

ICS 83.060
G 40



中华人民共和国国家标准

GB/T 4497.1—2010/ISO 6528-1:1992
代替 GB/T 4497—1984

橡胶 全硫含量的测定 第 1 部分：氧瓶燃烧法

Rubber—Determination of total sulfur content—
Part 1: Oxygen combustion flask method

(ISO 6528-1:1992, IDT)

2011-01-14 发布

2011-12-01 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。

GB/T 4497《橡胶 全硫含量的测定》分为三部分：

- 第 1 部分：氧瓶燃烧法；
- 第 2 部分：过氧化钠熔融法；
- 第 3 部分：熔炉燃烧法。

本部分为 GB/T 4497 的第 1 部分。

本部分代替 GB/T 4497—1984《硫化橡胶全硫含量的测定 氧瓶燃烧法》。

本部分与 GB/T 4497—1984 相比主要变化如下：

- 修改了标准号及标准名称；
- 增加了前言；
- 增加了警告词；
- 对标准滴定液作了修改，将氯化钡改用为高氯酸钡（见 3.4, 1984 年版的 2.3.5）；
- 对标准吸收液作了修改，将浓度为 1% 过氧化氢吸收液改用为浓度为 2% 的过氧化氢和过氧化氢-盐酸两种吸收液（见 3.1.1 和 3.1.2, 1984 年版的 2.3.1）；
- 对滴定前所加醇试剂作了修改，将所加的乙醇修改为 2-丙醇（见 3.3, 1984 年版的 2.2.3）；
- 增加了样品的制备（见第 5 章）；
- 增加了试验报告的内容（见第 9 章）。

本部分等同采用 ISO 6528-1:1992《橡胶 全硫含量的测定 第 1 部分：氧瓶燃烧法》（英文版）。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国橡胶委通用试验方法分技术委员会（SAC/TC 35/SC 2）归口。

本部分的主要起草单位：北京橡胶工业研究设计院。

本部分的主要起草人：苍飞飞、丁晓英、瓮子良、纪波。

橡胶 全硫含量的测定

第 1 部分:氧瓶燃烧法

警告:使用本国家标准的人员应有正规实验室工作的实践经验,本部分并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采用适当的的安全和健康措施,并保证符合国家的有关法律法规的规定。

1 范围

GB/T 4497 的本部分规定了用氧瓶燃烧法测定橡胶中全硫含量的方法。

本部分适用于测定除含硫酸钡的橡胶和橡胶产品中的全硫含量。

本部分规定的方法适用于以下各种橡胶中全硫含量的测定:天然橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶、丁腈橡胶、硬质橡胶以及上述橡胶的并用橡胶。

本部分规定的方法对存在铅、锑、锌、钡和钙化合物的试样,结果通常偏低。如果钙以碳酸钙形式存在,可以通过改变吸收液而得到可靠的试验结果。

2 原理

在盛有过氧化氢吸收液且充满氧气的燃烧瓶中引燃试样,其中有机物的碳、氢被氧化,硫的氧化物被过氧化氢溶液吸收转化为硫酸,有时吸收液需通过离子交换柱以除去干扰离子。吸收液以钍试剂或钍试剂和次甲基蓝为指示剂,用高氯酸钡标准溶液滴定。

3 试剂和材料

除非另有规定,使用的试剂均为分析纯试剂,实验用水为蒸馏水或同等纯度的水。

注:描述了两种制备指示剂的方法(3.8),分析工作者可以根据本人的经验,实验装备和实验要求选择最适合的方法制备指示剂。

3.1 吸收液

3.1.1 过氧化氢,2%(质量分数)吸收液:将 1 体积 30%的过氧化氢用蒸馏水稀释至 15 体积。

警告:30%的过氧化氢溶液对皮肤有很大的腐蚀性,操作时应戴橡胶或塑料手套和护目镜。

3.1.2 过氧化氢-盐酸混合溶液:将 4 体积 30%的过氧化氢用蒸馏水稀释至 60 体积再加 5 体积的盐酸($\rho_{20}=1.18\text{ g/mL}$)混合均匀。

3.2 盐酸溶液, $c(\text{HCl})=0.5\text{ mol/L}$ 。

3.3 2-丙醇。

3.4 高氯酸钡标准滴定溶液, $c[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2]=0.01\text{ mol/L}$ 。

3.4.1 配制:用 200 mL 蒸馏水溶解 3.363 g 无水高氯酸钡。用盐酸溶液(3.2)调 pH 值至 3.5。用 2-丙醇稀释至 1 L。

3.4.2 标定:

