



中华人民共和国国家标准

GB/T 19591—2004

纳 米 二 氧 化 钛

Nano-titanium dioxide



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
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
纳 米 二 氧 化 钛

GB/T 19591—2004

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.bzchs.com

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 16 千字
2005 年 1 月第一版 2005 年 1 月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-21800 定价 10.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533

前 言

本标准依据国内纳米二氧化钛生产企业和产品实测数据制定。

本标准由国家科技部提出。

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。

本标准负责起草单位:天津化工研究设计院。

本标准参加起草单位:济南裕兴化工总厂、江苏河海纳米科技股份有限公司、深圳成殷高新技术有限公司、甘肃美迪林纳米材料开发公司。

本标准主要起草人:姚锦娟、刘幽若、赵美敬、石劲松、李卫国、鄢照荣、蔡越豪。

纳 米 二 氧 化 钛

1 范围

本标准规定了纳米二氧化钛的分类、要求、试验方法、检验规则、标志和标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于纳米二氧化钛。该产品主要用于防晒化妆品、功能化纤、高档塑料、油漆、油墨、涂料、电子陶瓷、催化剂及其载体等制造领域。

分子式： TiO_2

相对分子质量：79.88(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

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 2922 化学试剂 色谱载体比表面积的测定方法

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 7917.1—1987 化妆品卫生化学标准检验方法 汞

GB/T 7917.2—1987 化妆品卫生化学标准检验方法 砷

GB/T 7917.3—1987 化妆品卫生化学标准检验方法 铅

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试剂及制品的制备

3 产品分类

根据二氧化钛的晶型，纳米二氧化钛可分为锐钛矿型(A)和金红石型(R)两类，分别表示为 nm— TiO_2 (A)，nm— TiO_2 (R)。

4 要求

4.1 外观：白色粉末。

4.2 纳米二氧化钛应符合表 1 要求。

表 1

项 目	指 标	
	nm—TiO ₂ (A)	nm—TiO ₂ (R)
二氧化钛(TiO ₂)的质量分数 ¹⁾ / %	≥	90
电镜平均粒径/nm	≤	100
XRD 线宽化法平均晶粒/nm	≤	100
比表面积/(m ² /g)	≥	90 35
团聚指数	≤	100
汞(Hg)的质量分数 ²⁾ / %	≤	0.0001
砷(As)的质量分数 ²⁾ / %	≤	0.0005
铅(Pb)的质量分数 ²⁾ / %	≤	0.001
水分的质量分数 / %	≤	2
pH 值		6~8
白度/度	≥	90
堆密度/(g/cm ³)	≤	0.5 0.9
1) 由于表面涂复造成二氧化钛的质量分数低于 90% 可视为合格, 但其中二氧化钛应为主体物质。 2) 为化妆品、医药添加剂控制指标。		

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, 操作时须小心谨慎! 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、杂质测定用标准溶液、制剂及制品, 在没有注明其他要求时, 均按 HG/T 3696 规定制备。

5.3 晶型的测定

5.3.1 仪器

5.3.1.1 X 射线衍射仪;

5.3.1.1.1 X 射线发生器功率: 40 kV/30 mA。

5.3.2 分析步骤

将样品按 X 射线衍射仪要求制样后进行衍射测定, 调节衍射仪增益使被测晶面衍射峰高度在记录范围内得到最大值, 角度范围从 20°~80°; 通过观察测定样品晶面的衍射峰的位置(金红石型 110 晶面的 27°左右, 锐钛型 101 晶面的 25°左右)判断样品的晶型。

5.4 二氧化钛含量测定

5.4.1 方法提要

以浓硫酸和硫酸铵溶解试样。在二氧化碳气氛下用金属铝将钛(IV)还原成钛(III)。还原后的溶液以硫氰酸铵作指示剂, 用硫酸铁按标准滴定溶液滴定。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 硫酸;

- 5.4.2.2 盐酸;
- 5.4.2.3 金属铝片:质量分数不低于 99.5%,厚度为 0.1 mm;
- 5.4.2.4 硫酸铵;
- 5.4.2.5 碳酸氢钠饱和溶液;
- 5.4.2.6 硫酸铁铵标准滴定溶液: $c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 约 0.06 mol/L;

