

ICS 71.060.20
G 13
备案号:41842—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4524—2013

人造宝石用二氧化锆

Zirconium dioxide for artificial-zirconia gem 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。

本标准起草单位:广东东方锆业科技股份有限公司、浙江锆谷科技有限公司、河南佰利联化学股份有限公司、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人:许小军、黄超华、蒋东民、沈建章、陈潮钿、陈建立、邱素丽、郭凤鑫。

人造宝石用二氧化锆

1 范围

本标准规定了人造宝石用二氧化锆的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存。

本标准适用于人造宝石用二氧化锆,该产品主要用于人造宝石行业,也可用于电子陶瓷、光学玻璃、涂料等行业。

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 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

GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

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

YS/T 568.3 氧化锆、氧化钪化学分析方法 硅量的测定 钼蓝分光光度法

3 分子式和相对分子质量

分子式: ZrO_2

相对分子质量:123.22(按2011年国际相对原子质量)。

4 要求

4.1 外观:白色粉末。

4.2 人造宝石用二氧化锆按本标准规定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	
	一等品	合格品
铅钡含量(灼烧后) $w/\%$	≥ 99.97	99.95
二氧化硅(SiO_2)(灼烧后) $w/\%$	≤ 0.010	0.015
氧化铁(Fe_2O_3)(灼烧后) $w/\%$	≤ 0.001	0.003
二氧化钛(TiO_2)(灼烧后) $w/\%$	≤ 0.0015	0.003
氧化钠(Na_2O)(灼烧后) $w/\%$	≤ 0.0015	0.003
氧化钙(CaO)(灼烧后) $w/\%$	≤ 0.001	0.003
氧化铝(Al_2O_3)(灼烧后) $w/\%$	≤ 0.001	0.005
氧化镁(MgO)(灼烧后) $w/\%$	≤ 0.001	0.003
氯化物(以 Cl 计) $w/\%$	≤ 0.006	0.010
灼烧减量 $w/\%$	≤ 0.20	0.20
比表面积/ (m^2/g)	1.0~3.0	1.0~3.0

5 试验方法

5.1 警告

本试验方法中所使用的部分试剂具有腐蚀性,操作者应小心谨慎,避免与皮肤接触,如接触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,试验中所用标准滴定溶液、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 3696.1、HG/T 3696.2、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 铅钡含量的测定

5.4.1 方法提要

从 100 % 中减去二氧化硅含量、氧化铁含量、二氧化钛含量、氧化钠含量、氧化钙含量、氧化铝含量、氧化镁含量和氯化物含量,即得铅钡含量。

5.4.2 结果计算

铅钡含量以质量分数 w_1 计,按公式(1)计算:

$$w_1 = 100 \% - (w_2 + w_3 + w_4 + w_5 + w_6 + w_7 + w_8 + 1.643w_9) \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- w_2 二氧化硅的质量分数,以 % 表示;
- w_3 氧化铁的质量分数,以 % 表示;
- w_4 二氧化钛的质量分数,以 % 表示;
- w_5 氧化钠的质量分数,以 % 表示;
- w_6 氧化钙的质量分数,以 % 表示;
- w_7 氧化铝的质量分数,以 % 表示;
- w_8 氧化镁的质量分数,以 % 表示;

w_9 ——氯化物(以 Cl 计)的质量分数,以%表示;

1.643——氯换算为四氯化锆的系数。

5.5 二氧化硅含量的测定

按 YS/T 568.3 规定的方法进行测定,该方法为仲裁法。

二氧化硅含量以二氧化硅(SiO_2)的质量分数 w_2 计,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{w_{\text{Si}} \times 2.139}{1 - w_{10}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_{Si} ——按 YS/T 568.3 规定的方法测得的硅的质量分数,以%表示;

w_{10} ——按 5.10 条测定的灼烧减量的质量分数,以%表示;

2.139——硅换算为二氧化硅的系数。

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 0.002 %。

5.6 氧化铁含量的测定-1,10-菲罗啉分光光度法(仲裁法)

