



中华人民共和国国家标准

GB/T 3959—2008
代替 GB/T 3959—1994

工业无水氯化铝

Anhydrous aluminium chloride for industrial use

2008-05-14 发布

2008-10-01 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

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。

本标准代替 GB/T 3959—1994《工业无水氯化铝》。

本标准与 GB/T 3959—1994 相比主要变化如下：

- 要求中提高了三个等级的氯化铝含量的指标(1994 年版 3.2, 本版 4.2)；
- 要求中提高了优等品、合格品的铁含量的指标(1994 年版 3.2, 本版 4.2)；
- 要求中提高了一等品、合格品的重金属含量的指标(1994 年版 3.2, 本版 4.2)；
- 试验方法中将氯化铝含量的测定方法改为硝酸银电位滴定法(1994 年版 4.1, 本版 5.4)；

本标准的附录 A 为资料性附录。

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/TC 63/SC 1)归口。

本标准主要起草单位：天津化工研究设计院、苏州久创化工有限公司。

本标准主要起草人：刘幽若、高鹏、戈国华、万凯。

本标准所代替标准的历次版本发布情况：GB/T 3959—1994。

工业无水氯化铝

1 范围

本标准规定了工业无水氯化铝的要求,试验方法,检验规则,标志、标签,包装、运输、贮存。

本标准适用于工业无水氯化铝。该产品主要用作有机化学工业的催化剂。

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 190—1990 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志(ISO 780:1997,MOD)

GB/T 1250 极限数值的表示方法和判定方法

GB/T 3049—2006 化工产品中铁含量测定的通用方法 邻菲罗啉分光光度法(ISO 6685:1982, EQV)

GB/T 6678 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 15258—1999 化学品安全标签编写规定

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 分子式、分子量

3.1 分子式: AlCl_3

3.2 相对分子质量: 133.34(按 2005 年国际相对原子质量)

4 要求

4.1 外观:本品为淡黄色、黄色或略带灰色的颗粒或粉末,不应有大于 10 mm 的块状物。

4.2 工业无水氯化铝应符合表 1 要求。

表 1 要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
氯化铝(AlCl_3) $w/\%$	≥ 99.2	98.8	98.5
铁(以 FeCl_3 计) $w/\%$	≤ 0.04	0.05	0.08
水不溶物 $w/\%$	≤ 0.05	0.10	0.30
重金属(以 Pb 计) $w/\%$	≤ 0.006	0.02	0.04
游离铝 $w/\%$	≤ 0.010	—	—

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。

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。

5.3 外观判别

在自然光下用目视法判定聚乙烯塑料袋中产品的外观。

5.4 氯化铝含量的测定

5.4.1 方法提要

在酸性条件下,加入溴酚蓝指示液,以银电极作为指示电极,双盐桥饱和甘汞电极作参比电极,以硝酸银标准滴定溶液滴定。

5.4.2 试剂和溶液

5.4.2.1 95%乙醇;

5.4.2.2 氢氧化钠溶液:200 g/L;

5.4.2.3 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3) \approx 0.1 \text{ mol/L}$;

5.4.2.4 溴酚蓝指示液:0.1%乙醇溶液。

5.4.3 仪器、设备

5.4.3.1 电位计:精度为 2 mV/格,量程为 $-500 \text{ mV} \sim +500 \text{ mV}$ 。

5.4.3.2 参比电极:双液接型饱和甘汞电极,内充饱和氯化钾溶液,滴定时外套管内盛饱和硝酸钾溶液和甘汞电极相连接。

5.4.3.3 测量电极:银电极或 0.5 mm 银丝(含银 99.9%,与电位计连接时要用屏蔽线)。

5.4.3.4 微量滴定管:分度值为 0.02 mL 或 0.01 mL。

5.4.4 分析步骤

5.4.4.1 试验溶液的制备

用内径约 15 mm 的带盖的称量瓶迅速称取约 2 g 试样,精确至 0.000 2 g。将称量瓶小心放入装有 80 mL 水的 200 mL 带磨口塞的量筒(或其他相当的容器)中,立即盖紧磨口塞,轻轻摇动,使称量瓶盖打开。待试样全部溶解、氯化氢气体完全被水吸收后,将溶液全部转移到 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液为试验溶液 A,用于氯化铝含量、氯化铁含量的测定。

