

前 言

本标准依据国内主要企业标准制定,设置了三个等级。与企业标准的差异是:

- 1 参考日本标准 JIS K 8210:1986 八水合二氯化锆(试剂),比企业标准增设了氧化钾,氧化钙,硫酸盐三项指标;少设了水不溶物指标,因该项目在主含量测定中间接控制,所以本标准中不再要求。
- 2 本标准参考日本标准主含量采用两种计量方式。
- 3 本标准的优等品指标参数参考日本标准 JIS K 8210:1986 制定。
- 4 氧化钾,氧化钙,硫酸盐的试验方法参考日本标准的试验方法;二氧化钛的试验方法采用 GB/T 2590.6—1981 国家标准的方法。

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。

本标准起草单位:化学工业部天津化工研究院、河南省焦作市化工总厂、江苏省新兴化工集团公司宜兴市化工厂。

本标准主要起草人:刘幽若、臧金城、孙亚光、杨新民、杨福培、姚锦娟。

工业八水合二氯化锆(氧氯化锆)

1 范围

本标准规定了工业八水合二氯化锆(氧氯化锆)的要求、采样、试验方法以及标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于工业八水合二氯化锆(氧氯化锆)。该产品主要作为制造二氧化锆的原料,橡胶、造纸工业的添加剂,涂料干燥剂及耐火材料、陶瓷釉和纺织工业的处理剂。

分子式: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量: 322.25(按 1991 年国际相对原子质量)

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB 191—1990 包装储运图示标志

GB/T 601—1988 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 602—1988 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 603—1988 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备(neq ISO 6353-1:1982)

GB/T 1250—1989 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 2590.1—1981 氧化锆、氧化钪中氧化锆和氧化钪含量的测定(苦杏仁酸重量法)

GB/T 2590.2—1981 氧化锆、氧化钪中铁量的测定(磺基水杨酸吸光光度法)

GB/T 2590.3—1981 氧化锆、氧化钪中硅量的测定(硅钼蓝吸光光度法)

GB/T 2590.6—1981 氧化锆、氧化钪中钛量的测定(二安替吡啉甲烷吸光光度法)

GB/T 6678—1986 化工产品采样总则

GB/T 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(eqv ISO 3696:1987)

GB/T 8946—1988 塑料编织袋

3 要求

3.1 外观:白色或微黄色针状结晶。

3.2 工业八水合二氯化锆应符合表 1 要求:

表 1 要求

%

项 目			指 标		
			优等品	一等品	合格品
主含量	以 ZrO_2 计	\geq	36.0	35.0	35.0
	以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 计	\geq	94.1	91.5	91.5
氧化铁(Fe_2O_3)含量			\leq	0.002	0.005
					0.01

中华人民共和国化学工业部 1996-01-24 批准

1997-01-01 实施

表 1 (完)

%

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
二氧化硅(SiO_2)含量 \leq	0.01	0.03	0.05
氧化钠(Na_2O)含量 \leq	0.01	0.05	0.1
氧化钾(K_2O)含量 \leq	0.01	0.05	0.1
二氧化钛(TiO_2)含量 \leq	0.000 5	0.001	0.005
氧化钙(CaO)含量 \leq	0.01	0.02	0.03
硫酸盐(以 SO_4 计)含量 \leq	0.005	0.008	0.01

4 采样

4.1 每批产品不超过 10 t。

4.2 按 GB/T 6678 6.6 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。一瓶作为实验室样品,另一瓶保存三个月备查。

4.3 试验结果如有一项指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样进行核验,核验结果即使有一项指标不符合本标准的要求时,则整批产品为不合格。

5 试验方法

5.1 本标准中规定的所有八项指标项目为型式试验项目,其中主含量,氧化铁含量,二氧化硅含量,氧化钠含量,硫酸盐含量五项为常规试验项目,应逐批试验。在正常生产情况下,每两个月进行一次型式试验。

5.2 采用 GB/T 1250 5.2 规定的修约值比较判定试验结果是否符合标准。

5.3 本标准所用试剂和水,在没有注明其它要求时,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,在没有注明其它要求时,均按 GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603 之规定制备。

5.4 主含量的测定

5.4.1 方法提要

同 GB/T 2590.1 第 1 章。

5.4.2 试剂和材料

5.4.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.4.2.2 硝酸银溶液:10 g/L;

其它试剂和材料同 GB/T 2590.1 第 2 章。

5.4.3 分析步骤

称取约 5 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 的烧杯中,加 50 mL 水,加热溶解。冷却后,全部转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用定性分析滤纸干过滤至清洁干燥的 250 mL 烧杯中,弃去 20 mL 前滤液。

用移液管移取 25.0 mL 上述滤液,置于另一清洁的 250 mL 烧杯中,加 30 mL 水,50 mL 盐酸溶液,加热至沸,取下。以下按 GB/T 2590.1 第 3 章从“加入 50 mL 16% 的苦杏仁酸溶液……”开始,至“900℃ 高温炉中灼烧至恒重”为止,进行操作。

