

ICS 71.060.01
G 10
备案号:18165—2006

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3820—2006

纳米合成水滑石 分析方法

Methods of test for Nano-synthetic hydrotalcite

2006-07-26 发布

2007-03-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

请注意本标准的某些内容有可能涉及专利。本标准的发布机构不应承担识别这些专利的责任。

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：北京化工大学、天津化工研究设计院、江苏省江阴市瑞法化工厂、上海绿镁功能材料工程技术有限公司、大连富美达新材料科技有限公司、国家纳米技术与工程研究院。

本标准主要起草人：王建荣、李殿卿、段雪、王彦、闻陈法、吕春涛、王克文、郭凤鑫、牟诗城。

纳米合成水滑石 分析方法

1 范围

本标准规定了纳米合成水滑石中 Mg 与 Al 摩尔比(MgO 与 Al₂O₃ 摩尔比)、Zn 与 Al 摩尔比(ZnO 与 Al₂O₃ 摩尔比)、氧化镁、氧化铝、氧化锌、重金属(以 Pb 计)、铁(Fe)、pH 值、白度、干燥减量(105 ℃)、激光粒径(D₉₀)、电镜平均粒径、团聚指数、比表面积和堆积密度的分析方法。

本标准适用于纳米合成水滑石中上述理化数据的测定。

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 3049—1986 化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法(eqv ISO 6685 : 1982)

GB/T 5950—1996 建筑材料与非金属矿产品白度测量方法

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

GB/T 19587—2004 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积(neq ISO 9277 : 1995)

HG/T 3696.1 无机化工产品化学分析用标准滴定溶液的制备

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 检验方法

3.1 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。

3.2 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 之规定制备。

3.3 Mg 与 Al 摩尔比(MgO 与 Al₂O₃ 摩尔比)

Mg 与 Al 摩尔比,按公式(1)计算:

$$\frac{\text{Mg}}{\text{Al}} = \frac{w_1/40.3}{2w_2/102.0} = \frac{1.266w_1}{w_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w₁——按 3.5 条测定的氧化镁的质量分数,单位为百分数(%);

w₂——按 3.6 条测定的氧化铝的质量分数,单位为百分数(%);

40.3——氧化镁(MgO)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

102.0——氧化铝(Al₂O₃)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)。

MgO 与 Al₂O₃ 摩尔比,按公式(2)计算:

$$\frac{\text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{w_1/40.30}{w_2/102.0} = \frac{2.531w_1}{w_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

w_1 ——按 3.5 条测定的氧化镁的质量分数，单位为百分数(%)；

w_2 ——按 3.6 条测定的氧化铝的质量分数，单位为百分数(%)；

40.3——氧化镁(MgO)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)；

102.0——氧化铝(Al_2O_3)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)。

3.4 Zn 与 Al 摩尔比(ZnO 与 Al_2O_3 摩尔比)

Zn 与 Al 摩尔比，按公式(3)计算：

$$\frac{\text{Zn}}{\text{Al}} = \frac{w_3/81.39}{2w_2/102.0} = \frac{0.6266w_3}{w_2} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

w_3 ——按 3.7 条测定的氧化锌的质量分数，单位为百分数(%)；

w_2 ——按 3.6 条测定的氧化铝的质量分数，单位为百分数(%)；

81.39——氧化锌(ZnO)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)；

102.0——氧化铝(Al_2O_3)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)。

ZnO 与 Al_2O_3 摩尔比，按公式(4)计算：

$$\frac{\text{ZnO}}{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{w_3/81.39}{w_2/102.0} = \frac{1.253w_3}{w_2} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

w_3 ——按 3.7 条测定的氧化锌的质量分数，单位为百分数(%)；

w_2 ——按 3.6 条测定的氧化铝的质量分数，单位为百分数(%)；

81.39——氧化锌(ZnO)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)；

102.0——氧化铝(Al_2O_3)摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)。

3.5 氧化镁含量的测定

3.5.1 方法提要

在 pH10 的溶液中，以酒石酸钾钠、三乙醇胺为掩蔽剂，使用 K-B 混合指示剂，以乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液进行滴定，从滴定钙、镁所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的量中减去滴定钙所消耗的 EDTA 标准滴定溶液的量，计算出氧化镁含量。