5.4.4.2 测定

用移液管移取 25 mL 试验溶液 A,置于 100 mL 烧杯中。加 1 滴溴酚蓝指示液,用氢氧化钠溶液调节溶液的颜色恰呈黄色,加乙醇至溶液总体积约为 40 mL。放入电磁搅拌子,将烧杯置于电磁搅拌器上,开动搅拌器,把测量电极和参比电极插入溶液中,连接电位计接线,调整电位计零点,记录起始电位值。用硝酸银标准滴定溶液滴定。滴定初期预加入一定量的硝酸银标准滴定溶液,近终点时,再按 0.1 mL 的量逐次加入(必要时可适当增加),记录每次加入硝酸银后的总体积及相应的电位值 E ,计算出连续增加的电位值 $\Delta_1 E$ 和 $\Delta_1 E$ 之间的差值 $\Delta_2 E$ 。 $\Delta_1 E$ 的最大值即为滴定终点,终点后再继续记录一个电位值 E 。

数据记录格式及滴定终点时所消耗的标准滴定溶液的体积(V)的计算见附录 A。

5.4.5 结果计算

氯化铝含量以三氯化铝(AlCl_3)的质量分数 w_1 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_1 = \frac{VcM/1\,000}{m \times 25/500} \times 100 - 0.822 \times w_2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V ——测定中消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银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 ——三氯化铝($1/3\text{AlCl}_3$)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=44.45$);

w_2 ——4.5测得的铁(以 FeCl_3 计)的质量分数,数值以%表示;

0.822——氯化铁换算为氯化铝的系数。

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 铁含量的测定

5.5.1 方法提要

同 GB/T 3049—2006 第 3 章。

5.5.2 试剂和溶液

5.5.2.1 95%乙醇;

5.5.2.2 盐酸溶液:1+1;

5.5.2.3 酚酞指示液:1 g/L;

5.5.2.4 氨水。

其他同 GB/T 3049—2006 第 4 章。

5.5.3 仪器、设备

5.5.3.1 分光光度计:带有 2 cm 的吸收池。

5.5.4 分析步骤

5.5.4.1 工作曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 的规定,用 2 cm 吸收池及相应的铁标准溶液用量,绘制工作曲线。

5.5.4.2 测定

用移液管移取 50 mL 试验溶液 A,置于 100 mL 烧杯中。再移取相同体积的水,置于另一 100 mL 烧杯中。以下按 GB/T 3049—2006 中 6.4 的规定,自“……必要时,加水至约 60 mL……”开始进行操作。

5.5.5 结果计算

铁含量以三氯化铁(FeCl_3)的质量分数 w_2 计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$w_2 = \frac{[(m_2 - m_1)/1\,000] \times 2.90}{m \times 50/500} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_2 ——从工作曲线上查出的试验溶液的铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_1 ——从工作曲线上查出的空白试验溶液的铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

2.90——铁换算成氯化铁的系数。

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,优等品、一等品不大于 0.01%,合格品不大于 0.02%。

5.6 水不溶物含量的测定

5.6.1 方法提要

将试样溶于水,过滤、洗涤,将残渣干燥、称量。

5.6.2 仪器、设备

玻璃砂坩埚:滤板孔径为 5 μm~15 μm。

5.6.3 分析步骤

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g。置于干燥的 400 mL 烧杯中,盖上表面皿。缓慢加入 100 mL 水溶解(在通风橱中操作)。用已于 105℃~110℃下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚过滤,用水洗涤至无氯离子为止(用硝酸银溶液检验)。将带有水不溶物的玻璃砂坩埚于 105℃~110℃下干燥至质量恒定。

