



中华人民共和国国家标准

GB/T 3959—2023

代替 GB/T 3959—2008

工业无水氯化铝

Anhydrous aluminium chloride for industrial use

2023-09-07 发布

2024-04-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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 3959—2008《工业无水氯化铝》，与 GB/T 3959—2008 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了产品代号(见第 5 章)；
- b) 更改了外观要求(见 6.1, 2008 年版的 4.1)；
- c) 铁含量以 FeCl_3 计更改为以 Fe 计(见 6.2, 2008 年版的 4.2)；
- d) 增加了铅含量指标, 删除了重金属含量指标(见 6.2, 2008 年版的 4.2)；
- e) 增加了自动电位滴定法测定氯化铝含量(见 7.3.4.2.2)；
- f) 删除了重金属含量测定方法(见 2008 年版的 5.7)；
- g) 增加了电感耦合等离子体发射光谱法测定铅含量和铁含量(见 7.6)；
- h) 增加了产品包装方式(见 10.1)。

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(SAC/TC 63)归口。

本文件起草单位：山东坤宝新材料集团股份有限公司、湖南恒光科技股份有限公司、苏州久创化工有限公司、山东裕滨新材料有限公司、山东创领新材料科技有限公司、山东凯盛新材料股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本文件主要起草人：张林宝、唐敏、戈国华、孙仿建、杜建豹、李文娟、郭凤鑫、田茂新、曹立祥、王艳红、温显峰、胡发明、李霞、李梅园、易重庆、苟海霞、赵美敬。

本文件于 1994 年首次发布, 2008 年第一次修订, 本次为第二次修订。

工业无水氯化铝

警告:根据 GB 12268—2012 中第 6 章的规定,本产品属于第 8 类腐蚀性物质,本文件规定的试验方法中所使用的部分试剂具有腐蚀性,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。使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了工业无水氯化铝的要求、试验方法、检验规则、标志、标签和随行文件、包装、运输、贮存。

本文件适用于工业无水氯化铝。

注:该产品主要用作有机化学工业的催化剂等。

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 190 危险货物包装标志

GB/T 191—2008 包装储运图示标志

GB/T 3049—2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲罗啉分光光度法

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 12268—2012 危险货物物品名表

GB 12463—2009 危险货物运输包装通用技术条件

HG/T 3696.1 无机化工产品 化学分析用标准溶液、试剂及制品的制备 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、试剂及制品的制备 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、试剂及制品的制备 第 3 部分:试剂及制品的制备

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

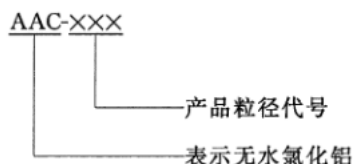
4 分子式和相对分子质量

分子式:AlCl₃。

相对分子质量:133.33(按 2022 年国际相对原子质量)。

5 产品代号

代号由无水氯化铝名称(AAC)和粒径代号两部分组成,代号表示方法如下:



产品粒径代号取值:粒径数值放大 100 倍,取有代表性的整数。

示例 1:

粒径 4.0 mm~6.0 mm 的无水氯化铝,其代码为 AAC-500。

示例 2:

粒径 1.18 mm 的无水氯化铝,其代码为 AAC-118。

6 要求

6.1 外观:白色、黄色或略带灰色的颗粒或粉末。

6.2 工业无水氯化铝化学成分含量及等级应符合表 1 的规定。

表 1

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(Fe), w/%	≤ 0.013	0.017	0.027
水不溶物, w/%	≤ 0.05	0.10	0.30
铅(Pb), w/%	≤ 0.001	0.003	0.007
游离铝(Al), w/%	≤ 0.010	—	—

7 试验方法

7.1 一般规定

本文件所用试剂和水,在没有注明其他要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682—2008 中表 1 规定的三级水。试验中所用的标准滴定溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他规定时,均按 HG/T 3696.1、HG/T 3696.2、HG/T 3696.3 的规定制备。