称量 0.10 g 无水硫酸钠(精确至 0.1 mg)用 10 mL 蒸馏水溶解于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度。

准确吸取 10 mL 此溶液至一小烧瓶或烧杯中,加 40 mL 2-丙醇使溶液中醇的体积分数为 80%。并按 7.3.3 的规定滴定。

高氯酸钡标准溶液浓度 $c(\text{mol/L})$ 按式(1)计算:

$$c = \frac{0.1 \times m_1 \times 1\,000}{142.06 \times V_1} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

m_1 ——无水硫酸钠的质量,单位为克(g);

V_1 ——滴定所需的高氯酸钡溶液的体积,单位为毫升(mL)。

3.4.3 贮存:高氯酸钡溶液在贮存时易分解,使用时要根据情况经常进行标定。

3.5 阳离子交换树脂:环上含有磺酸基的强酸型离子交换树脂。装柱(见 4.6)以前,将树脂放于盛有蒸馏水的烧杯中使之吸水而膨胀。

树脂使用前和再生以后,检查下面的要求(因为树脂交换干扰离子的能力大,每次可用 5 次~10 次,然后再再生):

a) 用 15 mL 水将 10 mL 0.02 mol/L 的硫酸溶液彻底洗脱(用钍溶液检验是否存在硫酸根)。

b) 离子交换树脂应具有交换 0.1 g 锌的能力,因为锌在橡胶分析中是最常见的干扰离子。

再生方法:将 10 mL 2 mol/L 的盐酸溶液(3.6),以每秒 2~3 滴的速度通过树脂层,然后用 20 mL 蒸馏水以较快速度洗涤树脂层,钍试剂检测至最后洗涤液无硫酸根为止。

3.6 盐酸溶液, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ 。

3.7 氧气:从钢瓶中用一适合的出口引到氧燃烧瓶(4.1)中。

3.8 指示剂:有两种类型的指示剂都适用于本部分即钍试剂(见 3.8.1)和钍试剂/次甲基兰混合指示剂(3.8.2)。钍试剂应呈均匀红色粉末。其水溶液为透明橙黄色。

3.8.1 质量分数为 0.2% 的钍试剂溶液:0.2 g 钍试剂溶于 100 mL 水中。

3.8.2 钍试剂/次甲基兰混合指示剂。

3.8.2.1 质量分数为 0.5% 的钍试剂溶液:0.5 g 钍试剂溶于 100 mL 水中。

3.8.2.2 质量分数为 0.012% 的次甲基兰溶液:0.012 g 次甲基兰溶于 100 mL 水中。

3.9 硝酸钾溶液:4 g/L;0.4 g 硝酸钾溶于 100 mL 蒸馏水中。

3.10 包试样的黑纸或白纸

注 1:纸通常剪成图 1 的形状,为能用于更小的铂筐中,也可剪成图 2 的形状。

虽然大多数市场上销售的纸都易于燃烧,但包试样用纸可以由滤纸剪成并用硝酸钾溶液(3.9)来浸渍以帮助橡胶的燃烧,倾去多余的溶液并在 100 °C 下干燥滤纸。如果使用这种处理过的滤纸,燃烧后应按 7.3.2.2 规定操作。

注 2:如果用电子引燃装置引燃时,无须用图 1 和图 2 那样形状 of 纸。

注 3:用红外引燃时,黑纸更易引燃。

图中标示为近似尺寸,单位为毫米

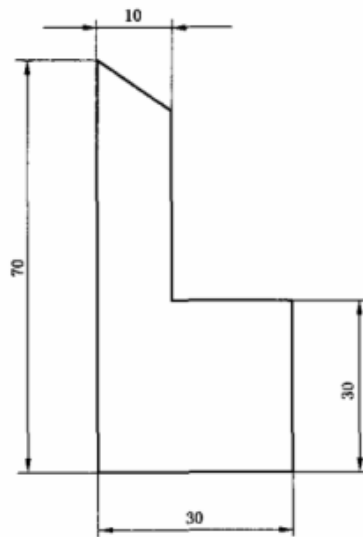


图 1 包裹试样的纸片形状

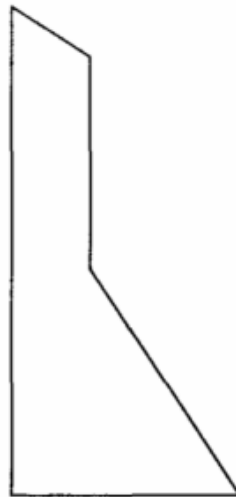


图 2 包裹试样的纸片形状(用于较小的铂筐)

