



中华人民共和国国家标准

GB/T 35804—2018/ISO 1431-3:2000

硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 测定试验箱中臭氧浓度的试验方法

Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone cracking—Test methods for determining the ozone concentration in laboratory test chambers

(ISO 1431-3:2000, Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone cracking—Part 3: Reference and alternative methods for determining the ozone concentration in laboratory test chambers, IDT)

2018-02-06 发布

2018-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO 1431-3:2000《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 第 3 部分：测定试验箱中臭氧浓度的参考和可选试验方法》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

- GB/T 7762—2014 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 静态拉伸试验 (ISO 1431-1:2004, NEQ)
- GB/T 13642—2015 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 动态拉伸试验 (ISO 1431-1:2004, NEQ)

本标准做了如下编辑性修改：

为便于使用，将标准名称改为《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 测定试验箱中臭氧浓度的试验方法》。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会 (SAC/TC 35) 归口。

本标准起草单位：广州合成材料研究院有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、北京橡胶工业研究院、风神轮胎股份有限公司、安徽佳通乘用车子午线轮胎有限公司、三角轮胎股份有限公司、怡维怡橡胶研究院有限公司、贵州轮胎股份有限公司、高铁检测仪器有限公司、江苏明珠试验机械有限公司。

本标准主要起草人：刘晓丹、易军、栾德文、陈少梅、谢君芳、李静、任绍文、麻天成、隋圆、吴海边、闫福江、倪淑杰、刘爱芹、郭鹤莹、吕强、王丽娥、王鹏、廖文杰、朱牧之。

引 言

分析橡胶臭氧龟裂试验中臭氧-空气混合气体的方法有如下几种,包括湿化学方法、电化学方法、紫外吸收法和乙烯化学发光法。

从原理上来说,湿化学方法、电化学方法和紫外吸收方法属于绝对方法,但是实际上这些方法通常不能得到相同的试验结果。

湿化学方法是橡胶工业和国家标准中使用的传统试验方法,该方法是用碘化钾溶液吸收臭氧,然后用硫代硫酸钠滴定反应产生的碘单质。湿化学方法不适合连续操作或控制,因此在实际应用中湿化学方法不如仪器分析方法方便使用。试验结果表明湿化学方法对试验步骤的微小变化、试剂的浓度和纯度非常敏感,并且在反应的化学计量比上存在很大争议。

电化学方法广泛应用于橡胶工业,对于臭氧的连续监控十分方便。化学发光法同样广泛应用于橡胶工业。

最近,紫外吸收分析仪应用越来越广泛,它同样具有连续监控能力。更重要的是,所有重点环保机构都采用紫外吸收分析方法作为标准,并认为紫外分析方法的结果是可靠的。

因此,以这种标准的紫外吸收方法为参考方法校准其他的方法。像所有其他的检测设备一样,紫外吸收分析仪的精确度取决于它的部件的校准和维护,因此紫外吸收分析仪也应用已知的标准设备校核。几个国家正在开展研究,提议建立基准设备。

虽然本标准主要是臭氧分析,但是也关注了大气压力对橡胶在恒定臭氧浓度(通常以体积分数表示)中龟裂速率的影响。北美实验室间的试验结果表明,在有显著差异的大气压力下进行的实验室间试验结果产生的差异可以通过规定臭氧浓度的分压予以校正(见附录 A)。

必须注意臭氧具有高毒性。需采取措施减少试验人员接触臭氧的时间。在没有更严格或不违背国家安全法规的情况下,通常认为人体能接触的最大臭氧浓度为 10 ppm,需使人体接触的最大平均臭氧浓度低于允许的最大浓度。

如果不是使用完全密闭的系统,建议通过排风口排除含有臭氧的空气。

硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 测定试验箱中臭氧浓度的试验方法

警告：使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准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

本标准规定了三种测定试验箱中臭氧浓度的方法。

方法 A——紫外吸收法：该方法是基准方法，用于校准方法 B 和方法 C。

方法 B——仪器分析方法：

B1：电化学方法；

B2：化学发光方法。

方法 C——湿化学方法：

程序 I；

程序 II；

程序 III。

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。

ISO 1431-1:1989 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 第 1 部分：静态拉伸试验(Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone cracking—Part 1:Static strain test)

ISO 1431-2:1994 硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂 第 2 部分：动态拉伸试验(Rubber, vulcanized or thermoplastic—Resistance to ozone cracking—Part 2:Dynamic strain test)

ISO 13964:1998 空气质量 环境空气中臭氧的测定 紫外分光光度法(Air quality—Determination of ozone in ambient air—Ultraviolet photometric method)

3 原理

从臭氧试验箱抽取臭氧-空气混合气体，用紫外吸收基准方法或经紫外吸收方法校准过的仪器分析方法或化学分析方法测定臭氧浓度。

4 设备

测定臭氧浓度的设备如下：

——紫外吸收仪；

——电化学法装置；

——化学发光仪；

——湿化学法装置。

紫外吸收方法是基准方法,所有的设备都应按照第5章的要求用紫外吸收方法校准。

紫外吸收方法所用的设备应与 ISO 13964:1998 一致,除非所用的设备能测量 ISO 1431-1:1989 和 ISO 1431-2:1994 指定的臭氧浓度。

其他方法的描述在附录 B(仪器分析方法)和附录 C(湿化学方法)中给出。

5 校准

测定臭氧浓度的设备的校准应符合 ISO 13964:1998 中的规定。

6 程序

紫外吸收方法按照 ISO 13964:1998 的规定进行。

其他的仪器分析方法应按照生产商的说明进行,应特别注意初始设置、调零、并按照附录 B 进行维护和校核设备。

湿化学方法应按照附录 C 进行。

7 结果表示

一般来说,臭氧浓度 φ_{O_3} 以每 10^8 份体积的空气中臭氧的体积份数表示(pphm)。

然而,臭氧浓度还可以用毫克每立方米(mg/m^3)或毫帕(mPa)表示。 mg/m^3 表示单位体积内引起臭氧龟裂的臭氧分子数,与压力和温度有关。

下列等式用于单位转换:

$$\varphi_{\text{O}_3}[\text{mg}/\text{m}^3] = 5.78 \times 10^{-3} \times \frac{p}{T} \times \varphi_{\text{O}_3}[\text{pphm}] \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

p ——大气压力,单位为百帕(hPa);

