



中华人民共和国国家标准

GB/T 29613.2—2014/ISO 7270-2:2012

橡胶 裂解气相色谱分析法 第2部分： 苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定

Rubber—Analysis by pyrolytic gas-chromatographic methods—
Part 2: Determination of styrene/butadiene/isoprene ratio

(ISO 7270-2:2012, IDT)

2014-12-22 发布

2015-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

GB/T 29613《橡胶 裂解气相色谱分析法》分为两个部分：

——第1部分：聚合物(单一及并用)的鉴定；

——第2部分：苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定。

本部分为 GB/T 29613 的第2部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分使用翻译法等同采用 ISO 7270-2:2012《橡胶 裂解气相色谱分析法 第2部分：苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定》。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会通用试验方法分会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本部分起草单位：贵州轮胎股份有限公司、赛轮股份有限公司、中油股份独山子石化分公司研究院、北京橡胶工业研究设计院。

本部分主要起草人：周吉、何仙、刘爱芹、王德玉、孙枫、王文祥、周乃东、董彩玉。

橡胶 裂解气相色谱分析法 第2部分： 苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定

警告：使用本部分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。

提示：使用本部分规定的程序有可能使用或产生一些物质，或可能产生一些废物。这有可能会给本地环境带来危害，应参照相应的文件进行安全处理和处置。

1 范围

GB/T 29613 的本部分规定了使用裂解气相色谱法测定在生橡胶、未硫化胶、硫化橡胶中以共聚物、均聚物和(或)共聚物形式存在的苯乙烯(ST)/丁二烯(BD)/异戊二烯(IP)的比率。

本部分适用于测定苯乙烯/丁二烯/异戊二烯及其混合物的共聚物或三元共聚物。

注1：使用本部分时要求试验人员应具备一定的理论知识和实践经验，以便能够正确的按照本部分进行操作和分析试验结果。

注2：使用本方法测定苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率时会受树脂和高硫含量的影响。

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 1407:2011 橡胶 溶剂抽出物的测定(Rubber—Determination of solvent extract)

3 原理

首先根据已知苯乙烯(ST)/丁二烯(BD)/异戊二烯(IP)比率的样品和气相色谱图，测定裂解产物中每个组分(苯乙烯、丁二烯和异戊二烯)占三组分总和的百分比，绘制校准曲线。

在相同条件下对未知样品裂解并对裂解的产物进行分析，根据校准曲线确定样品中苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的比率。

4 试剂

所有试剂应为分析纯。

4.1 溶剂抽提

合适的溶剂，如丙酮、甲醇、丁酮。

4.2 载气

氮气或氦气。

4.3 火焰离子化检测器用到的气体

氢气和纯化后的压缩空气。

5 仪器

5.1 抽提装置

见 ISO 1407:2011 规定。

5.2 裂解气相色谱系统

5.2.1 仪器构成

裂解气相色谱系统主要由裂解装置、气相色谱仪、气相色谱柱及数据处理设备 4 部分组成。

5.2.2 裂解装置

下列类型的裂解装置均适用于本部分：微型炉裂解器、居里点裂解器、铂金丝裂解器。

5.2.3 气相色谱仪

配有火焰离子化检测器(FID)或热导检测器(TCD)的各种色谱仪均适用于本部分。FID 检测器最好使用毛细管柱。

5.2.4 气相色谱柱

适用于本部分的色谱柱有许多,其长度、内径和固定液均可进行适当的选择。对色谱柱的主要要求是挥发性裂解产物苯乙烯、丁二烯和异戊二烯单体的特征色谱峰本身和其他组分分离效果明显。

注 1: 毛细管柱比填充柱有更好的分离效率,它是适用的,但不是必需的。

注 2: 含有非极性聚二甲基硅氧烷或通过(二苯基、氨基丙基苯基或其他)部分改性的中极性硅氧烷毛细管柱是适用的。

注 3: 当使用普通色谱柱(30 m)时,很难将异丁烯和丁二烯完全分开。原因是在裂解气相色谱中,含有异戊二烯链段的橡胶在裂解时会产生裂解产物异丁烯,其保留时间与丁二烯的保留时间很接近,但是即使其没有完全分离,使用校准曲线也有可能将两者区分开。

