



中华人民共和国国家标准

GB/T 11203—2001
eqv ISO 2454:1995

橡胶中锌含量的测定 EDTA 滴定法

Rubber—Determination of zinc
content—EDTA titrimetric method

2001-08-28 发布

2002-05-01 实施



中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

橡胶中锌含量的测定

EDTA 滴定法

GB/T 11203—2001

*

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:68523946 68517548

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

*

开本 880×1230 1/16 印张 1/2 字数 9 千字

2002年2月第一版 2002年2月第一次印刷

印数 1—2 000

*

书号: 155066·1-18045 定价 6.00 元

网址 www.bzcb.com

*

科 目 594—529

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68533533

前 言

本标准是等效采用国际标准 ISO 2454:1995《橡胶制品中锌含量的测定 EDTA 滴定法》对国家标准 GB/T 11203—1989《硫化橡胶中锌含量的测定 EDTA 滴定法》修订而成。

本标准与 ISO 2454:1995 的主要差异:

- 试样灰化后用盐酸溶解,其用量由 50 mL 改为 10 mL。
- 用广范 pH 试纸代替甲基橙试纸调节被测溶液的酸碱度。
- 指示剂由单一的双硫腙,改为双硫腙—次甲基蓝混合指示剂。

本标准与 GB/T 11203—1989 的主要差异:

——对含卤素橡胶的试液制备方法由采用 GB 4498—1984 方法 B 改为 ISO 2454:1995 标准中采用的 ISO 9028:1989 方法 A(酸消化法)。

- 由一次调节溶液的酸碱度改为二次调节溶液的酸碱度。
- 测定时由吸取 25 mL 溶液改为按锌含量的多少选取合适的试液量。

本标准自实施之日起,代替 GB/T 11203—1989。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国橡胶委通用化学试验方法分技术委员会归口。

本标准负责起草单位:中橡集团北京橡胶工业研究设计院。

本标准主要起草人:戴美英。

本标准于 1989 年 3 月首次发布。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 成员团体)的世界性联合机构。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的项目感兴趣的成员团体都有权参加该技术委员会。

与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参加此项目工作。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。

各技术委员会采纳的国际标准草案要分发各成员团体进行投票。要求至少有 75% 投票的成员团体投赞成票,方可作为国际标准发布。

国际标准 ISO 2454 由 ISO/TC 45 橡胶和橡胶制品技术委员会制定。

第三版废止并取代第二版(ISO 2454:1982),第三版对第二版进行了少量的修订。

中华人民共和国国家标准

橡胶中锌含量的测定 EDTA 滴定法

GB/T 11203—2001
eqv ISO 2454:1995

代替 GB/T 11203—1989

Rubber—Determination of zinc
content—EDTA titrimetric method

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。制定相应的安全与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

本标准规定了用乙二胺四乙酸(EDTA)二钠盐测定橡胶中锌含量的方法。

本标准适用于除含钴以外的所有橡胶,在灰分中含有铅、镁、钙、铁、钛、锑、二氧化硅和硅酸盐的时候不影响测定。

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 4498—1997 橡胶 灰分的测定(eqv ISO 247:1990)

3 原理

试样经灰化,溶解在盐酸中。若含二氧化硅用氢氟酸和硫酸处理除去。加氯化铝和氟化铵使钙和镁以六氟合铝酸盐的形式沉淀,铁、钛和过量铝的干扰通过与氟离子生成络合物而消除或减小(大量铁的干扰可加 2,4-戊二酮进一步消除)。最后以双硫脲和次甲基蓝为指示剂,用 EDTA 二钠盐标准溶液滴定。

4 试剂

分析过程中要使用分析纯试剂和蒸馏水或与之相当纯度的水。

- 4.1 丙酮。
- 4.2 盐酸: $\rho=1.18\text{ g/mL}$ 。
- 4.3 硫酸: $\rho=1.84\text{ g/mL}$ 。
- 4.4 硝酸: $\rho=1.42\text{ g/mL}$ 。
- 4.5 氢氟酸: $\rho=1.12\text{ g/mL}$ 。
- 4.6 盐酸溶液:1+2(V+V)。
- 4.7 氨水: $\rho=0.91\text{ g/mL}$ 。
- 4.8 过氧化氢溶液:30%(m/m)。
- 4.9 2,4-戊二酮丙酮溶液:10%(V/V)。
- 4.10 基准氧化锌。

