



中华人民共和国国家标准

GB/T 19589—2004

纳 米 氧 化 锌

Nano-zinc oxide

2004-09-29 发布

2005-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准由国家科技部提出。

本标准由有色金属标准化委员会(SAC/TC243)和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：中国科学院过程工程研究所、天津化工研究设计院。

本标准参加起草单位：山东兴亚新材料股份有限公司、陕西中科纳米材料股份有限公司、山西丰海纳米科技有限公司、江苏常泰纳米材料有限公司。

本标准主要起草人：陈运法、袁方利、范国强、刘幽若。

纳 米 氧 化 锌

1 范围

本标准规定了纳米氧化锌的范围、要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输及贮存。

本标准适用于近球状的纳米氧化锌粉体材料,不适用于纳米氧化锌丝、氧化锌带及其他形状纳米氧化锌粉体。该产品主要用于橡胶、涂料、电子陶瓷、化妆品、化纤、食品及日用品等。

分子式:ZnO

相对分子质量:81.38(按2001年国际相对原子质量)

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的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 534—2002 工业硫酸

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 2922 化学试剂 色谱载体比面积的测定方法

GB/T 3185—1992 氧化锌(间接法)

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(neq ISO 3696:1987)

GB/T 9723—1988 化学试剂 火焰原子吸收光谱法通则(neq ISO 6353-1:1982)

HG 2792—1996 饲料级氧化锌

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 产品分类

1类:主要用于医药、化妆品、电子材料;

2类:主要用于橡胶、塑料、涂料、陶瓷、化纤、催化剂;

3类:主要用于橡胶。

4 技术要求

4.1 外观:白色或微黄色粉末。

4.2 纳米氧化锌应符合表1要求。

表 1 要求

项 目	指 标			
	1类	2类	3类	
氧化锌(ZnO)/%	≥	99.0	97.0	95.0
电镜平均粒径/nm	≤	100	100	100
XRD线宽化法平均晶粒/nm	≤	100	100	100
比表面积/(m ² /g)	≥	15	15	35
团聚指数	≤	100	100	100
铅(Pb)/%	≤	0.001	0.001	0.03
锰(Mn)/%	≤	0.001	0.001	0.005
铜(Cu)/%	≤	0.000 5	0.000 5	0.003
镉(Cd)/%	≤	0.001 5	0.005	—
汞(Hg)/%	≤	0.000 1	—	—
砷(As)/%	≤	0.000 3	—	—
105℃挥发物/%	≤	0.5	0.5	0.7
水溶物/%	≤	0.10	0.10	0.7
盐酸不溶物/%	≤	0.02	0.02	0.05
灼烧失重/%	≤	—	2	4

5 试验方法

5.1 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的试剂,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。

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—1992 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、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。

5.3 氧化锌含量测定

5.3.1 方法提要

将试验溶液调整到 pH≈10,以铬黑 T 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。

5.3.2 试剂和材料

5.3.2.1 盐酸溶液:1+1;

5.3.2.2 氨水:1+1;

5.3.2.3 氨-氯化铵缓冲溶液(pH≈10);

5.3.2.4 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液:c(EDTA)约 0.05 mol/L;

5.3.2.5 铬黑 T 指示液:称取 0.5 g 铬黑 T 和 2 g 盐酸羟胺溶于 100 mL 三乙醇胺中。

5.3.3 分析步骤

称取约(0.12~0.14)g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加少量水润湿,加 3 mL 盐酸溶液,加热使试样全部溶解。冷却后加 50 mL 水、用氨水中性和至沉淀析出并再溶解,加 10 mL 氨-氯

化铵缓冲溶液,加 5 滴铬黑 T 指示液,摇匀。用 EDTA 标准滴定溶液滴定至溶液由葡萄紫色变为正兰色即为终点。

5.3.4 结果计算

氧化锌含量以氧化锌(ZnO)质量分数 w_1 计,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{VcM \times 10^{-3}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

