

ICS 83.080.20
G 32



中华人民共和国国家标准

GB/T 7139—2002
eqv ISO 1158:1998

塑料 氯乙烯均聚物和共聚物 氯含量的测定

Plastics—Vinyl chloride homopolymers and
copolymers—Determination of chlorine content

2002-09-24 发布

2003-04-01 实施

中 华 人 民 共 和 国 发 布
国家质量监督检验检疫总局

前 言

本标准是等效采用国际标准 ISO 1158:1998(E)《塑料 氯乙烯均聚物和共聚物 氯含量的测定》对推荐性国家标准 GB/T 7139—1987《氯乙烯均聚物和共聚物中氯的测定》修订而成。

本标准与 ISO 1158:1998(E)的主要差异为：

- 本标准规定过氧化钠的加入量为 10 g~15 g,而 ISO 1158:1998(E)规定过氧化钠的加入量为 14 g~15 g。
- 本标准以附录 A 的形式给出了样品装填的另一种方法。
- 本标准以附录 B 的形式给出了氯含量测定中化学分析操作方法,而 ISO 1158:1998(E)未具体规定。

本标准与 GB/T 7139—1987 的主要差异为：

- 本标准规定过氧化钠的加入量为 10 g~15 g,而原标准规定过氧化钠的加入量为 14 g~15 g。
- 本标准将方法 B 的样品称样精度规定为 0.01 mg,而原标准规定为 0.1 mg。
- 本标准根据与 ISO 1158 的对应关系,将标准名称进行了修改。

本标准自实施之日起,同时代替 GB/T 7139—1987。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 都是提示的附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会聚氯乙烯树脂产品分会(TC 15/SC 7)归口。

本标准起草单位:锦西化工研究院。

本标准主要起草人:陈沛云、齐玉林、杜凤梅、田友利。

本标准首次发布于 1987 年。

ISO 前言

国际标准化组织(ISO)是由各国标准化团体(ISO 成员体)组成的世界性的联合会。制定国际标准的工作通常由 ISO 技术委员会完成。各成员体若对某技术委员会确立的项目感兴趣,均有权参加该委员会的工作,与 ISO 保持联系的各国的官方或非官方的国际组织也可参加有关工作。在电工技术标准化方面 ISO 与国际电工委员会(IEC)保持密切合作关系。

由技术委员会通过的国际标准草案提交各成员团体表决,需取得至少 75% 参加表决的成员团体的同意,才能作为国际标准正式发布。

国际标准 ISO 1158 是由 ISO/TC 61/SC 9,塑料技术委员会热塑性材料分会制定的,第三版的本版代替已经被技术性修订的第二版(ISO 1158:1984)。

中华人民共和国国家标准

塑料 氯乙烯均聚物和共聚物
氯含量的测定

Plastics—Vinyl chloride homopolymers and
copolymers—Determination of chlorine content

GB/T 7139—2002
eqv ISO 1158:1998
代替 GB/T 7139—1987

1 范围

本标准规定了两种测定不含增塑剂或添加剂的氯乙烯均聚物和共聚物中氯含量的方法,即

——方法 A(燃烧弹);

——方法 B(燃烧瓶)。

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 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法

3 原理

试样用过氧化钠(方法 A)或气态氧(方法 B)氧化,然后用电位滴定法或容量滴定法滴定生成的氯化物。

4 试剂和材料

本标准所用试剂和水,在没有其他规定时,均使用分析纯试剂和 GB/T 6682 中的三级水或相当纯度的水。

4.1 硝酸溶液, $c(\text{HNO}_3)=2\text{ mol/L}$ 。

4.2 硝酸银标准滴定溶液, $c(\text{AgNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$ 或 0.05 mol/L 。

仅用于方法 A:

4.3 浓硝酸。

4.4 过氧化钠,粒状或粉状。

4.5 淀粉、蔗糖或乙二醇,作为助燃剂。

仅用于方法 B:

4.6 硝酸钠。

4.7 氢氧化钾溶液, 100 g/L 。

4.8 过氧化氢溶液, 300 g/L 。

4.9 氧气。

5 仪器

5.1 干燥箱,能保持在 $(50\pm 2)^\circ\text{C}$ 或 $(75\pm 2)^\circ\text{C}$ 。

- 5.2 天平,称量精度为 0.1 mg(方法 A)或 0.01 mg(方法 B)。
- 5.3 佛尔哈德滴定装置或电位滴定仪,具有适用于所选方法(A或B)所需的容量和精度的滴定管。
仅用于方法 A;
- 5.4 燃烧弹(例如帕尔弹或其他能得到相同的结果的燃烧弹。气点火或电点火。适宜的气点火燃烧弹见图 1)。
- 5.5 具盖镍钳锅,能装入燃烧弹(气点火)中,合适的尺寸:直径 25 mm,高 40 mm,如果测试样的量减少,可以用小一点的钳锅。
- 5.6 安全炉。
- 5.7 烧杯,容积 600 mL。

