

ICS 71.060.50
G 12



中华人民共和国国家标准

GB/T 31194—2014

高纯工业品硫化锌

High purity zinc sulfide for industrial use

2014-09-03 发布

2015-05-01 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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

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

本标准起草单位:潍坊大耀新材料有限公司、潍坊科澜新材料有限公司、山东华研新材料有限公司、中海油天津化工研究设计院、国家无机盐产品质量监督检验中心。

本标准主要起草人:王强、王兴海、张耀伟、黄柏标、王宗耀、李霞、郭凤鑫、梁媛。

高纯工业品硫化锌

1 范围

本标准规定了高纯工业品硫化锌的要求、试验方法、检验规则、标志、标签、包装、运输、贮存和安全。

本标准适用于高纯工业品硫化锌。该产品主要用于发光材料、防伪材料、镀膜材料、窗口材料、电致发光粉、耐磨材料、络合剂、钝化剂等的原料。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 23771—2009 无机化工产品中堆积密度的测定

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第1部分:标准滴定溶液的制备

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

HG/T 3696.3 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第3部分:制剂及制品的制备

3 分子式和相对分子质量

分子式:ZnS。

相对分子质量:97.45(按2011年国际相对原子质量)。

4 要求

4.1 外观:白色至灰白色或黄绿色粉末。

4.2 高纯工业品硫化锌按本标准规定的试验方法检测并应符合表1技术要求。

表1 技术要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
硫化锌(ZnS)(以干基计) $w/\%$	≥ 99.8	99.5	99.0
铁(Fe)(以干基计)/(mg/kg)	≤ 0.2	0.6	1

表 1 (续)

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
铅(Pb)(以干基计)/(mg/kg) ≤	0.3	1.0	2
铜(Cu)(以干基计)/(mg/kg) ≤	0.2	0.5	1
镍(Ni)(以干基计)/(mg/kg) ≤	0.1	0.3	1
锰(Mn)(以干基计)/(mg/kg) ≤	0.1	0.5	1
镉(Cd)(以干基计)/(mg/kg) ≤	0.1	0.5	1
硫酸盐(以 SO ₄ 计)(以干基计)ω/% ≤	0.10	0.20	0.30
干燥减量 ω/% ≤	0.2		
堆积密度/(g/cm ³)	0.6~0.9		
粒径(D ₅₀)/(μm)	5.0±1.0		

5 试验方法

警告:本试验方法中使用的部分试剂具有腐蚀性,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。

5.1 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—2008 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、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 的规定制备。

5.2 外观检验

在自然光下,于白色衬底的表面皿或白瓷板上用目视法判定外观。

5.3 硫化锌含量的测定

5.3.1 方法提要

用盐酸溶液溶解试样,在 pH 为 10 的介质中,以铬黑 T 为指示剂,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液进行滴定。

5.3.2 试剂

5.3.2.1 盐酸溶液:1+1。

5.3.2.2 氨-氯化铵缓冲溶液甲(pH≈10)。

5.3.2.3 铬黑 T 指示液:5 g/L。

5.3.2.4 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液:c(EDTA)≈0.1 mol/L。

5.3.3 分析步骤

称取约 0.3 g 试样 A(见 5.6.2),精确至 0.000 2 g,置于蒸发皿中,加入 6 mL 盐酸溶液,加热至试样

溶解并蒸干。加入 50 mL 水溶解盐类,并转移至 250 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液甲 (pH≈10),加入 2 滴~3 滴铬黑 T 指示液,用乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。

同时做空白试验,除不加试料外,其他加入的试剂种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液的完全相同。

5.3.4 结果计算

5.3.4.1 优等品的硫化锌含量以硫化锌(ZnS)的质量分数 w_1 计,按式(1)计算:

$$w_1 = 100\% - (1.861w_2 + 1.155w_3 + 1.504w_4 + 1.546w_5 + 1.583w_6 + 1.285w_7) \times 10^{-4} - 1.681w_8 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

w_2 ——铁的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_3 ——铅的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_4 ——铜的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_5 ——镍的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_6 ——锰的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_7 ——镉的质量分数,单位为毫克每千克(mg/kg);

w_8 ——硫酸盐的质量分数,%;