5.2.5 数据处理设备

可使用记录仪、积分仪或计算机数据分析系统。

6 操作步骤

6.1 校准样品和未知样品的试样制备

6.1.1 用于绘制标准曲线的样品应至少为 3 个,且标样所包括的比率范围要能够包含未知样品的范围。

6.1.2 用于绘制标准曲线的样品的形态(生胶、未硫化胶、硫化胶)最好应与待测样品相同。

6.1.3 选择合适的溶剂,按照 ISO 1407:2011 的方法 B 对样品进行抽提。对于充油材料,抽提是必不可少的,否则抽出物会严重干扰裂解。选择的溶剂不应影响聚合物并应能抽提尽可能多的添加剂。抽提后,按 ISO 1407:2011 的 B 法烘干样品,去除残留溶剂。

注：操作油和填充油可能引起严重干扰。

6.1.4 根据裂解器的不同,取适量的样品,为了获得较好的重现性,样品的尺寸应尽可能的小,质量尽可能接近。

注：根据裂解器不同,一般取约 0.1 mg~5.0 mg 样品。

6.2 测试条件

6.2.1 用于绘制标准曲线的样品和待测未知样品的测试条件包括裂解温度应相同。

6.2.2 微型炉裂解器或居里点裂解器适宜的裂解温度是 500 ℃~600 ℃,铂金丝裂解器适宜的裂解温度是 600 ℃~750 ℃。所有的试验应使用相同的裂解温度。

6.2.3 气相色谱仪的操作条件取决于所使用的色谱柱。表 1~表 3 给出了典型的操作条件,图 1~图 3 给出了相对应的色谱图。

表 1 微型炉裂解器色谱仪(30 m 毛细管柱)推荐使用的操作条件

裂解条件	
装置	微型炉裂解器
裂解温度	550 ℃
气相色谱柱	
固定液	5% 二苯基-二甲基聚硅氧烷
膜厚	1.0 μm
柱内径	0.25 mm ID/不锈钢(钝化)
柱长	30 m
色谱条件	
载气流量	氦气, 0.8 mL/min
进样器温度	250 ℃
检测器类型	FID
检测器温度	300 ℃
升温程序	柱温 50 ℃ 恒温 2 min, 然后温度以 20℃/min 的速度从 50 ℃升至 280 ℃, 280 ℃恒温 10 min。

表 2 微型炉裂解器色谱仪(60 m 毛细管柱)推荐使用的操作条件

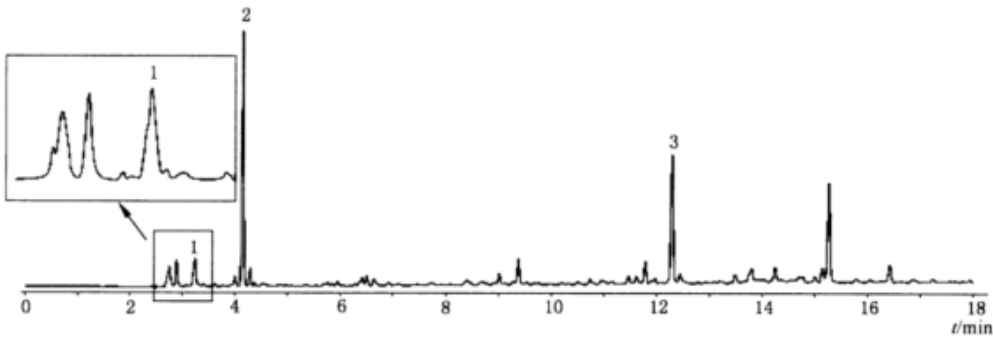
裂解条件	
装置	微型炉裂解器
裂解温度	550 ℃
气相色谱柱	
固定液	5% 二苯基-二甲基聚硅氧烷
膜厚	1.0 μm
柱内径	0.25 mm ID/不锈钢(钝化)
柱长	60 m

表 2 (续)

