



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 19590—XXXX  
代替 GB/T 19590-2011

## 纳米碳酸钙

Nanoscale Calcium carbonate  
(powdered form)

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 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》。本文件与GB/T 19590—2011相比主要差异如下：

- 修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版的表1）；
- 删除了晶粒度、团聚指数的指标和试验方法（2011版的6.7）；
- 增加了铁含量指标和试验方法（见表1、7.6，2011版的表1）；
- 增加了应用性能评价试验方法（见附录E、附录F）；
- 修改了平均粒径试验方法（见7.3，2011版的6.4）；
- 修改了附录A、附录B、附录C、附录D。

本文件的附录A、附录B、附录C、附录D、附录E、附录F均为资料性附录。

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/TC63/SC1）和全国纳米技术标准化技术委员会材料分委员会（SAC/TC279/SC1）共同归口。

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等。

本文件主要起草人：

本文件所代替文件的历次版本发布情况：

- GB/T 19590—2004《超微细碳酸钙》；GB/T 19590—2011《纳米碳酸钙》。

# 纳米碳酸钙

## 1 范围

本文件规定了纳米碳酸钙（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、胶粘剂、涂料和油墨等。

## 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（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 13477.3—2017 建筑密封材料试验方法 第3部分：使用标准器具测定密封材料挤出性的方法

GB 16776—2005 建筑用硅酮结构密封胶

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

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 分子式和分子量

分子式：CaCO<sub>3</sub>。

相对分子质量：100.09（按 2018 年国际相对原子质量）

## 4 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

5 外观、晶型和形貌

- 5.1 外观：白色粉末。
- 5.2 晶型：方解石和文石。
- 5.3 晶粒形貌：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。

6 要求

纳米碳酸钙应符合表 1 的要求。

表 1 要求

项 目	指 标
平均粒径（TEM/SEM），nm	≤ 100 （立方体、类立方体、近球体、棒状、针状或链状）
	≤ 200 （菱面体）
主含量（CaCO <sub>3</sub> ）（干基），w/%	≥ 85.0
氧化镁（MgO），w/%	≤ 0.80
铁（Fe），w/%	≤ 0.10
比表面积（静态 BET），m <sup>2</sup> /g	≥ 16（立方体、类立方体、近球形或链状）
	≥ 10（菱面体）
水分、白度、吸油值、pH、盐酸不溶物、分散性	协议

7 试验方法

7.1 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。

7.2 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。

7.3 平均粒径的测定

7.3.1 试剂

乙醇：95%或无水乙醇。

7.3.2 仪器、设备

7.3.2.1 超声波振荡器：超声功率大于 250 W；

7.3.2.2 透射电子显微镜（TEM）：点分辨率 $\leq 0.3\text{ nm}$ ；照相机（CCD）像素 $\geq 1024 \times 1024$ ；

7.3.2.3 扫描电子显微镜（SEM）：点分辨率 $\leq 0.3\text{ nm}$ ；照相机（CCD）像素 $\geq 1024 \times 1024$ 。

### 7.3.3 试验步骤

#### 7.3.3.1 透射电镜（TEM）

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，用照相机摄下样品的电子显微镜照片。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。

#### 7.3.3.2 扫描电镜（SEM）

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用照相机摄下样品的电子显微镜照片，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。

### 7.3.4 试验数据处理

平均粒径  $d$ （TEM/SEM）按式（1）计算：

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

式中：

$d_s$ ——微粒的短径，单位为纳米（nm）；

$n$ ——量取颗粒的个数。

### 7.4 主含量的测定

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

### 7.5 氧化镁含量的测定

按 GB/T 19281—2014 的 3.4 进行测定，测定出镁含量后换算成氧化镁含量。

### 7.6 铁含量的测定

按 GB/T 19281—2014 的 3.6 进行测定。

### 7.7 比面积的测定

称取 0.05~0.50 g 试样，精确至 0.0001 g，按 GB/T 19587 规定的方法测定。

### 7.8 水分的测定

按 GB/T 19281—2014 的 3.13 进行测定。

### 7.9 白度的测定

按 GB/T 19281—2014 的 3.23 进行测定。

### 7.10 吸油值的测定

按 GB/T 19281—2014 的 3.20 进行测定。

### 7.11 pH 的测定

按 GB/T 19281—2014 的 3.18 进行测定（无水乙醇用量改为加入 10 mL）。

### 7.12 盐酸不溶物含量的测定

按 GB/T 19281—2014 的 3.15 进行测定（称样改为 5.0 g；无水乙醇用量改为 10 mL；盐酸溶液用量改为 25mL）。

## 8 检验规则

### 8.1 本文件采用型式检验和出厂检验。

#### 8.1.1 型式检验

本文件规定的所有项目均为型式检验项目，在正常生产情况下，每三个月至少进行一次型式检验。在下列情况之一时，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。

