时要轻装轻卸,防止包装及容器损坏。配备泄漏应急处理设备。倒空的容器可能残留有害物,应统一收集起来进行处理,避免造成对环境的污染。

BZ002102989



中华人民共和国

化工行业标准

工业四氧化三铅

HG/T 4503—2013

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)

化学工业出版社印刷厂

880mm×1230mm 1/16 印张 $\frac{3}{4}$ 字数16千字

2014年2月北京第1版第1次印刷

书号:155025·1664

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:12.00元

版权所有 违者必究