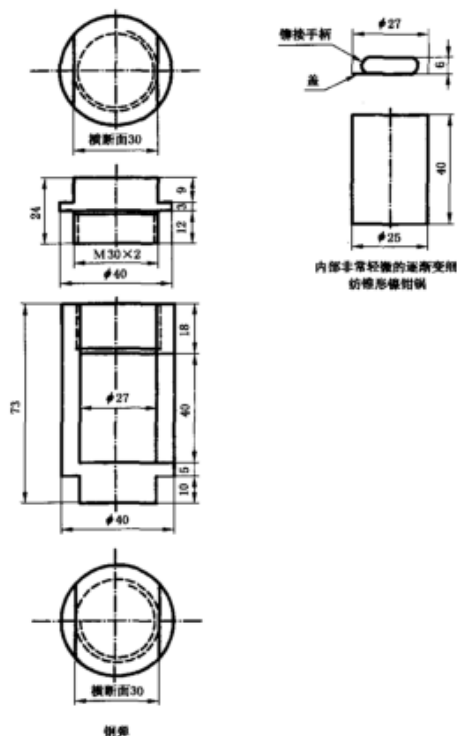


图 1 气体点火型燃烧弹实例(用于方法 A)

仅用于方法 B:

- 5.8 圆底或平底烧瓶,容积 500 mL 或 1 000 mL,设计成带有一个用于氧燃烧的头(见图 2),在瓶塞上连接一个直径 1.0 mm、长 120 mm 的螺旋形铂丝,适合的螺旋直径为 15 mm、长 15 mm,为安全起见,建议用金属网将烧瓶罩起来。
- 5.9 滤纸,大约 3 cm×3.5 cm,无卤素和灰分。
- 5.10 烧杯,容量 250 mL。



图 2 带有连接在瓶塞口铂丝的氧燃烧瓶实例(用于方法 B)

6 试样

样品应是粉状或粒状,如需要应切成1 mm~3 mm尺寸的小块,样品在烘箱中75℃下干燥2h或50℃下干燥16h。

7 步骤

7.1 方法 A(燃烧弹)

7.1.1 在镍钳锅(5.5)中(对于气体点火弹)先放入5 g~7.5 g过氧化钠(4.4),或放入燃烧弹的熔杯中(对于电点火弹),然后放入约0.25 g试样(称准至0.1 mg)与0.16 g~0.17 g助燃剂(4.5)混合,再放入5 g~7.5 g过氧化钠(4.4)。往钳锅或熔杯中加入过氧化钠应在一保护屏后操作,搅拌混合,然后盖好盖,将钳锅放入燃烧弹并拧紧燃烧弹。如果使用电点火燃烧弹,安装燃烧弹并轻敲使装量紧密。

7.1.2 点燃燃烧弹,如果使用气点火弹,应将其放入安全炉中,先在安全炉内使用一空弹调节火焰,以使火焰距弹体底部几毫米,然后移出空弹。将试样弹加热至300℃~400℃大约10 min,燃烧通常在50℃~60℃下开始,发出噼啪声,弹体底部开始发出灼热光。

7.1.3 冷却弹体,如果使用气体点火弹,打开它并取出钳锅将其小心放入装有100 mL蒸馏水的烧杯(5.7)中,并用表面皿立即盖住烧杯。当反应停止后,冲洗弹体内部和塞子,洗液放入烧杯中。如果使用电点火弹,冷却后拆下,打开头部并将物料倒入装有100 mL蒸馏水的烧杯(5.7)中,将熔杯躺放在同一烧杯中并立即用表面皿盖住。如果弹体在水中冷却,注意不要使水接触到塞子与弹体之间的接合处。

7.1.4 将烧杯加热使物料至沸,然后冷却,移出钳锅和盖或熔杯和燃烧头,用水冲洗并将洗液收集到烧杯中。

7.1.5 缓慢加15 mL浓硝酸(4.3),再边搅拌边滴加硝酸溶液(4.1)至混合物为中性,然后过量2 mL硝酸溶液(4.1)。

注:甲基橙为中和用的适宜指示剂。

7.1.6 用水稀释烧杯中物料至大约200 mL,用电位滴定法或佛尔哈德滴定法测定氮含量。

7.1.7 重复7.1.1至7.1.6所述步骤(不加试样),用与试样使用的同样量的过氧化钠和助燃剂做一空白燃烧试验。

7.1.8 当怀疑反应是否发生时,不要将弹体物料溶于水,因为这可能引起爆炸。弹体内物料应展放在干沙上,然后应在一安全距离用水喷射并继续用大量水冲洗。

7.2 方法 B(燃烧瓶)