称取 30 g 硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$,置于 1 000 mL 容量瓶中,加入含 30 mL 硫酸的 300 mL 水溶解。滴加 $c(1/5 \text{ KMnO}_4)=0.1 \text{ mol/L}$ 的高锰酸钾溶液,直至溶液呈粉红色,用水稀释至刻度并摇匀,如溶液不清,则过滤。用 0.19 g~0.21 g 二氧化钛标准物质按 5.4.4 规定的操作步骤进行标定。

硫酸铁铵标准滴定溶液的浓度 $c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ 的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L),按公式(1)计算:

$$c = \frac{w_0 m_1}{V_1 M / 1000} = \frac{1000 w_0 m_1}{M V_1} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- V_1 ——滴定消耗硫酸铁铵标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);
- w_0 ——标准物质中 TiO_2 质量分数的数值(如用光谱纯 TiO_2 ,则 w_0 以 100%计);
- M ——二氧化钛的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=79.88$);
- m_1 ——二氧化钛标准物质的质量的数值,单位为克(g)。

- 5.4.2.7 硫氰酸铵指示剂:245 g/L 溶液。

5.4.3 仪器和设备

- 5.4.3.1 烘箱:能维持温度为(105~110)℃;
- 5.4.3.2 玻璃液封管或其他合适的吸收器;
- 5.4.3.3 电热恒温干燥器:内装合适的干燥剂,例如硅胶。

5.4.4 分析步骤

称取预先在(105~110)℃干燥 2 h 的试样(0.19~0.21)g,精确至 0.000 1 g。

将试样置于 500 mL 锥形瓶中,加入 10 g 硫酸铵和 20 mL 硫酸,摇匀。开始徐徐加热,再强热至试样全部溶解成澄清溶液,冷却后加 50 mL 水和 25 mL 盐酸,摇匀,再加金属铝片 2.5 g,装上液封管,塞紧胶塞,并在该管中加入碳酸氢钠饱和溶液至该管体积的 2/3 左右。待铝片溶完,继续微沸(3~5) min,此时溶液变为透明清晰的淡紫色。冷却至室温,在这个过程中应随时补加碳酸氢钠饱和溶液(注意不能让其吸入空气)。冷却后移去锥形瓶上的液封管,将其中的碳酸氢钠饱和溶液倒入锥形瓶中,迅速用硫酸铁铵标准滴定溶液滴定,近终点时加入硫氰酸铵指示剂 2 mL,继续滴定至淡橙色为止。

5.4.5 结果计算

二氧化钛含量以二氧化钛(TiO_2)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$w_1 = \frac{c V_2 M}{m_2 \times 1000} \times 100 = \frac{0.1 c V_2 M}{m_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- V_2 ——滴定所消耗的硫酸铁铵标准滴定溶液(5.4.2.6)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——硫酸铁铵标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- m_2 ——试料质量的数值,单位为克(g);
- M ——二氧化钛的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=79.88$)。

注:硫酸铁铵标准滴定溶液使用时的室温与标定时的室温差应在 5℃ 以内,否则要重新标定。

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%。

5.5 电镜平均粒径的测定

取二氧化钛试样,以乙醇溶液(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,用照相机摄下电子显微镜图。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 d 按公式(3)计算:

$$d = \frac{\sum(d_1 + d_s)}{2n} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

$\sum(d_1 + d_s)$ ——微粒标尺直径之和,单位为纳米(nm);

n ——量取微粒的个数。

5.6 XRD 线宽化法平均晶粒的测定

5.6.1 试剂

5.6.1.1 多晶硅标准样品。

5.6.2 仪器

5.6.2.1 X 射线衍射仪;

5.6.2.1.1 X 射线发生器功率:40 kV/30 mA。

5.6.3 分析步骤

将样品按 X 射线衍射仪要求制样后进行衍射测定,调节衍射仪增益使被测晶面衍射峰高度在记录范围内得到最大值;用多晶硅标准样品以测定样品的相同方法调剂仪器,测定其 111 晶面的衍射峰;以多晶硅的 28.4°半峰宽作基准半峰宽,通过测定样品晶面的衍射峰的半峰宽,用谢乐公式计算平均晶粒。

