

工业活性氧化锌

1 主题内容与适用范围

本标准规定了工业活性氧化锌的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于碳酸锌分解制得的工业活性氧化锌。该产品主要适用于橡胶或电缆的补强剂、活化剂(天然橡胶)、天然橡胶和氯丁橡胶的硫化剂。

分子式:ZnO

相对分子质量:81.39(按 1989 年国际相对原子质量)

2 引用标准

GB 191 包装储运图示标志

GB/T 601 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 2922 化学试剂 色谱载体比表面积的测定方法

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 8946 塑料编织袋

GB/T 9723 化学试剂 火焰原子吸收光谱法通则

3 技术要求

3.1 外观:本品为白色或微黄色微细粉末。

3.2 工业活性氧化锌应符合下表要求:

% (m/m)

项 目	指 标	
	一等品	合格品
氧化锌(ZnO)含量	95~98	95~98
水分 ≤	0.7	0.7
水溶物含量 ≤	0.5	0.7
灼烧失量	1~4	1~4
盐酸不溶物含量 ≤	0.02	0.05
氧化铅(以 Pb 计)含量 ≤	0.01	0.05
氧化锰(以 Mn 计)含量 ≤	0.001	0.003

中华人民共和国化学工业部 1994-02-09 批准

1994-07-01 实施

续表

% (m/m)

项 目		指 标	
		一等品	合格品
氧化铜(以 Cu 计)含量	≤	0.001	0.003
细度(45μm 试验筛筛余物)	≤	0.1	0.4
比表面积, m ² /g	≥	45	35
堆积密度, g/mL	≤	0.35	0.40

4 试验方法

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 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 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

4.1 氧化锌含量的测定

4.1.1 方法提要

在试验溶液中,以二甲酚橙为指示剂,用 EDTA 标准滴定溶液滴定锌离子,根据 EDTA 标准滴定溶液的消耗量,确定氧化锌含量。

4.1.2 试剂和材料

4.1.2.1 碘化钾(GB/T 1272);

4.1.2.2 氨水(GB/T 631);

4.1.2.3 盐酸(GB/T 622)溶液:1+1;

4.1.2.4 氟化钾(GB/T 1271)溶液:200g/L;

4.1.2.5 硫脲(HG/T 3—979):饱和溶液;

4.1.2.6 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH=4.5;

4.1.2.7 乙二胺四乙酸二钠(GB/T 1401)标准滴定溶液: $c(\text{EDTA}) \approx 0.05 \text{ mol/L}$;

4.1.2.8 二甲酚橙指示液:2g/L。

4.1.3 分析步骤

称取约 0.12~0.14g 试样(精确至 0.000 2g),置于 250mL 锥形瓶中,加 10mL 盐酸溶液,加热使试样全部溶解,冷却后加 50mL 水、5mL 氟化钾溶液、5 滴二甲酚橙指示液,摇匀。用氨水调节至试验溶液恰呈红色,加 10mL 硫脲饱和溶液、20mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、4g 碘化钾,摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液呈亮黄色即为终点。

4.1.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化锌(ZnO)含量 X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{V \cdot c \times 0.081\ 39}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: V ——滴定试验溶液所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

c ——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

m ——试料的质量, g;

0.081 39——与 1.00mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(\text{EDTA}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氧化锌的质量。

4.1.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.5%。

4.2 水分的测定

4.2.1 方法提要

在一定的温度条件下,将试样烘干至恒重,根据试样减少的质量,确定水分。

4.2.2 仪器、设备

4.2.2.1 称量瓶:Φ50mm×25mm;

4.2.2.2 电烘箱:温度能控制在 105~110℃。

4.2.3 分析步骤

用已预先在 105~110℃ 条件下恒重的称量瓶称取约 5g 试样(精确至 0.000 2g),置于电烘箱中,于 105~110℃ 条件下烘至恒重。

4.2.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的水分 X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_1 ——干燥后试料的质量, g;

m ——干燥前试料的质量, g。

4.2.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%。

4.3 水溶物含量的测定

4.3.1 方法提要

试样溶解于水中,经加热、搅拌、过滤后,取一定量的滤液蒸发,烘干至恒重,根据烘干后残留物的量,确定水溶物的含量。

4.3.2 仪器、设备

4.3.2.1 瓷蒸发皿:150mL;

