



中华人民共和国国家标准

GB/T 19590—2023

代替 GB/T 19590—2011

纳米碳酸钙

Nanoscale calcium carbonate

2023-09-07 发布

2024-04-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件代替 GB/T 19590—2011《纳米碳酸钙》，与 GB/T 19590—2011 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了根据颗粒形貌确定的指标要求(见表1)；
- b) 更改了纳米碳酸钙的主含量、平均粒径、比表面积指标(见表1,2011年版的表1)；
- c) 增加了镁、铁含量指标和试验方法(见表1、6.5、6.6)；
- d) 删除了晶粒度、团聚指数的指标和试验方法(见2011年版的表1、6.5、6.7)；
- e) 更改了平均粒径试验方法(见6.2,2011年版的6.4)。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国化学标准化技术委员会无机化工分会(SAC/TC 63/SC 1)归口。

本文件起草单位：中海油天津化工研究设计院有限公司、广西华纳新材料股份有限公司、常州碳酸钙有限公司、恩平燕怡新材料有限公司、襄阳兴发化工有限公司、山西兰花华明纳米材料股份有限公司、浙江天石纳米科技股份有限公司、建德市双超钙业有限公司、杭州正和纳米科技有限公司、湖南金箭新材料科技有限公司、广西平果欧瑞峰新材料科技有限公司、桂林金山新材料有限公司。

本文件主要起草人：郭永欣、朱勇、吴荣忠、谢忠、孙浩、牛振宁、周寒、洪宇锋、汪志伟、文经建、杜年军、李世令、范国强。

本文件于2004年首次发布，2011年第一次修订，本次为第二次修订。

纳 米 碳 酸 钙

1 范围

本文件规定了纳米碳酸钙(含超微细碳酸钙和部分微细碳酸钙)的要求、试验方法、检验规则、标志和随行文件、包装、运输和贮存。

本文件适用于纳米碳酸钙粉体。

注：该产品主要用于橡胶、塑料、密封胶、胶黏剂、胶印油墨和涂料等。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19281—2014 碳酸钙分析方法

GB/T 19587 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 分子式和相对分子质量

分子式:CaCO₃。

相对分子质量:100.09(按 2022 年国际相对原子质量)。

5 要求

5.1 外观:白色粉末。

5.2 形貌:在电子显微镜成像中呈立方体、类立方体、菱面体、近球体、棒状、针状或链状。

5.3 纳米碳酸钙按本文件规定的试验方法检测应符合表 1 的规定。

表 1 要求

项目	指标	
形貌	立方体、类立方体、近球体、链状	菱面体、棒状、针状
平均粒径(TEM/SEM)/nm	≤ 100	200
主含量(CaCO ₃)(干基)w/%	≥ 85.0	85.0
镁(Mg)w/%	≤ 0.5	0.5
铁(Fe)w/%	≤ 0.1	0.1
比表面积(静态 BET)/(m ² /g)	≥ 16	10
水分、白度、吸油值、pH、盐酸不溶物	供需协商	供需协商
注 1: 附录 A 给出橡胶、塑料用纳米碳酸钙具体推荐指标。 注 2: 附录 B 给出密封胶、胶黏剂用纳米碳酸钙具体推荐指标。 注 3: 附录 C 给出胶印油墨用纳米碳酸钙具体推荐指标。 注 4: 附录 D 给出涂料用纳米碳酸钙具体推荐指标。		

6 试验方法

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,操作时应小心谨慎!如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗,严重者应立即就医。

6.1 一般规定

本文件所用试剂,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂。

6.2 平均粒径的测定

6.2.1 试剂

乙醇(95%)或乙醇(无水乙醇)。

6.2.2 仪器、设备

6.2.2.1 超声波振荡器:超声功率大于 250 W。

6.2.2.2 透射电子显微镜(TEM):点分辨率不大于 0.3 nm;照相机(CCD)像素不小于 1 024×1 024。

6.2.2.3 扫描电子显微镜(SEM):点分辨率不大于 0.3 nm;照相机(CCD)像素不小于 1 024×1 024。

6.2.3 试验步骤

6.2.3.1 采用透射电子显微镜(TEM)测定

取适量试样,置于 50 mL 烧杯中,加入 10 mL~20 mL 乙醇。将烧杯置于超声波振荡器中,在大于 250 W 功率下,超声分散 5 min~15 min 后,取 1 滴~2 滴分散液于透射电子显微镜的制样铜网(已制膜和喷碳)上。自然干燥后,置于透射电子显微镜的样品架上。在约 1 万~10 万放大倍数下,拍摄样品照片,记录形貌,用纳米标尺测量沿一条直线上排列的不少于 20 个颗粒中每个颗粒的短径(可用计算机软件进行统计处理),取算术平均值。