3.5.2 试剂

3.5.2.1 95%乙醇。

3.5.2.2 盐酸溶液：1+1。

3.5.2.3 三乙醇胺溶液：1+2。

3.5.2.4 酒石酸钾钠溶液：100 g/L。

3.5.2.5 氢氧化钠溶液：100 g/L。

3.5.2.6 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)。

3.5.2.7 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液： $c(\text{EDTA})\approx 0.02 \text{ mol/L}$ 。

3.5.2.8 K-B 混合指示剂(酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂)。

将 0.1 g 酸性铬蓝 $\text{K}[\text{C}_{16}\text{H}_7(\text{OH})_3(\text{NaSO}_3)_2\text{N}]$ 指示剂和 0.25 g 萘酚绿 B 指示剂置于 150 mL 的烧杯中，加入 100 mL 水溶解。

3.5.2.9 钙试剂羧酸钠盐指示剂。

3.5.3 分析步骤

3.5.3.1 试验溶液 A 的制备

对于非表面改性的试样：称取约 1 g 试样，精确至 0.000 2 g，置于 150 mL 烧杯中，加入少量水润湿

试样, 盖上表面皿, 加入约 6 mL~7 mL 盐酸溶液(使试样溶解即可), 加热至沸, 煮沸 1min~2min。冷却后转移至 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。此溶液为试验溶液 A。保留此溶液用于氧化镁含量、氧化铝含量、氧化锌含量的测定。

对于表面改性的试样: 称取约 1 g 试样, 精确至 0.000 2 g, 置于 150 mL 烧杯中, 加入少量 95 % 乙醇润湿试样, 加入少量水, 盖上表面皿, 加入 8 mL~10 mL 盐酸溶液, 小火加热至微沸, 使试样溶解, 再煮沸 1min~2min。冷却后转移至 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。将溶液进行干过滤, 弃去初滤液 20 mL, 滤液为试验溶液 A。保留滤液用于氧化镁含量、氧化铝含量、氧化锌含量的测定。

3.5.3.2 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液 A, 置于 250 mL 锥形瓶中。加 80 mL 水、1 mL 酒石酸钾钠溶液、5 mL 三乙醇胺溶液, 摇匀。再加 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10), 摇匀。加入 4 滴~5 滴 K-B 混合指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液进行滴定, 近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。

再用移液管移取 50 mL 试验溶液 A, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加 5 mL 三乙醇胺溶液、30 mL 水, 摇动下滴加氢氧化钠溶液, 当溶液刚出现沉淀物时, 加入 0.1 g 钙试剂羧酸钠盐指示剂, 继续滴加氢氧化钠溶液至溶液呈酒红色, 并过量 0.5 mL, 使用微量滴定管, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色即为终点。

3.5.4 结果计算

氧化镁含量以氧化镁(MgO)的质量分数 w_1 计, 数值以 % 表示, 按公式(5)计算:

$$w_1 = \frac{[(V_1 - V_2/2)/1000]cM}{m \times 25/500} \times 100 = \frac{2(V_1 - V_2/2)cM}{m} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V_1 ——K-B 混合指示剂指示终点时滴定所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);

V_2 ——钙试剂羧酸钠盐指示剂指示终点时滴定所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);

c ——乙二胺四乙酸二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 ——氧化镁(MgO)的摩尔质量的数值, 单位为克每摩尔(g/mol)($M=40.30$)。