7.2 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检验外观。

7.3 氯化铝含量的测定

7.3.1 原理

在硝酸酸性条件下,加入淀粉指示液,以银电极作为测量电极,双盐桥饱和甘汞电极(或银/氯化银电极)作参比电极,以硝酸银标准滴定溶液滴定,由电位变化指示终点。

7.3.2 试剂或材料

7.3.2.1 95%乙醇。

7.3.2.2 硝酸溶液:1+15。

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

7.3.2.4 溴酚蓝指示液:0.1%乙醇溶液。

7.3.2.5 淀粉指示液:10 g/L。

7.3.3 仪器设备

7.3.3.1 电位计或自动电位滴定仪,符合下列规定:

- a) 电位计:精度为 2 mV/格,量程为 $-500 \text{ mV} \sim +500 \text{ mV}$;
- b) 自动电位滴定仪:精度为 2 mV/格,量程为 $-1800 \text{ mV} \sim +1800 \text{ mV}$ 。

7.3.3.2 参比电极:双液接型饱和甘汞电极或银/氯化银电极。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。

7.3.3.3 测量电极:银电极。

7.3.3.4 微量滴定管:分度值为 0.02 mL 或 0.01 mL。

7.3.4 试验步骤

7.3.4.1 试验溶液 A 的制备

用内径约 15 mm 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 250 mL 锥形瓶中,用洗瓶沿锥形瓶壁缓慢加入约 30 mL 水(水位到称量瓶的一半即可),立即盖紧橡胶塞并用力按住,轻轻摇动。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、铁含量的测定。

7.3.4.2 试验

7.3.4.2.1 手动电位滴定法(仲裁法)

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,用硝酸溶液调节溶液的颜色恰呈黄色,加 95%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,开动电磁搅拌器,把测量电极和参比电极插入溶液中,连接电位计接线,记录起始电位值。将硝酸银标准滴定溶液置于微量滴定管中,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 ΔE_1 和 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 。 ΔE_1 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体积(V)的计算见附录 A。

7.3.4.2.2 自动电位滴定法

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,用硝酸溶液调节溶

液的颜色恰呈黄色,加 2 mL 淀粉指示液,加 15 mL 95%乙醇。放入电磁搅拌子,将烧杯置于自动电位滴定仪上,开动电磁搅拌器,将电极及滴液管插入溶液中,按仪器操作要求开始操作,滴定结束后获得终点时所消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积(V)。

7.3.5 试验数据处理

氯化铝含量以氯化铝(AlCl₃)的质量分数 w_1 计,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V/1\ 000)cM}{m \times (25/500)} \times 100\% - 2.387w_2 \quad \dots\dots\dots(1)$$

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 ——氯化铝(1/3AlCl₃)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)(M=44.44);
- m ——试样质量的数值,单位为克(g);
- w_2 ——按 7.4 测得的铁(Fe)的质量分数;
- 2.387 ——铁换算为氯化铝的系数。

取两次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%。

7.4 铁含量的测定

7.4.1 1,10-菲罗啉分光光度法(仲裁法)

7.4.1.1 原理

同 GB/T 3049—2006 中第 3 章。

7.4.1.2 试剂或材料

- 7.4.1.2.1 95%乙醇。
- 7.4.1.2.2 氨水。
- 7.4.1.2.3 盐酸溶液:1+1。
- 7.4.1.2.4 酚酞指示液:1 g/L。
- 7.4.1.2.5 其他试剂同 GB/T 3049—2006 中第 4 章。

7.4.1.3 仪器设备

分光光度计:带有 2 cm 的比色皿。

7.4.1.4 试验步骤

7.4.1.4.1 标准曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 的规定,用 2 cm 比色皿及相应的铁标准溶液用量,绘制标准曲线。