7.2.1 在如图3a)所示并预先标记折叠线的滤纸上放入大约25 mg~35 mg称准至0.01 mg的试样,然后如图3b)、c)和d)折叠滤纸,并将其夹在铂螺旋上,将纸的尾部伸出。

7.2.2 向燃烧瓶中加入大约20 mL水、1 mL氢氧化钾溶液(4.7)和0.15 mL过氧化氢(4.8)溶液,用玻璃管以250~350 mL/min的速度通氧气5 min以排除空气。

7.2.3 点燃滤纸尾部并迅速将带有铂丝和燃烧的滤纸的瓶塞插入到烧瓶中。

7.2.4 燃烧期间,保持烧瓶倒置以使液体封住塞子底部,防止气体因塞子泄漏而逸出。燃烧结束后,转动烧瓶直立并在冷水流下轻轻摇动以迅速吸收所产生的氯化氢。

7.2.5 吸收30 min后,打开燃烧瓶,冲洗以使最后的体积约为60 mL,加约1 g硝酸钠(4.7)和2.5 mL硝酸溶液(4.1),煮沸溶液5 min。冷却后,将物料移入250 mL的烧瓶中(或按附录C方法操作),用电位滴定法或佛尔哈德滴定法测定氮含量。

7.2.6 重复7.2.1至7.2.5所述步骤(不加试样),用与试样使用的同样量的过氧化钠和助燃剂做一空白燃烧试验。

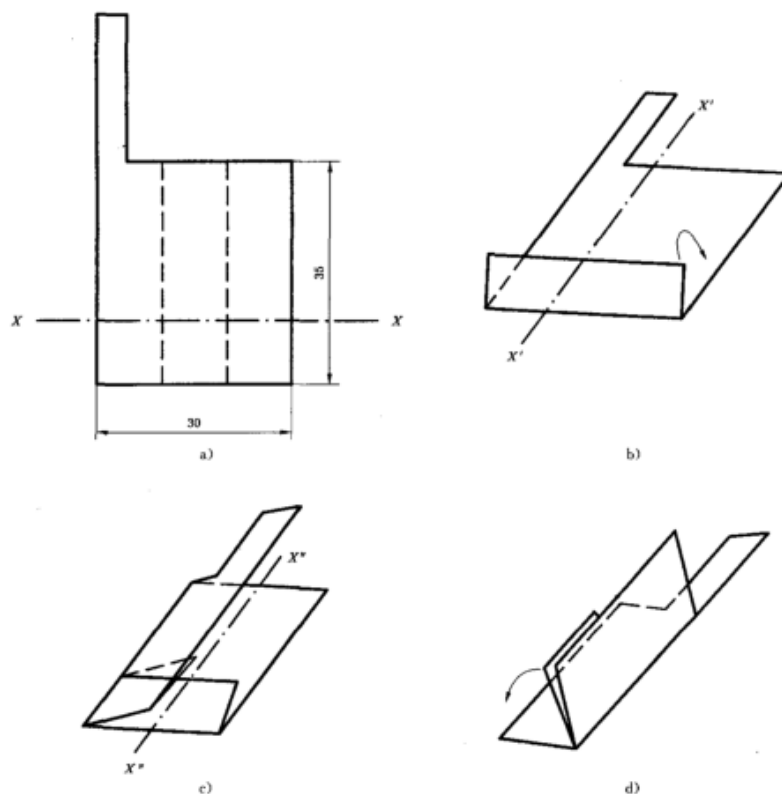


图3 含有试料的滤纸的折叠

8 结果表述

8.1 以质量分数 X 表示的干料的氯含量,由式(1)计算:

$$X = \frac{0.035453 \times c(V_1 - V_2)}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: V_1 ——测定所用硝酸银标准滴定溶液的体积, mL; V_2 ——空白试验所用硝酸银标准滴定溶液的体积, mL; c ——测定所用硝酸银标准滴定溶液的浓度, mol/L; m ——试样的质量, g;0.035453——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯的质量, g。

8.2 取平行测定结果的算术平均值为报告结果,测定值之差不超过 0.2%(绝对值)。

9 试验报告

试验报告应包括如下信息：

- a) 引用本国家标准；
- b) 用于鉴别样品的详细说明；
- c) 所用试验步骤(A)或(B)；
- d) 样品的百分氯含量；
- e) 试验日期。

附录 A

(提示的附录)