3.6 氧化铝含量的测定

3.6.1 方法一

3.6.1.1 方法提要

试样中加入过量的乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液, 铝离子与 EDTA 生成络合物, 在 pH 约为 4 时, 用 PAN 为指示剂, 以硫酸铜标准滴定溶液返滴过量的 EDTA。

3.6.1.2 试剂

3.6.1.2.1 氨水溶液: 1+1。

3.6.1.2.2 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4)。

3.6.1.2.3 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液: $c(\text{EDTA}) \approx 0.02 \text{ mol/L}$ 。

3.6.1.2.4 硫酸铜标准滴定溶液: $c(\text{CuSO}_4) \approx 0.02 \text{ mol/L}$ 。

a) 配制: 称取 5.0 g 五水硫酸铜, 溶于 1000 mL 硫酸溶液(0.5+999.5)中, 摇匀。

b) 标定: 用移液管移取 25 mL 硫酸铜标准滴定溶液, 加 70 mL 水、10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)及 0.2 g 红紫酸铵指示剂, 用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液变为紫蓝色。同时作空白试验。

c) 计算: 硫酸铜标准滴定溶液的浓度 c , 单位为摩尔每升(mol/L), 按公式(6)计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

V_1 ——滴试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——滴空白试验溶液所消耗的乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——移取硫酸铜标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL)。

3.6.1.2.5 PAN[1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚]指示剂:2 g/L 乙醇溶液。

3.6.1.3 分析步骤

用移液管移取 50 mL 试验溶液 A,置于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 水。用滴定管加入 40 mL 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液,将溶液加热至 70 °C ~ 80 °C 后,用氨水溶液调节溶液 pH 为 3.5 ~ 4.0 (用精密 pH 试纸检验),加 15 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH=4),继续煮沸 2min ~ 3min。取下稍冷,加 4 滴 ~ 5 滴 PAN 指示剂,用硫酸铜标准滴定溶液滴定至溶液变为亮紫色为终点。

3.6.1.4 结果计算

氧化铝含量以氧化铝(Al_2O_3)的质量分数 w_2 计,数值以 % 表示,按公式(7)计算:

$$w_2 = \frac{[(V_1c_1 - V_2c_2) / 1000]M}{m \times 50 / 500} \times 100 - 0.9128w_4 = \frac{(V_1c_1 - V_2c_2)M}{m} - 0.9128w_4 \dots\dots (7)$$

式中:

V_1 ——滴定中加入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);

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V_2 ——滴定所消耗的硫酸铜标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c_2 ——硫酸铜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 ——氧化铝($1/2Al_2O_3$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=50.98$);

w_4 ——按 3.9 条测定的铁的质量分数,数值以 % 表示;

0.9128——铁换算为氧化铝的系数。

3.6.2 方法二

3.6.2.1 方法提要

在试样溶液中加入过量乙二胺四乙酸二钠(EDTA)溶液,以氯化锌标准滴定溶液滴定过量的 EDTA,加入氟化钠分解铝-EDTA 络合物,再以氯化锌标准滴定溶液滴定释放出的 EDTA。

3.6.2.2 试剂

3.6.2.2.1 氨水溶液:1+1。

3.6.2.2.2 乙酸钠缓冲溶液:320 g/L。

称取 320 g 乙酸钠($CH_3COONa \cdot 3H_2O$),溶于 800 mL 温水中,过滤。用氢氧化钠溶液和乙酸调节溶液的 pH 值为 5.5 ± 0.1 (用 pH 计测定),用水稀释至 1 000 mL,混匀。

