

ICS 71.060.50

G 12

备案号: 16319—2005

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3786—2005

工业硫酸锆

Zirconium sulfate for industrial use

2005-07-10 发布

2006-01-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

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:天津化工研究设计院、营口阿斯创化工有限公司、河南佰利联化学股份有限公司。

本标准主要起草人:康蓉、张晶、杨民乐、崔晓丽、王晓红、郭凤鑫。

工业硫酸锆

1 范围

本标准规定了工业硫酸锆的技术要求,试验方法,检验规则,标志、标签,包装、运输、贮存。

本标准适用于工业硫酸锆。该产品主要用作鞣革剂、纤维处理剂、催化剂载体以及制取其他锆化合物的原料等。

分子式: $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

相对分子质量:355.41(按 2001 年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件的条款通过本标准中引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版本均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 191—2000 包装储运图示标志(eqv ISO 780:1997)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

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

GB/T 6678 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)

HG/T 3696.2 无机化工产品化学分析用杂质标准溶液的制备

HG/T 3696.3 无机化工产品化学分析用制剂及制品的制备

3 要求

3.1 外观:白色或微黄色粉末状结晶。

3.2 工业硫酸锆应符合表 1 要求。

表 1 要求

单位为百分数

项 目	指 标	
	一等品	合格品
锆钪氧化物含量质量分数	≥ 33.0	32.0
三氧化二铁(Fe_2O_3)质量分数	≤ 0.01	0.02
二氧化硅(SiO_2)质量分数	≤ 0.02	0.03
二氧化钛(TiO_2)质量分数	≤ 0.002	0.003
氯化物(以 Cl 计)质量分数	≤ 0.1	

4 试验方法

4.1 安全提示

本试验方法中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性,操作者须小心谨慎!如溅到皮肤上应立即用水冲洗,严重者应立即治疗。使用易燃品时,严禁使用明火加热。

4.2 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—1992 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。

4.3 锆钪氧化物含量的测定

4.3.1 重量法(仲裁法)

4.3.1.1 方法提要

在含试样的热盐酸溶液中,加入苦杏仁酸使之生成难溶性的苦杏仁酸锆铅白色絮状沉淀,陈化后转为结晶型沉淀。沉淀于 900℃ 灼烧至恒重,通过称量沉淀的质量计算出锆钪氧化物含量。

4.3.1.2 试剂

(1)盐酸。

(2)氨水。

(3)苦杏仁酸溶液:160 g/L,该溶液过滤后使用。

(4)洗涤液。

用水溶解 25 g 苦杏仁酸,加 10 mL 盐酸,稀释至 500 mL。

(5)酚酞指示液:10 g/L。

4.3.1.3 仪器

高温炉,可控温度在(900±20)℃。

4.3.1.4 分析步骤

(1)试验溶液 A 的制备

称取约 6 g 试样,精确至 0.2 mg,置于 300 mL 烧杯中,加 20 mL 水,加 5 滴盐酸,低温加热至试样溶解,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 A,保留溶液用于三氧化二铁含量、二氧化硅含量的测定。

(2)测定

用中速定性滤纸于过滤试验溶液 A,弃去初滤液 20 mL。用移液管移取 25 mL 过滤后的试验溶液 A,置于 250 mL 烧杯中,用水稀释至 100 mL。以下操作按 GB/T 2590.1—1981 第 3 章从“加入 3 滴 1% 酚酞溶液……”开始,至“……在 900℃ 高温炉中灼烧至恒重”为止。

4.3.1.5 结果计算

锆钪氧化物含量的质量分数 W_1 ,数值以%表示,按式(1)计算:

$$W_1 = \frac{m_2 - m_1}{m(25/250)} \times 100 = \frac{1000(m_2 - m_1)}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_2 ——瓷坩埚连同沉淀质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——瓷坩埚质量的数值,单位为克(g);

m ——试样质量的数值,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 0.1%。

4.3.2 容量法

4.3.2.1 方法提要

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。

4.3.2.2 试剂

(1)盐酸羟胺。

(2)盐酸。

(3)氨水。

(4)盐酸溶液:1+1。

(5) 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液。

a) 配制:称取 9.03 g 乙二胺四乙酸二钠,精确至 1 mg,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,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

b) 滴定度测定:同时称取四份约 3 g 硫酸锆,精确至 0.2 mg,加适量水和 5 滴盐酸溶解试样(必要时可低温加热溶解),将溶液转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注:测定滴定度时使用与被测硫酸锆样品相同原料生产出来的硫酸锆。