T ——温度,单位为开尔文(K)。

对于臭氧分压:

$$p_{\text{O}_3}[\text{mPa}] = 10^{-3} p \varphi_{\text{O}_3}[\text{pphm}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

p ——大气压力,单位为百帕(hPa);

在 1 013 hPa 和 273 K 时,1 pphm=1.01 mPa。

8 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本标准名称及编号;
- b) 采用的方法(仪器分析方法或湿化学方法);
- c) 如果测量不连续,注明测量间隔;
- d) 臭氧浓度或测量浓度的范围,以 pphm 或 mg/m^3 或 mPa 臭氧分压表示,必要时采用校正因子校正;
- e) 试验日期。

附录 A

(规范性附录)

周围环境大气压力对橡胶臭氧压力的影响

臭氧与橡胶的反应速率,即龟裂速率,是臭氧分子与橡胶表面碰撞速率的函数,因此在其他因子恒定时,龟裂速率是臭氧分子数目的函数。

根据理想气体方程和道尔顿定律可计算出温度为 T ,臭氧-空气混合气体体积为 V 时,臭氧分压 p_{O_3} 是臭氧摩尔数 n_{O_3} 的函数。

$$p_{O_3} = n_{O_3} \frac{RT}{V} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

p_{O_3} —— 臭氧分压,单位为毫帕(mPa);

R —— 气体常数($R=8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T —— 温度,单位为开尔文(K);

V —— 臭氧-空气混合气体体积,单位为立方米(m^3)。

注:在标准状态温度(273 K)和压力(1atm,760 torr 或 1 013 hPa),1 pphm=1.01 mPa。

公式表明当臭氧-空气混合气体中含有相同体积含量的臭氧时,在温度相同,大气压力不同时,臭氧分压和臭氧摩尔数随大气压力同比例变化。

在北美开展的实验室间试验结果证明了在恒定体积含量臭氧条件下大气压对龟裂速率的影响。

因此,当大气压力存在差异时,对于试验箱中臭氧浓度用体积表示是不合适的。

大气压力对臭氧龟裂的影响可以通过在恒定的试验箱压力下进行试验或改变臭氧-空气混合气体中臭氧体积含量(反比于大气压力)来消除。大气压力对臭氧龟裂的影响也可以通过对臭氧-空气混合气体中的臭氧浓度采用臭氧分压的表示法来消除。

附录 B

(规范性附录)

仪器分析方法

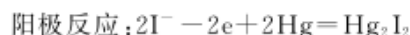
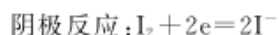
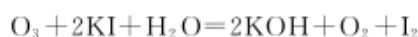
B.1 电化学方法

B.1.1 原理

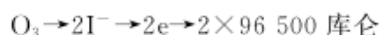
臭氧-空气混合气体以恒定的速率鼓泡通入库仑池^[1],库仑池由含有铂电极(阴极)和银电极(推荐)或汞电极(阳极)的碘化钾缓冲溶液组成。

臭氧与碘化钾发生反应,生成游离碘,游离碘在阴极得电子生成碘离子,碘离子迁移到阳极生成碘化银或碘化亚汞。每个臭氧分子产生两个单位电荷,总电流与臭氧浓度成正比。电池的净电动势被施加的反电动势抵消,并可用温度和压力对此进行校正。

化学计量式如下:



根据法拉第定律:



B.1.2 装置

分析仪应该具有如图 B.1 所示的库仑池。标准模块可从市面上购得。

阴极是铂框,臭氧-空气混合气体可在其中鼓泡。阳极可以是下列类型,推荐用 b) 做阳极:

- a) 水银池;
- b) 银螺旋网。

臭氧与溶液反应生成的游离碘在阴极得到电子,并随着鼓泡造成的液体流动迁移到阳极。在阳极,生成不可溶的碘化银或碘化亚汞,释放出的离子电荷量与引入的空气流中的臭氧含量完全等价。

如图 B.2 所示,电池应连接到分析仪的回路中。

不含臭氧的空气通过电池时,稳定的直流电源在电池两端提供相反的标准电动势。标准电动势由阳极材料决定。

B.1.3 试剂

按下列方法配制碘化钾缓冲溶液:

称量以下分析级化学试剂,溶于 1 L 不含氯和硫的蒸馏水中:

碘化钾(KI) 1.50 g

磷酸氢二钠(Na_2HPO_4) 1.50 g

磷酸二氢钾(KH_2PO_4) 1.40 g

可制出 pH 值在 6.5~6.8 的缓冲溶液。

B.1.4 电池校准

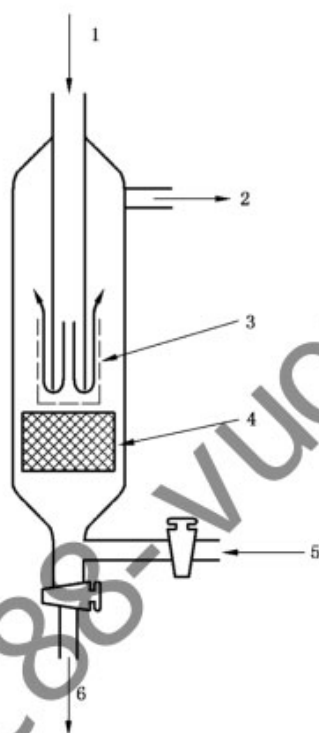
假定在标准温度和大气压力下空气流量为 $150 \text{ cm}^3/\text{min}$,臭氧含量为 100 pphm,则电流为:

$$\frac{100 \times 10^{-8} \times 150 \times 2 \times 96\,500 \times 10^6}{22\,400 \times 60} = 21.54 \mu\text{A}$$

