ICS 71.060.50
G 12

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 19590—2011
代替 GB/T 19590—2004

# 纳米碳酸钙

**Nanoscale Calcium carbonate**
**(powdered form)**

2011-07-29 发布　　2011-12-01 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。

本标准是对 GB/T 19590—2004《超细微碳酸钙》的修订。

本标准与 GB/T 19590—2004 相比主要差异如下：

——描述了产品的晶型、形貌(本版第 4 章)。

——要求中突出纳米核心指标，特殊用途建议指标在相应附录中列出(本版第 5 章)。

——进一步完善了试验方法(本版第 6 章)。

本标准代替 GB/T 19590—2004《超微细碳酸钙》。

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)和全国纳米技术标准化技术委员会材料分委员会(SAC/TC 279/SC 1)共同归口。

本标准起草单位：中海油天津化工研究设计院、常州碳酸钙有限公司、福建省三农碳酸钙有限责任公司、福建省万旗非金属材料有限公司、浙江省建德市正发实业公司、河南科力新材料股份有限公司、建德市天石碳酸钙有限责任公司。

本标准主要起草人：范国强、郭永欣、吴荣忠、张有祥、肖品东、林积梁、谢启祥、王初哲、周新民。

# 纳 米 碳 酸 钙

## 1 范围

本标准规定了纳米碳酸钙(又名超微细碳酸钙)的范围、要求、试验方法、检验规则、标志和标签、包装、运输和贮存。

本标准适用于纳米碳酸钙粉体材料。该产品主要用于橡胶、塑料、密封胶、胶粘剂、涂料和油墨等。

## 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(ISO 780:1997,MOD)

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(ISO 3696:1987,MOD)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 19281—2003 碳酸钙分析方法

GB/T 19587—2004 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积(ISO 9277:1995,NEQ)

GB/T 23413—2009 纳米材料晶粒尺寸及微观应变的测定 X 射线衍射线宽化法

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 分子式和相对分子质量

分子式:$CaCO_3$。

相对分子质量:100.09(按 2007 年国际相对原子质量)

## 4 外观、晶型和形貌

4.1 外观:白色粉末。

4.2 晶型:纳米碳酸钙晶型分为:方解石、文石和球霰石及非晶态。

4.3 形貌:电镜下产品形貌分为:立方形、近球形、纺锤形、棒形、链状、针状等。

## 5 要求

纳米碳酸钙应符合表 1 要求。

表 1 要求

| 项　目 | | 指　标 |
|---|---|---|
| 主含量($CaCO_3$)(干基)$w$/% | ≥ | 80 |
| 平均粒径(TEM/SEM)/nm | ≤ | 100 |
| 晶粒度(XRD线宽化法)/nm | ≤ | 100 |
| 比表面积(BET)/($m^2$/g) | ≥ | 18 |
| 团聚指数 | | 协议 |

纳米碳酸钙用于橡胶、塑料、涂料、油墨和胶粘剂等应用的要求分别见附录A、附录B、附录C和附录D。

## 6 试验方法

### 6.1 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！如溅到皮肤或眼睛上应立即用水冲洗，严重者应立即就医。**

### 6.2 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—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之规定制备。

### 6.3 碳酸钙含量的测定

加少量乙醇润湿试样，以下按GB/T 19281—2003的3.4进行测定。

### 6.4 电镜平均粒径的测定

#### 6.4.1 试剂

乙醇：95%或无水乙醇。

#### 6.4.2 仪器、设备

6.4.2.1 超声波振荡器：超声功率大于250 W。

6.4.2.2 透射电子显微镜(TEM)：点分辨率小于或等于0.3 nm；照相机(CCD)像素≥1 024×1 024。

6.4.2.3 扫描电子显微镜(SEM)：点分辨率小于或等于0.3 nm；照相机(CCD)像素≥1 024×1 024。

#### 6.4.3 分析步骤

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仪中，250 W功率下，超声分散5 min～15 min后，取1滴～2滴分散液于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(1～5)万放大倍数下，用照相机摄下样品的电子显微镜照片；或取1滴～2滴分散液于小块载玻片，自然干燥后，喷金处理。在扫描电子显微镜约(1～5)万放大倍数下用照相机摄下样品的电子显微镜照片，在照片上对棒形、链状、针状仅对短径进行测量统

计。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。分析结果应注明何种电子显微镜下获得。

#### 6.4.4 结果计算

平均粒径 $d$ 按式(1)计算:

$$d=\frac{\sum(d_l+d_s)}{2n} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:

$d_l$——微粒的长径,单位为纳米(nm);

$d_s$——微粒的短径,单位为纳米(nm);

$n$——量取颗粒的个数。

### 6.5 晶粒度(XRD线宽化法)的测定

#### 6.5.1 仪器

X射线衍射仪:综合稳定度优于1%,测角仪精度优于0.001°,能自动记录衍射谱。

#### 6.5.2 分析步骤

将样品按XRD射线衍射仪要求制样后进行衍射测定,扫描角度范围为25.0°～35.0°用标准硅板同样条件进行衍射测定;以标准硅板28.4°处的衍射峰的半峰宽作基准半峰宽,通过测定样品29.3°处的衍射峰的半峰宽,按照GB/T 23413—2009扣除非晶粒尺寸宽化因素,用谢乐公式计算平均晶粒度。

### 6.6 比表面积的测定

称取约0.6 g试样,精确至0.01 g,以下按GB/T 19587—2004规定的方法测定。

### 6.7 团聚指数的测定

注1:纳米碳酸钙团聚特性一般通过测量一个基准的基本颗粒分布并获得平均值与特定条件下测定结果的比值,基准的基本颗粒分布通常应该是完全分散的条件下的结果。实践中这种理想条件一般是不存在的,一般采用一些受条件影响相对较小的方法进行替代。本标准规定了两个典型条件下的团聚指数表达,分别称为团聚指数和硬团聚指数。

#### 6.7.1 团聚指数

注2:本方法团聚指数仅为测定团聚特性的典型条件之一,供需双方可以指定其他分散条件或其他反映团聚特性的方法。

取约0.05 g试样,置于50 mL烧杯中,加2滴～3滴20 g/L的十二烷基苯磺酸钠或其他分散剂,用玻璃棒搅匀润湿分散,再加10 mL～20 mL水,搅匀。按激光粒度仪(测量范围:0.02 μm～10 μm)进样要求测定体积平均粒径 $D$;由6.5获得的平均晶粒度作为一次平均粒径 $d$;计算团聚指数。

团聚指数 $T$ 按式(2)计算:

$$T=\frac{D}{d} \qquad \cdots\cdots(2)$$

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);

$d$——6.5条获得的平均晶粒度作为一次平均粒径,单位为纳米(nm)。

### 6.7.2 硬团聚指数

一种硬团聚指数($T_H$)按式(3)、式(4)计算：

$$T_H = \frac{k \cdot S_0}{S_W} \quad \cdots\cdots(3)$$

$$S_0 = \frac{6}{\rho \cdot d} \quad \cdots\cdots(4)$$

式中：

$k$——颗粒形貌系数(近球形时取 $k=1$)；

$S_0$——理想分散状态下试样比表面积(在此由条款 6.5 获得的平均晶粒度计算)，单位为平方米每克($m^2/g$)；

$\rho$——试样真密度，单位为克每立方厘米($g/cm^3$)；

$d$——条款 6.5 获得的平均晶粒度，单位为微米($\mu m$)；

$S_W$——条款 6.6 实测 BET 比表面积，单位为平方米每克($m^2/g$)。

### 6.8 吸油值的测定

称取 1.0 g～1.5 g 试样，按 GB/T 19281—2003 的 3.21 进行测定。

### 6.9 白度的测定

按 GB/T 19281—2003 的 3.24 进行测定。

### 6.10 pH 值的测定

按 GB/T 19281—2003 的 3.19 进行测定。

### 6.11 水分的测定

按 GB/T 19281—2003 的 3.14 进行测定。

### 6.12 盐酸不溶物含量的测定

按 GB/T 19281—2003 的 3.16 进行测定。

### 6.13 镁含量的测定

按 GB/T 19281—2003 的 3.5 进行测定。

## 7 检验规则

7.1 本标准采用型式检验和出厂检验。

7.1.1 型式检验

本标准规定的所有要求为型式检验项目，在正常生产情况下，每 3 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。

本标准未规定的试验方法按供需双方协议方法进行试验。

7.1.2 出厂检验

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、等级、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标准的要求。

7.5 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袋中采样进行复验，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。

7.6 采用 GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定检验结果是否符合标准。

## 8 标志、标签

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、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、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。

