



中华人民共和国国家标准

GB/T 33317—2016

塑料 酚醛树脂 六次甲基四胺含量 的测定 凯氏定氮法、高氯酸法和盐酸法

Plastics—Phenolic resins—Determination of
hexamethylenetetramine content—
Kjeldahl method, perchloric acid method and hydrochloric acid method

(ISO 8988:2006, MOD)

2016-12-13 发布

2017-07-01 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

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 8988:2006《塑料 酚醛树脂 六次甲基四胺含量的测定 凯氏定氮法、高氯酸法和盐酸法》。

本标准与 ISO 8988:2006 相比存在技术性差异,这些差异涉及的条款已通过在其外侧页边空白位置的垂直单线(|)进行了标示。

本标准与 ISO 8988:2006 的主要技术性差异及其原因如下:

——关于规范性引用文件,本标准做了具有技术性差异的调整,以适应我国的技术条件,调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中,具体调整如下:

• 用非等效采用国际标准的 GB/T 12805 代替 ISO 385;

——统一了标准中对质量及分析天平精密度要求的单位,统一为 g;因为国际标准原文中质量单位不统一,有的用 mg,有的用 g,不方便使用;

——修改了计算公式,采用溶液的实际浓度进行计算(见 3.6、5.6);因为国际标准中溶液浓度直接采用 0.10 和 0.20 代入计算,而实际配制浓度时会有偏差,采用溶液的实际浓度可提高结果准确度;

——将国际标准 3.7 中的再现性在本标准中列出并予以说明(见 3.7);因为凯氏定氮法未获得实验室间相关数据。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会热固性塑料分技术委员会(SAC/TC 15/SC 11)归口。

本标准起草单位:山东圣泉新材料股份有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、上海欧亚合成材料有限公司、常熟东南塑料有限公司、沙县宏盛塑料有限公司、中蓝晨光成都检测技术有限公司、北京利尔高温材料股份有限公司、枣阳华联摩擦材料有限公司、湖北飞龙摩擦密封材料股份有限公司。

本标准主要起草人:唐惠、徐玉莲、王永桂、陈则凌、崔惠民、陈基伟、赵平、刘丽、张前文、周国勇。

塑料 酚醛树脂 六次甲基四胺含量 的测定 凯氏定氮法、高氯酸法和盐酸法

1 范围

本标准规定了酚醛树脂中六次甲基四胺含量的三种测定方法。这三种方法是等效的。第3章规定的凯氏定氮法不适用于含其他氮化合物的酚醛树脂。第4章和第5章规定的高氯酸法和盐酸法不适用于含有其他酸性或碱性物质的酚醛树脂。如果树脂中含有可被高氯酸氧化的添加剂,则只能使用第5章规定的盐酸法。

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。

GB/T 12805 实验室玻璃仪器 滴定管(GB/T 12805—2011,ISO 385:2005,NEQ)

3 凯氏定氮法

警告——为了安全起见,凯氏定氮法必须在通风良好的通风橱内进行。

3.1 一般规定

本条款规定了酚醛树脂中以六次甲基四胺计的总氮含量的测定方法。本方法适用于六次甲基四胺含量 $\geq 0.5\%$ (质量分数)的酚醛树脂。

3.2 原理

在催化剂存在下,试样中的六次甲基四胺在浓硫酸中降解转变为硫酸氢铵。硫酸氢铵与氢氧化钠反应生成硫酸钠和氨。氨被蒸出并收集在盐酸溶液中。过量的盐酸在指示剂存在下用氢氧化钠标准溶液滴定。

3.3 试剂

除非另有说明,分析过程中所用试剂均为不含氮的分析纯试剂,所用水为蒸馏水或纯度相当的水。

3.3.1 浓硫酸:分析纯。

3.3.2 凯氏混合催化剂:由 97 g 十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、1.5 g 五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和 1.5 g 硒(Se)组成。

3.3.3 氢氧化钠:30%(质量分数)水溶液。

3.3.4 盐酸标准溶液:浓度为 0.10 mol/L。

3.3.5 氢氧化钠标准溶液:浓度为 0.10 mol/L。

3.3.6 混合指示剂溶液:60 mg 甲基红和 40 mg 亚甲基蓝溶解于 100 mL 乙醇中。

3.4 仪器

实验室普通仪器及以下仪器:

GB/T 33317—2016

3.4.1 凯氏定氮瓶:容积 250 mL 或 300 mL,用于消解。

3.4.2 蒸馏装置。

3.4.3 滴定管:容积 50 mL,分度值 0.1 mL;符合 GB/T 12805。

3.4.4 分析天平:精度 0.000 1 g。

3.4.5 碳化硅砂:用作沸石。

3.5 操作步骤

3.5.1 消解

称取 1 g~2 g 酚醛树脂于凯氏定氮瓶(3.4.1)中,精确至 0.001 g。加 5 g 混合催化剂(3.3.2)和 25 mL 浓硫酸(3.3.1)。小心加热直到混合物从黑色或琥珀色变得透明,透明后升温煮沸至 5 min 以上颜色不再变化。将消解的液体冷却至接近室温且刚好不凝固。小心加入 100 mL 蒸馏水,并将溶液定量转移到通有冷凝水的蒸馏装置的长颈瓶内,加几颗碳化硅砂(3.4.5)防止暴沸,加两滴混合指示剂(3.3.6),加 30% 氢氧化钠水溶液(3.3.3)直到发生碱性反应。然后用水蒸气蒸出反应产生的氨并收集在盛有 50 mL 盐酸(3.3.4)的接收瓶中,继续蒸馏直至收集到大约 300 mL 水。

3.5.2 滴定

蒸馏结束后,向接收瓶内滴加几滴混合指示剂(3.3.6),用滴定管(3.4.3)以氢氧化钠标准溶液(3.3.5)滴定过量的盐酸。

3.6 结果表示

六次甲基四胺含量以质量分数 w 表示,按式(1)计算:

$$w = \frac{(c_1 \times V_0 - c_2 \times V_1) \times 35.05}{1\,000 \times m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_1 ——盐酸标准溶液(3.3.4)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——氢氧化钠标准溶液(3.3.5)的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_0 ——接收瓶中盐酸溶液(3.3.4)的体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——反滴定消耗氢氧化钠标准溶液(3.3.5)的体积,单位为毫升(mL);

m_0 ——试样的质量,单位为克(g);

35.05 ——与 1 mL 0.1 mol/L 的盐酸相当的六次甲基四胺的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

3.7 再现性

本方法未获得实验室间数据,因此未得到再现性。

注:ISO 8988:2006 中凯氏定氮法再现性:六次甲基四胺含量测定结果的再现性不大于 0.30%(质量分数)。

3.8 测定次数

进行平行测定,计算两个测定结果的算术平均值为测量结果。如果平行测定结果之差的绝对值大于平均值的 5%,应重新进行平行测定。

4 高氯酸法

4.1 一般规定

本条规定了直接滴定树脂中六次甲基四胺含量的方法。测试结果可能受到酸性或碱性添加剂的影

响,这种情况下推荐使用凯氏定氮法;如果存在可被高氯酸氧化的添加剂,则使用盐酸法。

本方法适用于六次甲基四胺含量不小于 0.3%(质量分数)的酚醛树脂。

4.2 原理

用高氯酸滴定六次甲基四胺中的一个叔胺基。

4.3 试剂

除非另有说明,分析过程中所用试剂均为不含氮的分析纯试剂,所用水为蒸馏水或纯度相当的水。

4.3.1 六次甲基四胺:干燥。

4.3.2 丙酮:分析纯。

4.3.3 高氯酸:70%(体积分数)水溶液。

警告——有机物存在下高氯酸是危险的,因为过量的高氯酸会引发爆炸。

4.4 仪器

实验室普通仪器及以下仪器:

4.4.1 磁力搅拌器。

4.4.2 自动滴定管:标称体积至少为 15 mL,分度值 0.1 mL,带有聚四氟乙烯活塞。

4.4.3 烧杯:容积 100 mL。

4.4.4 容量瓶:容积 1 000 mL。

4.4.5 分析天平:精度 0.000 1 g。

4.4.6 pH 计。

4.5 操作步骤

4.5.1 高氯酸丙酮溶液的制备和标定

移取 8 mL 高氯酸溶液(4.3.3)于 1 000 mL 容量瓶(4.4.4)内,用丙酮(4.3.2)稀释至 1 000 mL。

用六次甲基四胺按下述方法标定所配制的溶液:

称取 0.15 g~0.17 g(精确至 0.000 1 g)六次甲基四胺(4.3.1)于 100 mL 烧杯(4.4.3)中,加入 30 mL~40 mL 丙酮(4.3.2)。按 4.5.2 所述滴定。

注:溶液颜色变深不会影响滴定结果。

滴定度以 T 表示,单位为 g/mL(以消耗 1 mL 高氯酸丙酮溶液所需要的六次甲基四胺的质量计),按式(2)计算:

$$T = \frac{m_1}{V_2} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

m_1 ——六次甲基四胺的质量,单位为克(g);