本文件未规定的试验方法按供需双方协议方法进行试验。

#### 8.1.2 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。

8.2 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。

8.3 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。

8.4 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。

8.5 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本文件要求时，则整批产品为不合格。

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

## 9 标志、标签

9.1 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。

9.2 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、产品质量符合本文件的证明和本文件编号。

## 10 包装、运输、贮存

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。

10.1 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。

10.2 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)

## 橡胶、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 <sup>2</sup> /g	≥75	25~35	15~20
主含量 (CaCO <sub>3</sub> ) (干基), w/ % ≥	85	90	90
氧化镁 (MgO), w/ % ≤	0.8	0.8	0.8
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/100g ≤	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 <sup>2</sup> /g	≥ 30	20~30	15~20	10~15
主含量 (CaCO <sub>3</sub> ) (干基), w/ % ≥	90	90	90	90
氧化镁 (MgO), w/ % ≤	0.8	0.8	0.8	0.8
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/100g ≤	30	30	30	30



附 录 B  
(资料性)  
密封胶、胶粘剂用纳米碳酸钙推荐指标

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	III型	IV型 (规整菱形)
平均粒径 (TEM/SEM), nm	≤20	40~70	70~100	100~200
比表面积 (静态 BET), m2/g	≥75	20~35	15~20	10~15
主含量 (CaCO <sub>3</sub> ) (干基), w/ % ≥	85	90	90	90
氧化镁 (MgO), w/ % ≤	0.8	0.8	0.8	0.8
水分, w/ % ≤	1.0	0.5	0.5	0.5
白度 <sup>a</sup> ≥	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 <sup>b</sup> cm	-	10~11.5	10.5~12.0	8.0~10.0
胶稠度 cm	-	8.0~9.0	9.0~10.0	8.0~10.0
基料粘度 (Brookfield) <sup>b</sup> 万 mPas	-	40~60	30~50	20~40
<sup>a</sup> 杂色密封胶白度达到括号内数值视为合格。				
<sup>b</sup> 稠度及粘度以 2 万 mPas107 胶与粉体 (以硬脂酸改性) 1: 1 混合高速分散后检测				

附 录 C  
(资料性)  
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 <sup>2</sup> /g	≥50	18~30	≥18
碳酸钙 (CaCO <sub>3</sub> ) (干基), w/ % ≥	85	90	40~60 <sup>a</sup>
氧化镁 (MgO), w/ % ≤	0.8	0.8	0.8
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	—
透明度	基本透明	微透明	
光泽度	协议		
细度, μm ≤	20	20	20
<sup>b</sup> 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 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	$\leq$	60~90	80~100
比表面积 (静态 BET), m <sup>2</sup> /g	$\geq$	20~30	18~25
碳酸钙 (CaCO <sub>3</sub> ) (干基), w/ %	$\geq$	90	90
氧化镁 (MgO), w/ %	$\leq$	0.8	0.8
水分, w/ %	$\leq$	0.5	0.5
pH	$\leq$	8~10	8~10
吸油值, g/100g		25~40	20~35
白度	$\geq$	93	93
屈服值, Pa·s		150~250	90~150

## 附录 E

(资料性)

### 纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物分散性和流变性评价方法

#### E.1 范围

E.1.1 本附录推荐了纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物的分散性和流变性评估的试验方法，流变性测试项目包括挤出性、屈服值和触变指数。

E.1.2 本附录提供纳米碳酸钙填充体系分散性和流变性的评价方法，填充体系为浓悬浮体或糊，适用液体有机物包括增塑剂（如DOP等）、液体石蜡和油墨调墨油等，液体聚合物包括端羟基聚二甲基硅氧烷、环氧树脂、聚醚和改性聚醚等。

#### E.2 试验原理

通过观察纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物新生成表面评价纳米碳酸钙分散性，通过测试纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物的挤出速率、屈服值和触变指数评价体系流变性能。触变指数越大，表示纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物的触变性越好。

#### E.3 仪器

E.3.1 实验分散砂磨机（或其他分散设备），最高转速不低于3000 rpm。

E.3.2 烘箱，最高温度不低于200 °C。

E.3.3 挤出器，参照GB/T 13477.3—2017。

E.3.4 旋转黏度计，黏度测量范围 $0.1 - 2 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

E.3.5 旋转流变仪，法向力范围0.01 - 50.00 N，转速 $10^{-8} - 314 \text{ rpm}$ ，角频率 $10^{-7} - 628 \text{ rad/s}$ 。