5.4.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的主含量(以 ZrO_2 计) X_1 按式(1)计算:

$$X_1 = \frac{m_1 - m_2}{m \times \frac{25}{250}} \times 100$$

$$= \frac{(m_1 - m_2) \times 1\,000}{m} \dots\dots\dots(1)$$

以质量百分数表示的主含量(以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 计) X_2 按式(2)计算:

$$X_2 = 2.615\,2 \times X_1 \dots\dots\dots(2)$$

式中: m_1 ——沉淀与坩埚的质量, g;

m_2 ——空坩埚的质量, g;

m ——试料的质量, g;

2.615 2——氧化锆换算为八水合二氯化锆的系数。

5.4.5 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以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 计不大于 0.5%, 以 ZrO_2 计不大于 0.2%。

5.5 氧化铁含量的测定

5.5.1 方法提要

同 GB/T 2590.2 第 1 章。

5.5.2 试剂和材料

同 GB/T 2590.2 第 2 章。

5.5.3 分析步骤

5.5.3.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 2590.2 第 3 章绘制。

5.5.3.2 试样的测定

称取约 2 g 试样(精确至 0.01 g), 置于 100 mL 烧杯中, 加 20 mL 水溶解。稍加热, 以下按 GB/T 2590.2 第 3 章从“加入 10 mL 25% 的磺基水杨酸溶液……”开始, 至“从工作曲线上查出相应的铁含量”为止。同时做空白试验。

5.5.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化铁(Fe_2O_3)含量 X_3 按式(3)计算:

$$X_3 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6} \times 1.430}{m} \times 100$$

$$= \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-4} \times 1.430}{m} \dots\dots\dots(3)$$

式中: m_0 ——由工作曲线上查得的空白试验的铁的量, μg ;

m_1 ——由工作曲线上查得的试料的铁的量, μg ;

1.430——铁换算为三氧化二铁的系数;

m ——试料的质量, g。

5.5.5 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 0.000 5%。

5.6 二氧化硅含量的测定

5.6.1 方法提要

同 GB/T 2590.3 第 1 章。

5.6.2 试剂和材料

同 GB/T 2590.3 第 2 章。

5.6.3 分析步骤

5.6.3.1 工作曲线的绘制

称取 4.00 g 试样(精确至 0.01 g),置于 200 mL 烧杯中,加水溶解。全部转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。分别移取 10 mL,置于 6 个聚乙烯烧杯中,加 20 滴氢氟酸,于沸水浴上加热 5 min,冷却。以下操作按 GB/T 2590.3 第 3 章工作曲线绘制中“用水稀释至 60 mL”开始,至“绘制工作曲线”为止。

5.6.3.2 试样的测定

称取约 0.5 g 试样(精确至 0.01 g),置于 150 mL 塑料烧杯中,用水润湿,加 20 滴氢氟酸,于沸水浴上加热 5 min,加水至 60 mL。以下按 GB/T 2590.3 第 3 章(1)从“加入 2.5 g 硼酸……”开始进行测定。同时做空白试验。

5.6.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的二氧化硅(SiO_2)含量 X_4 按式(4)计算:

$$X_4 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6} \times 2.139}{m} \times 100$$

$$= \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-4} \times 2.139}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中: m_0 ——由工作曲线上查得的空白试验的硅的量, μg ;

m_1 ——由工作曲线上查得的试料的硅的量, μg ;

2.139——硅换算为二氧化硅的系数;

m ——试料的质量, g。

5.6.5 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 0.005%。

5.7 氧化钠和氧化钾含量的测定

5.7.1 方法提要

用水溶解试料,在火焰光度计或带火焰发射的原子吸收分光光度计上,采用标准加入法,在 589.0 nm 和 766.5 nm 波长下分别测定钠和钾经火焰燃烧所激发的光谱强度,计算氧化钠和氧化钾的含量。

5.7.2 试剂和材料

钠和钾标准溶液:1 mL 溶液含有 10 μg 钠和 10 μg 钾。

分别移取 10.0 mL 按 GB/T 602 配制的钠标准溶液和钾标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液使用前制备。

5.7.3 仪器、设备

火焰光度计或带火焰发射的原子吸收分光光度计。

5.7.4 分析步骤

称取 0.5 g~2.0 g 试样(精确至 0.001 g),置于 100 mL 烧杯中。加入 30 mL 水,转移至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。

分别移取 10.0 mL 上述溶液,置于 4 个清洁的容量瓶中,分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00 mL 钠和钾标准溶液,加水至刻度,摇匀。

在火焰光度计或带火焰发射的原子吸收分光光度计上,钠在波长 589.0 nm、钾在波长 766.5 nm 处,测其辐射强度。用加入的标准溶液的钠和钾含量为横坐标,相应的吸光度为纵坐标绘制曲线,将曲线反向延长与横坐标相交,相交点为测定试液的含量。

