



中华人民共和国国家标准

GB/T 9872—1998

氧瓶燃烧法测定橡胶和 橡胶制品中溴和氯的含量

Rubber and rubber products—Determination of bromine
and chlorine content—Oxygen flask combustion technique

1998-11-04 发布

1999-06-01 实施

国家质量技术监督局 发布

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 7725:1991《氧瓶燃烧法测定橡胶和橡胶制品中溴和氯的含量》。

本标准与前版标准 GB/T 9872—1988《氧瓶燃烧法测定橡胶和橡胶制品中的氯含量》相比,扩大了适用范围。原标准只适用于目视滴定法测定含氯橡胶中的氯含量。本标准不仅适用于目视滴定法和电位滴定法测定单独存在的溴或氯,对溴、氯并存的橡胶,需用电位滴定法测定其各自的含量。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 9872—1988。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用化学试验方法分委会归口。

本标准起草单位:化学工业部北京橡胶工业研究设计院。

本标准主要起草人:吴佩芝、戴美英、房海贞。

本标准首次发布于 1988 年 9 月。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的世界性机构。制定国际标准的工作通常由 ISO 各技术委员会进行。凡对已建立技术委员会项目感兴趣的成员团体均有权参加该委员会。凡与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织,也可参加此项工作。在电工技术标准化的所有方面,ISO 与国际电工技术委员会(IEC)紧密合作。

技术委员会采纳的国际标准草案,要发给成员团体进行投票。作为国际标准发表时,要求至少有 75% 投票的成员团体投赞成票。

国际标准 ISO 7725 是由 ISO/TC 45 橡胶与橡胶制品技术委员会制定。

本国际标准的附录 A 仅供参考。

中华人民共和国国家标准

氧瓶燃烧法测定橡胶和 橡胶制品中溴和氯的含量

GB/T 9872—1998
idt ISO 7725:1991

代替 GB/T 9872—1988

Rubber and rubber products—Determination of bromine
and chlorine content—Oxygen flask combustion technique

警告——使用本标准的人员应熟悉正规实验室操作规程。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全和健康制度并确保符合国家有关法规是使用者的责任。

1 范围

本标准规定了测定生胶、混炼胶或硫化橡胶中溴和(或)氯含量的方法。

本标准适用于天然橡胶和下列合成橡胶:异戊橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、氯化橡胶、丁基橡胶、卤化丁基橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶及氯丁橡胶和氯醚橡胶。

碘会干扰测定。添加剂中的溴和氯如果不预先用抽提法除去,则它们也将被该法测出。

当氯和溴单独存在时,电位滴定可准确测至 $6 \mu\text{g}$ 的溴和 $3 \mu\text{g}$ 的氯,当氯和溴共同存在时,下限是 $60 \mu\text{g}$ 的溴和 $30 \mu\text{g}$ 的氯。这些限度的大小决定于电位滴定仪的灵敏度。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 15340—1994 天然、合成生胶取样及制样方法(idt ISO 1795:1992)

3 原理

试样在含氢氧化钾和过氧化氢吸收液的氧燃烧瓶中充氧燃烧,有机物中的碳和氢被氧化,卤素转化成钾盐。用电位滴定法测定单独或并存的溴和氯的含量或用目视滴定法测定单独存在的溴或氯的含量。

4 试剂

分析过程中要使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 95%乙醇。

4.2 硫酸, $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ 。

4.3 硝酸, $\rho=1.42 \text{ g/mL}$ 。

4.4 硝酸铝,含低卤量。

4.5 6%过氧化氢溶液:将 20 mL 30%的过氧化氢溶液用水稀释至 100 mL。

警告——30%的过氧化氢对皮肤有很大腐蚀性,当处理它时要戴橡胶或塑料手套和防护眼镜。

4.6 0.5 mol/L 氢氧化钾溶液:将 2.8 g 氢氧化钾溶解于 100 mL 水中。

4.7 0.5 mol/L 硝酸溶液:将 30 mL 硝酸(4.3)用水稀释至 1 L。

- 4.8 20 g/L 硫酸肼溶液^{1]}:将 2 g 硫酸肼溶解于 100 mL 热水中。
- 4.9 0.02 mol/L 氯化钠基准溶液:称取约 1.17 g 基准氯化钠,精确至 0.1 mg,溶于水中,用水稀释至 1 000 mL。
- 4.10 硝酸银标准滴定溶液: $c(\text{AgNO}_3)=0.02 \text{ mol/L}$ 。
- 4.10.1 硝酸银标准滴定溶液的配制:将 3.4 g 硝酸银溶解于 1 L 水中,摇匀。溶液保存于棕色瓶中。
- 4.10.2 硝酸银标准滴定溶液的标定:准确吸取 5 mL 氯化钠溶液(4.9)于 50 mL 烧杯中,用水稀释至 25 mL,加 2 滴硫酸(4.2),放入磁搅拌棒,在搅拌器(5.3)上,进行目视滴定或自动电位滴定,画出毫伏读数对硝酸银标准滴定溶液体积的曲线,以求得拐点或自动电位滴定仪的体积读数。重复测定一次。
- 4.10.3 计算^{2]}