## 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。

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，不得与酸混运。

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，不得与酸混贮。

# 附 录 A
## （资料性附录）
## 橡胶塑料用纳米碳酸钙推荐指标

橡胶塑料用纳米碳酸钙推荐指标见表 A.1。

**表 A.1 橡胶塑料用纳米碳酸钙推荐指标**

| 项 目 | | 指 标 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Ⅰ型 | Ⅱ型 | Ⅲ型 |
| 平均粒径/nm | ≤ | <50 | 50～70 | <100 |
| BET 比表面积/($m^2$/g) | ≥ | 18 | 18 | 18 |
| 碳酸钙($CaCO_3$)(干基)质量分数/% | ≥ | 95 | 95 | 95 |
| 镁质量分数(以 MgO 计)/% | ≤ | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 水分/% | ≤ | 0.4 | 0.4 | 0.5 |
| 白度 | ≥ | 95 | 95 | 94 |
| pH | ≤ | 9.0 | 9.0 | 9.5 |
| 吸油值/(g/100 g) | ≤ | 30 | 30 | 40 |
| 表面活性剂 | | 脂肪酸类 | | |

# 附 录 B
## （资料性附录）
## 密封胶、胶粘剂用纳米碳酸钙推荐指标

密封胶、胶粘剂用纳米碳酸钙推荐指标见表 B.1。

**表 B.1 密封胶、胶粘剂用纳米碳酸钙推荐指标**

| 项 目 | | 指 标 | |
|---|---|---|---|
| | | Ⅰ型 | Ⅱ型 |
| 平均粒径/nm | ≤ | 40～60 | 61～90 |
| BET 比表面积/($m^2$/g) | ≥ | 25 | 18～25 |
| 碳酸钙($CaCO_3$)(干基)质量分数/% | ≥ | 90 | 90 |
| 镁质量分数(以 MgO 计)/% | ≤ | 0.8 | 0.8 |
| 水分/% | ≤ | 0.5 | 0.5 |
| 白度[a] | ≥ | 94(90) | 92(90) |
| pH | | 7.5～10 | 7.5～10 |
| 稠度/cm | | 9～11 | 8～12 |
| 表面活性剂 | | 脂肪酸类 | |

[a] 黑色密封胶白度达到括号内数值视为合格。

# 附 录 C
（资料性附录）
## 胶印油墨用纳米碳酸钙推荐指标

胶印油墨用纳米碳酸钙推荐指标见表 C.1。

**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/nm | | 20～60 | 60～90 | 20～90 |
| BET 比表面积/($m^2$/g) | | 30～36 | 24～30 | 24～36 |
| 碳酸钙($CaCO_3$)(干基)质量分数/% | ≥ | 85 | 90 | 40～60[a] |
| 镁质量分数(以 MgO 计)/% | ≤ | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| 水分/% | ≤ | 0.6 | 1.0 | 40～60 |
| pH | ≤ | 8.8 | 9.5 | — |
| 流动度/mm | | 32～40 | 28～36 | — |
| 透明度 | | 基本透明 | 微透明 | |
| 光泽度 | | 协议 | | |
| 细度/μm | ≤ | 15 | 20 | 15 |
| 表面活性剂 | | 树脂酸 | | |
| 注：作充淡剂可协议白度要求。 | | | | |
| [a] 滤饼碳酸钙以湿基计。 | | | | |

# 附 录 D
## （资料性附录）
## 涂料用纳米碳酸钙推荐指标

涂料用纳米碳酸钙推荐指标见表 D.1。

**表 D.1 涂料用纳米碳酸钙推荐指标**

| 项 目 | | 指 标 |
|---|---|---|
| 平均粒径/nm | ≤ | 60～90 |
| BET 比表面积/($m^2$/g) | ≥ | 20 |
| 碳酸钙($CaCO_3$)(干基)质量分数/% | ≥ | 95 |
| 镁质量分数(以 MgO 计)/% | ≤ | 0.8 |
| 水分/% | ≤ | 0.5 |
| pH | ≤ | 9.5 |
| 吸油值/(g/100 g) | | 30～50 |
| 白度 | ≥ | 93 |
| 屈服值/(Pa·s) | | 100～200 |
| 表面活性剂 | | 脂肪酸类 |

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
**纳 米 碳 酸 钙**
GB/T 19590—2011
*
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.spc.net.cn
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 1 字数 19 千字
2011 年 10 月第一版 2011 年 10 月第一次印刷
*
书号:155066·1-43626 定价 18.00 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

GB/T 19590-2011