

中华人民共和国国家标准

GB/T 37191—2018

生橡胶 水分含量的测定 卡尔费休法

Raw rubber—Determination of water content—Karl Fischer method

(ISO 12492:2012, Rubber, raw—Determination of water content by
Karl Fischer method, MOD)

2018-12-28 发布

2019-11-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
生橡胶 水分含量的测定
卡尔费休法
GB/T 37191—2018

※

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12月第一版

※

书号: 155066 • 1-62207

版权专有 侵权必究

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 12492:2012《生橡胶 采用卡尔费休法测定水分含量》。

本标准与 ISO 12492:2012 的技术性差异及其原因如下：

——关于规范性引用文件，本标准做了具有技术性差异的调整，以适应我国的技术条件，调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中，具体调整如下：

- 删除了 ISO 760；
- 用等同采用国际标准的 GB/T 15340 代替了 ISO 1795。

——删除了原理中的容量滴定法，标准中规定的是库仑滴定法，删除了叙述分析过程的内容（见第 3 章）。

——修改了标准水样的规格，便于标准的使用（见 4.1）。

——将氧化铝调整为干燥剂，增加了分子筛，便于标准的使用（见 4.6）。

——根据加热方式，将管式加热修改为瓶式加热，修改了加热温度，便于标准的使用（见 5.1、图 1）。

——修改了分析天平的精度，以适应我国的技术条件（见 5.2）。

——修改样品加载器为样品瓶并增加了相关要求，便于标准的使用（见 5.4）。

——在“仪器”一章增加了烘箱，便于标准的使用（见 5.5）。

——增加了分析参数，提高可操作性（见 8.5.2）。

——修改了分析步骤，提高可操作性（见 8.5.4～8.5.8）。

——增加了试验结果的取值要求，提高判定的可操作性，消除歧义（见 8.5.10）。

本标准做了下列编辑性修改：

——修改了标准名称；

——增加了资料性附录 B“精密度”。

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：中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司。

本标准主要起草人：李晓银、杜烨、翟月勤、巩红光、荆光耀、吴毅、魏玉丽、孙枫、陈跟平、耿占杰、王春龙、白英俊。

生橡胶 水分含量的测定

卡尔费休法

警示——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。

注意——本标准某些步骤中可能涉及使用或生成物质或产生废弃物，这些会对当地环境造成危害，使用后应按照相应文件进行安全处理和处置。

1 范围

本标准规定了采用卡尔费休库仑滴定法测定生橡胶和混炼胶中水分含量的方法。

本标准适用于水分含量在 0.01%~1% 的生橡胶。

注：本方法是一种非常敏感的方法，尽可能排除样品接触水，包括与周围环境的接触。

2 规范性引用文件

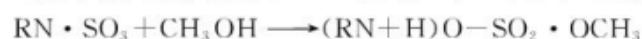
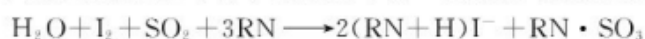
下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法（GB/T 15340—2008，ISO 1795:2000，IDT）

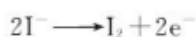
GB/T 25269—2010 橡胶 试验设备校准指南（ISO 18899:2004，IDT）

3 原理

样品中的水与存在于低醇溶液例如甲醇和有机相中的二氧化硫与碘发生定量反应，反应方程如下：



卡尔费休库仑滴定法中，碘离子(I^-)通过电化学产生碘(I_2)，产生的碘与样品中水反应，按照上述反应式进行滴定，直至所有的水发生反应。按下列反应通过测定 I^- 生成 I_2 需要的电量计算样品中的水分含量。



根据法拉第定律，产生碘的物质的量与消耗的电量成正比。在上述方程中， I_2 和 H_2O 反应比例是 1:1，即 1 mol(18 g)水相当于 $2 \times 96\,500$ C 电量，或 1 mg 水相当于 10.72 C 电量。

4 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.1 卡尔费休库仑滴定标准水样：1.00 mg/g $\pm$ 0.05 mg/g 或 0.10 mg/g $\pm$ 0.01 mg/g(可溯源)。