硝酸银标准滴定溶液的浓度 c_1 ,按式(1)计算:

$$c_1 = \frac{m}{V \times 0.05844 \times 200} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: c_1 ——硝酸银(AgNO_3)标准滴定溶液浓度, mol/L;

m ——氯化钠(4.9)的质量, g;

V ——滴定消耗硝酸银标准滴定溶液体积, mL。

- 4.11 硝酸汞标准滴定溶液: $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]=0.01 \text{ mol/L}$ 。
- 4.11.1 硝酸汞标准滴定溶液的配制:将 1.7 g 硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$ 溶解于 500 mL 稀硝酸(2 mL 硝酸, $\rho=1.42 \text{ g/mL}$, 用水稀释至 1 L)中。
- 4.11.2 硝酸汞标准滴定溶液的标定:称取在 $(250 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h 并在干燥器中冷却至室温的基准氯化钾 40~60 mg,精确至 0.1 mg,溶于水中,用水稀释至 100 mL,准确吸取 10 mL 于 250 mL 三角瓶中。加 20 mL 水和 80 mL 乙醇(4.1),加 5 滴溴酚蓝溶液(4.14),然后逐滴加入硝酸溶液(4.7)至溶液呈黄色,再过量 3 滴。加 5 滴二苯偶氮碳酰肼溶液(4.13)。用硝酸汞标准滴定溶液滴定至溶液呈稳定不变的粉红色。重复测定一次。以相同条件做一空白试验。
- 4.11.3 计算

硝酸汞标准滴定溶液的浓度 c_2 ,按式(2)计算:

$$c_2 = \frac{m}{149.11 \times (V - V_0) \times 10} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: c_2 ——硝酸汞 $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]$ 标准滴定溶液浓度, mol/L;

m ——氯化钾的质量, mg;

V ——滴定消耗硝酸汞标准滴定溶液体积, mL;

V_0 ——滴定空白消耗硝酸汞标准滴定溶液体积, mL。

- 4.12 2 g/L 甲基橙溶液:将 0.2 g 甲基橙溶解于 100 mL 水中。
- 4.13 15 g/L 二苯偶氮碳酰肼溶液:将 1.5 g 二苯偶氮碳酰肼溶解于 100 mL 乙醇(4.1)中。若有必要加热溶解。
- 4.14 0.5 g/L 溴酚蓝溶液:将 0.05 g 溴酚蓝溶解于 100 mL 乙醇(4.1)中。
- 4.15 无灰滤纸:剪成旗形(见图 1)。

采用说明:

1] ISO 7725:1991 中没有硫酸肼溶液配制方法,为便于操作,本标准加上了配制方法。

2] ISO 7725:1991 中没有硝酸银标准滴定溶液的浓度计算,本标准增加该条,以利于标准的实施。

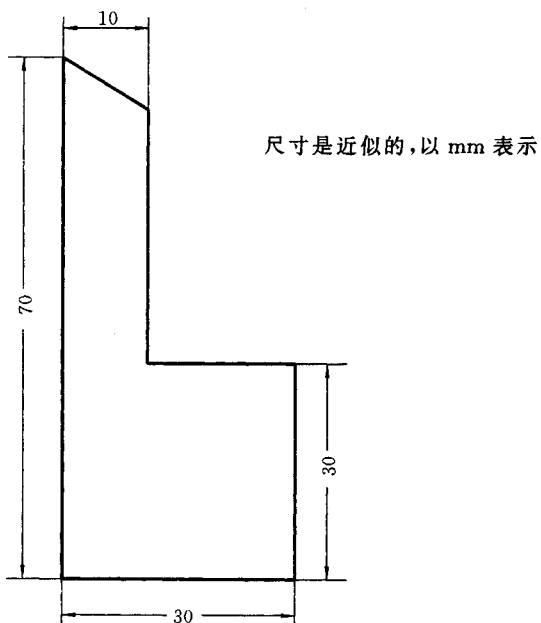


图1 氧瓶燃烧法包样纸形状

5 仪器

试验室常用仪器及下列仪器：

5.1 氧燃烧瓶：500 mL 碘量瓶，在磨口塞中心部位焊接一段下端呈螺旋状的铂丝。铂丝直径为 1 mm 左右（见图 2）。

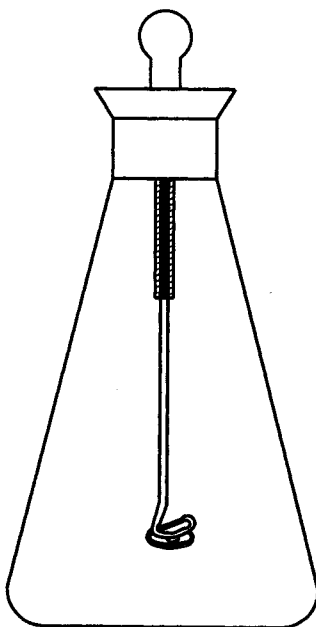


图2 氧燃烧瓶

- 5.2 氧气钢瓶。
- 5.3 磁力搅拌器和磁搅拌棒。
- 5.4 自动电位滴定仪：以银电极为测量电极，硫酸亚汞电极为参比电极。
- 5.5 分析天平：分度值为 0.1 mg。
- 5.6 滴定管：10 mL 或 25 mL。

6 分析步骤

6.1 试样的选择和制备

生胶按 GB/T 15340—1994 取样和制样。

按预料的卤素量切取 0.5~2.0 g 试样,在试验室开炼机冷辊间通过六次,辊距小于 0.5 mm。若试样不可能通过开炼机,则可把它切成每边小于 1 mm 的小块。

6.2 试样的分解

称取 40~50 mg 试样,精确至 0.1 mg。试样中至少含 0.25 mmol 的卤素。若已知卤素含量较小,则可在同一吸收瓶的同一吸收溶液上连续燃烧几个(最多四个)胶样,试样用滤纸(4.15)包好,夹在螺旋状铂丝中,在氧燃烧瓶(5.1)中,加入 1 mL 氢氧化钾溶液(4.6)、5 mL 过氧化氢溶液(4.5)和 10 mL 水。将其放在安全罩内。连接氧气钢瓶,以至少 2 L/min 的流速通氧 1 min,当烧瓶中充满氧气后,点燃包试样的滤纸末端,迅速断开通氧系统,盖上瓶塞,并用手压紧,瓶口用少量水密封。至火焰熄灭方可将它移出安全罩,瓶内应无黑灰残渣,若有则要用一个较小试样重新分解,然后停放 1 h。打开瓶塞,用水冲洗瓶塞和铂丝,并煮沸以分解过量的过氧化氢,但不能使溶液煮干。

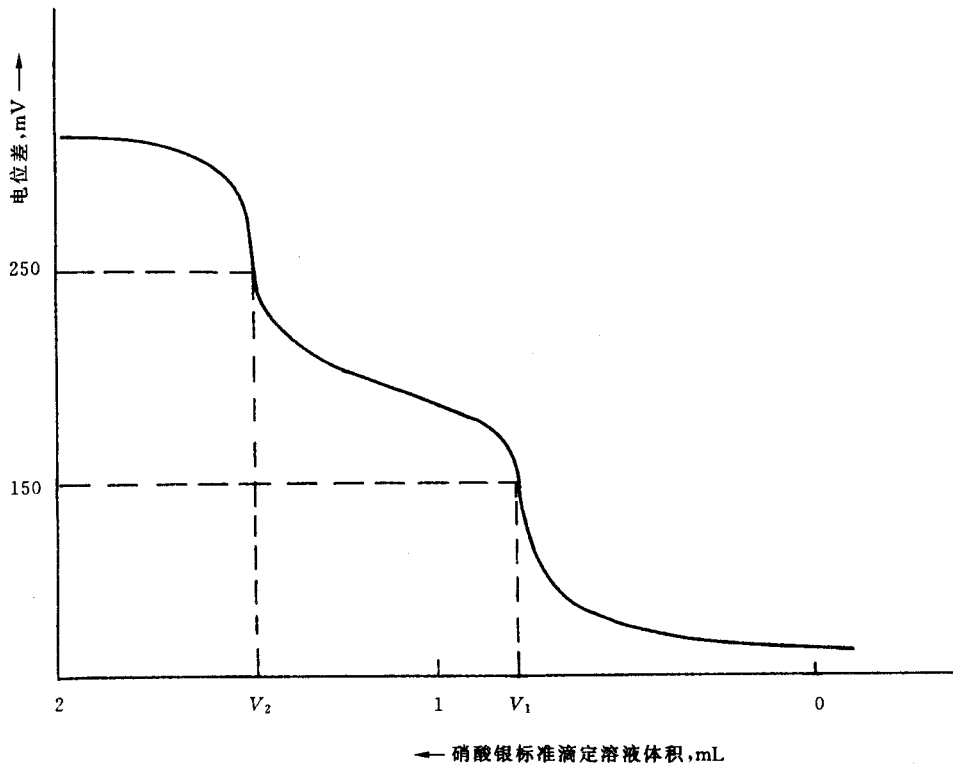
6.3 滴定

6.3.1 溴、氯(单独或共存时)的电位滴定:

将烧瓶中溶液(6.2)转移到一个 300 mL 烧杯中,用少量水洗涤烧瓶,洗涤液合并入烧杯中,使总体积约在 20 mL。烧杯中放一个磁搅拌棒,将烧杯放在磁力搅拌器(5.3)上。当存在溴时,加 5 滴硫酸肼溶液(4.8)和 2 滴甲基橙溶液(4.12)。在搅拌下慢慢加入约 10 mL 硝酸溶液(4.7)至溶液颜色改变,再加 2 mL 硝酸溶液(4.7)和 2 g 硝酸铝(4.4),继续搅拌至硝酸铝溶解。加 160 mL 乙醇(4.1)。以银电极为测量电极,硫酸亚汞电极为参比电极,在电位测定仪(5.4)上,用硝酸银标准滴定溶液(4.10)滴定。画出硝酸银溶液体积对毫伏数的曲线,滴定曲线的第一个拐点表示溴的终点,第二个拐点表示氯的终点。若溴和氯是单独存在,溴的拐点出现在约 150 mV 处,氯在约 250 mV 处。图 3 所示为典型的滴定曲线。以相同条件做一空白试验。

6.3.2 溴、氯(单独存在)的目视滴定:

将烧瓶中溶液(6.2)冷却至室温,加 80 mL 乙醇(4.1)、5 滴溴酚蓝溶液(4.14),然后逐滴加入硝酸溶液(4.7)至溶液呈黄色,过量 3 滴。加 5 滴二苯偶氮碳酰肼溶液(4.13),用硝酸汞标准滴定溶液(4.11)滴定至溶液呈稳定的粉红色。以相同条件做一空白试验。



注：当样品中存在的卤素是未知的，则拐点可鉴别它是溴还是氯。

图 3 典型的滴定曲线

7 分析结果的计算

7.1 电位滴定法测溴和(或)氯的质量百分含量 W_{Br} 、 W_{Cl} 按式(3)和(4)计算：

$$W_{Br}(\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times c_1 \times 79.90}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$W_{Cl}(\%) = \frac{(V_2 - V_1 - V_0) \times c_1 \times 35.45}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中： V_1 ——滴定至第一个拐点所需硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；
 V_2 ——滴定至第二个拐点所需硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；
 V_0 ——滴定空白所需硝酸银标准滴定溶液的体积，mL；
 c_1 ——硝酸银($AgNO_3$)标准滴定溶液(4.10)的浓度，mol/L；
 m ——试样的质量，mg。

7.2 目视滴定法测定溴或氯(单独存在)的质量百分含量 W_{Br} 、 W_{Cl} 按式(5)和(6)计算：

$$W_{Br}(\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times c_2 \times 2 \times 79.90}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$W_{Cl}(\%) = \frac{(V_1 - V_0) \times c_2 \times 2 \times 35.45}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中： V_1 ——滴定试样所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；
 V_0 ——滴定空白所消耗的硝酸汞标准滴定溶液的体积，mL；
 c_2 ——硝酸汞($Hg(NO_3)_2$)标准滴定溶液(4.11)的浓度，mol/L；
 m ——试样的质量，mg。

所得结果应表示至二位小数。

8 允许差

平行测定的两个结果之差应不大于它们平均值的 5%。

9 实验报告内容

- a) 本标准的编号；
 - b) 测定结果和表示方法；
 - c) 在测定过程中观察到的任何异常现象；
 - d) 测定日期。
-

中华人民共和国
国家标准
**氧瓶燃烧法测定橡胶和
橡胶制品中溴和氯的含量**
GB/T 9872—1998

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045
电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

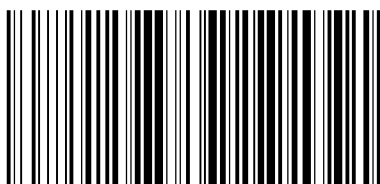
开本 880×1230 1/16 印张 3/4 字数 14千字
1999年3月第一版 2000年5月第二次印刷
印数 1 001—1 500

*

书号:155066·1-15558 定价 10.00元

*

标 目 367—14



GB/T 9872—1998