因此在图 B.2 所示的典型电路中,分析仪可以直接通过电流与臭氧浓度的关联进行校准。

B.2 化学发光法

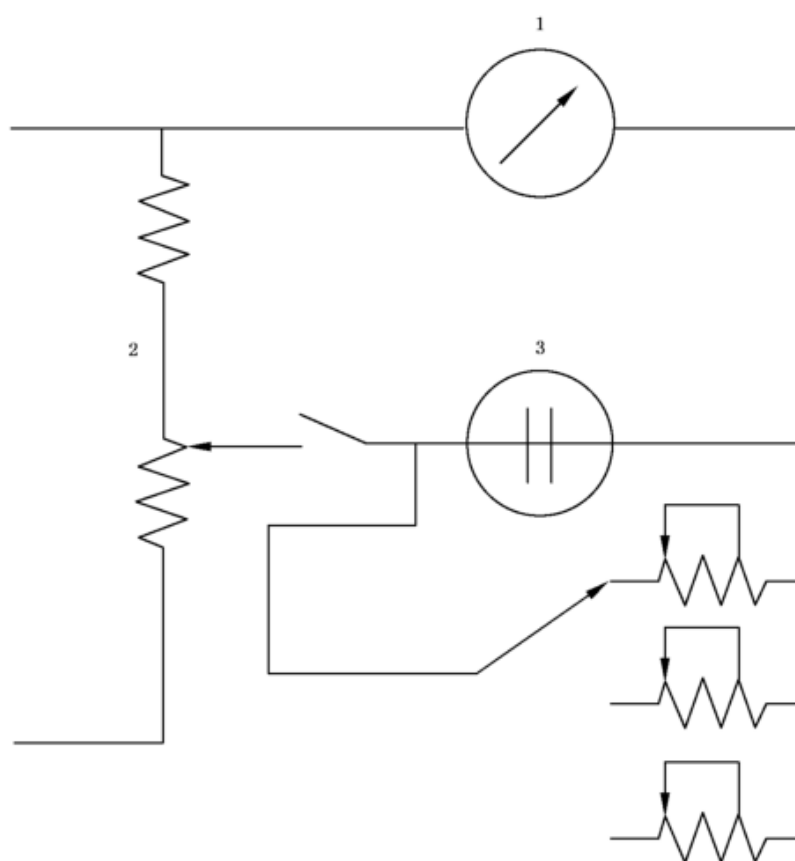
在化学发光仪中,臭氧化空气通入到一个腔室中,与乙烯气体混合,两种气体发生化学发光反应,在 430 nm 激发光子,通过光电倍增管测量激发能,并转化为电流输出,该电流与臭氧浓度成正比。



说明:

- 1——空气-臭氧混合气体;
- 2——空气;
- 3——阴极;
- 4——阳极;
- 5——溶液;
- 6——至废液缸。

图 B.1 分析仪



说明：

1——微安培计；

2——稳定的直流电源；

3——电极。

图 B.2 简单的分析仪电路

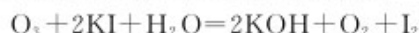
附录 C

(规范性附录)

湿化学方法

C.1 基本原理

C.1.1 中性碘化钾缓冲溶液吸收臭氧,发生氧化反应生成游离碘:



在吸收臭氧之前,向碘化钾溶液中加入硫代硫酸钠溶液,生成的游离碘与硫代硫酸根离子立即发生反应。



因此 1 mol 臭氧分子等当量 2 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

C.1.2 可以使用 I、II、III 3 种替代方法。

C.1.2.1 程序 I 是一种成熟的方法,在该方法中,含有过量硫代硫酸钠的碘化钾缓冲溶液吸收臭氧,经过固定的时间,按照常用的方法用标准 I_2 溶液滴定过量的硫代硫酸钠至电化学终点。

C.1.2.2 程序 II 是对程序 I 的改进,使用记录仪监控电化学终点检测设备电极上的电压。向 KI 缓冲溶液中加入更少量的硫代硫酸钠(更稀的溶液),使缓冲溶液吸收臭氧直到硫代硫酸钠被完全消耗掉,此时,电压急剧升高。通过记录图表可以很容易确定反应的终点,并计算出臭氧浓度。

C.1.2.3 程序 III 是另一种变化,使用恒电流电解池装置和电化学终点测定仪。

C.2 程序 I

C.2.1 试剂

C.2.1.1 碘化钾缓冲溶液

配制碘化钾和 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液。将下列物质溶入 1 L 蒸馏水中制备溶液:

17.8 g 二水合磷酸氢二钠晶体或等量一水合磷酸氢二钠晶体;

13.6 g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4);

30 g ± 2 g 碘化钾(KI)。

溶液的 pH 值为 6.8。使用该溶液时,先检查溶液中是否存在游离碘,取 10 mL 缓冲溶液,加入数滴 2 mol/L 的 HCl 和 0.5 mL 的淀粉糊,确定没有颜色变化。将配制的溶液装入带塞子的棕色瓶中,阴凉避光保存。

C.2.1.2 硫代硫酸钠溶液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$

可以自制或用市售的标准溶液配制硫代硫酸钠溶液,在阴凉地方避光保存。

C.2.1.3 硫代硫酸钠溶液, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.002 \text{ mol/L}$

分析当天,向 0.1 mol/L 的溶液中添加适量蒸馏水稀释制成 0.002 mol/L 的溶液。例如,取 5 mL 浓度为 0.1 mol/L 的溶液加入到 250 mL 的容量瓶中,加新制蒸馏水至刻度位置。