4.3.2.2 电烘箱:温度能控制在 105~110℃。

4.3.3 分析步骤

称取约 10g 试样(精确至 0.01g),置于 400mL 烧杯中,用少量水润湿,加 200mL 无二氧化碳的水,在不断搅拌下加热煮沸 5min,迅速冷却至室温后,全部移入 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用中速定量滤纸干过滤,弃去最初的 20mL 滤液。用移液管移取 100mL 滤液,置于已预先恒重的瓷蒸发皿中,在沸水浴上蒸发至干。移入电烘箱中,在 105~110℃ 条件下烘至恒重。

4.3.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的水溶物 X_3 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{m_1}{m \times \frac{100}{250}} \times 100$$

$$= \frac{250m_1}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: m_1 ——水溶物的质量, g;

m ——试料的质量, g。

4.3.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.05%。

4.4 灼烧失量的测定

4.4.1 方法提要

在高温下,将试样灼烧至恒重,根据试样减少的质量,确定试样的灼烧失量。

4.4.2 仪器、设备

高温炉:温度能控制在 850±25℃。

4.4.3 分析步骤

称取约 3g 测定水分后的试样(精确至 0.000 2g),置于已预先恒重的瓷坩埚中,放入高温炉中,在 $850 \pm 25^\circ\text{C}$ 条件下灼烧至恒重。

4.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的灼烧失量 X_4 按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \text{..... (4)}$$

式中: m_1 ——灼烧后试样的质量, g;

m ——试料的质量, g。

4.4.5 允许差

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

4.5 盐酸不溶物含量的测定

4.5.1 方法提要

试样用盐酸溶解后,经过滤、洗涤、烘干至恒重。根据不溶物的质量,确定盐酸不溶物含量。

4.5.2 试剂和材料

4.5.2.1 盐酸(GB/T 622)溶液:1+3;

4.5.2.2 硝酸银(GB/T 670)溶液:17g/L。

4.5.3 仪器、设备

高温炉:温度能控制在 $850 \pm 25^\circ\text{C}$ 。

4.5.4 分析步骤

称取约 10g 试样(精确至 0.01g),置于 400mL 烧杯中,用少量水润湿,加 200mL 盐酸溶液,加热使试样全部溶解,用中速定量滤纸过滤,不溶物用水洗涤至无氯离子,用硝酸银溶液检验。将不溶物连同滤纸移入已预先恒重的瓷坩埚中,低温灰化后,移入高温炉中,在 $850 \pm 25^\circ\text{C}$ 条件下灼烧至恒重。

4.5.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的盐酸不溶物 X_5 按式(5)计算:

$$X_5 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \text{..... (5)}$$

式中: m_1 ——盐酸不溶物的质量 g;

m ——试料的质量, g。

4.5.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.005%。

4.6 氧化铅含量的测定

4.6.1 原子吸收法(仲裁法)

4.6.1.1 方法提要

见 GB/T 9723 第 3 条。

4.6.1.2 试剂和材料

4.6.1.2.1 盐酸(GB/T 622)溶液:1+1;

4.6.1.2.2 铅标准溶液:1mL 溶液含 0.1mg Pb。

4.6.1.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:带有铅空心阴极灯;

波长:283.3nm;

火焰:乙炔-空气。

4.6.1.4 分析步骤

4.6.1.4.1 试验溶液的制备

称取约 30g 试样(精确至 0.01g)。置于 250mL 烧杯中,加少量水润湿,加 150mL 盐酸溶液,使其完全溶解。转移至 250mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此为试验溶液 A,并用于铅、锰、铜含量的原子吸收法测定。

4.6.1.4.2 测定

用移液管移取 10mL 试验溶液 A(4.6.1.4.1)共四份。分别置于 100mL 容量瓶中,以下操作按 GB/T 9723 第 6.2.2 条中从“……(1)份不加标准溶液,……”开始进行操作。

4.6.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化铅(以 Pb 计)含量 X_6 按式(6)计算:

$$X_6 = \frac{c \times 100 \times 10^{-3}}{m \times \frac{10}{250}} \times 100$$

$$= \frac{250c}{m} \dots\dots\dots (6)$$

式中: c ——由曲线上查出试验溶液中被测元素之浓度,mg/mL;

m ——4.6.1.4.1 条中称量的试料的质量,g。

4.6.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.002%。

4.6.2 比色法

4.6.2.1 方法提要

在氰化钾的掩蔽下,试样中的铅离子与二价硫生成有色硫化物沉淀,当铅含量较低时,形成稳定的暗色悬浮液,可用于铅的目视比色法测定。

4.6.2.2 试剂和材料

4.6.2.2.1 盐酸(GB/T 622)溶液:1+3;