5.6.4 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_3 计,数值以%表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_2 ——玻璃砂坩埚与水不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m_1 ——玻璃砂坩埚的质量的数值,单位为克(g);

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优等品、一等品不大于 0.005%,合格品不大于 0.01%。

5.7 重金属含量的测定

5.7.1 方法提要

在微酸性介质中,重金属离子与硫化氢反应,生成硫化物沉淀,形成暗色的悬浮液。与标准比色溶液比较。

5.7.2 试剂和溶液

5.7.2.1 抗坏血酸;

5.7.2.2 乙酸-乙酸钠缓冲溶液:pH≈3;

5.7.2.3 饱和硫化氢水:此溶液现用现配。

5.7.2.4 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.03 mg;

配制:用移液管移取 3.0 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。此溶液有效期为 1 个月。

5.7.3 分析步骤

5.7.3.1 试验溶液的制备

称取 2.50 g±0.01 g(优等品)或 0.50 g±0.01 g(一等品和合格品)试样,小心溶解,必要时过滤。全部转移到 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

5.7.3.2 测定

吸取 30 mL 试验溶液,置于 50 mL 比色管中。加 0.1 g 抗坏血酸,5 mL 缓冲溶液,10 mL 饱和硫化氢水,用水稀释至刻度,摇匀。于暗处放置 10 min。在白色背景下观察,所呈棕色不得深于标准比色溶液。

标准比色溶液是取 3.00 mL(优等品)、2.00 mL(一等品)、4.00 mL(合格品)铅标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加水至体积为 25 mL,与试验溶液同时同样处理。

5.8 游离铝含量的测定

5.8.1 方法提要

在三氯化铁存在下,在硫磷混酸介质中,以二苯胺磺酸钠为指示剂,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定。

5.8.2 试剂和溶液

5.8.2.1 磷酸；

5.8.2.2 硫酸溶液:1+3；

5.8.2.3 三氯化铁溶液:100 g/L；

5.8.2.4 重铬酸钾标准滴定溶液: $c[1/6K_2Cr_2O_7] \approx 0.01 \text{ mol/L}$ ；

5.8.2.5 二苯胺磺酸钠指示液:2.5 g/L。

5.8.3 分析步骤

将冰浴放在电磁搅拌器上。量取 50 mL 三氯化铁溶液,置于盛有 100 mL 水的 400 mL 烧杯中,放入搅拌子,插入温度计。将烧杯置于冰浴中,开动搅拌使溶液冷至 20℃ 以下。

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g。缓慢地(每次少量)加入到冷的三氯化铁溶液中,保持温度不超过 25℃。试样全溶后,将烧杯从冰浴中取出。加入 4.5 mL 硫酸溶液,混匀。再加入 4.5 mL~5.0 mL 磷酸,混匀。加入 6 滴~7 滴二苯胺磺酸钠指示液,用重铬酸钾标准滴定溶液滴定至溶液变为紫色即为终点。

空白试验是除不加试样,其他操作和加入的试剂量与试验溶液相同。

5.8.4 结果计算

游离铝含量以铝(Al)的质量分数 w_4 计,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{(V - V_0)cM}{m \times 1\,000} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中:

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

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗的重铬酸钾标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——重铬酸钾标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

M ——铝(1/3Al)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=8.994$)。

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%。

6 检验规则

6.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

6.1.1 型式检验:要求中规定的所有指标项目为型式检验项目,在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,必须进行型式检验:

- a) 更新关键生产工艺;
- b) 主要原料有变化;
- c) 停产又恢复生产;
- d) 与上次型式检验有较大差异;
- e) 合同规定。

6.1.2 出厂检验:氯化铝含量、铁含量、游离铝含量为出厂检验项目,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级别的工业无水氯化铝为一批,每批产品不超过 30 t。