色谱条件	
载气流量	氦气,0.8 mL/min
进样器温度	250 ℃
检测器类型	FID
检测器温度	300 ℃
升温程序	柱温 50 ℃ 恒温 7 min,然后温度以 10 ℃/min 速度从 50 ℃ 升至 280 ℃,280 ℃ 恒温 10 min。

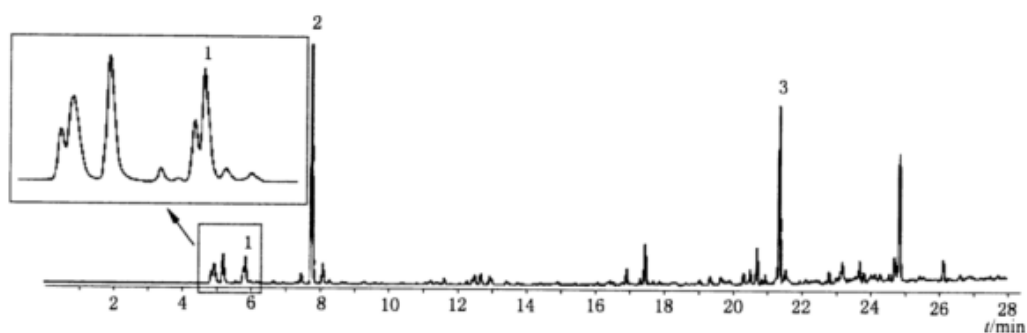
表 3 居里点裂解器色谱仪(填充柱) 推荐使用的操作条件

裂解条件	
装置	居里点裂解器
裂解温度	590 ℃ (3 s)
气相色谱柱	
固定相	20%的硅胶 710/60 目到 80 目酸性硅藻土 W(chromosorb W)
柱内径/材料	3 mm ID/不锈钢
柱长	3 m
色谱条件	
载气	氦气
检测器类型	FID
升温程序	50 ℃ 恒温 2 min,然后温度以 10 ℃/min 速度从 50 ℃ 升至 220 ℃,220 ℃ 恒温 10 min。



说明：
1——丁二烯；
2——异戊二烯；
3——苯乙烯。

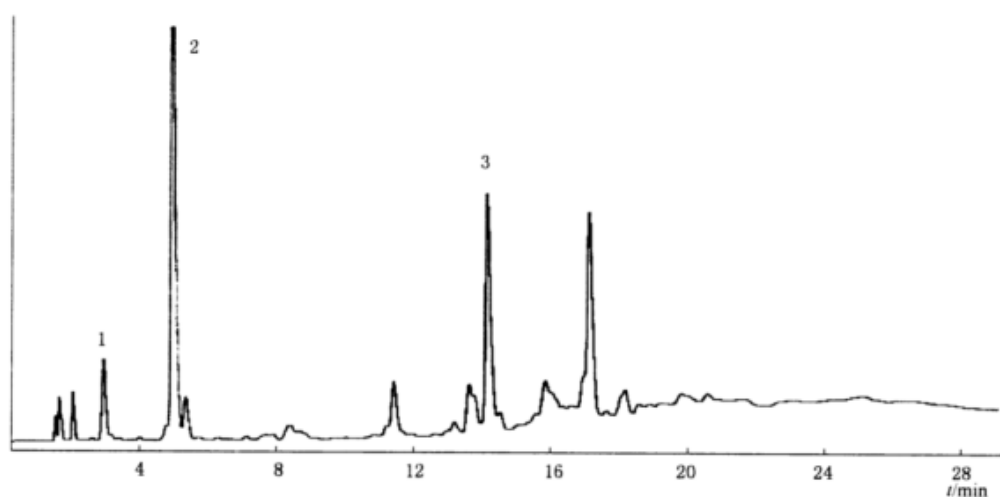
图 1 微型炉裂解气相色谱图(30 m 毛细管柱)示例



说明：

- 1——丁二烯；
2——异戊二烯；
3——苯乙烯。

图 2 微型炉裂解气相色谱图(60 m 毛细管柱)示例



说明：

- 1——丁二烯；
2——异戊二烯；
3——苯乙烯。

图 3 居里点裂解气相色谱图(填充柱)示例

6.3 绘制标准曲线

6.3.1 将样品放入裂解器中使其裂解,得到色谱图,重复此步骤分析所有的用于绘制标准曲线的样品。

6.3.2 根据 5.2.5 数据处理设备获得的数据,记录苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的峰面积 P_{ST} 、 P_{BD} 和 P_{IP} , 计算各峰面积相对于总峰面积的百分比 A_{ST} 、 A_{BD} 和 A_{IP} ,如下:

$$A_{ST} = \frac{P_{ST}}{P_{ST} + P_{BD} + P_{IP}} \times 100\%$$

$$A_{BD} = \frac{P_{BD}}{P_{ST} + P_{BD} + P_{IP}} \times 100\%$$

$$A_{IP} = \frac{P_{IP}}{P_{ST} + P_{BD} + P_{IP}} \times 100\%$$

式中:

A_{ST} ——苯乙烯占总峰面积的百分比;

A_{BD} ——丁二烯占总峰面积的百分比;

A_{IP} ——异戊二烯占总峰面积的百分比;

P_{ST} ——苯乙烯峰面积;

P_{BD} ——丁二烯峰面积;

P_{IP} ——异戊二烯峰面积。

6.3.3 根据标样裂解后得到的苯乙烯、丁二烯和异戊二烯峰面积百分比,分别绘制校准曲线。例如苯乙烯,以已知苯乙烯的相对于三个组分总和的百分比为 X 轴,以苯乙烯峰面积占总峰面积的百分比为 Y 轴,由最小二乘法得出苯乙烯回归线的斜率 a 和 Y 轴截距 b 。以同样方法绘制丁二烯和异戊二烯的校准曲线,得到其回归线斜率 c 和 e 及 Y 轴截距 d 和 f 。

6.4 未知组分样品的分析

6.4.1 在与绘制标准曲线所使用的样品相同的条件下裂解未知样品。

6.4.2 根据 5.2.5 数据处理设备获得的数据,记录苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的峰面积 Q_{ST} 、 Q_{BD} 和 Q_{IP} , 计算各峰面积相对于总峰面积的百分比 C_{ST} 、 C_{BD} 和 C_{IP} , 如下:

$$C_{ST} = \frac{Q_{ST}}{Q_{ST} + Q_{BD} + Q_{IP}} \times 100\%$$

$$C_{BD} = \frac{Q_{BD}}{Q_{ST} + Q_{BD} + Q_{IP}} \times 100\%$$

$$C_{IP} = \frac{Q_{IP}}{Q_{ST} + Q_{BD} + Q_{IP}} \times 100\%$$

式中:

C_{ST} ——苯乙烯峰面积占总峰面积的百分比;

C_{BD} ——丁二烯峰面积占总峰面积的百分比;

C_{IP} ——异戊二烯峰面积占总峰面积的百分比;

Q_{ST} ——苯乙烯峰面积;

Q_{BD} ——丁二烯峰面积;

Q_{IP} ——异戊二烯峰面积。

7 结果的计算

按照以下公式计算未知样品中苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的比率:

$$B_{ST} = \frac{C_{ST} - b}{a}$$

$$B_{BD} = \frac{C_{BD} - d}{c}$$

$$B_{IP} = \frac{C_{IP} - f}{e}$$

式中:

B_{ST} ——未知样品中苯乙烯的比率;

B_{BD} ——未知样品中丁二烯的比率;

B_{IP} ——未知样品中异戊二烯的比率。

a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 见 6.3.3。

C_{ST} 、 C_{BD} 、 C_{IP} 见 6.4.2。

8 精密度

参见附录 A。

9 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 有关样品的详细说明。
- b) 测试方法：
 - 1) 使用的标准号；
 - 2) 仪器和操作条件(裂解器型号、裂解温度、气相色谱仪和色谱条件)。
- c) 本部分没有包括的操作。
- d) 未知样品中苯乙烯/丁二烯/异戊二烯的比率。
- e) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)
精密度