金红石型 110 晶面的 27°左右,角度范围从 25°~29°;

锐钛型 101 晶面的 25°左右,角度范围从 23°~27°。

5.7 比表面积的测定

称取适量试样,精确至 0.001 g,按 GB/T 2922 规定的方法测定。也可使用仪器提供的标准样品进行测定。

5.8 团聚指数的测定

取约 0.05 g 纳米二氧化钛试料,置于 50 mL 烧杯中,加(2~3)滴十二烷基苯磺酸钠分散液,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。即可按激光粒度仪(测量范围:0.02 μm~100 μm)进样要求测定样品平均粒径 D ;由 5.6 条获得平均晶粒作为一次粒子的平均粒径 d 。

团聚指数(T)按公式(4)计算:

$$T = D/d \dots\dots\dots(4)$$

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 ——5.6 条获得的一次粒子的平均粒径,单位为纳米(nm)。

5.9 汞含量的测定

汞含量按 GB/T 7917.1—1987 规定测定。

5.10 砷含量的测定

砷含量按 GB/T 7917.2—1987 规定测定。

5.11 铅含量的测定

铅含量按 GB/T 7917.3—1987 规定测定。

5.12 水分测定

5.12.1 方法提要

在一定的温度条件下,将试样烘干至恒量,根据试样减少的质量,确定水分。

5.12.2 仪器

5.12.2.1 称量瓶:φ50 mm×25 mm;

5.12.2.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在(105~110)℃。

5.12.3 分析步骤

用已预先在(105~110)℃下恒量的称量瓶称取约 1 g 试料(精确至 0.000 2 g),置于电烘箱中,于(105~110)℃烘至恒量。

5.12.4 结果计算

水分的质量分数 w_2 ,数值以 % 表示,按公式(5)计算:

$$w_2 = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \dots\dots\dots (5)$$

式中:

m_1 ——干燥前称量瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——干燥后称量瓶和试料的质量的数值,单位为克(g);

m ——试料的质量的数值,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%。

5.13 pH 值的测定

5.13.1 试剂

5.13.1.1 不含二氧化碳的水。

5.13.2 仪器

5.13.2.1 酸度计:测量范围为(0~14)pH,最小分度值为 0.02 pH;

5.13.2.2 参比电极:甘汞电极;

5.13.2.3 测量电极:玻璃电极;

5.13.2.4 复合电极。

5.13.3 分析步骤

将参比电极和测量电极或复合电极与酸度计连接好,预热,调零,定位。

称取(10.00±0.01)g 试样,置于 150 mL 烧杯中,加入 100 mL 不含二氧化碳水,充分搅拌,静置 30 min,用酸度计测量悬浮液的 pH 值。

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 0.3 pH。

5.14 白度的测定

5.14.1 仪器

5.14.1.1 白度仪或测色仪

应满足下列规定:

- a) 波长范围一般为(380~780)nm,不能小于(400~700)nm;
- b) 波长半宽度:光谱光度计出射狭缝发出的波长半宽度应在 10 nm 以内;
- c) 测光精度应在测光范围内满刻度的 0.5% 以内;
- d) 标称波长与实际仪器波长的偏离不超过 0.5 nm。

5.14.1.2 粉体压样器。

5.14.2 分析步骤

5.14.2.1 制样

取一定量的试样放入压样器中,压制成表面平整、无纹理、无癖点、无污点的试样板。每批产品需压制 3 件试样板。

5.14.2.2 仪器的调校

用传递标准白板标定工作标准白板,按仪器使用说明预热稳定仪器,调零,用工作标准白板调校仪器。

5.14.2.3 测量

分别将三块试样板置于测量孔上测量每块试样板的三刺激值。取三块试样板测量结果的平均值。

5.14.3 结果计算

5.14.3.1 试样的色品坐标的计算

$$\begin{aligned}x_{10} &= X_{10}/(X_{10} + Y_{10} + Z_{10}) \\y_{10} &= Y_{10}/(X_{10} + Y_{10} + Z_{10}) \\z_{10} &= 1 - x_{10} - y_{10} = Z_{10}/(X_{10} + Y_{10} + Z_{10})\end{aligned}$$