C.2.1.4 碘溶液, $c(\frac{1}{2}\text{I}_2) = 0.1 \text{ mol/L}$

可以自制或用市售的标准溶液配制碘溶液,在阴凉地方避光保存。

C.2.1.5 碘溶液, $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 0.002 \text{ mol/L}$

按照 C.2.1.3 的方法,使用 C.2.1.4 的溶液配制 0.002 mol/L 的碘溶液。

C.2.2 仪器与设备

C.2.2.1 配制试剂的设备

C.2.2.1.1 容量瓶,250 mL 和 1 000 mL。

C.2.2.1.2 移液管,5 mL。

C.2.2.1.3 天平,精确到 5 mg。

C.2.2.2 臭氧吸收装置

接触臭氧-空气混合气体的材料不应明显吸收臭氧。在使用前,所有的玻璃设备应在臭氧中暴露几小时。连接管应尽可能短,直径不小于 4 mm。如果不可避免,连接管与臭氧应具有尽可能小的接触面积。

C.2.2.2.1 2 个 100 mL 的气体吸收玻璃瓶,按照图 C.1 连接。

警告:不要使用烧结玻璃起泡器,因为可能干扰测量。

C.2.2.2.2 流量计,精确到 1%。

C.2.2.2.3 温度计,分度为 0.5 °C。

C.2.2.3 滴定装置

C.2.2.3.1 测量瓶,100 mL。

C.2.2.3.2 移液管,2 mL。

C.2.2.3.3 滴定管,2 mL,精确到 0.005 mL。

C.2.2.3.4 烧杯,250 mL。

C.2.2.3.5 量筒,100 mL。

C.2.2.4 终点检测回路(见图 C.2)

C.2.2.4.1 双铂电极的直径为 2.5 mm,长度为 25 mm,固定在玻璃导管中,电极上具有导线连接点。不是两个单独的电极,而是采用固定在一起而彼此稍微分离的一对电极(双电极)。在后面的程序中,电极的直径为 1 mm,长度为 6 mm。在每个电极的终端是一个直径为 1.5 mm 的圆球。两个球的距离为 0.7 mm。如果使用的双电极的表面积更小,使用的微安培计的灵敏度应至少提高 10 倍。

C.2.2.4.2 微安培计,范围为 0 μA ~ 20 μA 。

C.2.2.4.3 串联在一起的两个电阻,一个是可变电阻,可以变化到 1 000 Ω ;另一个是固定电阻,电阻值为 30 000 Ω 。

C.2.2.4.4 电池,1.5 V。

C.2.3 程序

C.2.3.1 臭氧吸收

向两个串联的吸收瓶中通入一定体积的臭氧-空气混合气体,每个吸收瓶中含有大约 100 mL 的碘化钾缓冲溶液和准确的 200 mL 浓度为 0.002 mol/L 的硫代硫酸钠溶液。气体通过的速率应在 1 L/min 和 3 L/min 之间,通过时间应不少于 10 min。记录时间,精确到 $\pm 1 \text{ s}$ 。

C.2.3.2 滴定

将两个吸收瓶中的溶液倒入烧杯。用 0.002 mol/L 的碘溶液滴定剩余的硫代硫酸钠,按照 C.2.3.3 的描述使用终点指示方法。

C.2.3.3 终点指示

当碘化钾缓冲溶液中存在过剩的硫代硫酸钠时,浸在缓冲溶液中的两个电极之间保持一个较低的电势差。电极极化,并有极少量的电流通过安培计。当加入的碘不再反应,意味着溶液中的硫代硫酸钠已经被消耗完,阴极去极化,产生一个较大的电流。安培计指针的突然变化表明达到了终点。

C.2.3.4 空白试验

完全按照 C.2.3.1 到 C.2.3.3 的方法进行空白试验,试验时向吸收瓶中通入普通空气。

C.2.4 结果表示

使用式(C.1)计算臭氧浓度,臭氧浓度 φ_{O_3} (每 10^8 份体积空气中的臭氧体积份数)以 ppm 表示:

$$\varphi_{O_3} = \frac{5 \times 10^5 \times (V_b - V_a) \times c \times R \times T}{p \times F \times t} \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

V_b ——空白试验中使用的碘溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_a ——实际测量时使用的碘溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——碘溶液的浓度,单位为摩尔/升(mol/L);

R ——气体常数($8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T ——臭氧-空气混合气体的温度,单位为开尔文(K);

p ——输入时的气压;单位为百帕(hPa);

F ——臭氧-空气混合气体的流量,单位为升/分(L/min);

t ——臭氧-空气混合气体通过吸收瓶的时间,单位为分(min)。

C.3 程序 II

C.3.1 试剂配制

C.3.1.1 碘化钾缓冲溶液

该溶液见 C.2.1.1。

C.3.1.2 硫代硫酸钠标准溶液

在试验当天,硫代硫酸钠标准溶液用指定的 0.1 mol/L 的溶液(见 C.2.1.2)稀释配制而成。

所需的标准溶液的浓度与臭氧浓度有关。合适的浓度如下:

臭氧浓度为 25 ppm 时,标准溶液浓度为 0.000 1 mol/L;

臭氧浓度为 50 ppm 时,标准溶液浓度为 0.000 2 mol/L;

臭氧浓度为 100 ppm 时,标准溶液浓度为 0.000 5 mol/L;

臭氧浓度为 200 ppm 时,标准溶液浓度为 0.001 mol/L。

用蒸馏水稀释溶液时,可使用移液管和标准容量瓶分一步或两步完成。

C.3.2 设备

C.3.2.1 配制试剂的设备

基本要求见 C.2.2.1。

C.3.2.2 臭氧吸收装置

基本要求见 C.2.2.2。

图 C.3 是装置示意图。图 C.4 是吸收瓶。如果没有这种吸收瓶,可以使用 250 mL 的三口烧瓶。吸收瓶放置在磁力搅拌器上。吸收瓶中插入一对铂电极或双电极,电极连接到记录仪上,记录仪的满刻度为 50 mV 或 100 mV。绘图速度应用秒表核查。