3.6.2.2.3 乙二胺四乙酸二钠溶液:8 g/L。

称取约 8.0 g 乙二胺四乙酸二钠,溶于 500 mL 温水中,冷却至室温,用水稀释至 1 000 mL,摇匀。

3.6.2.2.4 饱和氟化钠溶液。

称取 30 g 氟化钠,溶于 500 mL 沸水中,冷却至室温,用快速滤纸过滤,滤液贮存在聚乙烯塑料瓶中。

3.6.2.2.5 氯化锌标准滴定溶液: $c(ZnCl_2) \approx 0.02$ mol/L。

a) 配制:称取 2.8 g 氯化锌,溶于 1 000 mL 盐酸溶液(0.5+999.5)中,摇匀。

b) 标定:用移液管移取 25 mL 氯化锌标准滴定溶液,加 70 mL 水及 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH \approx 10),加约 0.1 g 铬黑 T 指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液 [$c(EDTA) = 0.02$ mol/L] 滴

定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

c) 计算:氯化锌标准滴定溶液的浓度 c ,单位为摩尔每升(mol/L),按公式(8)计算:

$$c = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V} \dots\dots\dots (8)$$

式中:

V_1 ——滴定所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);

V_2 ——滴定空白试验所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);

c_1 ——乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——移取氯化锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL)。

3.6.2.2.6 溴甲酚绿溶液:0.4 g/L。

称取 0.4 g 溴甲酚绿,以 100 mL 水及 6 mL 氢氧化钠溶液(0.4 g/L)溶解,用水稀释至 1 000 mL,必要时过滤。

3.6.2.2.7 甲基红溶液:2 g/L。

称取 0.2 g 甲基红,溶于少量无水乙醇中,用水稀释至 100 mL,混匀。

3.6.2.2.8 二甲酚橙溶液:10 g/L(贮存期一个月)。

3.6.2.3 分析步骤

用移液管移取 100 mL 试验溶液 A,置于 500 mL 锥形瓶中,加入 35 mL 乙二胺四乙酸二钠溶液,用水稀释至 200 mL,摇匀。加入 5 滴~6 滴甲基红溶液,滴加氨水溶液至溶液颜色变为橙黄色。加入 25 mL 乙酸钠缓冲溶液,煮沸 5min。冷却后,加入 4 滴二甲酚橙溶液和 5 滴溴甲酚绿溶液,用氯化锌标准滴定溶液滴定过量的乙二胺四乙酸二钠至溶液由绿色变为红色(此滴定体积不记)。加入 25 mL 氯化钠溶液,煮沸 5min,用水冷却至室温。用氯化锌标准滴定溶液滴定至溶液由绿色变为红色,即为终点。

3.6.2.4 结果计算

氧化铝含量以氧化铝(Al_2O_3)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按公式(9)计算:

$$w_2 = \frac{(V/1\,000)cM}{m \times 100/500} \times 100 = \frac{0.5VcM}{m} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

V ——滴定试验溶液所消耗的氯化锌标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氯化锌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 ——氧化铝($1/2 \text{Al}_2\text{O}_3$)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=50.98$)。

3.7 氯化锌含量的测定

3.7.1 方法提要

将试验溶液通过强碱性阴离子交换树脂,用 0.005 mol/L 盐酸洗脱树脂上的锌。以双硫腙为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定锌。

3.7.2 试剂

3.7.2.1 强碱性阴离子树脂:季氨基聚苯乙烯型(二乙烯基苯的质量分数为 2%~3%)。粒度为 154 μm ~355 μm 。

3.7.2.2 硝酸。

3.7.2.3 丙酮。

3.7.2.4 氨水溶液:1+1。

3.7.2.5 盐酸溶液:2 mol/L。

量取 167 mL 盐酸,用水稀释至 1 000 mL。

3.7.2.6 盐酸溶液:1 mol/L。

量取 84 mL 盐酸,用水稀释至 1 000 mL。

3.7.2.7 盐酸溶液:0.005 mol/L。

量取 5 mL 盐酸溶液(3.7.2.6),用水稀释至 1 000 mL。

3.7.2.8 乙酸溶液:1 mol/L。

量取 58 mL 冰乙酸,用水稀释至 1 000 mL。

3.7.2.9 乙酸铵溶液:500 g/L。

3.7.2.10 石蕊试纸。

3.7.2.11 精密 pH 试纸(pH5~6,间隔 0.2pH 单位)。

3.7.2.12 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液:c(EDTA)≈0.02 mol/L。