4.6.2.2.2 氨水(GB/T 631)溶液:1+4;

4.6.2.2.3 氰化钾溶液:100g/L;

4.6.2.2.4 硫化钠(HG/T 3—905)溶液:5g/L;

4.6.2.2.5 铅标准溶液:1mL 溶液含 0.1mg Pb。

4.6.2.3 分析步骤

4.6.2.3.1 试验溶液的制备

称取约 25g 试样(精确至 0.01g)。置于 250mL 烧杯中,加 120mL 盐酸溶液,加热溶解,冷却。移入 250mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。

4.6.2.3.2 测定

用移液管移取 3mL 试验溶液,置于 50mL 比色管中,用氨水溶液调节至刚产生混浊,再滴加盐酸溶液使混浊恰好消失。加水至约 20mL,加 28mL 氰化钾溶液和 1mL 硫化钠溶液,用水稀释至刻度,摇匀。放置 10min,所呈颜色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的配制:用移液管移取 1mL 试验溶液和 0.2mL(一等品)、1.0mL(合格品)铅标准溶液,置于 50mL 比色管中,与试验溶液同时进行同样处理。

4.7 氧化锰含量的测定

4.7.1 原子吸收法(仲裁法)

4.7.1.1 方法提要

见 GB/T 9723 第 3 条。

4.7.1.2 试剂和材料

锰标准溶液:1mL 溶液含 0.1mg Mn。

4.7.1.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:带有锰空心阴极灯;

波长:279.5nm;

火焰:乙炔-空气。

4.7.1.4 分析步骤

用移液管移取 25mL 试验溶液 A(4.6.1.4.1)共四份。分别置于 100mL 容量瓶中,以下操作按 GB/T 9723 第 6.2.2 条中从“……(1)份不加标准溶液,……”开始进行操作。

4.7.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化锰(以 Mn 计)含量 X_7 按式(7)计算:

$$X_7 = \frac{c \times 100 \times 10^{-3}}{m \times \frac{25}{250}} \times 100$$

$$= \frac{100c}{m} \dots\dots\dots (7)$$

式中: c ——由曲线上查出试验溶液中被测元素之浓度,mg/mL;

m ——4.6.1.4.1 条中称量的试料质量,g。

4.7.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 2%。

4.7.2 比色法

4.7.2.1 方法提要

在酸性介质中,用高碘酸钾将试样中的 Mn(Ⅱ)氧化为 Mn(Ⅶ),生成的粉红色可用于锰的目视比色法测定。

4.7.2.2 试剂和材料

4.7.2.2.1 高碘酸钾(HG/T 3—1158);

4.7.2.2.2 硫酸(GB/T 625);

4.7.2.2.3 磷酸(GB/T 1282);

4.7.2.2.4 硝酸(GB/T 626)溶液:1+3;

4.7.2.2.5 锰标准溶液:1mL 溶液含 0.1mg Mn。

4.7.2.3 分析步骤

称取约 5g 试样(精确至 0.01g)。置于 100mL 烧杯中,加 25mL 硝酸溶液,待试样全部溶解后,再加入 5mL 硫酸和 5mL 磷酸,然后加热煮沸 5min,冷却后加 0.5g 高碘酸钾,再煮沸 5~10min,迅速冷却后,将其移入 50mL 比色管中,用水稀释至刻度,所呈粉红色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的配制:用移液管移取 0.5mL(一等品)、1.5mL(合格品)锰标准溶液,与试样溶液同时进行同样处理。

4.8 氧化铜含量的测定

4.8.1 原子吸收法(仲裁法)

4.8.1.1 方法提要

见 GB/T 9723 第 3 条。

4.8.1.2 试剂和材料

铜标准溶液,1mL 溶液含 0.1mg Cu。

4.8.1.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:带有铜空心阴极灯;

波长:324.7nm;

火焰:乙炔-空气。

4.8.1.4 分析步骤

用移液管移取 25mL 试验溶液 A(4.6.1.4.1)共四份。分别置于 100mL 容量瓶中,以下操作按 GB/T 9723 第 6.2.2 条中从“……(1)份不加标准溶液,……”开始进行操作。