C.3.3 程序

C.3.3.1 通过支路,调节臭氧/空气混合气体的流量为 1 L/min。

C.3.3.2 向吸收瓶中加入约 60 mL 碘化钾缓冲溶液,并用移液管向吸收瓶中精确加入 5 mL 标准硫代硫酸钠溶液。开始用力搅拌并记录,记录速度最好为 10 mm/min。

C.3.3.3 将气流通向吸收瓶,同时在图上标注该点(或启动秒表,随后再标注)。

C.3.3.4 需要时调节流量,持续吸收直到 mV 信号基线发生突然增加。用秒表或图形轨迹计算总时间。基线与快速上升的直线的交点即为终点。

C.3.3.5 如果使用分析级的试剂,且试剂在阴凉处避光保存,则不需要进行空白试验。

C.3.4 结果表示

按照式(C.2)计算臭氧-空气混合气体中臭氧的体积浓度 φ_{O_3} ,以 pphm 表示:

$$\varphi_{O_3} = \frac{5 \times 10^5 \times V \times c \times R \times T}{p \times F \times t} \dots\dots\dots (C.2)$$

式中:

V —— 硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);

c —— 硫代硫酸钠溶液的浓度,单位为摩尔/升(mol/L);

R —— 气体常数($8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

T —— 臭氧-空气混合气体的温度,单位为开尔文(K);

p —— 输入气体的压力,单位为百帕(hPa);

F —— 臭氧-空气混合气体的流量,单位为升每分(L/min);

t —— 时间,单位为分(min)。

C.4 程序Ⅲ

C.4.1 试剂配制

C.4.1.1 碘化钾缓冲溶液

与 C.2.1.1 中的溶液相似。将 0.1 mol/L 的磷酸二氢钠溶液和 0.1 mol/L 的磷酸二氢钾以 3:2 的体积比混合,并溶解足量的碘化钾,使溶液的浓度在 10% 和 20% 之间。

C.4.1.2 标准硫代硫酸钠溶液

制备浓度约为 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液,将适量溶液移入容量瓶,并稀释 10 倍,配制成约为

0.01 mol/L 的溶液。用合适的方法标定该溶液。

注：已知浓度的溶液可以从市场上购买(见 C.2.1.2)。

C.4.1.3 吸收溶液

向 300 mL 碘化钾缓冲溶液(C.4.1.1)中加入 2 mL 硫代硫酸钠溶液(C.4.1.2)。

C.4.2 设备

C.4.2.1 配制试剂的设备

基本要求见 C.2.2.1。

C.4.2.2 臭氧吸收装置

装置见图 C.5。推荐使用由彩色玻璃制成的装置。装置里填充直径为 3 mm 到 4 mm 的玻璃微球。

C.4.2.3 终点检测仪

图 C.6 是一个合适的电路示例。

C.4.2.4 电解池装置

图 C.6 是一个合适的电路示例。

C.4.2.5 其他设备

C.4.2.5.1 秒表。

C.4.2.5.2 流量计,量程为 5 mL。

C.4.2.5.3 移液管,容量分别为 5 mL 和 2 mL。

C.4.2.5.4 电磁搅拌器。

C.4.3 程序

C.4.3.1 用移液管吸取 7 mL 吸收溶液,加入吸收装置中。

C.4.3.2 连接臭氧-空气混合气体与装置的进口;并将流量计与装置出口相连。

C.4.3.3 以大约 2 L/min 的速度向装置中通入约 5 L 的臭氧-空气混合气体。

C.4.3.4 通入约 5 L 臭氧-空气混合气体后,移开进气管,并关闭气泵。打开活塞,同时用 100 mL 的水从吸收装置的顶端冲洗,将吸收溶液冲入 250 mL 的烧杯中。

C.4.3.5 在吸收溶液中插入终点检测仪和电解池装置的铂电极(见图 C.6),并在终点检测仪的电极上施加约 0.15 V 的电压。确定安培计的读数为 0。以恒定的速度搅拌吸收溶液,同时打开电解池装置,使通过电解池的电极间电流为 200 μ A。开启电解池装置的同时用秒表开始计时。