3.7.2.13 双硫脲乙醇溶液:0.25 g/L(用时现配)。

3.7.3 装置

离子交换柱:用直径为 20 mm,高约 400 mm 并配有活塞的玻璃管,按如下方法制备离子交换柱。

用 0.005 mol/L 盐酸溶液连续洗涤阴离子树脂,直至洗出液清亮为止,以除去细小颗粒。将树脂浸入 0.005 mol/L 盐酸溶液中过夜。在玻璃管底部的活塞上放入玻璃纤维以托住树脂。边摇边将树脂悬浮液倒入管中(注意避免形成气泡和沟道),使树脂柱高约 150 mm。用约 100 mL 0.005 mol/L 盐酸溶液以 5 mL/min~7 mL/min 速度洗涤交换柱。

用预先已加入 0.5 mL 硝酸的 200 mL 2 mol/L 盐酸溶液,以同样的速度通过交换柱,使之达到需要的状态。

注:1) 制备交换柱和分析时,柱中树脂需用液体覆盖。

2) 不使用时,交换柱中树脂始终要用 0.005 mol/L 盐酸溶液覆盖。

3) 交换柱重复使用前,仍需用预先加入 0.5 mL 硝酸的 200 mL 2 mol/L 盐酸溶液,以 5 mL/min~7 mL/min 速度洗涤交换柱。

3.7.4 分析步骤

用移液管移取 50 mL 试验溶液 A,置于 300 mL 烧杯中,盖上表面皿,缓慢加热至试液有结晶析出。冷却后加入约 100 mL 2 mol/L 盐酸溶液,加热使盐类溶解。冷却后用 2 mol/L 盐酸溶液稀释至约 150 mL,加入 0.5 mL 硝酸。

将上述试验溶液以 5 mL/min~7 mL/min 速度通过交换柱,用四份 25 mL 2 mol/L 盐酸溶液连续洗涤烧杯和交换柱,再用 100 mL 1 mol/L 盐酸溶液以同样速度洗涤树脂,弃去洗涤液。

用 250 mL 0.005 mol/L 盐酸溶液以同样速度通过交换柱,洗脱被树脂吸着的锌。洗脱液收集于 400 mL 烧杯中,盖上表面皿,加热浓缩至体积为 100 mL。

将石蕊试纸放入浓缩液中,边搅拌边滴加氨水溶液,直至试纸变色。加入 20 mL 乙酸溶液和 10 mL 乙酸铵溶液,用精密 pH 试纸检查溶液的 pH 值,如果不在 pH5.0~5.5 范围内,可滴加乙酸溶液进行调整,冷却至室温。加入 50 mL 丙酮、2 mL 双硫脲乙醇溶液,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液从红色变为橙黄色为止。

3.7.5 结果计算

氧化锌含量以氧化锌(ZnO)的质量分数 w_3 计,数值以%表示,按公式(10)计算:

$$w_3 = \frac{(V/1\,000)cM}{m \times 50/500} \times 100 = \frac{VcM}{m} \dots\dots\dots (10)$$

式中:

V——滴定试验溶液所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);

c——乙二胺四乙酸二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 ——氧化锌(ZnO)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=81.39$)。

3.8 重金属含量的测定

3.8.1 试剂

3.8.1.1 盐酸溶液:1+1。

3.8.1.2 氨水溶液:1+2。

3.8.1.3 乙酸盐缓冲溶液(pH \approx 3.5)。

称取 25.0 g 乙酸钠溶于 25 mL 水中,加 45 mL 盐酸溶液(1+1),用稀盐酸或稀氨水调节 pH 值至 3.5,用水稀释至 100 mL。

3.8.1.4 饱和硫化氢水。

将硫化氢气体通入不含二氧化碳的水中,至饱和为止。此溶液临用前制备。

3.8.1.5 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.01 mg。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准溶液,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。