过氧化钠、淀粉或蔗糖试样的装填法

正文中的 7.1.1 亦可按下列步骤操作：

首先将 4 g~6 g 过氧化钠放入镍钳锅中，再加入 0.16 g~0.17 g 淀粉或蔗糖及 0.20 g~0.25 g 试样，称准至 0.1 mg。加盖轻轻摇匀，然后加入 2 g 过氧化钠，并用镍丝将全部物料搅拌均匀，再加入 4 g~7 g 过氧化钠，覆盖表面。轻轻敲击，使装填物密实，然后将已盖好盖子的坩锅放到燃烧弹内，并且封紧燃烧弹。

附录 B

(提示的附录)

佛尔哈德法测定氯含量(方法 A)

B1 试剂

B1.1 硝酸银标准滴定溶液， $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。

B1.2 硫氰酸铵标准滴定溶液， $c(\text{NH}_4\text{SCN})=0.1 \text{ mol/L}$ 。

B1.3 硫酸铁铵溶液，100 g/L。

B2 仪器

一般实验室仪器。

B3 步骤

将烧杯内的物料移入 250 mL 容量瓶中，在充分摇动下加入 50.00 mL 硝酸银标准滴定溶液(B1.1)，加水稀释至刻度，塞紧容量瓶，用力摇动 2 min，使氯化银沉淀结成块状。放置使溶液澄清，用干的滤纸、烧杯、漏斗过滤。弃去滤液最初部分，然后用 100 mL 移液管吸取滤液于 250 mL 三角瓶中，加入 2 mL 硫酸铁铵指示剂(B1.3)，在不断摇动下用硫氰酸铵标准滴定溶液(B1.2)滴定至溶液呈微橙红色为终点。

对空白燃烧试验的物料按上述步骤做一空白试验。

B4 结果表述

B4.1 以质量分数 X_B 表示的干料的氯含量，由式(B1)计算：

$$X_B = \frac{0.035453 \times c(V_{B1} - V_{B2})}{m \times 100/250} \times 100 \quad \text{..... (B1)}$$

式中： V_{B1} ——空白所用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积，mL；

V_{B2} ——测定所用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积，mL；

c ——测定所用硫氰酸铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

m ——试样的质量，g；

0.035453——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯的质量，g。

B4.2 取平行测定结果的算术平均值为报告结果,测定值之差不超过 0.2%(绝对值)。

附录 C

(提示的附录)

佛尔哈德法测定氯含量(方法 B)

C1 试剂

- C1.1 硝酸银标准滴定溶液, $c(\text{AgNO}_3)=0.05 \text{ mol/L}$ 。
 C1.2 硫氰酸铵标准滴定溶液, $c(\text{NH}_4\text{SCN})=0.05 \text{ mol/L}$ 。
 C1.3 硫酸铁铵溶液, 100 g/L 。

C2 仪器

- C2.1 一般实验室仪器。
 C2.2 微量滴定管, 10 mL 。

C3 步骤

将燃烧瓶内的物料冷却后移入 100 mL 容量瓶中,在充分摇动下加入 20.00 mL 硝酸银标准滴定溶液(C1.1),稀释至刻度。塞紧容量瓶,用力摇动 2 min ,使氯化银沉淀结成块状。放置使溶液澄清,用干的滤纸、烧杯、漏斗过滤。弃去滤液最初部分,然后用 50 mL 移液管吸取滤液于 250 mL 三角瓶中,加入 2 mL 硫酸铁铵溶液(C1.3),在不断摇动下,用硫氰酸铵标准滴定溶液(C1.2)滴定至溶液呈微橙红色为终点。

对空白燃烧试验的物料按上述步骤做一空白试验。

C4 结果表述

C4.1 以质量百分数 X_{Cl} 表示的干料的氯含量,由式(C1)计算:

$$X_{\text{Cl}} = \frac{0.035453 \times c(V_{\text{cl}} - V_{\text{el}})}{m \times 100/250} \times 100 \quad \text{..... (C1)}$$

式中: V_{cl} ——空白所用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积, mL ;

V_{el} ——测定所用硫氰酸铵标准滴定溶液的体积, mL ;

c ——测定所用硫氰酸铵标准滴定溶液的浓度, mol/L ;

m ——试样的质量, g ;

0.035453——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3)=1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的氯的质量, g 。

C4.2 取平行测定结果的算术平均值为报告结果,测定值之差不超过 0.2%(绝对值)。