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

c ——EDTA 标准滴定溶液的实际浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

M ——氧化锌的摩尔质量的数值($M=81.39$),单位为克每摩尔(g/mol)。

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%。

5.4 粒度的测定

5.4.1 电镜平均粒径的测定

取氧化锌试样,以水和乙醇的混合液体(1+1)作溶剂,经超声波振荡仪分散后,取(1~2)滴于制样薄膜上,置于电子显微镜的样品台上,在约 10 万放大倍数下,选择颗粒明显、均匀和集中的区域,用照相机拍下电子显微镜图。在照片上用纳米标尺测量不少于 100 个颗粒中每个颗粒的长径和短径(可用计算机软件进行统计处理),取算术平均值。

平均粒径 w_2 按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{\sum(d_1 + d_s)}{2n} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

d_1 ——微粒的长径,单位为纳米(nm);

d_s ——微粒的短径,单位为纳米(nm);

n ——量取微粒的个数。

5.4.2 X-衍射(XRD)线宽化法平均晶粒的测定

将样品按 X 射线衍射仪要求制样后进行衍射测定,角度范围从 $25^\circ \sim 35^\circ$;用分析纯氯化钾按样品同样条件进行衍射测定;以氯化钾的 28.3° 半峰宽作基准半峰宽,通过测定样品氧化锌的 31.7° 晶面的衍射峰的半峰宽,用谢乐公式计算平均晶粒。

5.5 比表面积的测定

称取约 0.6 g 试样,精确至 0.001 g,按 GB/T 2922 规定的方法测定。

5.6 团聚指数的测定

取约 0.05 g 纳米氧化锌试样,置于 50 mL 烧杯中,加(2~3)滴六偏磷酸钠分散液,用玻璃棒搅匀润湿分散,再加(10~20)mL 水,用功率为 250 W 的超声波分散 10 min。按激光粒度仪(测量范围: $0.02 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$)进样要求测定体积平均粒径 D ;由 5.4.2 条获得平均晶粒作为一次平均粒径 d 。

团聚指数 T 按式(3)计算:

$$T = D/d \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

D ——分散后激光粒度分析仪得出团聚颗粒平均值,单位为纳米(nm);

d ——5.4.2 条获得的一次粒子的粒径平均值,单位为纳米(nm)。

5.7 铅的测定

5.7.1 原子吸收法(仲裁法)

按 HG 2792—1996 相应方法测定。

5.7.2 化学法

按 GB/T 3185—1992 相应方法测定。

5.8 锰含量测定

5.8.1 原子吸收法(仲裁法)

5.8.1.1 方法提要

参见 GB/T 9723—1988 第 3 章。

5.8.1.2 试剂和材料

锰标准溶液:1 mL 溶液含锰(Mn)0.1 mg。

5.8.1.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计;带有锰空心阴极灯;波长:279.5 nm;火焰:乙炔-空气。

5.8.1.4 试验溶液的制备

称取约 30 g 试样(精确至 0.01 g),置于 250 mL 烧杯中,加少量水润湿,加 150 mL 盐酸溶液,使其完全溶解,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 A。用于锰、铜、镉的测定。

5.8.1.5 分析步骤

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A 共四份,分别置于 100 mL 容量瓶中,以下操作按 GB/T 9723—1988 第 6.2.2 条中的“(1)份不加标准溶液,(2)、(3)、(4)份分别加入成比例的标准溶液,均用水稀释至 100 mL。用空白溶液调零,在规定的仪器条件下,分别测定其吸光度。以加入标准溶液浓度为横坐标,相应的吸光度为纵坐标,绘制曲线,将曲线反向延长与横轴相交,交点 X 即为待测元素的浓度。”进行操作。

5.8.1.6 分析结果的表述

锰含量以锰(Mn)的质量分数 w_3 计,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{c \times 100 \times 10^{-3}}{m \times 10/250} \times 100 = \frac{250c}{m} \dots\dots\dots(4)$$

式中:

c ——由曲线上查出试验溶液中被测元素浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——5.8.1.4 条中称量的试料的质量,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 0.002%。

5.8.2 化学法

按 GB/T 3185—1992 相应方法测定。

5.9 铜含量的测定

5.9.1 原子吸收法(仲裁法)