3.8.2 分析步骤

称取(2.00 \pm 0.01) g 试样,置于 100 mL 烧杯中,加少量水润湿(表面改性的样品中加入少量乙醇),加入 10 mL~15 mL 盐酸溶液溶解试样,必要时过滤。将溶液全部移入 50 mL 比色管中,用盐酸溶液或氨水溶液调节溶液 pH 至中性(用 pH 试纸检验)。加入 5 mL 乙酸盐缓冲溶液(pH \approx 3.5),加入 10 mL 饱和硫化氢水,用水稀释至刻度,摇匀。于暗处放置 5min 后,在白色背景下比色。试样所呈棕色不得深于标准。

标准是用移液管移取 2.00 mL 铅标准溶液,置于 50 mL 比色管中,与试样同时进行相同操作。

3.9 铁含量的测定

3.9.1 方法一(邻菲罗啉分光光度法)

3.9.1.1 方法提要

用抗坏血酸将试液中的三价铁还原成二价铁,在 pH2~9 时,二价铁离子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。

3.9.1.2 试剂

同 GB/T 3049—1986 第 3 章。

3.9.1.3 仪器

同 GB/T 3049—1986 第 4 章。

3.9.1.4 分析步骤

3.9.1.4.1 试验溶液 B 的制备

对于非表面改性的试样:称取约 4 g 试样,精确至 0.01 g,置于 150 mL 烧杯中,加入少量水润湿试样,盖上表面皿,加入约 25 mL 盐酸溶液(使试样溶解即可),加热至沸,煮沸 1min~2min。冷却后转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 B。

对于表面改性的试样:称取约 4 g 试样,精确至 0.01 g,置于 150 mL 烧杯中。加少量 95%乙醇润湿试样,加适量水,盖上表面皿,加入约 32 mL 盐酸溶液,小火加热至微沸,使试样溶解。再煮沸 1min~2min。冷却后转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。将溶液进行干过滤,弃去初滤液 20 mL,滤液为试验溶液 B。

3.9.1.4.2 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—1986 第 5.3 条操作,选用 1 cm 吸收池及对应的铁标准溶液用量,绘制工作曲线。

3.9.1.4.3 测定

用移液管移取 50 mL 试验溶液 B,置于 100 mL 容量瓶中作为试验溶液。另取 5 mL 盐酸溶液,置

于另一容量瓶中作为空白试验溶液。以下操作按 GB/T 3049—1986 第 5.4 条从“用盐酸溶液或氨水调整 pH 约为 2,”开始,至“……测定试验溶液和空白试验溶液的吸光度。”为止。从工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中铁的质量。

3.9.1.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按公式(11)计算:

$$w_4 = \frac{(m_1 - m_0) / 1\,000}{m \times 50 / 250} \times 100 = \frac{0.5(m_1 - m_0)}{m} \dots\dots\dots (11)$$

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)。

3.9.2 方法二(原子吸收分光光度法)

3.9.2.1 方法提要

在酸性介质中,使用原子吸收分光光度计,在 248.3 nm 波长下测定试样中的铁含量。

3.9.2.2 试剂

铁标准溶液:1 mL 溶液含铁(Fe)0.1 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。

3.9.2.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计:配有铁空心阴极灯。

3.9.2.4 分析步骤

3.9.2.4.1 工作曲线的绘制

在四个 100 mL 容量瓶中,分别用移液管移入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL 铁标准溶液,用水稀释至刻度,摇匀。

将原子吸收分光光度计调整至最佳工作状态,用波长 248.3 nm 线,使用空气-乙炔火焰,以水调零,测量上述溶液的吸光度。从每个标准溶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。