1.861——铁换算为硫化铁的系数;

1.155——铅换算为硫化铅的系数;

1.504——铜换算为硫化铜的系数;

1.546——镍换算为硫化镍的系数;

1.583——锰换算为硫化锰的系数;

1.285——镉换算为硫化镉的系数;

1.681——硫酸盐换算为硫酸锌的系数。

5.3.4.2 一等品、合格品的硫化锌含量以硫化锌(ZnS)的质量分数 w_1 计,按式(2)计算:

$$w_1 = \frac{(V - V_0)cM \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

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的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定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 ——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 ——硫化锌(ZnS)的摩尔质量的数值($M=97.45$),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 铁含量、铅含量、铜含量、镍含量、锰含量、镉含量的测定

5.4.1 方法提要

将试样溶解后,在石墨炉原子吸收分光光度计上,分别测定各元素的吸光度,用工作曲线法计算各元素含量。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 硝酸溶液:2+98。

5.4.2.2 硝酸溶液:1+1,使用高纯试剂配制。

5.4.2.3 盐酸溶液:1+1,使用高纯试剂配制。

5.4.2.4 铁、铅、铜、镍、锰、镉混合标准溶液:1 mL 溶液含铁(Fe)、铅(Pb)、铜(Cu)、镍(Ni)、锰(Mn)、镉(Cd)各 0.01 mg/mL,分别移取 1.00 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁(Fe)、铅(Pb)、铜(Cu)、镍(Ni)、锰(Mn)、镉(Cd)标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加入 0.2 mL 硝酸溶液(见 5.4.2.2),用一级水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用前配制。

5.4.2.5 铁、铅、铜、镍、锰、镉混合标准溶液:1 mL 溶液含铁(Fe)、铅(Pb)、铜(Cu)、镍(Ni)、锰(Mn)、镉(Cd)各 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$,移取 1.00 mL 按 5.4.2.4 配制的铁(Fe)、铅(Pb)、铜(Cu)、镍(Ni)、锰(Mn)、镉(Cd)标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,加入 0.2 mL 硝酸溶液(见 5.4.2.2),用一级水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用前配制。

5.4.2.6 一级水,符合 GB/T 6682—2008 的规定。

5.4.3 仪器

石墨炉原子吸收分光光度计:配有铁、铅、铜、镍、锰、镉空心阴极灯。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 仪器的清洗

清洗所有器皿前应先去污,水冲洗,用硝酸溶液(见 5.4.2.1)浸泡 24 h,一级水冲洗多次,晾干,防止灰尘污染。

5.4.4.2 试验溶液的制备

根据试样中杂质元素的含量称取约 0.1 g~2 g 试样 A(见 5.6.2),精确至 0.000 2 g,置于烧杯中,加入 5 mL 盐酸溶液,盖上表面皿,低温加热至近干,取下。加水溶解盐类,冷却后全部转移至 50 mL(V)容量瓶中,用一级水稀释至刻度、摇匀。

同时做空白试验,除不加试料外,其他加入的试剂种类和量与试验溶液的完全相同,并与试料同样处理。

5.4.4.3 工作曲线的绘制

取四个 50 mL 容量瓶,分别加入 0.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 混合标准溶液(见 5.4.2.5),加入 0.2 mL 硝酸溶液(见 5.4.2.2),用一级水稀释至刻度,摇匀。此标准系列溶液 I 用于铅含量、镍含量的测定,铅(Pb)、镍(Ni)浓度分别为 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、30 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