用移液管移取 50 mL 上述溶液,置于 250 mL 烧杯中,以下按 4.3.1.4(2)条进行操作,用重量法测定锆氧化物含量质量分数。取四次平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的极差不大于 0.1%。

用移液管分别移取 15 mL 上述溶液,置于 300 mL 烧杯中,加 4 滴酚酞指示液,滴加氨水至溶液变为红色并过量数滴,加热至沸,取下趁热用中速定性滤纸过滤,用热水洗至滤液中加入酚酞指示液后无红色为止。将沉淀连同滤纸放回原烧杯中,加 100 mL 水、10 mL 盐酸,盖上表面皿,放在电炉上加热煮沸至沉淀溶解。加 0.2 g 盐酸羟胺,继续煮沸 2 min~3 min,取下加入 3~4 滴二甲酚橙指示液,立即用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至试验溶液变黄,并且煮沸后不再变红为终点。

c) 计算:乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定度 T ,单位为克每毫升(g/mL),按式(2)计算:

$$T = \frac{mW \times (15/250)}{V \times 100} = \frac{6 \times 10^{-4} mW}{V} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m ——称取硫酸锆质量的数值,单位为克(g);

W ——按重量法测出硫酸锆的锆氧化物含量的质量分数,单位为百分数(%);

V ——标定时消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

两人同时作四平行,每人四平行测定结果的极差与平均值之比不得大于 0.2%,两人测定平均值之差与两人平均结果之比不得大于 0.2%。结果取平均值,滴定度值取四位有效数字。

(6) 酚酞指示液:10 g/L。

(7) 二甲酚橙指示液:2 g/L(保存期为 10 d)。

4.3.2.3 分析步骤

用移液管移取 5 mL 试验溶液 A,置于 300 mL 烧杯中。加适量水,以下操作按滴定度测定的步骤,从“加 4 滴酚酞指示液……”开始,至“……用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至试验溶液变黄,并且煮沸后不再变红为终点”为止。

4.3.2.4 结果计算

锆氧化物含量的质量分数 W_2 ,数值以%表示,按式(3)计算:

$$W_2 = \frac{VT}{m \times (5/250)} \times 100 = \frac{5000VT}{m} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V ——滴定中消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液[4.3.2.2(5)]体积的数值,单位为毫升(mL);

T ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定度的准确数值,单位为克每毫升(g/mL);

m ——4.3.1.4(1)条中称取的试料质量的数值,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 0.2%。

4.4 三氧化二铁含量的测定

4.4.1 方法提要

用抗坏血酸将试液中的三价铁还原成二价铁,在 pH 2~9 时,二价铁离子可与邻菲罗啉生成橙红色络合物,使用分光光度计,于最大吸收波长 510 nm 处测量其吸光度。

4.4.2 试剂

4.4.2.1 氨水溶液:2+3。

4.4.2.2 抗坏血酸溶液:20 g/L,贮存于棕色瓶中,保存期为7 d。

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

将74 g/L 乙二胺四乙酸二钠溶液与121 g/L 柠檬酸三铵溶液等体积混合。

4.4.2.4 邻菲罗啉溶液:2 g/L。

4.4.2.5 铁标准溶液:1 mL 溶液含铁(Fe)0.010 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。

4.4.3 仪器

分光光度计:配有3 cm 比色皿。

4.4.4 分析步骤

4.4.4.1 工作曲线的绘制

在六个100 mL 容量瓶中分别移入0.00 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、7.00 mL、9.00 mL 的铁标准溶液,加水至约40 mL。加40 mL 双掩蔽剂及2.5 mL 抗坏血酸溶液,用氨水溶液调整至pH 5.8~6.3 (用精密pH 试纸检验)。加入5 mL 邻菲罗啉溶液,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 波长处,以水调零测量溶液的吸光度。从每个标准比色液的吸光度中减去空白溶液的吸光度,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。

4.4.4.2 测定

用移液管移取20 mL 试验溶液A,置于100 mL 容量瓶中。以下操作按4.4.4.1条从“加水至约40 mL……”开始,至“……以水调零测量溶液的吸光度”为止。同时作空白试验。从工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中铁的质量。

4.4.5 结果计算

三氧化二铁含量以三氧化二铁(Fe_2O_3)的质量分数 W_3 计,数值以%表示,按式(4)计算:

$$W_3 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6} \times 1.430}{m(20/250)} \times 100 = \frac{1.788 \times 10^{-3} (m_1 - m_0)}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查得的试验溶液中铁质量的数值,单位为微克(μg);

m_0 ——从工作曲线上查得的空白试验溶液中铁质量的数值,单位为微克(μg);

m ——4.3.1.4(1)条中称取的试料质量的数值,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0.002%。

