



中华人民共和国国家标准

GB/T 7043.2—2001
eqv ISO 8053:1995

橡胶中铜含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法

Rubber—Determination of copper content—
Zinc diethyldithiocarbamate photometric 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
橡胶中铜含量的测定
二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法
GB/T 7043.2—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: 155066·1-18057
网址 www.bzcbbs.com

科 目 593—546

版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533

前 言

本标准是等效采用 ISO 8053:1995《橡胶和胶乳—铜含量的测定—光度测定法》，对国家标准 GB/T 7765—1987《橡胶中铜含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法》修订而成。

本标准与 ISO 8053:1995 的主要差异：

- 适用范围增加硫化橡胶；
- 盐酸-硝酸混合液用量由 10 mL 改为 20 mL；
- 石蕊试纸改用广范 pH 试纸；
- 标准曲线酸用量由 5 mL 改为 1 mL 硫酸。

本标准与 GB/T 7765—1987 的主要差异：

- 用硫酸铜代替高纯铜配制标准溶液；
- 萃取液由三氯甲烷改为 1,1,1-三氯乙烷；
- 对被腐蚀瓷坩埚或石英坩埚增加氧化镁挂衬；
- 增加取样规定；
- 灰化温度由 $(800 \pm 25)^\circ\text{C}$ 改为 $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。

本标准自实施之日起，代替 GB/T 7765—1987。

本标准由国家石油和化学工业局提出。

本标准由全国橡标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：房海珍、邹涛。

本标准于 1987 年 12 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给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 8053 由 ISO/TC 45 橡胶和橡胶制品技术委员会制定。

第二版废止并代替第一版(ISO 8503:1986),第二版并对第一版进行了少量修订。

中华人民共和国国家标准

橡胶中铜含量的测定 二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法

GB/T 7043.2—2001
eqv ISO 8053:1995

代替 GB/T 7765—1987

Rubber—Determination of copper content—
Zinc diethyldithiocarbamate photometric 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，制定相应的安全和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

本标准规定了以光度法测定橡胶中微量铜含量的方法。

本标准适用于铜含量不超过10 mg/kg的天然和合成生胶、胶乳、混炼胶及硫化胶¹⁾。铜含量高于10 mg/kg的样品，调整试样质量或适当稀释溶液后也可测定。

本方法同样适用于经氢氟酸处理的含二氧化硅的橡胶。

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(eq. ISO 247:1990)

GB/T 8290—1987 天然浓缩胶乳 取样(neq ISO 123:1985)

GB/T 15340—1994 天然、合成生胶取样及制样方法(idt ISO 1795:1992)

3 原理

试样经灰化或用浓硫酸和硝酸消化，用柠檬酸铵络合存在的铁，然后除去析出的钙（如果含有），用氨水将溶液调为碱性后，与二乙基二硫代氨基甲酸锌的1,1,1-三氯乙烷溶液一起振荡，萃取出黄色铜络合物，测定溶液的吸光度由标准曲线求出铜含量。

4 试剂和溶液

分析时，只能使用分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 无水硫酸钠。

4.2 硫酸： $\rho=1.84$ g/mL。

4.3 硝酸： $\rho=1.42$ g/mL。

4.4 过氧化氢：30% (m/m)。

采用说明：

1) ISO 8053:1995 中无硫化胶。

- 4.5 氨水:25%(m/m)。
- 4.6 氢氟酸:40%(m/m)。
- 4.7 氧化镁。
- 4.8 1,1,1-三氯乙烷。
- 4.9 广范 pH 试纸。
- 4.10 柠檬酸溶液:50 g 柠檬酸溶于 100 mL 水中。
- 4.11 盐酸-硝酸混合酸溶液,按下述比例混合制备。
1 体积硝酸($\rho=1.42$ g/mL),2 体积盐酸($\rho=1.18$ g/mL),3 体积水。
- 4.12 盐酸溶液 [$c(\text{HCl})=5$ mol/L]:450 mL 盐酸稀释至 1 L。
- 4.13 二乙基二硫代氨基甲酸锌溶液:称取 1 g 二乙基二硫代氨基甲酸锌溶于 1 L 1,1,1-三氯乙烷中,如果没有二乙基二硫代氨基甲酸锌,可以按下述方法制备:将 1 g 二乙基二硫代氨基甲酸钠溶于水中,加入 2 g 硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),在 250 mL 分液漏斗中用 100 mL 的 1,1,1-三氯乙烷,萃取出所生成的二乙基二硫代氨基甲酸锌。放出 1,1,1-三氯乙烷层,并用 1,1,1-三氯乙烷稀释至 1 L。
本试剂应贮存于棕色瓶中,有效时间六个月。
- 4.14 铜标准溶液:称取 0.393 0 g 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),放入小烧杯中,用水溶解,加入 3 mL 硫酸,将溶液移至 1 L 容量瓶中,用水稀释刻度,摇匀,作为贮备液。此溶液每毫升中含铜 0.1 mg。
用移液管吸取 10 mL 铜标准溶液,放入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,此溶液相当于每毫升中含铜 0.01 mg,应在使用前由贮备液新配制。