4 仪器

实验室常用的仪器及以下仪器:

- 4.1 氧燃烧瓶:1 L 厚壁烧瓶(见图 A.1),内带有一铂试样载筐和一个强放电夹子或固定装置。
- 4.2 燃烧装置:密闭安全柜,带有红外安全型电子点火器的燃烧装置或酒精灯(见图 A.2)。最好的是红外点火器,因为它是整套装置装在一起的,在燃烧期间能保护燃烧瓶,为了安全操作,所有的仪器应按制造商的说明进行操作。
- 4.3 微量滴定管:容量为 5 mL 或 10 mL,刻度为 0.01 mL。
- 4.4 磁力搅拌器。
- 4.5 高强度灯(可选)。
- 4.6 阳离子交换柱:约 170 mm 长、内径 10 mm 的小管,一端带有旋阀或烧结玻璃轮盘。管子底部填充约 10 mm 的玻璃纤维,其余部分填充树脂(3.5)。
- 4.7 分析天平:精度为 0.1 mg。

5 样品的制备

- 5.1 将试样在实验室开炼胶机上过辊使之均匀。
- 5.2 由于试样量少,橡胶和用来包裹的纸应避免污染。使用镊子夹取试样和纸以减少被污染的危险。

6 安全措施

氧燃烧瓶在许多实验室里使用多年已有很好的安全记录。只要严格遵守安全措施,就不会有爆炸的危险。

- 6.1 试样量超过 80 mg 时不能用 1 L 的燃烧瓶测试。超过 80 mg 试样可以用更大的烧瓶,但在同一烧瓶和同一吸收液上多次燃烧和大的试样在烧瓶里燃烧同样都是充分的也是安全的。
- 6.2 氧燃烧瓶在使用以前应检查是否有缺陷,不合格的烧瓶应弃用。
- 6.3 氧燃烧瓶内不应有有机溶剂和蒸气的残余物,它能导致爆炸。用来清洗的溶剂应用水反复冲洗掉。
- 6.4 由于有机物质迅速燃烧会产生压力,这能导致氧燃烧瓶爆炸,因此燃烧应在安全罩内进行。在火焰接近试样以前,操作者的手和脸应在安全罩的后面。燃烧期间应戴手套和面罩,因此极力推荐使用设备齐全有安全系统的房间。
- 6.5 燃烧过程应放在安全罩里进行直至最后的火花已熄灭。因为会形成微小的真空,所以移动烧瓶应戴手套和面罩。

7 试验步骤

7.1 试样

称取 40 mg~80 mg 的试样,放入 1 L 的氧燃烧瓶,当硫含量超过 4%(质量分数)时,应适当

减少试样量。

7.2 仪器的准备

如果碳酸钙不存在,在氧燃烧瓶(4.1)中放 5 mL 过氧化氢(3.1.1)吸收液。如果怀疑碳酸钙存在,在燃烧瓶中放 5 mL 的过氧化氢-盐酸混合溶液(3.1.2)吸收液。若用搅拌棒,将搅拌棒放在氧燃烧瓶中。用纸(见 3.10)包裹试样(7.1)并折叠以便试样被完全包上,将它放在螺旋状的铂丝中或铂筐里时包裹纸的伸出部分应在铂丝或铂筐上面,不允许包裹纸因吸到吸收液而变湿。

从贮氧钢瓶(见 3.7)插一小管到烧瓶的底部,通氧至少 30 s(避免溅起吸收液)。迅速抽出氧气管,用带燃烧装置并能严密封住瓶口的塞子或固紧装置盖上烧瓶。

7.3 测定

7.3.1 燃烧

氧燃烧瓶放在安全罩内,伸长的滤纸放在红外引燃器聚焦线上,确保滤纸不接触烧瓶的内壁。如用电子引燃器,应将氧烧瓶中的点火器与相应线路连接。

点燃滤纸使之燃烧完全,当试样和纸完全燃尽后,将氧燃烧瓶从安全罩中移出并检查炭黑沉积物,如果有炭黑存在,应重新试验(燃烧的目的是在高温状态下,使滤纸和试样能完全燃烧)。

当燃烧完成后,如使用搅拌器,把密封的氧燃烧瓶放在磁力搅拌器(4.4)上,搅拌 1 h。如不用搅拌器,把氧燃烧瓶放置 2 h,让吸收液充分吸收燃烧生成的气体,可不时摇动氧燃烧瓶加快吸收。