4.5 二氧化硅含量的测定

4.5.1 方法提要

在试样中加入氢氟酸,使试样中的硅转化为氟硅酸,过量的氢氟酸与加入的硼酸生成 BF_4^- 。在弱酸性溶液中氟硅酸与钼酸铵反应生成硅钼黄杂多酸,用抗坏血酸将其还原成硅钼蓝,用分光光度计进行测定。

4.5.2 试剂

4.5.2.1 硼酸。

4.5.2.2 氢氟酸。

4.5.2.3 钼酸铵溶液:50 g/L。

4.5.2.4 硫酸-草酸混合溶液。

将 3 份(1+3.5)的硫酸溶液与 1 份 40 g/L 草酸溶液混合。

4.5.2.5 抗坏血酸混合溶液。

称取 0.2 g 硫酸亚铁铵,加 30 mL 水溶解,加 0.25 mL (1+6.7)的硫酸溶液。

称取 5 g 抗坏血酸,加 30 mL 水溶解。

将上述两种溶液混合,用水稀释至 100 mL。

4.5.2.6 二氧化硅标准溶液:1 mL 溶液含二氧化硅(SiO_2)0.005 0 mg。

用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的二氧化硅标准溶液,置于 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液临用前制备。

4.5.3 仪器

分光光度计:配有 3 cm 比色皿。

4.5.4 分析步骤

4.5.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 二氧化硅标准溶液,分别置于七个 150 mL 塑料烧杯中,加水使溶液体积为 6 mL,加 15 滴氢氟酸,放置 5 min。加入 2 g 硼酸,在沸水浴中放置 5 min,加 5 mL 钼酸铵溶液,继续在沸水浴中放置 10 min。加 4 mL 硫酸-草酸混合溶液,5 mL 抗坏血酸混合溶液,冷却。转移至 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

在分光光度计上,于 750 nm 波长下,使用 3 cm 比色皿,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空白比色溶液的吸光度,以二氧化硅的质量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.5.4.2 测定

用移液管移取 2 mL 试验溶液 A,置于 150 mL 塑料烧杯中,加 15 滴氢氟酸,放置 5 min,以下操作按 4.5.4.1 条进行,从“加入 2 g 硼酸……”开始,至“……用水稀释至刻度,摇匀”为止。同时制备空白试验溶液。

在分光光度计上,于 750 nm 波长下,使用 3 cm 比色皿,以水调零测量溶液吸光度。从工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中二氧化硅的质量。

4.5.5 结果计算

二氧化硅含量以二氧化硅(SiO_2)的质量分数 W_4 计,数值以 % 表示,按式(5)计算:

$$W_4 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6}}{m(2/250)} \times 100 = \frac{0.0125(m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中二氧化硅质量的数值,单位为微克(μg);

m_2 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中二氧化硅质量的数值,单位为微克(μg);

m ——4.3.1.4(1)条中称取的试样质量的数值,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 0.005 %。

4.6 二氧化钛含量的测定

4.6.1 方法提要

试样溶解后,用草酸掩蔽主体锆铅,以抗坏血酸消除铁的干扰,加入二胺替吡啶甲烷与试样中的钛形成黄色络合物,用分光光度计进行测定。

4.6.2 试剂

4.6.2.1 草酸。

4.6.2.2 盐酸。

4.6.2.3 抗坏血酸溶液:10 g/L。

4.6.2.4 二胺替吡啶甲烷溶液:50 g/L。

称取 20 g 二胺替吡啶甲烷,置于 500 mL 烧杯中,加入 400 mL 盐酸溶液(1+24),加热搅拌至完全溶解,冷却,过滤于棕色瓶中保存。

4.6.2.5 钛标准溶液:1 mL 溶液含钛(Ti)0.010 mg。

用移液管移取 1 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。该溶液使用前制备。

4.6.3 仪器

分光光度计,配有 3 cm 比色皿。

4.6.4 分析步骤

4.6.4.1 工作曲线的绘制

用移液管移取 0.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL、12.00 mL 钛标准溶液,分别置于七个 100 mL 容量瓶中,加入 8 mL 盐酸、3 g 草酸,溶解,加 1 mL 抗坏血酸溶液,放置 5 min。加 20 mL 二胺替吡啶甲烷溶液,用水稀释至刻度,摇匀。打开瓶塞于沸水浴中放置 5 min,冷却。