5.6.1 方法提要

试样用硫酸-硫酸铵溶解,用抗坏血酸将试液中的三价铁还原成二价铁,在 pH 2~9 时,二价铁离子与 1,10-菲罗啉生成橙红色配合物,使用分光光度计,于最大吸收波长 510 nm 处测量其吸光度。

5.6.2 试剂

5.6.2.1 硫酸铵(优级纯)。

5.6.2.2 硫酸(优级纯)。

5.6.2.3 氨水溶液:1+1。

5.6.2.4 硫酸溶液:1+1。

5.6.2.5 抗坏血酸溶液:20 g/L,贮存于棕色瓶中,保存期为 14 天。

5.6.2.6 双掩蔽剂(0.25 mol/L 乙二胺四乙酸二钠-0.5 mol/L 柠檬酸三铵溶液);

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

5.6.2.7 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈4.5)。

5.6.2.8 1,10-菲罗啉溶液:2 g/L。

5.6.2.9 铁标准溶液:1 mL 溶液含铁(Fe)0.01 mg;

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 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。该溶液现用现配。

5.6.3 仪器、设备

分光光度计:配有 3 cm 比色皿。

5.6.4 分析步骤

5.6.4.1 工作曲线的绘制

在七个 100 mL 容量瓶中分别移入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL 的铁标准溶液,加水至约 40 mL,加 10 mL 双掩蔽剂,用氨水溶液或硫酸溶液调整 pH 约为 2 (用精密 pH 试纸检验)。加 2.5 mL 抗坏血酸溶液,加 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH≈4.5)。加入 5 mL 1,10-菲罗啉溶液,用水稀释至刻度,摇匀。放置 30 min。

选用 3 cm 比色皿,在分光光度计上,于 510 nm 处,以水调零,测量溶液的吸光度。从每个标准比色溶液的吸光度中减去试剂空白溶液的吸光度,以铁的质量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

5.6.4.2 测定

称取约 0.8 g 试样,精确至 0.001 g,置于 100 mL 烧杯中。加 3 g 硫酸铵和 5 mL 硫酸,置于电炉上加热至试样完全溶解,冷却后转移至 100 mL 容量瓶中,加水至约 40 mL。以下操作按 5.6.4.1 条从“加

10 mL 双掩蔽剂……”开始,至“……以水调零,测量溶液的吸光度。”为止。同时作空白试验。根据试验溶液和空白试验溶液的吸光度,从工作曲线上查得试验溶液和空白试验溶液中铁的质量。

5.6.5 结果计算

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(3)计算:

$$w_3 = \frac{(m_1 - m_0) \times 1.430 \times 10^{-3}}{m \times (1 - w_{10})} \times 100 \% \quad (3)$$

式中:

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

m_0 ——从工作曲线上查得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);

w_{10} ——按 5.10 条测定的灼烧减量的质量分数,以%表示;

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不大于 0.000 2 %。

5.7 二氧化硅含量、氧化铁含量、二氧化钛含量、氧化钠含量、氧化钙含量、氧化铝含量、氧化镁含量的测定——电感耦合等离子体发射光谱法

5.7.1 方法提要

试样用硫酸-硫酸铵溶解,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定试样中的二氧化硅含量、氧化铁含量、二氧化钛含量、氧化钠含量、氧化钙含量、氧化铝含量和氧化镁含量。

5.7.2 试剂

5.7.2.1 硫酸(优级纯)。

5.7.2.2 硫酸铵(优级纯)。

5.7.2.3 二氧化锆基体溶液:1 mL 溶液含二氧化锆(ZrO_2)0.05 g;

称取 13.80 g 氯氧化锆,加入 20 mL 水,10 mL 盐酸(优级纯),加热溶解,冷却后移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.7.2.4 硅标准溶液:1 mL 溶液含有硅(Si)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硅标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.7.2.5 铁标准溶液:1 mL 溶液含有铁(Fe)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 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。该溶液现用现配。