3.9.2.4.2 测定

用移液管移取 50 mL 试验溶液 B,置于 100 mL 容量瓶中作为试验溶液,另取 5 mL 盐酸溶液置于另一容量瓶中,作为空白试验溶液。用水稀释至刻度,摇匀。

将原子吸收分光光度计调整至最佳工作状态,用波长 248.3 nm 线,使用空气-乙炔火焰,以水调零,测量上述溶液的吸光度。从工作曲线上查出试验溶液和空白试验溶液中铁的质量。

3.9.2.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_4 计,数值以%表示,按公式(12)计算:

$$w_4 = \frac{(m_1 - m_0) / 1\,000}{m(50/250)} \times 100 = \frac{0.5(m_1 - m_0)}{m} \dots\dots\dots (12)$$

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)。

3.10 pH 值的测定

3.10.1 试剂

乙醇-水溶液:1+1。

3.10.2 仪器

酸度计:精度为 0.02pH 单位。

3.10.3 分析步骤

称取(1.00±0.01) g 试样,加入 50 mL 乙醇-水溶液,充分搅拌,静置 10min,用酸度计测量悬浮液的 pH 值。

3.11 白度的测定

3.11.1 仪器、设备

3.11.1.1 光谱测色仪:符合 GB/T 5950—1996 第 5 章的规定。

3.11.1.2 标准白板:符合 GB/T 5950—1996 第 6 章规定的标准白板。

3.11.2 分析步骤

按 GB/T 5950—1996 第 8 章的规定进行。

3.11.3 结果计算

按 GB/T 5950—1996 第 10 章的规定进行。

3.12 干燥减量(105℃)的测定

3.12.1 仪器、设备

称量瓶:φ50 mm×30 mm。

3.12.2 分析步骤

用已于 105℃~110℃烘干至恒重的称量瓶称取约 2 g 试样,精确至 0.000 2 g。于 105℃~110℃下烘干至恒重。

3.12.3 结果计算

水分以质量分数 w_5 计,数值以%表示,按公式(13)计算:

$$w_5 = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \dots\dots\dots (13)$$

式中:

m_1 ——干燥后试料质量的数值,单位为克(g);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

3.13 激光粒径的测定

3.13.1 试剂

聚丙烯酸钠溶液:10 g/L。

称取 1 g 聚丙烯酸钠,溶于 100 mL 水中,用 1+1 氨水溶液调节 pH 值为 9.0~9.5。

3.13.2 仪器

3.13.2.1 激光粒径分析仪。

量程:0.02 μm~2000 μm;

精度:±1 %;

检测角度:0°~135°。

3.13.2.2 超声波分散仪。

3.13.3 分析步骤

根据激光粒径分析仪的要求称取一定量的试样,加入 100 mL 水(表面改性的试样先加入少量乙醇润湿),加入 1.0 mL~1.5 mL 聚丙烯酸钠溶液。将试样溶液置于超声波分散仪上进行超声分散 20min。按激光粒径分析仪操作步骤测定试样的激光粒径 D_{90} 和平均粒径(建议折射率为 1.5)。

3.14 电镜平均粒径的测定

注: D_{90} 表示在累积粒度分布曲线中,90%体积的颗粒直径比此值小,单位为微米(μm)。

3.14.1 试剂

聚丙烯酸钠溶液:10 g/L。

3.14.2 仪器

透射电子显微镜:

晶格分辨率:0.204 nm;

点分辨率:0.45 nm;

加速电压:100 kV~200 kV;

电子束斑尺寸:0.1 μm~8 μm;

放大倍数:1 000~600 000;

倾转角:±60°。

3.14.3 分析步骤

称取约 0.1 g 样品,加 50 mL 水,滴加 2 滴聚丙烯酸钠,超声分散 10min 后滴在专用铜网上。在约 10 万放大倍数下,选择颗粒明显、均匀和集中的区域,用照相机摄下电子显微镜图,用计算机软件进行统计处理。也可在照片上用纳米标尺测量不少于 200 个颗粒中每个颗粒的长径和短径(不包括厚度),取算术平均值。