C.4.3.6 当终点检测装置的电流为 0.3 μ A 时,停止计时,关闭电解池装置,读取电解所需时间 t_1 。

C.4.3.7 做空白试验,在干净的烧杯中倒入 7 mL 吸收溶液(C.4.1.3),并加入 100 mL 水,重复电解。测量空白试验所需的时间 t_0 。

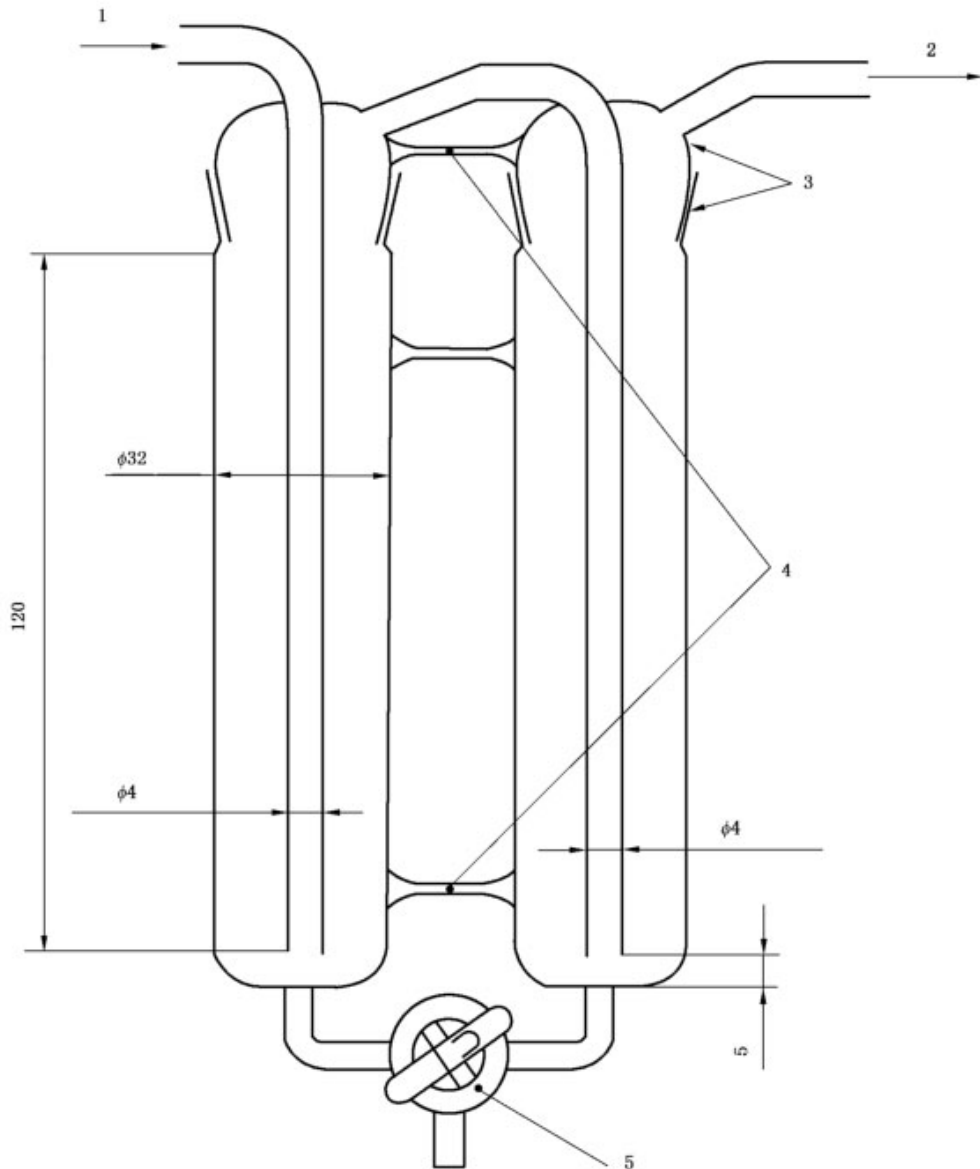
C.4.4 结果表示

按照式(C.3)计算臭氧-空气混合气体中臭氧的体积浓度 φ_{O_3} ,以 pphm 表示:

$$\varphi_{O_3} = \frac{200 \times 11.2 \times 760 \times (t_0 - t_1) \times T \times 10^{-6}}{96\,500 \times 273 \times 5 \times p}$$

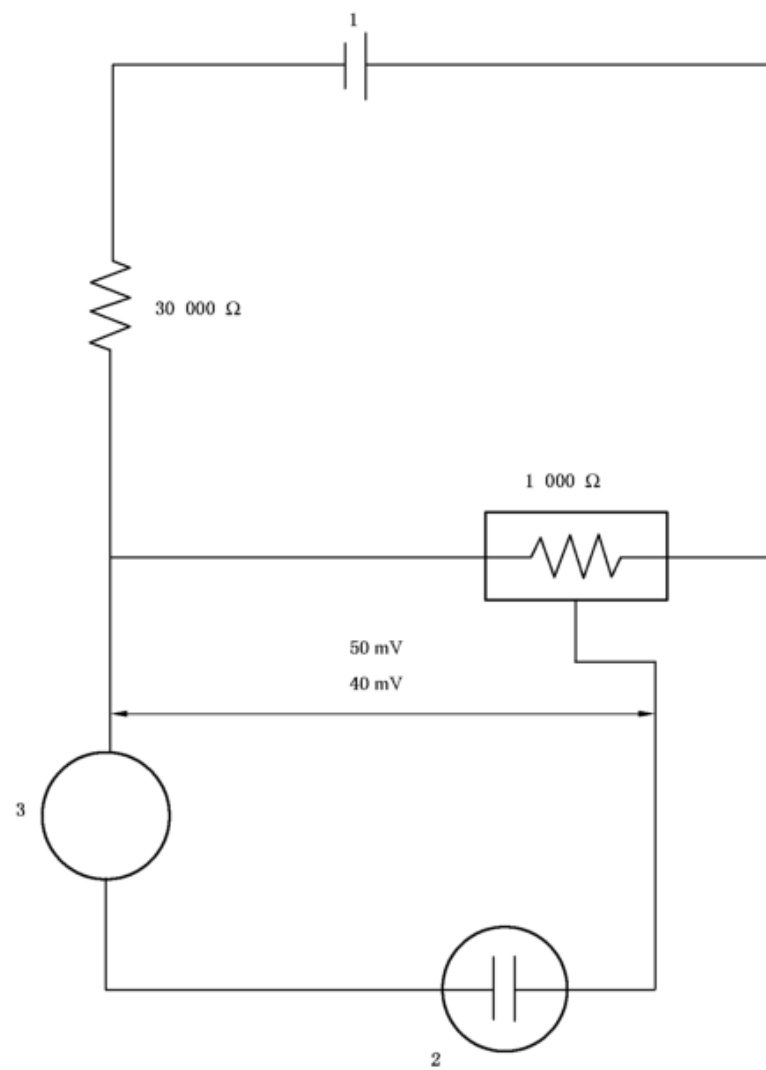
$$= \frac{1.29 \times (t_0 - t_1) \times T}{p} \dots\dots\dots (C.3)$$

式中：
 t_0 ——电解空白溶液的时间，单位为秒(s)；
 t_1 ——电解试验溶液的时间，单位为秒(s)；
 T ——溶液的温度，单位为 K；
 p ——等于 $760 - \Delta p$ 以毫米汞柱表示 (Δp 是真实测试与空白试验时流量计进口处的压力差)。
单位为毫米