7.4.1.4.2 试验

用移液管移取 50 mL 试验溶液 A(见 7.3.4.1),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。之后按 GB/T 3049—2006 中 6.4 的规定,自“必要时,加水至 60 mL”开始进行操作。

7.4.1.5 试验数据处理

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_2 计,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^{-3}}{m \times (50/500)} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

m_2 ——从标准曲线上查得试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_1 ——从标准曲线上查得空白试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取两次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0.003%,合格品不大于0.007%。

7.4.2 电感耦合等离子体发射光谱法

按7.6规定的铁含量的测量方法进行测定。

7.5 水不溶物含量的测定

7.5.1 原理

将试样溶于水,经过滤、洗涤,将残渣干燥、称量后测得水不溶物含量。

7.5.2 试剂或材料

硝酸银溶液:17 g/L。

7.5.3 仪器设备

7.5.3.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径为5 μm ~15 μm 。

7.5.3.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.5.4 试验步骤

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。置于通风良好的通风橱中,向烧杯中缓慢加入100 mL水,溶解试样。用已于105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 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置于电热恒温干燥箱中,于105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至质量恒定。

7.5.5 试验数据处理

水不溶物含量以质量分数 w_3 计,按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{m_3 - m_4}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中:

m_3 ——玻璃砂坩埚与水不溶物的质量的数值,单位为克(g);

m_4 ——玻璃砂坩埚的质量的数值,单位为克(g);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取两次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%。

7.6 铅含量和铁含量的测定

7.6.1 原理

试样溶解后,使用电感耦合等离子体发射光谱仪,采用标准曲线法测定样品中的铅含量和铁含量。

7.6.2 试剂或材料

7.6.2.1 铅标准溶液:1 mL 溶液含铅(Pb)0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铅标准储备溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.6.2.2 铁标准溶液:1 mL 溶液含铁(Fe)0.1 mg。用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁标准储备溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

7.6.2.3 水:符合 GB/T 6682—2008 中规定的二级水。

7.6.3 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)。

7.6.4 试验步骤

7.6.4.1 试验溶液的制备

称取 1 g~2 g 试样,精确至 0.01 g,置于烧杯中,小心加水溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。必要时用中速定性滤纸进行干过滤,弃去初始滤液 20 mL,保留滤液用于试验。

7.6.4.2 标准曲线溶液的制备

铅标准曲线溶液与铁标准曲线溶液分别进行制备。按表 2 的规定分别移取铅标准溶液或铁标准溶液,各置于 6 个 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

表 2

杂质元素	移取标准溶液的体积/mL					
	1	2	3	4	5	6
铅	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
铁	0.00	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50

7.6.4.3 试验

在仪器最佳的测定条件下,于测定波长(铅 283.306 nm、铁 259.940 nm)处,测定标准曲线溶液和试验溶液中铅元素(或铁元素)的发射强度,以铅元素(或铁元素)标准溶液的质量浓度(mg/L)为横坐标,对应的发射强度为纵坐标绘制标准曲线。根据试验溶液产生的发射强度,从标准曲线上查出试验溶液中铅(或铁)的质量浓度(mg/L)。

7.6.5 试验数据处理

铅含量(或铁含量)以质量分数 w_i 计,按公式(4)计算:

$$w_i = \frac{\rho \times 0.1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中：

ρ ——由标准曲线查出试验溶液中铅(或铁)的质量浓度的数值,单位为毫克每升(mg/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取两次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:铅含量优等品不大于0.000 2%,铅含量一等品和合格品不大于0.000 5%;铁含量优等品不大于0.001%,铁含量一等品和合格品不大于0.002%。

7.7 游离铝含量的测定

7.7.1 原理

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。

7.7.2 试剂或材料

7.7.2.1 磷酸。

7.7.2.2 硫酸溶液:1+3。

7.7.2.3 三氯化铁溶液:100 g/L。

7.7.2.4 重铬酸钾标准滴定溶液: $c[1/6K_2Cr_2O_7] \approx 0.01$ mol/L。按HG/T 3696.1配制重铬酸钾标准滴定溶液,用水准确稀释10倍。