7.3.2 消除干扰物质

7.3.2.1 如果没有干扰离子,将氧燃烧瓶中的吸收液倒入 250 mL 的烧杯或烧瓶中,用 5 mL 蒸馏水洗氧燃烧瓶的内壁和样品夹持器。并将洗涤液收集在同一 250 mL 的烧杯或烧瓶中,再重复洗两次。吸收液和洗涤液收集在一个 100 mL 锥形瓶中煮沸,让过量的过氧化氢分解,让溶液蒸发到(5~10)mL 然后进行滴定。

7.3.2.2 如有干扰离子,将溶液通过阳离子交换柱(4.6)。让溶液以每秒 2~3 滴的速度通过交换柱,滴到 250 mL 烧瓶中。调节旋阀。每次用 5 mL 蒸馏水洗烧瓶内壁、瓶塞和铂筐共三次,每次洗涤液依次通过交换柱收集在同一容器中,洗涤最后可在压力或真空下进行。

7.3.3 滴定

7.3.3.1 在烧瓶中加入一定量的 2-丙醇使溶液中醇的体积分数为 70%~90%,放入搅拌棒,并将烧瓶置于搅拌器上。

7.3.3.2 若用钍试剂溶液(见 3.8.1),加 2~3 滴钍试剂溶液,若使用高强度灯(4.5),将燃烧瓶或烧杯放在高强度灯光束上。用高氯酸钡标准溶液(3.4)滴定待测溶液,用微量滴定管(4.3)逐滴地滴定到终点(呈稳定的粉红色)。读取高氯酸钡标准滴定溶液的体积,精确到 0.01 mL。快接近终点时,每 2 s~3 s 加入一滴并每加一滴后都要混合完全。

7.3.3.3 如用钍试剂/次甲基兰溶液(见 3.8.2)加一滴钍试剂溶液(见 3.8.2.1)和足够的次甲基兰(见 3.8.2.2)溶液直到溶液的颜色由橙色变为黄色。不要加过量的次甲基兰,它能使溶液带有绿色。用高氯酸钡溶液(见 3.4)由微量滴定管(4.3)逐滴地滴定至终点(呈稳定的粉红色)。读取高氯酸钡溶液的体积精确到 0.01 mL。快接近终点时,每 2 s~3 s 加入一滴并每加一滴后都要混

合完全。

7.4 空白试验

不加试样,重复以上所有操作步骤。

8 结果表示

8.1 计算

全硫含量以硫的质量分数 w_s 计,按式(2)计算:

$$w_s = \frac{(V_t - V_b) \times 0.0321 \times c}{m_2} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_b ——空白试验所需高氯酸钡标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_t ——滴定试样所需高氯酸钡标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c ——高氯酸钡标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m_2 ——试样的质量,单位为克(g);

0.0321 ——相当于1 mmol 的硫的质量,单位为克每毫摩(g/mmol)。

每次计算的结果精确到0.01%。

只要满足重现性要求,可取两次测定的算术平均值作为测定的结果。平均值精确至全硫的0.05%。

8.2 重现性

同一操作者所获得的两次测定结果应符合表1。

表1 数据的重现性

全硫的质量分数/%	与平均值的偏差
<1	±0.1
1~5	±0.2
>5	±0.3

例如:测定结果1:全硫的质量分数:2.8%。

2:全硫的质量分数:3.2%。

平均值:全硫的质量分数:3.0%。

测定结果是有效的,因为两次测定结果与平均值3.0%的偏差不超过±0.2%。

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别样品所需的所有细节；
- b) 使用标准；
- c) 测定过程中任何可能影响试验结果与所规定操作程序出现的偏差和不正常的偶发事件；
- d) 两次测定结果的平均值。