6.3 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中心垂直插入至料层深度的 2/3 处采样。每件所取样品不少于 50 g。取样总量不少于 200 g。立即装入两个清洁干燥的广口瓶中,蜡封。瓶上粘贴标签,注明生产厂名、产品名称、级别、批号、采样日期和采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存一个月备查。

6.4 工业无水氯化铝应由生产厂的质量监督检验部门按本标准的规定进行检验。生产厂应保证所有

出厂的工业无水氯化铝产品都符合本标准要求。

6.5 使用单位有权按照本标准的规定,对所收到的工业无水氯化铝产品进行验收。验收应在货到之日算起的15天内进行。

6.6 检验结果如有指标不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装中采样复验。复验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品为不合格。

6.7 本标准采用 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、标签

7.1 包装袋上应有牢固、清晰的标志,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、级别、净含量、批号或生产日期、生产许可证编号、本标准编号以及 GB 190—1990 规定的“腐蚀品”标志和 GB/T 191—2008 规定的“怕雨”标志。

7.2 每批出厂的工业无水氯化铝都应附有质量证明书,内容包括:生产厂名、厂址、产品名称、级别、净含量、批号或生产日期、生产许可证编号、产品质量符合本标准的证明和本标准编号。

7.3 工业无水氯化铝的包装上应加贴或者拴挂符合 GB 15258—1999 规定的《化学品安全标签》。

8 包装、运输、贮存

8.1 工业无水氯化铝采用双层包装。外包装采用塑料桶或铁桶包装,包装材料符合《铁路危险货物运输管理规则》《汽车危险货物运输管理规则》的规定。内包装采用双层聚乙烯塑料袋。包装时将袋内空气排净后,扎紧袋口。每桶净含量 50 kg 或 150 kg。工业无水氯化铝的包装质量必须符合《危险货物运输包装通用技术条件》规定的性能试验和检验。

8.2 工业无水氯化铝在运输过程中应有遮盖物,防止雨淋、受潮。严禁与食用物品、有机物及酸类物品混运。

8.3 工业无水氯化铝应贮存在通风、阴凉、干燥的库房内,防止雨淋、受潮。严禁与食用物品、有机物及酸类物品混贮。

8.4 在符合本标准贮存运输条件下,从出厂日期起,工业无水氯化铝产品保质期为六个月。

附录 A

(资料性附录)

电位滴定终点的确定方法及数据记录示例

A.1 滴定终点时所消耗的标准滴定溶液体积的计算

滴定终点时所消耗的标准滴定溶液体积(V)按式(1)计算:

$$V = V_0 + V_1 \times \frac{b}{B} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

V_0 ——电位增量值 $\Delta_1 E$ 达到最大值前所加入标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——电位增量值 $\Delta_1 E$ 达到最大值前最后一次所加入标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

b —— $\Delta_2 E$ 最后一次正值;

B —— $\Delta_2 E$ 最后一次正值和第一次负值的绝对值之和。

A.2 电位滴定数据记录格式

电位滴定数据记录格式示例如表 1。

表 1 电位滴定数据记录格式示例

标准滴定溶液的体积 V / mL	电位值 E / mV	$\Delta_1 E$ / mV	$\Delta_2 E$ / mV
4.80	176		
		35	
4.90	211		+37
		72	
5.00	283		-49
		23	
5.10	306		-10
		13	
5.20	319		-2
		11	
5.30	330		

注:第一、第二列分别记录所加入的标准滴定溶液的总容积和对应的电位值 E 。第三列记录连续增加的电位值 $\Delta_1 E$,第四列记录增加的电位值 $\Delta_1 E$ 之间的差值 $\Delta_2 E$,此差值有正负。

示例: $V = 4.90 + 0.10 \times \frac{37}{37+49} = 4.94$