说明：
1——进气；
2——出气；
3——29/42 或 34/45 锥形连接；
4——玻璃横梁；
5——直径为 3 mm 的三通 PTFE 活塞。

图 C.1 臭氧吸收装置



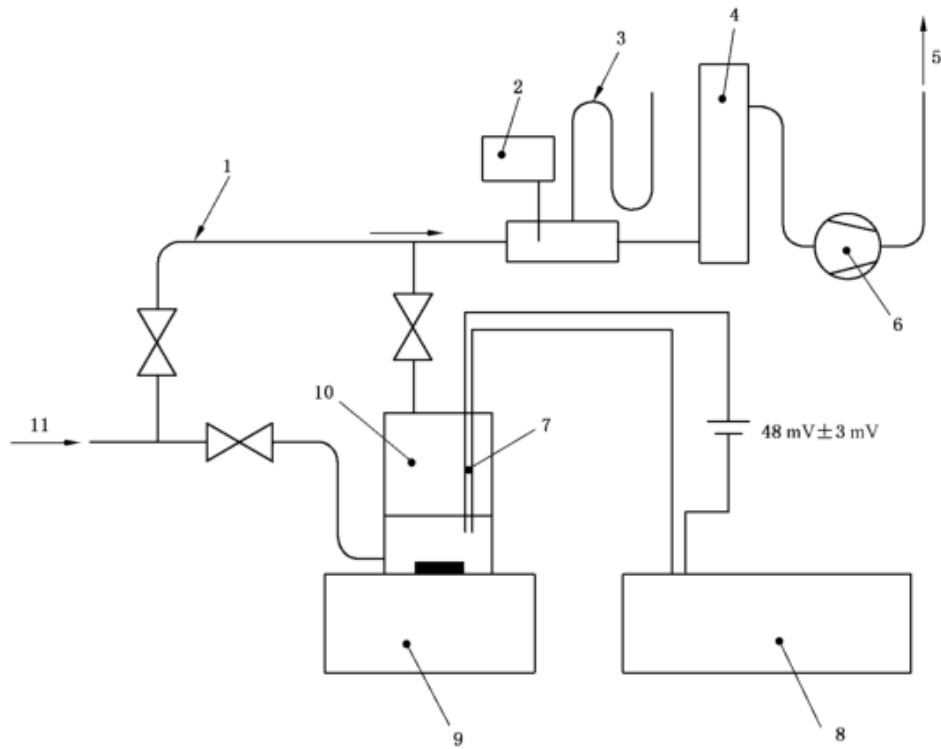
说明：

1——1.5 V 电池；

2——双铂电极；

3——微安培计。

图 C.2 电化学终点检测电路

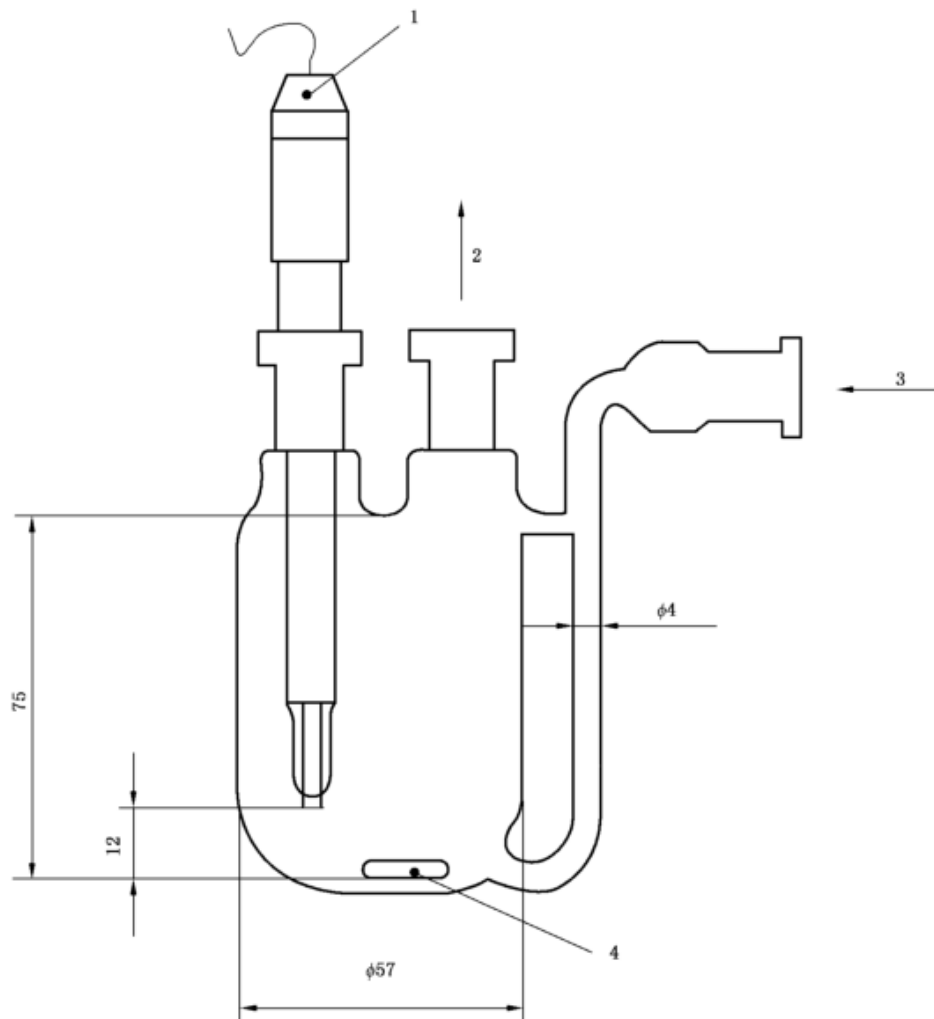


说明：

- 1 ——支路；
- 2 ——热电偶；
- 3 ——压力计；
- 4 ——流量计；
- 5 ——气体出口；
- 6 ——气泵；
- 7 ——铂电极；
- 8 ——记录仪；
- 9 ——搅拌器；
- 10——吸收瓶；
- 11——气体进口。