附录 A
(资料性附录)
参考用氧燃烧瓶

见图 A.1 和图 A.2。

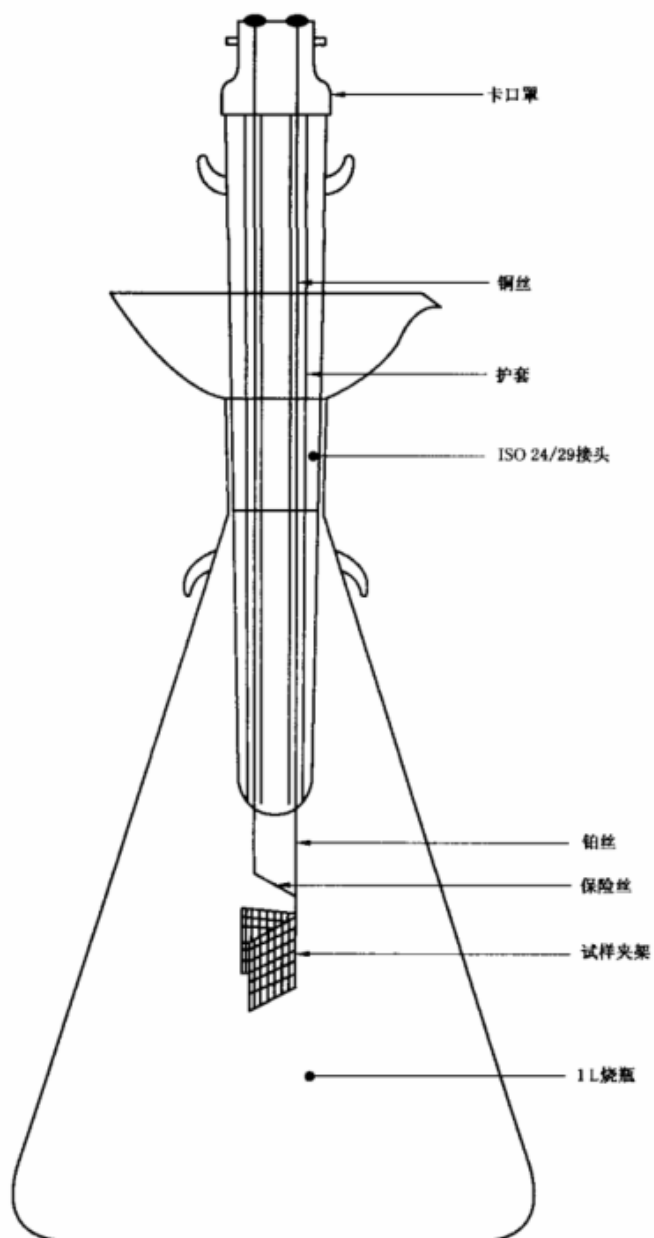


图 A.1 氧瓶燃烧法测定硫含量的典型燃烧装置

单位为毫米

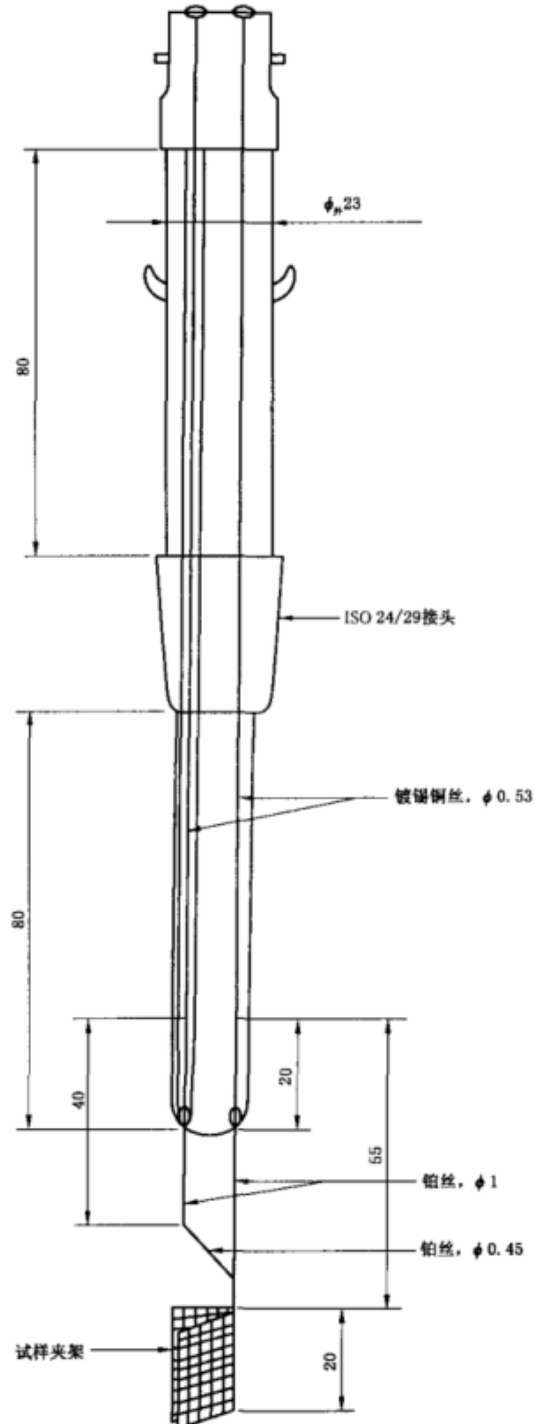


图 A.2 用于氧瓶燃烧法的典型燃烧元件