5 仪器

实验室常用仪器和以下装置。

- 5.1 分光光度计:可测量光波在 435 nm 附近的吸光度,样品池光程为 10 mm。
- 5.2 分析天平:分度值为 0.1 mg。
- 5.3 马福炉:可控制温度在 $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。
- 5.4 瓷坩埚和铂坩埚:30 mL,50 mL,100 mL。瓷坩埚如被腐蚀过,必须衬挂大约 0.1 g 氧化镁,使它分布于底部与侧壁,防止铜的损失。铂坩埚则无需用氧化镁处理。
- 5.5 铂棒或聚四氟乙烯棒:搅拌用。

6 取样

- 6.1 生胶按 GB/T 15340 规定取样。
- 6.2 胶乳按 GB/T 8290 规定取样。
- 6.3 混炼胶或硫化胶样品,应尽可能使所选样品具有代表性,并剪成不大于 0.1 g 的小颗粒。

7 分析步骤

试样量的选取依据其铜含量,所选量应使吸光度读数为 0.3~0.8,当铜含量非常低时,其读数至少是空白吸光度的 10 倍,试样量的确定主要依赖于经验。

7.1 测定胶样中铜含量可用灰化法(7.1.1)或酸煮解法(7.1.2)制备试液,若橡胶中含卤素则应采用酸煮解法制备试液。

7.1.1 试样的灰化按 GB/T 4498—1997 中的 A 法

称取 10 g 剪碎的试料(精确至 0.001 g)置于瓷坩埚中,先在电炉上缓缓加热,使有机组分分解至无浓烟逸出,在不使其着火的情况下移入 $(950 \pm 25)^\circ\text{C}$ 马福炉中,灰化完全,取出坩埚,冷却。加少量水湿润

灰分,然后加入 20 mL¹⁾盐酸-硝酸混溶液,覆盖表面皿,在 100℃左右加热(30~60) min。若灰分完全溶解,将溶液倒入小锥形瓶中,并继续按 7.2 进行。

如果灰分没有完全溶解或已知存在硅酸盐,则按下述步骤进行。

重新取试样置铂坩埚按 GB/T 4498—1997 中的 A 法灰化。灰化后加几滴硫酸,加热至冒烟。冷却后,再加 3 滴硫酸和 5 mL 氢氟酸。在电炉上加热,同时用铂棒(或聚四氟乙烯棒)不时搅拌蒸发至干。重复该操作两次或直至无四氯化硅白烟存在,表明所有硅酸盐被除尽为止。

将坩埚冷却,用少量水湿润坩埚内容物,加 20 mL 盐酸-硝酸混合酸溶液覆盖表面皿,在约 100℃下加热(30~60) min。将溶液定量转移至一小锥形瓶中,继续按 7.2 进行。

7.1.2 酸解

称取 2 g 剪碎的试料(精确至 0.001 g)置于长颈烧瓶中,加入 4 mL 硫酸,3 mL 硝酸,加热长颈瓶进行消化。

注:7.1.2 中试剂用量适于 2 g 试样,如果试样多于 2 g,则酸的用量应随着试样的增多而适当加大。

如果反应激烈,可将长颈瓶置于冷水中冷却,一旦反应减弱,继续缓慢加热混合物至无激烈反应发生,然后提高温度加热至混合物呈现黑色。加 1 mL 硝酸,每次加入后加热至呈现黑色。