6.2.3.2 采用扫描电子显微镜(SEM)测定

粉末样品也可直接涂覆在导电胶上,用洗耳球吹扫后,喷金处理。在扫描电子显微镜约 1 万~10 万放大倍数下,拍摄样品照片,记录形貌,在照片上测量沿一条直线上排列的不少于 20 个颗粒中每个颗粒的短径(可用计算机软件进行统计处理),取算术平均值。

6.2.4 试验数据处理

平均粒径 d (TEM/SEM)按公式(1)计算:

$$d = \frac{\sum d_s}{n} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- d ——微粒的平均粒径的数值,单位为纳米(nm);
- d_s ——微粒的短径的数值,单位为纳米(nm);
- n ——量取颗粒的个数。

6.3 主含量的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.3 的规定进行测定(按活性碳酸钙处理)。

6.4 镁含量的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.4 的规定进行测定。对镁含量测定精度要求更高的参照附录 E 规定的方法进行测定。

6.5 铁含量的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.6 的规定进行测定。

6.6 比表面积测定

称取 0.05 g ~0.50 g 试样,精确至 0.000 1 g,按 GB/T 19587 规定的方法测定。

6.7 水分的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.13 的规定进行测定。

6.8 白度的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.23 的规定进行测定。

6.9 吸油值的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.20 的规定进行测定。

6.10 pH 的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.18 的规定进行测定(无水乙醇用量为 10 mL)。

6.11 盐酸不溶物含量的测定

按 GB/T 19281—2014 中 3.15 的规定进行测定(样品 5.0 g;无水乙醇用量 10 mL;盐酸溶液用量 25 mL)。

7 检验规则

7.1 本文件采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合下列规定。

- a) 要求中规定的所有指标项目为型式检验项目,正常情况下每三个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,应进行型式检验:
- 更新关键生产工艺;
 - 主要原料有变化;
 - 停产又恢复生产;
 - 与上次型式检验有较大差异。

b) 要求中规定的主含量、比表面积、吸油值、白度、水分和 pH 为出厂检验项目,应逐批检验。

7.2 生产厂用相同材料,基本相同的生产条件,连续生产或同一班组生产的纳米碳酸钙为一批,每批产品不超过 60 t。

7.3 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、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存备查。生产厂可在包装线上自动取样或包装封口前采样。

7.4 生产厂应保证所有出厂的纳米碳酸钙都符合本文件的要求。

7.5 检验结果如有指标不符合本文件要求时,应重新自两倍量的包装袋中采样进行复验,复验的结果即使只有一项指标不符合要求时,整批产品判定为不合格。

7.6 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合要求。

8 标志和随行文件

8.1 纳米碳酸钙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、型号、净含量、批号或生产日期和 GB/T 191—2008 中规定的“怕雨”标志。

8.2 每批出厂的纳米碳酸钙都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、型号、净含量、批号或生产日期、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

9 包装、运输、贮存

9.1 纳米碳酸钙采用复合编织袋或纸塑复合包装袋,袋口严密封口,每袋净含量为 12.5 kg、20 kg 和 25 kg 或相关方协议。

9.2 纳米碳酸钙在运输过程中应有遮盖物,轻装、轻卸,防止包装损坏,防止雨淋、受潮,不应与酸混运。

9.3 纳米碳酸钙应贮存于干燥、阴凉通风的仓库内,在贮存和运输过程中应防止受潮,不应与酸混贮。

附 录 A
(资料性)

橡胶、塑料用纳米碳酸钙推荐指标

表 A.1 和表 A.2 分别列出了橡胶用纳米碳酸钙和塑料用纳米碳酸钙推荐指标。

表 A.1 橡胶用纳米碳酸钙推荐指标

项目	指标		
	I 型	II 型	III 型
平均粒径(TEM/SEM)/nm	≤20	40~60	70~100
比表面积(静态 BET)/(m ² /g)	≥75	25~35	16~20
主含量(CaCO ₃)(干基) w/%	≥85	≥90	≥90
镁(Mg)w/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5
水分/%	≤2.0	≤0.5	≤0.5
白度	≥85	≥90	≥90
pH	8.0~10.0	8.0~10.0	8.0~10.0
吸油值/(g/100 g)	≤50	≤40	≤30

表 A.2 塑料用纳米碳酸钙推荐指标

项目	指标			
	I 型	II 型	III 型	IV 型 (特殊晶型)
平均粒径(TEM/SEM)/nm	≤ 50	50~70	70~100	100~200
比表面积(静态 BET)/(m ² /g)	≥ 30	20~30	16~20	10~15
主含量(CaCO ₃)(干基) w/%	≥90	≥90	≥90	≥90
镁(Mg)w/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
水分/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
白度	≥95	≥95	≥94	≥94
pH	8.0~9.5	8.0~9.5	8.0~10.0	8.0~10.0
吸油值/(g/100 g)	≤30	≤30	≤30	≤30

附 录 B
(资料性)