5.7.5 分析结果的表述

以质量百分数表示的氧化钠(Na_2O)含量 X_5 按式(5)计算:

$$X_5 = \frac{m_1 \times 1.348}{m \times \frac{10}{100} \times 10^6} \times 100$$

$$= \frac{m_1 \times 1.348}{m \times 10^3} \quad \dots\dots\dots(5)$$

以质量百分数表示的氧化钾(K_2O)含量 X_6 按式(6)计算:

$$X_6 = \frac{m_2 \times 1.205}{m \times \frac{10}{100} \times 10^6} \times 100$$

$$= \frac{m_2 \times 1.205}{m \times 10^3} \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: m_1 ——由曲线外延所得的钠量, μg ;

m_2 ——由曲线外延所得的钾量, μg ;

1.348——钠换算为氧化钠的系数;

1.205——钾换算为氧化钾的系数;

m ——试料的质量, g。

5.7.6 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%。

5.8 二氧化钛含量的测定

5.8.1 方法提要

同 GB/T 2590.6 第 1 章。

5.8.2 试剂和材料

同 GB/T 2590.6 第 2 章。

5.8.3 分析步骤

5.8.3.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 2590.6 第 3 章“工作曲线的绘制”进行。

5.8.3.2 试样的测定

称取约 3 g 试样(精确至 0.01 g), 置于 100 mL 烧杯中。以下按 GB/T 2590.6 第 3 章从“加入 7 mL 10% 草酸溶液……”开始, 至“从工作曲线查出相应的钛含量”为止。

5.8.4 分析结果的表述

以质量百分数表示的二氧化钛(TiO_2)含量 X_7 按式(7)计算:

$$X_7 = \frac{m_1 \times 10^{-6} \times 1.668}{m} \times 100$$

$$= \frac{m_1 \times 10^{-4} \times 1.668}{m} \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中: m_1 ——由工作曲线上查得的钛的量, μg ;

1.668——钛换算为二氧化钛的系数;

m ——试料的质量, g。

5.8.5 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 0.000 1%。

5.9 氧化钙含量的测定

5.9.1 方法提要

用水溶解试料, 在原子吸收分光光度计上, 用波长 422.7 nm 线, 以空气-乙炔火焰测定。

5.9.2 试剂和材料

钙标准溶液:1 mL 溶液含 0.1 mg Ca。

5.9.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:配有钙空心阴极灯。

5.9.4 分析步骤

称取 1.00 g 试样(精确至 0.01 g),置于 100 mL 烧杯中。加水溶解后,转移至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。作为溶液 X。

另称取 1.00 g 试样(精确至 0.01 g),置于 100 mL 烧杯中。加少量水溶解后,用移液管按下列加入钙标准溶液,转移至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。作为溶液 Y。

在原子吸收分光光度计上,用波长 422.7 nm 线,以空气-乙炔火焰,分别测量溶液 X 吸光度(A_1)和溶液 Y 吸光度(A_2)。

其中 A_1 不大于 $(A_2 - A_1)$,即为合格。

应按下列规定加入钙标准溶液:

优等品:1.00 mL;

一等品:2.00 mL;

合格品:3.00 mL。

5.10 硫酸盐含量的测定

5.10.1 方法提要

用水溶解试料,在酸性介质中加入氯化钡溶液,产生硫酸钡白色沉淀,以目视比浊法与同时同样处理的标准比浊溶液对比。

5.10.2 试剂和材料

5.10.2.1 95%乙醇;

5.10.2.2 盐酸溶液:1+1;

5.10.2.3 氯化钡溶液:100 g/L;

5.10.2.4 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含有 0.1 mg SO_4 。

5.10.3 分析步骤

称取 2.00 g 试样(精确至 0.01 g),置于 50 mL 比色管中,加入 0.4 mL 盐酸溶液和 25 mL 水溶解,加入 3 mL 95%乙醇、2 mL 氯化钡溶液,放置 30 min,所产生的白色混浊不得深于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是按下列规定移取硫酸盐标准溶液,与试料同时同样处理。

优等品:1.0 mL;

一等品:1.6 mL;

合格品:2.0 mL。

6 标志、包装、运输、贮存

6.1 工业八水合二氯化锆包装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、本标准编号及 GB 191 中规定的“怕热”、“怕湿”标志。

6.2 每批出厂的工业八水合二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、商标、等级、净重、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。

6.3 工业八水合二氯化锆采用三层包装。内包装采用两层聚乙烯塑料薄膜袋,其厚度不得小于 0.05 mm;外包装采用塑料编织袋,其性能和检验方法应符合 GB/T 8946 的 B 型的规定。每袋净重 50 kg。

6.4 工业八水合二氯化锆的包装,内袋用维尼龙绳或其它质量相当的绳两层分别扎紧,或用与其相当的其它方式封口;外袋在距袋边不小于 30 mm 处折边,在距袋边不小于 15 mm 处用维尼龙线或其它质量相当的线缝口。针距 7 mm~12 mm,缝线整齐,针距均匀,无漏缝和跳线现象。

6.5 工业八水合二氯化锆在运输过程中应有遮盖物,防止雨淋,受潮。

6.6 工业八水合二氯化锆应贮存在阴凉干燥处,防止雨淋,受潮。