5.7.2.6 钛标准溶液:1 mL 溶液含有钛(Ti)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钛标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.7.2.7 钠标准溶液:1 mL 溶液含有钠(Na)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钠标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.7.2.8 钙标准溶液:1 mL 溶液含有钙(Ca)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的钙标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.7.2.9 铝标准溶液:1 mL 溶液含有铝(Al)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铝标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.7.2.10 镁标准溶液:1 mL 溶液含有镁(Mg)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镁标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

5.7.2.11 水:符合 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

5.7.3 仪器、设备

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

5.7.4 分析步骤

5.7.4.1 试验溶液的制备

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中。加 3 g 硫酸铵和 5 mL 硫酸,置于电炉上加热至试样完全溶解,加水至约 40 mL。冷却至室温后转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

同时制备空白试验溶液,除不加试样外其他操作及加入试剂的种类和量与测定试验相同。

5.7.4.2 工作曲线溶液的制备

按表 2 的要求移取相应体积的各元素标准溶液,分别置于四个 100 mL 容量瓶中,在每个容量瓶中分别加入 10.0 mL 二氧化锆基体溶液、2.0 mL 硫酸,用水稀释至刻度,摇匀。

表 2 各元素标准溶液移取的体积量

容量瓶编号 元素	移取标准溶液的体积/mL			
	1	2	3	4
硅	0.00	1.00	3.00	5.00
铁	0.00	1.00	3.00	5.00
钛	0.00	1.00	3.00	5.00
钠	0.00	1.00	3.00	5.00
钙	0.00	1.00	3.00	5.00
铝	0.00	1.00	3.00	5.00
镁	0.00	2.00	4.00	6.00

5.7.4.3 测定

在仪器最佳的测定条件下,按表 3 选取各元素测定波长,利用工作曲线法测定各元素的光谱强度。计算机根据所输入的相关数据,自动计算出各元素的浓度。

表 3 各元素的测定波长

元素	硅	铁	钛	钠	钙	铝	镁
测定波长/nm	251.611	259.940	334.941	589.592	393.366	308.215 396.152 167.081	279.553

5.7.5 结果计算

各元素氧化物含量以质量分数 w_x 计,按公式(4)计算:

$$w_x = \frac{(\rho_x - \rho_0)M_x \times 0.1 \times 10^{-3}}{m \times (1 - w_{10})} \times 100 \% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

- ρ_x ——从工作曲线查得的试验溶液中各元素浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- ρ_0 ——从工作曲线查得的空白试验溶液中各元素浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g);

w_{10} ——按 5.10 条测定的灼烧减量的质量分数,以%表示;

M_x ——各元素换算为其氧化物的系数($M_{\text{SiO}_2} = 2.139$; $M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.430$; $M_{\text{TiO}_2} = 1.668$; $M_{\text{Na}_2\text{O}} = 1.348$; $M_{\text{CaO}} = 1.399$; $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.890$; $M_{\text{MgO}} = 1.658$)。

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:二氧化硅含量为不大于 0.002%,氧化铁含量、二氧化钛含量、氧化钠含量、氧化钙含量、氧化铝含量和氧化镁含量为不大于 0.0002%。

5.8 氯化物含量的测定

5.8.1 方法提要

用硝酸银标准滴定溶液滴定,试样中氯离子与银离子生成白色氯化银沉淀,过量的硝酸银与铬酸钾生成砖红色铬酸银沉淀指示终点。

5.8.2 试剂

5.8.2.1 氢氟酸。

5.8.2.2 氢氧化钠溶液:4 g/L。

5.8.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.05 \text{ mol/L}$ 。

5.8.2.4 氯化物标准溶液:1 mL 溶液含氯(Cl)0.10 mg;

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的氯化物标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.8.2.5 铬酸钾溶液:50 g/L。