密封胶、胶黏剂用纳米碳酸钙推荐指标

表 B.1 列出了密封胶、胶黏剂用纳米碳酸钙推荐指标。

表 B.1 密封胶、胶黏剂用纳米碳酸钙推荐指标

项目	指标			
	I 型	II 型	III 型	IV 型 (菱面体)
平均粒径(TEM/SEM)/nm	≤20	40~70	70~100	100~200
比表面积(静态 BET)/(m ² /g)	≥75	20~35	16~20	10~15
主含量(CaCO ₃)(干基) w/%	≥85	≥90	≥90	≥90
镁(Mg)w/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5	≤0.5
水分 w/%	≤1.0	≤0.5	≤0.5	≤0.5
白度 ^a	≥90	≥93(90)	≥93(90)	≥93(90)
pH	7.0~10.0	7.0~10.0	7.0~10.0	7.0~10.0
基料稠度 ^b /cm	—	10~11.5	10.5~12.0	8.0~10.0
表面活性剂类型	报告类型	报告类型	报告类型	报告类型
^a 黑色或调色产品白度达到括号内数值视为合格。 ^b 稠度以室温甲基硅橡胶(型号 RTV107-2)与粉体(以硬脂酸改性)按供需双方约定比例混合高速分散后检测。 仅适用于硅酮胶。				

附 录 C
(资料性)

胶印油墨用纳米碳酸钙推荐指标

表 C.1 列出了胶印油墨用纳米碳酸钙推荐指标。

表 C.1 胶印油墨用纳米碳酸钙推荐指标

项目	指标		
	I 型	II 型	滤饼
平均粒径(TEM/SEM)/nm	≤30	60~90	20~90
比表面积(静态 BET)/(m ² /g)	≥50	18~30	≥18
碳酸钙(CaCO ₃)(干基) w/%	≥85	≥90	40~60 ^a
镁(Mg)w/%	≤0.5	≤0.5	≤0.5
水分 w/%	≤2.0	≤1.0	40~60
pH	8.0~9.0	8.5~9.5	—
流动度/mm	30~40	28~36	—
细度/μm	≤20	≤20	≤20
^a 滤饼碳酸钙以湿基计。			

附 录 D
(资料性)

涂料用纳米碳酸钙推荐指标

表 D.1 列出了涂料用纳米碳酸钙推荐指标。

表 D.1 涂料用纳米碳酸钙推荐指标

项目	I 型	II 型
平均粒径(TEM/SEM)/nm	60~90	80~100
比表面积(静态 BET)/(m ² /g)	20~30	18~25
碳酸钙(CaCO ₃)(干基) w/%	≥90	≥90
镁(Mg)w/%	≤0.5	≤0.5
水分 w/%	≤0.5	≤0.5
pH	8~10	8~10
吸油值/(g/100 g)	25~40	20~35
白度	≥93	≥93
屈服值/(Pa·s)	150~250	90~150

附 录 E
(资料性)

镁含量的测定——火焰原子吸收光谱法

E.1 试剂

- E.1.1 盐酸溶液:1+1。
- E.1.2 镁标准溶液:1 mL 溶液含镁(Mg)100 μg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的镁(Mg)标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。
- E.1.3 水:符合 GB/T 6682—2008 中规定的二级水规格。

E.2 仪器

原子吸收光谱仪,备有空气-乙炔燃烧器,镁空心阴极灯。

E.3 标准曲线的绘制

移取 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL 镁标准溶液(100 μg/mL)于一组 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。在原子吸收光谱仪波长 285.2 nm 处,以水调节零点,测量吸光度。以镁质量浓度为横坐标,以减去零浓度溶液的吸光度为纵坐标,绘制校准曲线。

E.4 测定

称取约 0.6 g 试样,精确至 0.000 2 g,置于 100 mL 烧杯中,加少许水(活性碳酸钙产品加少许无水乙醇)润湿,盖上表面皿,加 5 mL 盐酸溶液,微热至全溶,煮沸,待冷却后用中速滤纸过滤,用水充分洗涤,滤液与洗涤液收集至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液为试液 A。

吸取 25.00 mL 试液 A,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,此溶液为试液 B。在原子吸收光谱仪波长 285.2 nm 处,以水调节零点,测量试液 B 吸光度。由绘制的标准曲线上查得镁质量浓度。

E.5 试验数据处理

镁含量(Mg)以镁的质量分数 w_1 计,按公式(E.1)计算:

$$w_1 = \frac{\rho V_1 V_3 \times 10^{-6}}{m V_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (E.1)$$

式中:

- ρ ——自标准曲线查得试液 B 中的镁质量浓度的数值,单位为微克每毫升(μg/mL);
- V_1 ——试液 A 的体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_3 ——试液 B 的体积的数值,单位为毫升(mL);
- m ——试样的质量的数值,单位为克(g);
- V_2 ——移取的试液 A 的体积的数值,单位为毫升(mL)。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- [2] HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分：杂质标准溶液的制备
-