5.9.1.1 方法提要

参见 GB/T 9723—1988 第 3 章。

5.9.1.2 试剂和材料

铜标准溶液:1 mL 溶液含铜(Cu)0.1 mg。

5.9.1.3 仪器、设备

原子吸收分光光度计;带有铜空心阴极灯;波长:324.7 nm;火焰:乙炔-空气。

5.9.1.4 分析步骤

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A 共四份,分别置于 100 mL 容量瓶中,测定方法同 5.8.1.5 锰的测定。

5.9.1.5 分析结果的表述

铜含量以铜(Cu)的质量分数 w_4 计,按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{c \times 100 \times 10^{-3}}{m \times 10/250} \times 100 = \frac{250c}{m} \dots\dots\dots(5)$$

式中:

c ——由曲线上查出试验溶液中被测元素浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——5.8.1.4条中称量的试料的质量,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0.002%。

5.9.2 化学法

按 GB/T 3185—1992 相应方法测定。

5.10 镉含量的测定

5.10.1 试剂和材料

镉标准溶液:1 mL 溶液含镉(Cd)0.1 mg。

5.10.2 仪器、设备

原子吸收分光光度计;带有镉空心阴极灯;波长:228.8 nm;火焰;乙炔-空气。

5.10.3 分析步骤

用移液管移取 10 mL 试验溶液 A 共四份,分别置于 100 mL 容量瓶中,测定方法同 5.8.1.5 锰的测定。

5.10.4 分析结果的表述

镉含量以镉(Cd)的质量分数 w_5 计,按式(6)计算:

$$w_5 = \frac{c \times 100 \times 10^{-3}}{m \times 10/250} \times 100 = \frac{250c}{m} \dots\dots\dots(6)$$

式中:

c ——由曲线上查出试验溶液中被测元素浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——5.8.1.4条中称量的试料的质量,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0.002%。

5.11 汞含量的测定

5.11.1 方法提要

同 GB/T 534—2002 的 5.6.2.1。

5.11.2 试剂

硫酸溶液:1+1;

其他同 GB/T 534—2002 的 5.6.2.2。

5.11.3 仪器、设备

同 GB/T 534—2002 的 5.6.2.3。

5.11.4 工作曲线的绘制

同 GB/T 534—2002 的 5.6.2.4.2。

5.11.5 分析步骤

5.11.5.1 试验溶液的制备

称量(2.00±0.01)g 样品,置于 100 mL 烧杯中,加 20 mL 水,加入 10 mL 硫酸溶液。溶解试料后,加入 0.5 mL 高锰酸钾溶液,将此烧杯盖上表面皿,煮沸数秒,冷却。

5.11.5.2 空白试验溶液的制备

除不加试样外,与试验溶液同时同样处理。

5.11.5.3 测定

按 GB/T 534—2002 的 5.6.2.4.3 测定试验溶液和空白试验溶液的吸光度值。

5.11.5.4 分析结果的表述

汞含量以汞(Hg)的质量分数 w_6 计,按式(7)计算:

$$w_6 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100 = \frac{(m_1 - m_0)}{10m} \dots\dots\dots (7)$$

式中:

m_1 ——从工作曲线上查出的试验溶液中汞质量的数值,单位为微克(μg);

m_0 ——从工作曲线上查出空白试验溶液中汞质量的数值,单位为微克(μg);

m ——试料的质量,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0.000 05%。

5.12 砷含量的测定

按 HG 2792—1996 相应方法测定。

5.13 105℃挥发物含量测定

5.13.1 方法提要

在(105~110)℃的温度下,将试样烘干至恒重,计算挥发物含量。

5.13.2 仪器、设备

5.13.2.1 称量瓶: $\phi 50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$;

5.13.2.2 电烘箱:温度能控制在(105~110)℃。

5.13.3 分析步骤

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

5.13.4 分析结果的表述

水分的质量分数 w_7 ,按式(8)计算:

$$w_7 = \frac{(m - m_1)}{m} \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

式中:

m_1 ——干燥后试料的质量,单位为克(g);

m ——干燥前试样的质量,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%。

5.14 水溶物含量的测定

5.14.1 方法提要

将试样溶解于水中,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。

5.14.2 仪器、设备

5.14.2.1 瓷蒸发皿:150 mL。

5.14.2.2 电烘箱:温度能控制在(105~110)℃。

5.14.3 分析步骤

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

5.14.4 分析结果的表述

水溶物含量的质量分数 w_8 ,按式(9)计算:

$$w_8 = \frac{m_1}{m \times 100/250} \times 100 = \frac{250m_1}{m} \dots\dots\dots (9)$$