- 4.11 缓冲溶液:在水中溶解冰乙酸(CH_3COOH) 60 g 和乙酸铵($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 77 g 用水稀释至 1 000 mL。
- 4.12 氯化铝溶液 $c(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol/L}$:在水中溶解含六水合氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.42 g, 用水稀释至 100 mL。
- 4.13 氯化镁溶液 $c(\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol/L}$:在水中溶解含六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.03 g, 用水稀释至 100 mL。
- 4.14 氟化铵溶液 $c(\text{NH}_4\text{F}) = 3 \text{ mol/L}$:在水中溶解氟化铵(NH_4F) 55.5 g 用水稀释至 500 mL, 贮存在聚乙烯瓶或涂蜡瓶中。
- 4.15 氯化锌标准溶液:相当于每升含 1 g 氧化锌。称取在 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h 的基准氧化锌 1 g, 精确至 0.1 mg, 溶于 50 mL 水和 20 mL 盐酸(4.2)的混合溶液中, 再转移到 1 000 mL 容量瓶中用水稀释至刻度。
- 4.16 EDTA 二钠盐[乙二胺四乙酸二钠盐]标准滴定溶液 $c(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。
- 4.16.1 配制:在水中溶解 EDTA 二钠盐 3.72 g 用水稀释至 1 000 mL。
- 4.16.2 标定:用吸液管吸取 25 mL 氯化锌标准溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加 5 mL 盐酸(4.2)、2 mL 氯化铝溶液, 5 mL 氯化镁溶液和 10 mL 氟化铵溶液。滴加氨水刚呈碱性。用约 1 mL 硫酸酸化煮沸 30 s, 冷却至室温, 滴加氨水调至 $\text{pH} = 7$, 再加 0.5 mL。加 20 mL 缓冲溶液、60 mL 丙酮和 5 mL 2,4-戊二酮丙酮溶液。在冰浴中冷却后, 加 5 滴双硫腙指示剂和 1 滴次甲基蓝指示剂, 用 EDTA 二钠盐标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色即为终点。
- 4.16.3 校正因子:校正因子 T 表示 1 mL EDTA 二钠盐标准滴定溶液相当氧化锌的质量(g), 由公式(1)表示如下:

$$T = \frac{m_1}{40 V_1} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_1 ——在氯化锌标准溶液的制备中所用干燥的氧化锌的质量, g。

V_1 ——滴定氯化锌标准溶液所消耗 EDTA 二钠盐标准滴定溶液的体积, mL。

- 4.17 双硫腙指示剂:1 g/L 丙酮溶液, 将 0.01 g 双硫腙(1,5-二苯基硫卡巴腙)溶解在 10 mL 丙酮中, 每隔 48 h 需重新配制。
- 4.18 次甲基蓝指示剂:1 g/L 乙醇溶液, 将 0.1 g 次甲基蓝溶解在 100 mL 乙醇中。
- 4.19 广范 pH 试纸。

5 仪器

实验室常用仪器和以下装置。

- 5.1 马福炉:能控温在 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。
- 5.2 铂坩埚:容量为 50 mL。
- 5.3 凯氏烧瓶:250 mL。

6 分析步骤

6.1 称取试样 1 g, 精确至 0.1 mg。将该试样置于铂坩埚中, 按照 GB/T 4498—1997 中方法 A 进行灰化。冷却坩埚, 在灰分中加 10 mL 水和 10 mL 盐酸(4.2)加热煮沸, 将坩埚中的内容物转移到 250 mL 烧杯中, 并用玻璃棒捣碎任何结团的灰块。冷却后, 如果有不溶残渣存在按 6.2 进行试验。如果没有不溶物质存在, 按 6.3 进行试验。

采用说明:

1] 在灰分中加 50 mL 盐酸改为加 10 mL 盐酸。

6.2 用定量滤纸过滤残渣,保留滤液。把不溶残渣和滤纸一并置于另一铂坩埚中,加 2 mL 硫酸,然后在电炉上加热挥发剩余的硫酸。再将此坩埚移入 (550 ± 25) °C 的马福炉中灼烧至炭完全氧化为止。得到的就是纯净的灰分。