4.8.1.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化铜(以 Cu 计)含量 X_8 按式(8)计算:

$$X_8 = \frac{c \times 100 \times 10^{-3}}{m \times \frac{25}{250}} \times 100$$

$$= \frac{100c}{m} \dots\dots\dots (8)$$

式中: c ——由曲线上查出试验溶液中被测元素之浓度,mg/mL;

m ——4.6.1.4.1 条中称量的试料质量,g。

4.8.1.6 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 2%。

4.8.2 比色法

4.8.2.1 方法提要

试样中的铜离子,在柠檬酸铵介质中,以铜试剂为显色剂,用三氯甲烷萃取。有机相生成的颜色可用作铜的目视比色法测定。

4.8.2.2 试剂和材料

4.8.2.2.1 三氯甲烷(GB/T 682);

4.8.2.2.2 硝酸(GB/T 626)溶液:1+1;

4.8.2.2.3 氨水(GB/T 631)溶液:1+1;

4.8.2.2.4 柠檬酸铵溶液:200g/L;

配制:称取 50g 柠檬酸铵,溶解于 250mL 水中。取 100mL 柠檬酸铵溶液,置于 250mL 分液漏斗中,加 2 滴酚酞指示液,用氨水溶液调节至红色出现,再过量 6 滴,加 10mL 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液和 25mL 三氯甲烷。盖紧瓶塞振荡 1min,静置分层,除去有机相,再加 10mL 三氯甲烷重复萃取,直至有机相无色为止。最后分离除去有机相,将柠檬酸铵溶液移入试剂瓶中备用。

4.8.2.2.5 二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)(HG/T 3—962)溶液:1g/L;

4.8.2.2.6 酚酞(GB/T 10728)指示液:10g/L;

4.8.2.2.7 铜标准溶液:1mL 溶液含 0.1mg Cu。

4.8.2.3 分析步骤

称取约 2g 试样(精确至 0.01g),置于 100mL 烧杯中,用少量水润湿,加 10mL 硝酸溶液溶解,加热蒸发至溶液约为 5mL,冷却,全部移入 250mL 分液漏斗中。加水至约 30mL,加 40mL 柠檬酸铵溶液、2 滴酚酞指示液,用氨水溶液调节至红色出现,再过量 6 滴,加 10mL 铜试剂溶液和 5mL 三氯甲烷,盖紧瓶塞振荡 1min,静置分层,将有机相移入 25mL 比色管中,水层每次用 5mL 三氯甲烷重复萃取,直至有机相无色为止。有机相合并于比色管中,用三氯甲烷稀释至刻度,摇匀。所呈黄色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液的配制:用移液管移取 0.2mL(一等品)、0.6mL(合格品)铜标准溶液,与试样同时进行同样处理。

4.9 细度的测定

4.9.1 仪器、设备

4.9.1.1 试验筛(GB 6003):R401/3 系列,Φ75mm×50mm/45μm;

4.9.1.2 软毛刷;

4.9.1.3 电烘箱:温度能控制在 105~110℃。

4.9.2 分析步骤

称取约 10g 试样(精确至 0.01g),置于已预先恒重的试验筛中,用水将试样润湿,将试验筛下部浸于水中,用软毛刷轻轻刷洗,酌情更换新水,直至水澄清且软毛刷上无试样为止。然后用水冲洗试验筛,用毛刷刷两次。将试验筛置于电烘箱中,在 105~110℃ 条件下烘至恒重。

4.9.3 分析结果的表述

以质量百分数表示的细度(以筛余物表示) X_9 按式(9)计算:

$$X_9 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中: m_1 ——筛余物的质量, g;