5.14.3.2 白度的计算

白度(B)按公式(6)计算:

$$B = Y_{10} + 400x_{10} - 1000y_{10} + 205.5 \dots\dots\dots(6)$$

式中:

X_{10} 、 Y_{10} 、 Z_{10} ——分别为 10°视场的三刺激值;

x_{10} 、 y_{10} 、 z_{10} ——试样的色品坐标。

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 度。

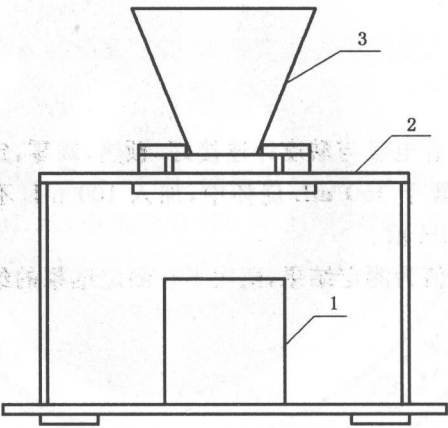
5.15 堆密度的测定

5.15.1 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。

5.15.2 仪器

5.15.2.1 堆积密度的测定装置如图 1 所示。



- 1——料罐;
- 2——支架;
- 3——漏斗。

图 1 堆积密度测定装置图

5.15.2.2 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,精确至 0.1 g。小心将水倒入料罐中,近满时用滴管加入水至全满,盖上玻璃片,用滤纸吸干料罐及玻璃片外部的水,玻璃片与料罐中水之间应无气泡。再称量灌满水的料罐和玻璃片的质量,精确至 0.1 g。

料罐体积 V,数值以毫升(mL)表示,按公式(7)计算:

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{水}}} \dots\dots\dots (7)$$

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)；
 $\rho_{\text{水}}$ —— $t^{\circ}\text{C}$ 时纯水密度的数值，单位为克每毫升(g/mL)。
料罐体积每三个月至少校准一次。

5.15.3 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，使试料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)，称量试料和料罐的质量，精确至 1 g。

5.15.4 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(8)计算：

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V} \dots\dots\dots (8)$$

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)。
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 0.02 g/mL。

6 检验规则

- 6.1 本标准采用型式检验和出厂检验。
 - 6.1.1 要求中的所有十二项指标项目为型式检验项目。正常生产情况下每半年进行一次型式检验。
 - 6.1.2 二氧化钛含量、水分、pH 值为出厂检验项目。
- 6.2 以每天产量为一批。
- 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 200 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，另一份保存备查，保存时间由生产厂根据实际情况确定。
- 6.4 纳米二氧化钛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纳米二氧化钛进行验收，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。

7 标志和标签

7.1 纳米二氧化钛包装容器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。

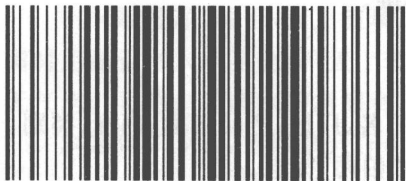
7.2 每批出厂的纳米二氧化钛都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、类别、商标、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

8 包装、运输和贮存

8.1 纳米二氧化钛的包装应防止产品挤压和再团聚,因此外包装采用纸桶或塑料桶包装,内包装采用两层聚乙烯塑料薄膜袋。内袋分别用尼龙绳或与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 5 kg 和 10 kg。或与用户协商包装方式及规格。

8.2 纳米二氧化钛在运输过程中应有遮盖物,防止雨淋、受潮。运输工具应清洁、干燥,尽量采用集装箱、网或集装托盘装卸和运输。不得与碱类及酸类混运。

8.3 纳米二氧化钛应贮存于阴凉干燥处,防止雨淋、受潮,防止日晒、受热,不得与碱类及酸类物品混贮。



GB/T 19591-2004

版权专有 侵权必究
*
书号:155066·1-21800
定价: 10.00 元