在通风橱中加 5~10 滴硫酸湿润残渣,加 5 mL 氢氟酸加热直至冒烟,表明硫酸已分解,立即停止加热。重复上述处理两次。

将坩埚中的内容物加 20 mL 盐酸(4.6),加热煮沸,冷却后过滤,并入保留的滤液中,用蒸馏水洗涤坩埚,洗涤液也并入滤液中。

6.3 如果需要,可煮沸该溶液或滤液至约 50 mL,冷却后转移到 100 mL 容量瓶中,加水至刻度。

6.4 试样若含有卤素橡胶用酸消化法处理及制备试液。

称取试样 1 g,精确至 0.1 mg 置于凯氏烧瓶中,加 10 mL 硫酸,缓慢加热直至试样完全裂解。小心加入 5 mL 硝酸。如果反应变得过于剧烈,将烧瓶放入盛冷水的烧杯中冷却,并在室温下放置至少 2 h 以后再重新加热。一旦初始反应平静下来,再缓慢加热混合物直至不再发生激烈反应,并提高加热温度直至反应物变黑。

加 1 mL 硝酸,并加热至进一步变黑。再继续这种处理,直到溶液变成无色或浅黄色。

如果消化时间较长需要再加约 1 mL 硫酸以防烧瓶内容物固化。

如果消化液中没有不溶物,冷却,加 0.5 mL 过氧化氢溶液和 2 滴硝酸加热至发烟。重复上述操作直至溶液不再褪色。冷却,再加 10 mL 水稀释,并加热至发烟。溶液冷却后,加 20 mL 盐酸(4.6),将酸消化液转移到 100 mL 容量瓶,每次用 5 mL 水洗涤凯氏烧瓶,洗涤三次,洗液也并入容量瓶中,用水稀释至刻度。

如果消化液中含有不溶物,冷却,将消化液连同残渣转入铂坩埚。用三份 5 mL 水洗涤烧瓶,蒸发至干,然后灼燃至所有的炭燃净。在通风橱中加 5~10 滴硫酸湿润残渣,加 5 mL 氢氟酸加热直至冒烟,表明硫酸已分解,立即停止加热。重复上述处理两次。将坩埚中的内容物加 20 mL 盐酸(4.6),加热煮沸,冷却后过滤于 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水洗涤坩埚,洗涤液也并入 100 mL 容量瓶中,并用水稀释至刻度。

6.5 按表 1 从容量瓶(6.3 或 6.4)中选择吸取定量试液于 250 mL 锥形瓶中。

表 1 试液量选取

氧化锌估计含量 %(m/m)	试液量 mL	所使用滴定管的容量 mL
≤ 3	25	10
$3 < \sim \leq 8$	10	10
> 8	10	50

6.6 如果需要,稀释该试样量至 25 mL,加 2 mL 氯化铝溶液,5 mL 氯化镁溶液和 10 mL 氯化铵溶液。滴加氨水至广范 pH 试纸¹⁾呈碱性。用约 1 mL 硫酸酸化,煮沸 30 s,冷却至室温。滴加氨水调至 pH=7,再多加 0.5 mL。加 20 mL 缓冲溶液,60 mL 丙酮和 5 mL 2,4-戊二酮丙酮溶液。在冰浴中冷却后加 5 滴双硫腙指示剂和 1 滴次甲基蓝指示剂²⁾。

用 EDTA 二钠盐标准滴定溶液滴定至溶液呈黄绿色即为终点。

7 分析结果

试样的锌含量 X 以氧化锌(ZnO)的质量百分数表示,由式(2)计算:

采用说明:

1) 用广范 pH 试纸代替甲基橙试纸。

2) 增加次甲基蓝指示剂。

$$X = \frac{T \times V_2 \times 100 \times 100}{V_3 \times m_2} \dots\dots\dots(2)$$

式中：T——EDTA 二钠盐标准滴定溶液的校正因子，ZnO g/mL；

V_2 ——滴定试样所消耗的 EDTA 二钠盐标准滴定溶液体积，mL；

V_3 ——所取试液体积，mL；

m_2 ——试样的质量，g。

8 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本国家标准编号；
- b) 使用灰化的方法；
- c) 结果及其表示结果的单位；
- d) 测定时任何观察到的异常现象；
- e) 本国家标准中不包括的任何操作；
- f) 试验日期和试验人员。



GB/T 11203—2001

版权专有 侵权必究

书号：155068 · 1-18045

定价： 6.00 元

科目 554—529