5.8.2.6 酚酞指示液:10 g/L。

5.8.3 仪器、设备

微量滴定管:分度值为 0.02 mL 或 0.05 mL。

5.8.4 分析步骤

称取约 0.5 g 试样,精确至 0.0002 g,置于带有聚四氟乙烯杯的压力溶弹中,加入 3 mL 氢氟酸,盖上杯盖,旋紧高压套,在 $140^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 保温约 50 min,至试样完全溶解。压力溶弹完全冷却后,将杯中的试样溶液用水转移至塑料烧杯中,准确加入 10.0 mL 氯化物标准溶液,用水稀释至约 50 mL,滴加 2 滴酚酞指示液,用氢氧化钠溶液调节试验溶液为微红色(pH 约为 7~8)。加入 2 mL 铬酸钾溶液,使用微量滴定管,用硝酸银标准滴定溶液滴定至溶液由黄色变为砖红色为终点(近终点时需剧烈搅拌)。

同时进行空白试验。空白试验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)与测定试验相同。

5.9 结果计算

氯化物含量以氯(Cl)的质量分数 w_9 计,按公式(5)计算:

$$w_9 = \frac{[(V - V_0) / 1000] c M}{m} \times 100\% \quad \text{..... (5)}$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验所消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银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 ——氯(Cl)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M = 35.45$)。

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 0.002%。

5.10 灼烧减量的测定

5.10.1 仪器、设备

高温炉:能控制温度为 $900^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 。

5.10.2 分析步骤

称取约 5 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于预先于 900 ℃ ± 20 ℃ 的高温炉中灼烧至质量恒定的瓷坩埚中,于 900 ℃ ± 20 ℃ 下灼烧至质量恒定。

5.10.3 结果计算

灼烧减量以质量分数 w_{10} 计,按公式(6)计算:

$$w_{10} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——瓷坩埚和试料灼烧前质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——瓷坩埚和试料灼烧后质量的数值,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 0.05 %。

5.11 比表面积的测定

称取适量试样(约 0.08 g),于 250 ℃ 下脱气 2 h,按 GB/T 19587 规定的方法测定。

6 检验规则

6.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

6.1.1 型式检验

要求中规定的所有指标项目为型式检验项目,在正常情况下每三个月至少进行一次型式检验。在下列情况之一时,应进行型式检验:

- a) 更新关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 停产又恢复生产;
- d) 与上次型式检验有较大差异;
- e) 合同规定。

6.1.2 出厂检验

要求中规定的锆铅含量、二氧化硅含量、氧化铁含量、二氧化钛含量、氧化钠含量、氧化钙含量、氧化铝含量、氧化镁含量、氯化物含量和灼烧减量 10 项指标为出厂检验项目,应逐批检验。

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同一级别的人造宝石用二氧化锆为一批。每批产品不超过 15 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插入至料层深度的四分之三处采样。将所采的样品混匀,用四分法缩分至不少于 500g,分装于两个清洁、干燥的广口瓶(或塑料袋)中,密封,瓶(袋)上粘贴标签,注明:生产厂名称、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶(袋)用于检验,另一瓶(袋)保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

6.4 检验结果中如有指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装袋中采样进行复验,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标准。

7 标志、标签

7.1 人造宝石用二氧化锆包装袋上要有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、本标准编号以及 GB/T 191—2008 所规定的“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的人造宝石用二氧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、等级、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、运输和贮存

8.1 人造宝石用二氧化锆采用两种包装。

8.1.1 牛皮纸桶包装：内包装采用单层聚乙烯塑料薄膜袋，聚乙烯塑料薄膜袋热合封口或扎口；外包装采用牛皮纸桶，牛皮纸桶加盖并箍牢。每桶净含量 25 kg 或 50 kg，或根据用户要求协商确定净含量。

8.1.2 塑料编织袋包装：内包装采用单层聚乙烯塑料薄膜袋，内袋热合或扎口；外包装为复合塑料编织袋，塑料编织袋应牢固缝合。每袋净含量 25 kg。

8.1.3 如需其他包装方式，可由供需双方协商确定。

8.2 人造宝石用二氧化锆在运输过程中应有遮盖物，防止雨淋、受潮。

8.3 人造宝石用二氧化锆应贮存在阴凉干燥处，防止雨淋、受潮。

BZ002103221



中 华 人 民 共 和 国
化 工 行 业 标 准
人 造 宝 石 用 二 氧 化 锆
HG/T 4524 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18千字

2014年2月北京第1版第1次印刷
书号：155025·1590

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