取四个 100 mL 容量瓶,分别加入 0.00 mL、5.00 mL、10.00 mL、15.00 mL 混合标准溶液(见 5.4.2.5),加入 0.2 mL 硝酸溶液(见 5.4.2.2),用一级水稀释至刻度,摇匀。此标准系列溶液 II 用于铁含量、铜含量的测定,铁(Fe)、铜(Cu)浓度分别为 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、15 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

取四个 100 mL 容量瓶,分别加入 0.00 mL、2.50 mL、5.00 mL、10.00 mL 混合标准溶液(见 5.4.2.5),加入 0.2 mL 硝酸溶液(见 5.4.2.2),用一级水稀释至刻度,摇匀。此标准系列溶液 III 用于锰含量的测定,锰(Mn)浓度分别为 0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、2.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 、10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。

取四个 100 mL 容量瓶,分别加入 0.00 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL 混合标准溶液(见 5.4.2.5),加入 0.2 mL 硝酸溶液(见 5.4.2.2),用一级水稀释至刻度,摇匀。此标准系列溶液 IV 用于镉含量的测

定,镉(Cd)浓度分别为 0 μg/L、0.5 μg/L、1 μg/L、2 μg/L。

在石墨炉原子吸收分光光度计上,于表 2 给出的各杂质元素测定波长处将仪器调至最佳状态,测定各标准系列溶液中被测元素的吸光度。以被测元素的浓度为横坐标,对应的吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

表 2 各杂质元素测定波长

杂质元素	测定波长/nm
Fe	248.3
Pb	283.3
Cu	324.8
Ni	232.0
Mn	279.5
Cd	228.8

5.4.4.4 测定

在石墨炉原子吸收分光光度计上,于表 2 给出的各杂质元素测定波长处调整仪器至最佳状态,测定试验溶液和空白试验溶液中各被测元素的吸光度。从工作曲线上查得试验溶液和空白试验溶液中被测元素的浓度。

5.4.5 结果计算

各杂质元素含量以质量分数 w_2 计,数值以 mg/kg 表示,按式(3)计算:

$$w_2 = \frac{(\rho - \rho_0)V \times 10^{-6}}{m \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

ρ ——由工作曲线上查出的试验溶液中被测元素浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

ρ_0 ——由工作曲线上查出的空白试验溶液中被测元素浓度的数值,单位为微克每升($\mu\text{g/L}$);

V ——5.4.4.2 中试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——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 0.05 mg/kg。

5.5 硫酸盐含量的测定

5.5.1 方法提要

试样加水煮沸后过滤,滤液中加入氯化钡溶液,钡离子与硫酸根生成氯化钡沉淀,硫酸盐含量较低时,在一定时间内硫酸钡呈悬浮体,使溶液浑浊,与标准比浊溶液进行比较确定硫酸盐含量。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 盐酸溶液:1+1。

5.5.2.2 氯化钡($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶液:50 g/L。

5.5.2.3 硫酸盐标准溶液:1 mL 溶液含硫酸盐(以 SO_4 计)0.05 mg,用移液管移取 5 mL 按 HG/T 3696.2 配制的硫酸盐标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液使用前配制。

5.5.3 分析步骤

5.5.3.1 标准比浊溶液的制备

分别移取 0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL 硫酸盐标准溶液,分别置于八个 50 mL 比色管中,加水至约 40 mL,加入 0.5 mL 盐酸溶液,在不断摇动下滴加 5.0 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min。

5.5.3.2 测定

称取约 5 g 试样 A(见 5.6.2),精确至 0.01 g,置于 250 mL 烧杯中,加入 150 mL 水,在不断搅拌下加热至微沸,取下。冷却后转移至 250 mL (V_2) 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。用慢速定量滤纸干过滤,弃去初始的 20 mL 滤液,用移液管移取 10 mL(优等品)、5 mL(一等品、合格品)(V_1) 滤液,置于 50 mL 比色管中,加水至约 40 mL,加入 0.5 mL 盐酸溶液,与标准比浊溶液同时,在不断摇动下滴加 5.0 mL 氯化钡溶液,用水稀释至刻度,摇匀,放置 20 min 后,与标准比浊溶液进行比较。