4.2 阳极溶液：用于有隔膜滴定池。

4.3 阴极溶液：用于有隔膜滴定池。

4.4 通用试剂：用于无隔膜滴定池。

- 4.5 干燥氮气:满足仪器要求。
- 4.6 干燥剂:氧化铝或分子筛。
- 4.7 乙醇。
- 4.8 浓硝酸。
- 4.9 正己烷。

5 仪器

5.1 带有蒸发器的卡尔费休库仑滴定仪:其组成见图 1。

水蒸发器包括加热炉(能够加热样品至 250 ℃)、配套的样品瓶、温度控制单元、载气流量计和装有干燥剂(4.6)的载气干燥管。

5.2 分析天平:能精确至 0.1 mg。

5.3 微量注射器:满足仪器要求。

5.4 样品瓶:配有铝瓶盖和硅隔垫。

使用前在温度为 105 ℃±5 ℃的烘箱中干燥 1 h,取出并放入干燥器中冷却、备用。

5.5 烘箱:温度能控制在 105 ℃±5 ℃。

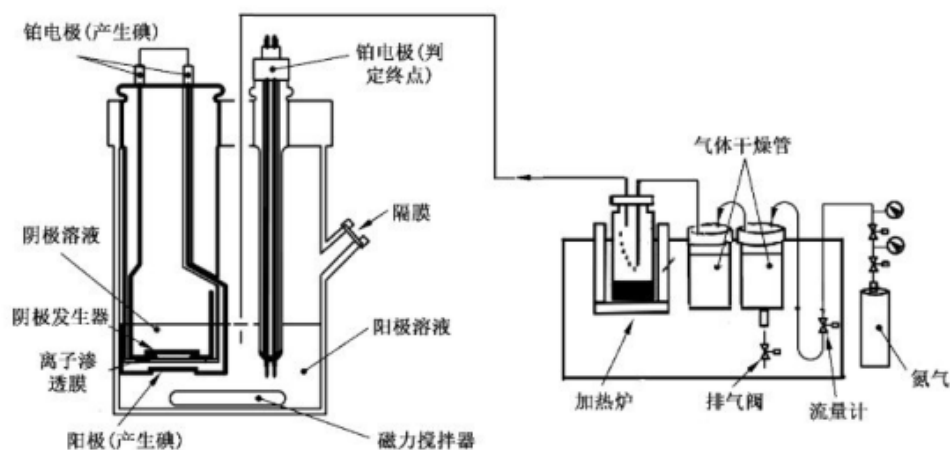


图 1 卡尔费休库仑滴定组成图

6 校准

- 6.1 用可溯源标准水样(4.1)校准仪器,测定标准水含量的回收率。
- 6.2 按照附录 A 给出的步骤校准仪器。

7 取样和制样

- 7.1 按照 GB/T 15340 的规定取实验室样品,从实验室样品中取 0.5 g~1 g 试样,用合适的工具如剪刀或小刀将试样切成小粒。
- 7.2 试样的尺寸应尽量小,并在较短的时间内完成滴定。

8 操作步骤

8.1 打开电源

按照仪器说明书要求打开电源。

8.2 选择发生电极

对于大多数应用而言,无隔膜发生电极是最佳选择。但当样品中含有酮和醛基时,由于测定醛和酮的特殊试剂仅适用于有隔膜发生电极,应使用有隔膜发生电极。如果由于样品的溶解度而使用低电导率的溶剂如三氯甲烷,应首选有隔膜的发生电极。

8.3 填充电解池

8.3.1 无隔膜发生电极

按照仪器使用说明书要求填充通用试剂(4.4)。

8.3.2 有隔膜发生电极

按照仪器使用说明书要求分别用阳极溶液(4.2)和阴极溶液(4.3)填充阳极电解池和阴极电解池。

8.4 检查设备

8.4.1 更换试剂

有以下情况,应更换电解液:

- a) 电解液已耗尽;
- b) 漂移过高;
- c) 在分析过程中出现错误信息。

8.4.2 指示电极

根据仪器使用说明书要求清洗电极。

8.4.3 清洗

8.4.3.1 有隔膜发生电极:

- a) 有时树脂类材料会沉积在隔膜上,将发生电极垂直挂在支撑架上,充入浓硝酸(4.8),并静置过夜,用水清洗,再用乙醇(4.7)清洗。
- b) 如果电极上有油类污染,用正己烷(4.9)冲洗电极,再用乙醇清洗干净。
- c) 清洗隔膜,将发生电极的阴极室充入甲醇,然后排净,重复操作2次~3次。

8.4.3.2 无隔膜发生电极:

如果电极上有油类污染,用正己烷冲洗电极,再用乙醇清洗干净。

电极清洗后彻底干燥所有部件,可用热吹风机吹扫。如果用烘箱干燥电极,干燥温度不应超过70℃。

8.4.4 检查仪器

8.4.4.1 用水含量为1.00 mg/g $\pm$ 0.05 mg/g或0.10 mg/g $\pm$ 0.01 mg/g的标准微量水溶液检查仪器,目的是检查仪器是否工作正常。

8.4.4.2 仪器稳定后,按下开始按钮,用微量注射器(5.3)向滴定池中注入少量标准水样(4.1),分析结束后记录读数。1 g 标准水样的测定结果应在 1.00 mg±0.05 mg 或 0.10 mg±0.01 mg 之内。

8.5 分析

8.5.1 仪器稳定至少 30 min,在稳定期间,用干燥氮气(4.5)吹扫蒸发器和反应池,并使加热炉保持高温状态。

8.5.2 根据仪器使用说明书要求设定参数,开始漂移不大于 20 μg/min、停止漂移不大于 5 μg/min。根据不同种类的橡胶,推荐按表 1 设定加热炉的温度。

注:通常情况下,开始漂移 20 μg/min 和停止漂移 5 μg/min 是仪器默认值,适用于大多数样品。对于低水分含量样品,可能需要降低这些数值。

表 1 不同橡胶的试验温度

橡胶种类	试验温度/℃
天然橡胶(NR) 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR) 聚丁二烯橡胶(BR)	120
热塑性橡胶	150
丙烯酸酯橡胶和硅橡胶	160