重复这样的处理至溶液变为无色或浅黄色,而且进一步加热溶液不再呈现黑色为止。如果延长酸消化时间,可加 1 mL 硫酸,防止烧瓶中内容物结块。为了破坏最后的微量有机物,冷却混合物,并加入 0.5 mL 过氧化氢和 2 滴硝酸,然后加热溶液至发烟,重复上述步骤 2~3 次,直至溶液的颜色不再进一步减退为止。溶液冷却后用 10 mL 的水稀释,并蒸发至发烟,最后将溶液冷却,加入 5 mL 的水。如果溶液中没有不溶物,则将酸消化液移至 250 mL 锥形瓶中,并用三份 5 mL 水冲洗长颈烧瓶,冲洗液并入锥形瓶中。然后按 7.2 继续进行。

如果溶液中有不溶物,可用滤纸把上层消化液滤入一个锥形瓶中,尽可能将不溶物残渣保留在长颈烧瓶中,加入 5 mL 盐酸(4.12)于长颈烧瓶中,加热溶液至开始沸腾。并剧烈旋转摇晃冲洗瓶壁。然后将瓶中内容物过滤,滤液并入锥形瓶中,用三份 5 mL 的水冲洗长颈烧瓶,冲洗液过滤后也并入锥形瓶中。然后按 7.2 继续进行。

7.2 加入 5 mL 柠檬酸溶液于锥形瓶中,冷却时若溶液保持澄清,则用氨水溶液逐滴进行中和至广范 pH 试纸²⁾刚呈碱性,若冷却时有硫酸钙结晶析出,则进一步冷却溶液至 10℃左右进行过滤,滤液收入第二个锥形瓶中,在用氨水溶液中和前,用三份 2 mL 冷却的水清洗过滤物。溶液冷却后,移入分液漏斗中再加 2 mL 氨水溶液。然后用水稀释至 40 mL 左右,用移液管加入 25 mL 二乙基二硫代氨基甲酸锌三氯乙烷溶液。振荡分液漏斗 2 min,分层后立即将 1,1,1-三氯乙烷层放入装有 0.1 g 无水硫酸钠的 100 mL 带塞烧瓶中,若静置 30 min 后,仍呈混浊状,可再加入少量无水硫酸钠直至溶液变澄清为止。

7.3 取 1,1,1-三氯乙烷层清液,倒入分光光度计比色池中,以 1,1,1-三氯乙烷为参比液,采用制备标准曲线的波长测定试液的吸光度,减去空白溶液吸光度,以校正读数。

7.4 空白溶液制法:用相应的试剂和相应的操作完成空白试验,不加试样,25 mL 空白溶液的铜含量不超过 2 mg/kg。

8 标准曲线的制备

8.1 在六个烧杯中分别加入每毫升含铜 0.01 mg 的铜标准溶液 0、2、4、6、8、10 mL 和 1 mL 硫酸³⁾和 10 mL 水及 5 mL 柠檬酸溶液,然后逐滴加入氨水溶液使之刚好呈碱性。冷却溶液,分别移入分液漏斗

采用说明

1) ISO 8053:1995 中用“10 mL”盐酸-硝酸混合酸溶液。

2) ISO 8053:1995 采用石蕊试纸。

3) ISO 8053:1995 采用 5 mL 硫酸。

各加 2 mL 氨溶液,再用移液管加入 25 mL 的二乙基二硫代氨基甲酸锌三氯乙烷溶液,振荡 2 min,分层后立即将 1,1,1-三氯乙烷层放入盛有约 0.1 g 无水硫酸钠的 100 mL 带塞烧瓶中。如果静置 30 min 后仍呈浑浊状态,应再加入少量无水硫酸钠。直至溶液澄清为止。(若灰化时坩埚用氧化镁挂衬,则标准液中必须有同样数量的氧化镁存在)。

8.2 取 1,1,1-三氯乙烷层清液,倒入分光光度计比色池中,以 1,1,1-三氯乙烷作参比液,测定在吸收波长为 435 nm 左右的吸光度,减去空白溶液吸光度以校正读数。

8.3 以 25 mL 溶液中铜含量(mg)对吸光度作标准曲线。标准曲线应定期进行校正。

9 结果的表述

试样中铜含量以 $X(\text{mg/kg})$ 表示。按式(1)计算。

$$X = \frac{m \times 1\,000}{m_0} \dots\dots\dots (1)$$

式中: m ——标准曲线上查得的试样铜含量,mg;

m_0 ——试料质量,g。

试验结果取二次测定的平均值。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 本国家标准的编号;
- 表明样品的处理方法:灰化法、酸煮解法;
- 是否进行氢氟酸处理;
- 测定结果和表示方法;
- 在测定过程中观察到的异常现象;
- 测定日期,试验人员。