3.14.4 结果计算

平均粒径 d ,数值以纳米(nm)表示,按公式(14)计算:

$$d = \frac{\sum (dl + ds)}{2n} \dots\dots\dots (14)$$

式中:

dl ——微粒的长径,单位为纳米(nm);

ds ——微粒的短径,单位为纳米(nm);

n ——量取微粒的个数。

3.15 团聚指数的测定

用同一样品分别测得的激光平均粒径和电镜平均粒径之比来表征团聚指数。

团聚指数 T ,按公式(15)计算:

$$T = \frac{D}{d} \dots\dots\dots (15)$$

式中:

D ——按 3.13 条测定的平均粒径,单位为纳米(nm);

d ——按 3.14 测定的电镜平均粒径,单位为纳米(nm)。

3.16 比表面积的测定

称取适量试样,精确至 0.000 2 g,置于样品管中,在 70 °C 下脱气 4 h,置于比表面积测定仪上,按 GB/T 19587—2004 的规定进行测定,结果按 BET 方程计算。

3.17 堆积密度的测定

3.17.1 方法提要

一定量的试料通过圆锥形漏斗,进入一已知容积的圆柱形料罐中,测定装满料罐所需试料的质量。

3.17.2 仪器

3.17.2.1 堆积密度测定装置:如图 1 所示。

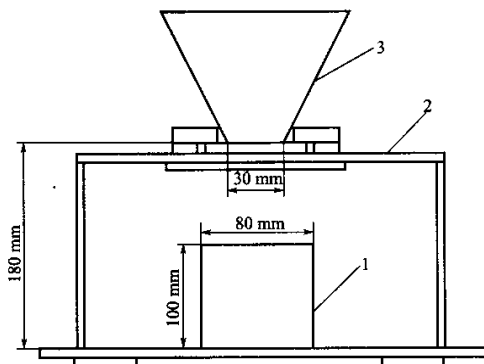


图1 堆积密度测定装置图

- 1——料罐(500 mL 或 250 mL)；
2——支架；
3——漏斗。

3.17.2.2 料罐体积的测定：将料罐洗净、晾干，盖上玻璃片，称得料罐和玻璃片的质量，小心将水倒入料罐中，近满时用滴管加水至全满，盖上玻璃片，用滤纸吸干料罐及玻璃片外部的的水，玻璃片与料罐中水之间应无气泡。再称量料罐和玻璃片的质量。

料罐体积 V ，数值以毫升(mL)表示，按公式(16)计算：

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{水}}} \dots\dots\dots (16)$$

式中：

- m_1 ——灌满水的料罐及玻璃片的质量的数值，单位为克(g)；
 m_2 ——未灌水的料罐及玻璃片的质量的数值，单位为克(g)；
 $\rho_{\text{水}}$ ——测定温度时纯水密度的数值，单位为克每毫升(g/mL)，近似为 1 g/mL。

料罐体积每年至少校准一次。

3.17.3 分析步骤

按图1安装好堆积密度测定装置。

称取料罐质量，精确至 1 g。

关好漏斗下底，将试样自然倒满，用直尺刮去高出部分，放好已知质量的料罐，打开漏斗下底，使试样全部自动流入料罐中，用直尺刮去高出部分(刮平前勿移动料罐)，称量试样和料罐的质量，精确至 1 g。

3.17.4 结果计算

堆积密度以单位体积的质量 ρ 计，数值以克每毫升(g/mL)表示，按公式(17)计算：

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V} \dots\dots\dots (17)$$

式中：

- m_1 ——料罐和试料的质量的数值，单位为克(g)；
 m_2 ——料罐的质量的数值，单位为克(g)；
 V ——料罐的容积的数值，单位为毫升(mL)。