m ——试料的质量, g。

4.10 堆积密度的测定

4.10.1 方法提要

试样经漏斗自由下落于已知质量和容积的量杯中,经称量、计算,确定试样的堆积密度。

4.10.2 仪器、设备

堆积密度测定仪

如图所示:漏斗固定在支架上,量杯位于漏斗中心线下方,其间距为 30~50mm。

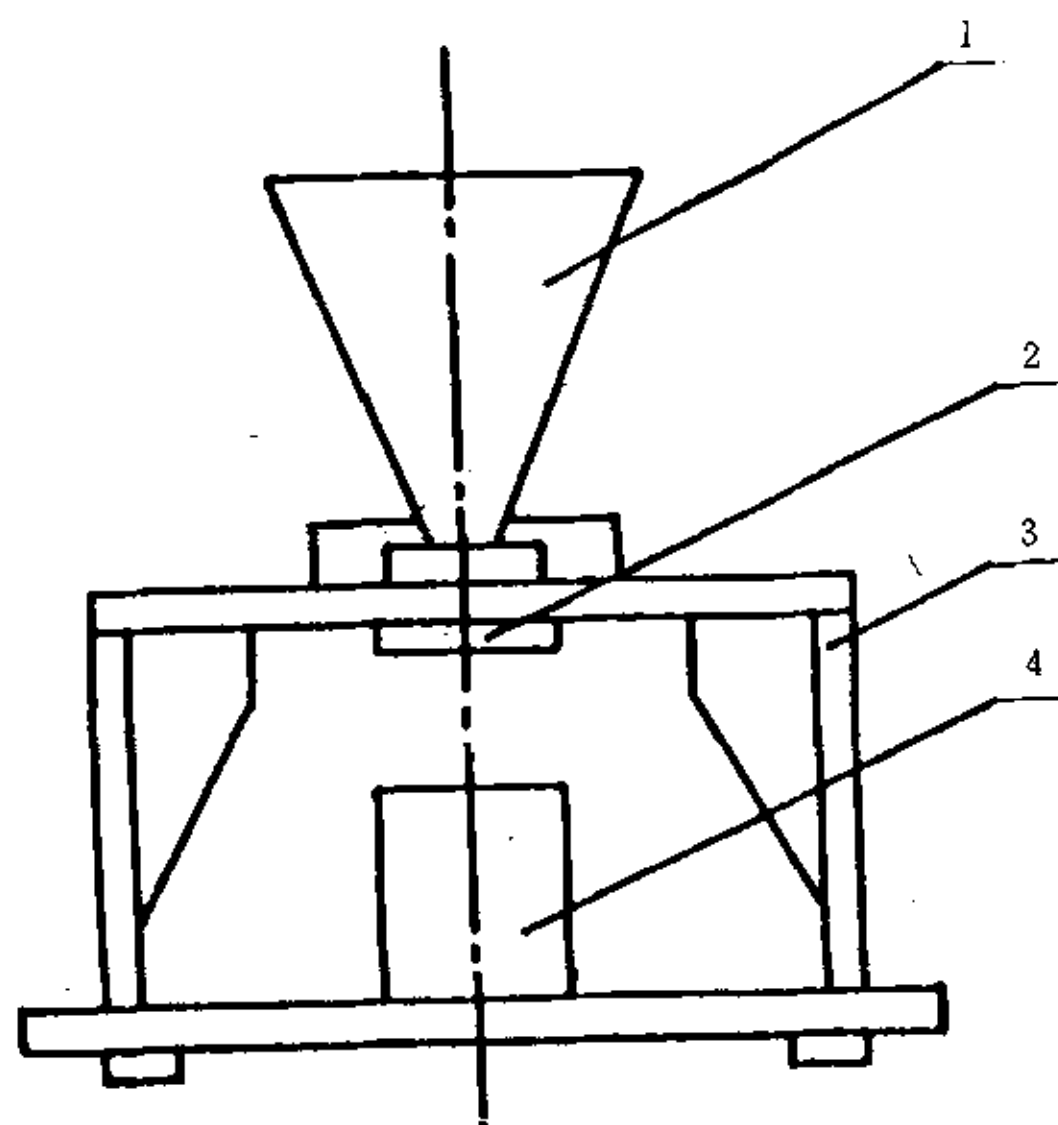


图 堆积密度测定仪

1—料斗;2—挡板;3—支架;4—量杯

4.10.3 分析步骤

在 1min 内使试样经漏斗自由落入已知质量和容积的量杯中,试样的锥体应高出量杯杯壁,用直尺刮去高出部分,准确称量装有试样的量杯(精确至 0.1g)。

4.10.4 分析结果的表述

以单位体积的质量表示的堆积密度 X_{10} 按式(10)计算:

$$X_{10} = \frac{m_1 - m_2}{V} \quad \dots\dots\dots (10)$$

式中: m_1 ——试料和量杯的质量, g;

m ——量杯的质量, g;