式中:

m_1 ——水溶物的质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,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%。

5.15 盐酸不溶物的测定

5.15.1 方法提要

试样用盐酸溶解后,经过滤、洗涤、烘干至恒重。计算盐酸不溶物的含量。

5.15.2 试剂和材料

5.15.2.1 盐酸溶液:1+3;

5.15.2.2 硝酸银溶液:17 g/L。

5.15.3 仪器、设备

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

5.15.4 分析步骤

称取约10 g试样(精确至0.01 g),置于400 mL烧杯中,用少量水润湿,加200 mL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。

5.15.5 分析结果的表述

盐酸不溶物含量的质量分数 w_9 ,按式(10)计算:

$$w_9 = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

m_1 ——盐酸不溶物的质量,单位为克(g);

m ——试料的质量,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%。

5.16 灼烧失重的测定

5.16.1 方法提要

在 $(800 \sim 850)^\circ\text{C}$ 温度下,将试样灼烧2 h,计算挥发物含量。

5.16.2 分析步骤

称取预先在 $(105 \sim 110)^\circ\text{C}$ 条件下恒重的试样 $(2 \sim 3)$ g,精确至0.000 2 g,置于已恒重的坩埚中在高温炉中,于 $(800 \sim 850)^\circ\text{C}$ 下灼烧2 h,然后取出坩埚移至干燥器中,冷却至室温,称量。

5.16.3 分析结果的表述

灼烧失重的质量分数 w_{10} ,数值以%表示,按式(11)计算:

$$w_{10} = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

m_1 ——灼烧后试料的质量,单位为克(g);

m ——灼烧前试样的质量,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%。

6 检验规则

6.1 本标准采用型式检验和常规检验。

6.1.1 要求中规定的纳米氧化锌所有指标项目为型式检验项目,在正常情况下3个月至少进行1次型式检验。

6.1.2 规定氧化锌主含量、比表面积、铅、锰、铜、镉、汞、砷、105℃挥发物、水溶物、盐酸不溶物、灼烧失重为常规检验项目,应逐批检验。

6.2 每批产品重量不超过 25 t。

6.3 按 GB 6678—1986 第 6.6 条规定确定采样单元数。采样时,将采样器自袋的中心垂直插入至料层深度的 3/4 处采样。将采出的样品混匀,用四分法缩分至不少于 400 g。将样品分装于两个清洁、干燥的具塞广口瓶或塑料袋中,密封。注明生产厂名、产品名称、类别、批号、采样日期和采样者姓名。一份供检验用,另一份保存 3 个月备查。

6.4 纳米氧化锌应由生产厂的质量监督检验部门按照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。

6.5 使用单位有权按照本标准的规定对所收到的氧化锌进行验收,验收应在货到之日算起的 1 个月内进行。

6.6 检验结果如有一项指标不符合本标准要求,应重新自两倍量的包装中采样进行复验,复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。

6.7 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。

6.8 纳米氧化锌产品保质期为 6 个月。

7 标志、标签

7.1 纳米氧化锌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、类别、净含量、批号或生产日期及本标准编号,以及 GB/T 191—2000 规定的“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的纳米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、类别、商标、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、贮存

8.1 纳米氧化锌的外包装采用多种包装形式:纸桶、塑料桶、塑料编织袋或纸塑复合袋。内包装采用两层聚乙烯塑料薄膜袋。包装规格和尺寸可根据用户的要求进行。内袋分别用尼龙绳或其质量相当的绳人工扎口,或其他方式封口,保证塑料袋密封。每袋净含量为 12.5 kg、20 kg 和 25 kg。

8.2 纳米氧化锌在运输过程中应防止雨淋、受潮,不应与碱类及酸类物品混放。

8.3 纳米氧化锌应储存在阴凉、干燥处,防止雨淋、受潮。不应与碱类及酸类物品混贮。