A.1 概述

使用本方法对硫化橡胶进行测试的精密度试验是在 2001 年根据 ISO/TR 9272:1986 进行的,使用的仪器和测试条件如表 2。本方法精密度评估为 ISO/TR 9272 中定义的一水平精密度。

本精密度实验共有 6 个实验室参加。

未知样品为三个硫化样品 A、B、C,由不同比率的丁苯胶(SBR)和异戊胶(IR)混炼而成。用于绘制标准曲线的四个硫化胶校准样品,由不同比率的丁苯胶和异戊胶混炼而成。用于精密度实验的丁苯胶中丁二烯和苯乙烯的比率约为各 50%。

单次“测试结果”是由同一天内对未知样品进行两次试验取平均值得出的。全部测试结果是在 7 天中的不同两天进行测试得出的。

在没有文件证明本精密度测定结果实际适用于所试验的产品或材料的情况下,由本实验室间试验方案确定的精密度不适用于任一组材料或产品的验收或拒收。

A.2 结果

表 A.1~表 A.3 给出了精密度结果。

表 A.4 给出了用于对比试验的 3 个未知样品 A、B、C 的实际 SBR/IR 共混比率。

重复性:表 A.1~表 A.3 给出了按照试验测试得到的重复性 r 值。若两个试验结果大于 r 值,试验结果不可信,需重试。

再现性:表 A.1~表 A.3 给出了按照试验测试得到的再现性 R 值。若两个试验结果大于 R 值,试验结果不可信,需重试。

表 A.1 苯乙烯/丁二烯/异戊二烯中苯乙烯百分含量的精密度结果

样品	均值/%	实验室内			实验室之间			实验室数量
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)	
A	19.2	0.66	1.86	9.67	0.78	2.21	11.48	5
B	28.5	0.80	2.27	7.95	0.99	2.79	9.79	6
C	37.8	0.77	2.18	5.78	0.91	2.56	6.79	6
平均值	28.5	0.74	2.10	7.80	0.89	2.52	9.35	
注:表中符号的定义如下: S_r ——重复性标准差; r ——重复性,测量单位; (r) ——相对重复性,(相对)百分比; S_R ——实验室间标准差; R ——再现性,测量单位; (R) ——相对再现性,(相对)百分比。								

表 A.2 苯乙烯/丁二烯/异戊二烯中丁二烯百分含量的精密度结果

样品	均值/%	实验室内			实验室之间			实验室数量
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)	
A	17.7	0.28	0.80	4.54	0.51	1.44	8.18	5
B	27.1	0.48	1.36	5.03	1.61	4.56	16.87	6
C	36.5	0.35	0.99	2.72	0.51	1.43	3.93	6
平均值	27.1	0.37	1.05	4.10	0.88	2.48	9.66	
注：表中符号的定义同表 A.1。								

表 A.3 苯乙烯/丁二烯/异戊二烯中异戊二烯百分含量的精密度结果

样品	均值/%	实验室内			实验室之间			实验室数量
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)	
A	63.1	0.59	1.66	2.64	1.11	3.14	4.98	5
B	44.4	0.57	1.62	3.64	2.33	6.59	14.83	6
C	25.7	0.48	1.36	5.30	0.67	1.89	7.37	6
平均值	44.4	0.55	1.55	3.86	1.37	3.88	9.06	
注：表中符号的定义同表 A.1。								

表 A.4 样品橡胶 A、B、C 中丁苯胶和异戊胶比率

样品	SBR	IR
A	35	65
B	55	45
C	75	25

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

橡胶 裂解气相色谱分析法 第2部分：
苯乙烯/丁二烯/异戊二烯比率的测定
GB/T 29613.2—2014/ISO 7270-2:2012

*

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.net.cn

总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

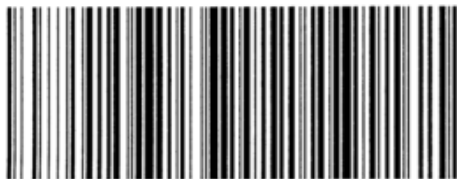
*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 19 千字
2015年1月第一版 2015年1月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-50765 定价 18.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 29613.2-2014