V——量杯的容积, mL。

4.10.5 允许差

取平行测定结果的算术平均值为测定结果。平行测定结果的绝对差值不大于 0.02g/mL。

4.11 比表面积的测定

按 GB/T 2922 测定。

5 检验规则

5.1 本标准所列的全部技术指标为型式检验项目,其中氧化锌、水分、水溶物、灼烧失量、盐酸不溶物、氧化铅、氧化锰、氧化铜、细度、堆积密度十项为出厂检验项目,必须逐批检验。在正常生产情况下,三个月进行一次型式检验。

5.2 工业活性氧化锌应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定进行检验,生产厂应保证所有出厂的工业活性氧化锌符合本标准的要求。每批出厂的工业活性氧化锌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、净重、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明及本标准编号。

5.3 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的工业活性氧化锌产品进行验收。

5.4 每批产品不超过 30t。

5.5 按照 GB/T 6678 第 6.6 条的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自包装袋的中心垂直插入至料层深度的 3/4 处采样,将采得的样品迅速混匀后,按四分法缩分至约 500g,立即分装于两个清洁干燥的具有磨口塞的广口瓶中,密封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、等级、批号,采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存三个月备查。

5.6 检验结果如有一项指标不符合本标准的要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行核验,核验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品不能验收。

5.7 当供需双方对产品质量发生异议时,按《中华人民共和国产品质量法》的规定办理。

5.8 采用 GB 1250 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业活性氧化锌包装袋上应有牢固清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、商标、等级、净重、批号或生产日期、本标准编号,以及 GB 191 规定的“怕湿”标志。

6.2 工业活性氧化锌采用三层包装。内包装采用两层聚乙烯塑料薄膜袋,规格尺寸为:600×450mm,厚度为 0.1mm;外包装采用聚乙烯塑料编织袋,规格尺寸为:500×350mm。其性能和检验方法应符合 GB 8946A 型的规定。该产品每袋净重 25kg。

6.3 工业活性氧化锌的包装,内袋分别用维尼龙绳或其质量相当的绳人工扎口,或用与其相当的其它方式封口;外袋在距袋边不小于 30mm 处折边,在距袋边不小于 15mm 处用维尼龙线或其它质量相当的线缝口,针距 7~12mm,缝线整齐,针距均匀,无漏缝和跳线现象。

6.4 工业活性氧化锌在运输过程中应有遮盖物,防止雨淋、受潮。严禁与碱类及酸类物品混运。

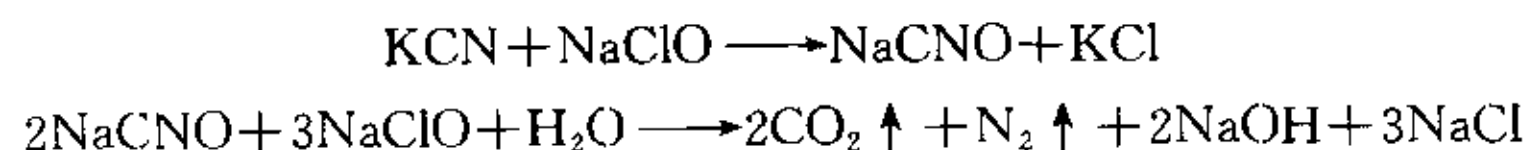
6.5 工业活性氧化锌应贮存在阴凉、干燥处,防止雨淋、受潮。严禁与碱类及酸类物品混贮。

附 录 A
氰化钾废液处理
(补充件)

为了防止含氰废液的污染,应将测定氧化铅含量后的废液进行处理。

A1 原理

在碱性介质中,用过量的次氯酸钠使 CN^- 氧化分解:



A2 操作步骤

将测定每批产品后的废液收集于 500mL 的大口容量瓶中,用 400g/L 的氢氧化钠溶液调节至废液的 $\text{pH}=12$,加入 250mL10% 的次氯酸钠溶液,充分混合,放置 24h 后即可排放。

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部技术监督司提出。

本标准由化学工业部天津化工研究院归口。

本标准由化学工业部天津化工研究院、广西柳城金蕉化工厂、河北辛集市化工二厂、河南郑州锌品厂、湖南冷水滩市锌品厂、湖北黄石市化工厂负责起草。

本标准主要起草人陆思伟、李光明、袁绍强、魏立新、平松林、倪景清、徐根生。