5.5.4 结果计算

硫酸盐含量以硫酸盐(SO_4)质量分数 w_3 计,按式(4)计算:

$$w_3 = \frac{m_1 \times 10^{-3}}{m \times (V_1/V_2)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

m_1 ——与试验溶液浊度相当的标准比浊溶液硫酸盐的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g);

V_1 ——5.5.3.2 中移取试验溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

V_2 ——5.5.3.2 中试验溶液的体积的数值,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%。

5.6 干燥减量的测定

5.6.1 仪器、设备

5.6.1.1 称量瓶: $\phi 60 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 。

5.6.1.2 电热恒温干燥箱;温度可控制在 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

5.6.2 分析步骤

称取约 20 g 试样,精确至 0.000 2 g。置于预先于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥至质量恒定的称量瓶中,轻轻摇动称量瓶,使样品均匀地平铺在称量瓶中,将称量瓶置于 $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 的电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定。此为试样 A,用于硫化锌含量、铁含量、铅含量、铜含量、镍含量、锰含量、镉含量、硫酸盐含量的测定。

5.6.3 结果计算

干燥减量以质量分数 w_4 计,按式(5)计算:

$$w_4 = \frac{m - m_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

m ——干燥前试料的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——干燥后试料的质量的数值,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 0.02%。

5.7 堆积密度的测定

5.7.1 方法提要

一定量的试样通过圆锥形漏斗,自由落入已知容积的圆柱形料罐中,准确称量装满料罐的试料的质量,经计算获得试样的堆积密度。

5.7.2 仪器、设备

同 GB/T 23771—2009 中第 3 章的规定。

5.7.3 分析步骤

同 GB/T 23771—2009 中第 4 章的规定。

5.7.4 结果计算

同 GB/T 23771—2009 中第 5 章的规定。

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 0.02 g/mL。

5.8 粒径的测定

5.8.1 仪器

激光粒度仪;配有超声波分散装置。

5.8.2 分析步骤

称取 1.0 g 试样,置于 100 mL 烧杯中,加入约 40 mL 水。在超声波分散仪中分散 3 min~5 min。将激光粒度仪调整到仪器最佳使用状态,按照激光粒度仪规定的测定步骤测定试样的粒径(D_{50})。

6 检验规则

6.1 本标准要求中的所有指标项目均为出厂检验项目,应逐批检验。

6.2 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等级的高纯工业品硫化锌为一批。每批产品不超过 1 t。

6.3 按照 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入料层深度的 3/4 处采样。将所采样品混匀,用四分法缩分至不少于 500 g,立即将样品分装于两个清洁、干燥的容器中,密封,并粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、等级、批号、采样日期和采样者姓名。一份用于检验,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 检验结果如有指标不符合本标准的要求时,应重新自两倍量的包装中采样复验,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品。

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

7 标志、标签

7.1 高纯工业品硫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、等级、净含量、批号(或生产日期)、保质期和本标准编号,以及 GB/T 191—2008 中规定的“怕晒”“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的高纯工业品硫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、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。

8 包装、运输、贮存

8.1 高纯工业品硫化锌采用双层包装。内包装采用双层聚乙烯塑料薄膜袋，内袋包装时将空气排净后，袋口用维尼龙绳扎紧，或用与其相当的方式封口，应严密不漏；外包装采用复合塑料编织袋或包装桶，外包装袋应牢固缝合，无漏缝和跳线。包装桶应完全密封。每袋(桶)净含量为 20 kg。或与客户协商确定包装方式和净含量。

8.2 高纯工业品硫化锌在运输中应有遮盖物，防止日晒、雨淋，包装不应破损。

8.3 高纯工业品硫化锌应贮存在阴凉、通风、干燥的库房内。防止日晒、雨淋。