图 C.3 程序Ⅱ基本的装置搭接

单位为毫米

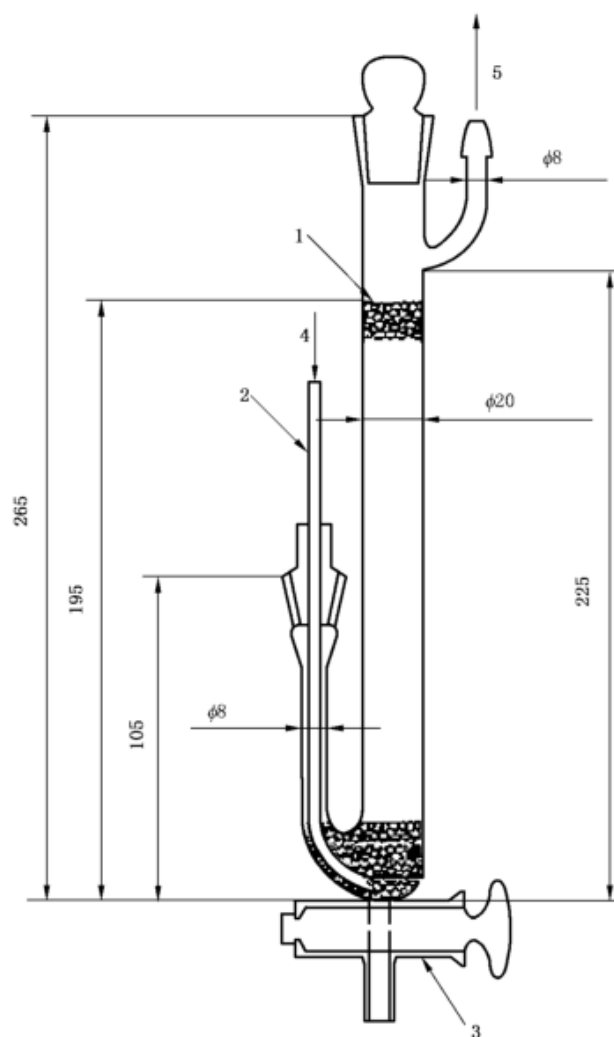


说明：

- 1——铂电极；
- 2——气体出口；
- 3——气体进口；
- 4——搅拌子。

图 C.4 程序Ⅱ臭氧吸收瓶

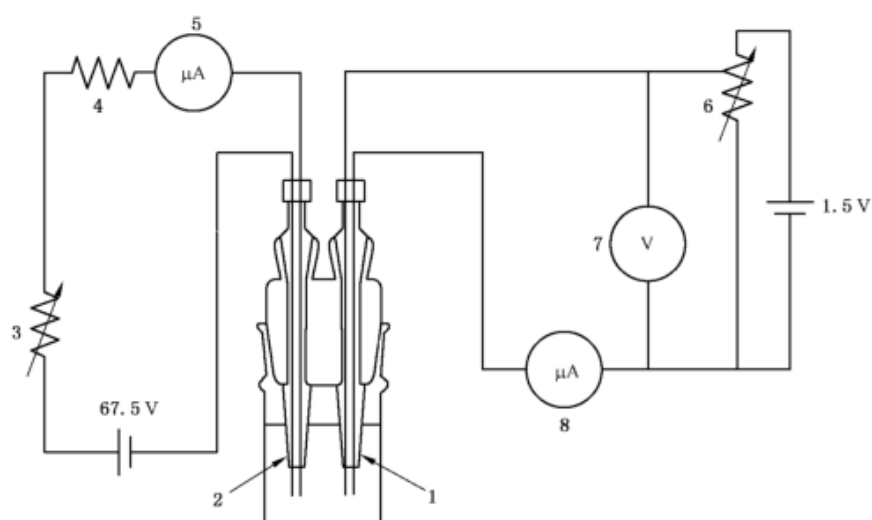
单位为毫米



说明：

- 1——玻璃微球,直径为 3 mm 到 4 mm;
- 2——PTFE 管,直径为 2 mm 到 3 mm;
- 3——活塞,直径为 3 mm;
- 4——进气口;
- 5——出气口。

图 C.5 程序Ⅲ臭氧吸收装置



说明：

- 1——检测终点的电极；
- 2——电解池装置的电极；
- 3——可变电阻，可在 30 kΩ 和 500 kΩ 之间调节；
- 4——60 kΩ 电阻；
- 5——微安培计，最大量程 200 μA ；
- 6——2 kΩ 可变电阻；
- 7——电压计，最大量程为 0.5 V；
- 8——微安培计，最大量程为 10 μA 。

图 C.6 一个合适的电解和测量电路的例子

参 考 文 献

- [1] BREWER, A. W., and MILFORD, J. R.: Proceedings of the Royal Society, Series A, 256, NO. 1287, p. 470 (1960).
 - [2] BYERS, D. H., and SALTZMAN, B. E.: Advances in Chemistry Series, 21, p. 93 (1957).
 - [3] VEITH, A. G., and EVANS, R. L.: The Effect of Atmospheric Pressure on Ozone Cracking of Rubber, Polymer Testing, 1(1), pp. 27-38 (1980).
 - [4] VEITH, A. G.: A Rapid Quantitative Method for Measuring Ozone Cracking, Rubber Chemistry and Technology, 45(1), pp. 293-308 (1972).
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

硫化橡胶或热塑性橡胶 耐臭氧龟裂
测定试验箱中臭氧浓度的试验方法

GB/T 35804—2018/ISO 1431-3:2000

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2018年2月第一版

*

书号: 155066 • 1-59459

版权专有 侵权必究



GB/T 35804-2018