在分光光度计上,于 390 nm 波长下,使用 3 cm 比色皿,以水调零测量吸光度。从每个标准比色溶液的吸光度中减去空白比色溶液的吸光度,以钛的质量为横坐标,对应的吸光度为纵坐标绘制工作曲线。

4.6.4.2 测定

称取约 3 g 试样,精确至 1 mg,置于 100 mL 烧杯中,加适量水溶解试样(如果试样部分不溶,可加少量盐酸,低温加热至溶解)。加 3 g 草酸,加热到溶液清亮。冷却后移入 100 mL 容量瓶中,加 1 mL 抗坏血酸溶液,5 mL 盐酸溶液(如在试样溶解时已加过盐酸,可减少加入量),放置 5 min。加入 20 mL 二胺替吡啶甲烷溶液,用水稀释至刻度,摇匀。打开瓶塞于沸水浴中放置 5 min,冷却。同时制备空白试验溶液。

在分光光度计上,于 390 nm 波长下,使用 3 cm 比色皿,以水调零测量吸光度。从工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中钛的质量。

4.6.5 结果计算

二氧化钛含量以二氧化钛(TiO_2)的质量分数 W_5 计,数值以%表示,按式(6)计算:

$$W_5 = \frac{(m_1 - m_2) \times 10^{-6} \times 1.668}{m} \times 100 = \frac{1.668 \times 10^{-4} (m_1 - m_2)}{m} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中钛质量的数值,单位为微克(μg);

m_2 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液中钛质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g);

1.668——钛换算为二氧化钛的系数。

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 0.000 3%。

4.7 氯化物含量的测定

4.7.1 方法提要

试样溶解后,在硝酸介质中加入硝酸银,与氯离子生成白色的氯化银悬浊液,与标准进行比浊。

4.7.2 试剂

4.7.2.1 硝酸溶液:1+1。

4.7.2.2 硝酸银溶液:17 g/L。

4.7.2.3 氯化物标准溶液:1 mL 溶液含氯(Cl)0.010 mg。

用移液管移取 1 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。该溶液使用前制备。

4.7.3 分析步骤

4.7.3.1 试验溶液 B 的制备

称取 (1.00 ± 0.01) g 试样,置于 100 mL 烧杯中,加适量水,低温加热至试样溶解,冷却。转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 B,用于氯化物含量的测定。

4.7.3.2 测定

用移液管移取 10 mL 试验溶液 B,置于 50 mL 比色管中,加 2 mL 硝酸溶液,加水至约 40 mL,加 1 mL 硝酸银溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置 10 min 后比浊。试验溶液所呈浊度不得大于标准比浊溶液所呈浊度。

标准比浊溶液是用移液管移取 10 mL 氯化物标准溶液,与试验溶液同时同样处理。

5 检验规则

5.1 本标准要求的指标项目为出厂检验项目,应逐批检验。

5.2 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同一级别的硫酸锆为一批。每批产品不超过 10 t。

5.3 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 3/4 处采样。将所采的样品混匀,用四分法缩分至约 500 g,分装入两个干燥、清洁的塑料瓶中,密封,瓶上粘贴标签,注明:生产厂名称、产品名称、等级、批号和采样日期、采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

5.4 工业硫酸锆由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定进行检验。生产厂应保证每批出厂的产品都符合本标准的要求。

5.5 检验结果中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的要求时,则整批产品为不合格。

5.6 采用 GB/T 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、标签

6.1 工业硫酸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、商标、等级、净含量、批号或生产日期、本标准编号及 GB/T 191—2000 规定的“怕雨”标志及“怕晒”标志。

6.2 每批出厂的工业硫酸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。

7 包装、运输、贮存

7.1 工业硫酸锆采用双层包装。内包装为聚乙烯塑料袋,外包装为塑料纺织袋。内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳两层分别扎紧,或用与其相当的其他方式封口;外袋用维尼龙绳线或其他质量相当的线缝口,缝线整齐,针距均匀,无漏缝或跳线现象。每袋净含量 25 kg 或 50 kg。或按用户要求进行包装。

7.2 工业硫酸锆在运输中应有遮盖物,防止包装损坏,防止雨淋、受潮、曝晒。

7.3 工业硫酸锆应贮存于阴凉、通风、干燥处,防止雨淋、受潮。贮存时码垛不能超过 8 袋。