8.5.3 根据水分含量选择试样量,见表 2。

表 2 试样量

水分含量(质量分数)/%	试样量/g
1	0.01~0.1
0.1	0.1~1
0.01	1

8.5.4 将空样品瓶密封后放入加热炉,重复测定空白 2 次~3 次。

8.5.5 按照表 2 的试样量,用样品瓶直接称取试样,精确至 0.1 mg,迅速密封样品瓶。

8.5.6 按照仪器使用说明书要求将密封好的样品瓶放入加热炉中。

8.5.7 按下仪器的开始按钮,载气流量保持在 50 mL/min~70 mL/min,也可根据仪器使用说明书要求设定。

注:滴定溶剂中吸收的水是在短时间内完成的。如果不能达到漂移平衡,或几乎不能达到,表明有副反应发生。

8.5.8 滴定直至测定结束。

8.5.9 记录水分含量。

8.5.10 水分含量 M 按照式(1)计算,以质量分数(%)计。

$$M = \frac{m_{\text{MO}}}{m_{\text{TP}}} \times 10^{-4} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_{MO} ——试样中水的质量,单位为微克(μg);

m_{TP} ——试样的质量,单位为克(g)。

用仪器软件自动或者手动扣除漂移(空白)或者其他影响因素。

取两次测定结果的算术平均值作为试验结果,表示至小数点后三位。

9 精密度

参见附录 B。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 样品信息:
 - 1) 样品的详细说明和来源;
 - 2) 试样的制备方法。
- b) 试验方法:
 - 1) 本标准的编号;
 - 2) 所使用的试验步骤;
 - 3) 试样类型。
- c) 试验细节:
 - 1) 实验室温度;
 - 2) 试验前的调节时间和温度;
 - 3) 试验温度和环境湿度;
 - 4) 本标准未包括的任何自选操作。
- d) 试验结果:
 - 1) 样品编号;
 - 2) 单个试验结果;
 - 3) 平均值。
- e) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)
校 准 规 程

A.1 检查

校准前,检查并确认校准的条件参数,记录校准报告或说明,应报告是否在正常接收条件下进行校准,或者有异常或错误的矫正。

仪器通常能够达到预期目的并满足规定的条件参数,在此情况下,不需要经常校准仪器,如果仪器不稳定,需要定期检查,详细记录校准过程。

A.2 规程

试验仪器的校准是本标准的组成部分,除非另有规定,实验室按照 GB/T 25269—2010 确定校准周期和步骤。

表 A.1 校准规程给出了本方法规定的所有参数及具体要求,参数及要求为主要试验设备相关,部分设备或辅助设备是试验必须的。

每个参数的校准周期用字母表示。

校准过程中使用的字母:

——R:使用有证标准物质;

——U:使用中。

表 A.1 校准规程

参数	要求	GB/T 25269—2010 相关章条	校准指南	备注
温度	精确至±1 ℃	18	R	校准温度计
质量	精确至 0.1 mg	22.2	U	校准质量
标准物质	温度计 标准质量			
试剂	用于校准的标准水溶液			

除了表中列出的项目,按照 GB/T 25269—2010 校准使用的设备如下:

——测定环境温度和试验温度的温度计。

附 录 B
(资料性附录)
精 密 度

B.1 总则

B.1.1 按照 ISO 19983^[1] 的规定开展了实验室间精密度试验方案(ITP),确定了 1 型精密度。

B.1.2 ITP 试验中选择了 5 种不同橡胶材料。有 5 家实验室参加了 ITP 试验,使用了 5 种不同类型的水分测定仪。每个实验室在一周内的不同两天对样品进行测定,每个样品重复测定 2 次。

B.2 精密度结果

B.2.1 精密度数值(95%置信水平)见表 B.1。

B.2.2 重复性:在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 B.1 中的 r 值。

B.2.3 再现性:在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于表 B.1 中的 R 值。

表 B.1 精密度数值

%

材料	平均值	实验室内				实验室间	
		r	(r)	r_D	(r_D)	R	(R)
BR	0.015	0.004	26.7	0.009	60.00	0.020	133.3
SBR	0.041	0.004	9.8	0.009	21.95	0.039	95.1
NBR	0.410	0.019	4.6	0.028	6.8	0.026	6.3
SBS	0.021	0.006	28.6	0.011	52.4	0.011	52.4
ACM	0.472	0.024	5.1	0.053	11.2	0.053	11.2

表中所列符号定义如下：

R ——重复性，以测量单位计；

(r) ——相对重复性，以平均值的百分数计；

r_D ——不同天的重复性，以测量单位计；

(r_D) ——不同天的相对重复性，以平均值的百分数计；

R ——再现性，以测量单位计；

(R) ——相对再现性，以平均值的百分数计。

参 考 文 献

- [1] ISO 19983 Rubber—Determination of precision of test methods
-



GB/T 37191-2018

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-62207