#### E.4 试验步骤

##### E.4.1 试验环境

环境温度： $25.0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ；环境湿度： $50 \pm 5 \%$ 。

##### E.4.2 纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物悬浮体系制备

纳米碳酸钙预处理：纳米碳酸钙置于 $115 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥烘箱中12h，脱去水分，然后放置于干燥器中，自然冷却至室温，备用。

纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物悬浮体系制备：按一定比例将纳米碳酸钙和液体有机/聚合物加入实验分散砂磨机，填充小分子液体有机物推荐按制得悬浮体黏度 $1.0 - 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的比例，填充液体聚合物推荐按制得悬浮体黏度 $100 - 300 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的比例，对混合物以800 rpm的转速预分散5 min，后将转速调至2000 rpm分散15 min。将得到的填充混合物置于干燥器中自然冷却，24 h后即可用于测试。

##### E.4.3 纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物分散性评价

参照GB/T 16776—2005的D.4规定的方法，将尺寸为 $216 \text{ mm} \times 280 \text{ mm}$ 的白色厚纸沿216 mm方向对折后展开，在对折线中部放置约3.0 - 5.0 g上述填充混合物，然后把纸沿对折线叠合起来，挤压纸面使混合物分散成半圆形薄层，然后把纸打开，在1 min内观察新生成的混合物表面，若无可视颗粒则评价为分散性良好；若呈现可视颗粒，则评价为分散欠佳或不合格，依据可视颗粒大小和单位面积、数量评价分散性。

#### E. 4. 4 纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物挤出性的测定

按照GB/T 13477.3—2017 规定的方法测定。

#### E. 4. 5 纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物屈服值、宾汉黏度和触变环面积测定

流变仪程序设置：预剪切，剪切速率5（1/s），30 s → 等待180 s → 剪切速率0-120（1/s），120 s → 保持剪切速率120（1/s），120 s → 剪切速率120-0（1/s），120 s → 屈服值、宾汉黏度和触变环面积计算。

取适量上述纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物混合物置于流变仪测量套筒中，按流变仪操作手册进行测试，测试结束后系统自动计算屈服值、宾汉黏度和触变环面积。

同一试样测量3 次，取平均值。

#### E. 4. 6 纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物触变指数测定

取适量上述纳米碳酸钙填充液体有机/聚合物混合物置于黏度计测量套筒中，将适合的转子（根据黏度选择）垂直浸入试样中部，并使液面达到转子标线，调整转速为2.0 rpm。按黏度计操作手册规定的操作方法开动黏度计，黏度稳定后读取黏度值 $\eta_1$ 。将转子转速调为20.0 rpm，重复上述步骤，黏度稳定后读取黏度值 $\eta_2$ 。 $\eta_1/\eta_2$ 即为触变指数。

## 附录 F

(资料性)

## 氧化镁含量的测定—火焰原子吸收光谱法

本方法适用于纳米碳酸钙中氧化镁含量低于 0.5% 的情况下使用。

## F.1 试剂

F.1.1 盐酸：1+1。

F.1.2 镁标准溶液：100 μg/mL。

## F.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。

## F.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，用纯水稀释至刻度，混匀。在原子吸收光谱仪波长 285.2 nm 处，以纯水调节零点，测量吸光度。以镁浓度为横坐标，以减去零浓度溶液的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。

## F.4 测定

称取约 0.6 g 试样，精确至 0.0002 g，置于 100 mL 烧杯中，加少许纯水（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（1+1），微热至全溶，煮沸，待冷却后用中速滤纸过滤，用纯水充分洗涤，滤液与洗涤液收集至 250 mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，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，用纯水稀释至刻度，混匀，此溶液为试液 B。在原子吸收光谱仪波长 285.2 nm 处，以纯水调节零点，测量试液 B 吸光度。由绘制的标准曲线上查处镁浓度。

## F.5 试验数据处理

氧化镁含量（MgO）以氧化镁的质量分数  $w_1$  计，按公式（2）计算

$$w_1 = \frac{cV_1V_3M_1 \times 10^{-6}}{mV_2M_2 \times 250} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

$c$ —自标准曲线查得试液 B 中的镁含量，单位为微克每毫升（μg/mL）；

$M_1$ —氧化镁的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_1=40.3$ ）；

$M_2$ —镁的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_2=24.3$ ）；

$m$ —试样的质量的数值，单位为克（g）；

$V_1$ —试液 A 的体积的数值（250 mL），单位为毫升（mL）；

$V_2$ —移取试液 A 的体积的数值（25 mL），单位为毫升（mL）；

$V_3$ —试液 B 的体积的数值（100 mL），单位为毫升（mL）；