7.7.2.5 二苯胺磺酸钠指示液:2.5 g/L。

7.7.3 试验步骤

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,放入电磁搅拌子,插入温度计。将烧杯置于冰浴中,开动电磁搅拌器使溶液冷至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。

同时同样做空白试验,空白试验除不加试样外,其他操作及加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与测定试验相同。

7.7.4 试验数据处理

游离铝含量以铝(Al)的质量分数 w_5 计,按公式(5)计算:

$$w_5 = \frac{[(V_1 - V_0) / 1\ 000] c M_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中:

V_1 ——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_1 ——铝(1/3Al)的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M_1 = 8.994$);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

取两次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%。

8 检验规则

8.1 检验分为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) 第6章规定的所有指标项目为型式检验项目,正常情况下每3个月至少进行一次型式检验。有下列情况之一时,应进行型式检验:

- 1) 更新关键设备和生产工艺;
- 2) 主要原料有变化;
- 3) 停产又恢复生产;
- 4) 与上次型式检验有较大的差异;
- 5) 合同规定。

b) 第6章规定的氯化铝含量、铁含量、游离铝含量3项指标为出厂检验项目,应逐批检验。

8.2 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相同级别的工业无水氯化铝为一批,每批产品不大于100 t。

8.3 按GB/T 6678的规定确定采样单元数。采样时,将采样器自上方插入至料层深度的四分之三处采样。在密闭的条件下,将所采样品混匀并缩分至不少于100 g,立即分装入两个干燥、清洁的广口瓶中,蜡封。瓶上粘贴标签,注明:生产厂名、产品名称、批号、产品代号、级别和采样日期、采样者姓名。一瓶用于检验,另一瓶保存备查,保存时间由生产厂根据实际情况确定。

8.4 按照GB/T 8170规定的修约值比较法判定检验结果是否符合要求。

8.5 检验结果中如有指标不符合本文件要求时,应重新从两倍量的包装袋中采样进行复验,复验结果有一项指标不符合本文件要求时,则整批产品为不合格。

9 标志、标签和随行文件

9.1 工业无水氯化铝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、产品代号、级别、净含量、批号或生产日期、保质期、本文件编号、GB 190规定的“腐蚀性物质”标签和GB/T 191—2008中第2章规定的“怕晒”“怕雨”标志。

9.2 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、产品代号、级别、净含量、批号或生产日期、保质期、产品质量符合本文件的证明、本文件编号。

10 包装、运输、贮存

10.1 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,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。每件净含量为25 kg、50 kg。用户对包装有特殊要求时,可供需双方协商,其包装方式的包装类别应符合GB 12268—2012中表1的规定,包装件限制质量应符合GB 12463—2009中附录A的规定。当采用铁路运输时,其包装还应符合铁路危险货物运输管理的相关规定。

10.2 工业无水氯化铝在运输过程中应有遮盖物。防止日晒、雨淋、受潮。不应与有机物或碱类物品混运。

10.3 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。不应与有机物或碱类物品混贮。

10.4 工业无水氯化铝在符合本文件规定的包装、运输和贮存条件下,自生产之日起保质期不少于6个月。

附录 A

(资料性)

手动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以 V 计,按公式(A.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 ΔE_1 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 ΔE_1 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 —— ΔE_2 最后一次正值;

B —— ΔE_2 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见表 A.1。

表 A.1

标准滴定溶液的体积 V_0 mL	电位值 E mV	ΔE_1 mV	ΔE_2 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体积和对应的电位值 E 。第三列记录连续增加的电位值 ΔE_1 ,第四列记录增加的电位值 ΔE_1 之间的差值 ΔE_2 ,此差值有正负。

示例:

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