V_2 ——使 pH 值刚好降至 0 时所消耗的高氯酸丙酮溶液的体积,单位为毫升(mL)。

4.5.2 滴定

称取按 4.5.1 滴定度测量用的六次甲基四胺 100 倍质量的酚醛树脂于 100 mL 烧杯中,精确至 0.001 g。加 30 mL~40 mL 丙酮(4.3.2),放入磁力搅拌转子。将烧杯放在磁力搅拌器(4.4.1)上,插入 pH 计(4.4.6)的玻璃电极,打开磁力搅拌器和 pH 计。待树脂溶解后缓慢滴加按 4.5.1 制备的高氯酸丙酮溶液至 pH 值突然降到 0 以下。由于树脂溶于丙酮比六次甲基四胺快得多,pH 值可能因残余的六次甲基四胺的溶解而回升到 0 以上。继续滴定至 pH 值稳定在略低于 0 的位置。

GB/T 33317—2016

4.6 结果表示

六次甲基四胺含量以质量分数 w 表示,按式(3)计算:

$$w = \frac{V_3 \times T}{m_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

V_3 ——滴定消耗高氯酸溶液的体积,单位为毫升(mL);

T ——按 4.5.1 测定的滴定度(见 4.5.1),单位为克每毫升(g/mL);

m_0 ——试样质量,单位为克(g)。

4.7 测定次数

进行平行测定,计算两个测定结果的算术平均值为测量结果。如果平行测定结果之差的绝对值大于平均值的 5%,应重新进行平行测定。

5 盐酸法

5.1 一般规定

本条规定了一种用盐酸直接滴定酚醛树脂中六次甲基四胺含量的方法。有酸性或碱性添加剂存在时可能对结果有影响。在这种情况下,推荐使用凯氏定氮法。

本方法适用于六次甲基四胺含量不小于 0.3% 的树脂。

5.2 原理

按照树脂体系溶解性的不同,有两种方法:

——方法 A:树脂溶于丁醇和乙二醇的混合溶剂,六次甲基四胺含量用 0.1 mol/L 的盐酸进行电位滴定。如果树脂中含有不溶于混合溶剂的改性剂,可加入助溶剂进行溶解,如丙酮。

——方法 B:树脂溶于丙酮和水的混合溶剂,六次甲基四胺含量用 0.2 mol/L 的盐酸进行电位滴定。

5.3 试剂

除非另有说明,在分析过程中所用试剂均为分析纯试剂,所用水为蒸馏水或纯度相当的水。

5.3.1 丁醇-乙二醇混合溶剂:7:3(体积比)(方法 A);或丙酮-水混合溶剂:9:1(体积比)(方法 B)。

5.3.2 盐酸溶液:浓度为 0.10 mol/L,用丁醇-乙二醇混合溶剂(5.3.1)制备(方法 A);或浓度为 0.20 mol/L,用丙酮-水混合溶剂(5.3.1)制备(方法 B)。

5.3.3 丙酮:分析纯。

5.4 仪器

5.4.1 自动滴定仪。

5.4.2 烧杯:容积 100 mL。

5.4.3 分析天平:精度 0.000 1 g。

5.5 操作步骤

5.5.1 方法 A

称取 1 g(精确至 0.001 g)树脂于 100 mL 烧杯(5.4.2)中,加入 50 mL 丁醇-乙二醇混合溶剂(5.3.1),在

室温溶解,必要时在恒温水浴中溶解(不高于 40 ℃)。

使用自动滴定仪(5.4.1)用 0.1 mol/L 的盐酸溶液(5.3.2)按电位滴定法进行滴定。

5.5.2 方法 B

称取 1.9 g~2.1 g(精确至 0.001 g)树脂于 100 mL 烧杯中,加入 40 mL 丙酮-水混合溶剂(5.3.1),在室温溶解。

使用自动滴定仪(5.4.1)用 0.2 mol/L 的盐酸溶液(5.3.2)按电位滴定法进行滴定(滴定终点时 pH 值接近 3.2)。

5.6 结果表示

六次甲基四胺含量以质量分数 w 表示,按式(4)及式(5)计算:

方法 A:

$$w = \frac{c_1 \times V \times 140.2}{1\,000 \times m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

方法 B:

$$w = \frac{c_2 \times V \times 140.2}{1\,000 \times m_0} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

式中:

- c_1

——0.10 mol/L 的盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V

——滴定消耗盐酸溶液的体积,单位为毫升(mL)(方法 A 浓度为 0.10 mol/L,方法 B 浓度为 0.20 mol/L);
- m_0

——试样的质量,单位为克(g);
- c_2

——0.20 mol/L 的盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 140.2

——六次甲基四胺的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)。

5.7 测定次数

进行平行测定,计算两个测定结果的算术平均值为测量结果。如果平行测定结果之差的绝对值大于平均值的 5%,应重新进行平行测定。

6 试验报告

试验报告应包括如下内容:

- a) 注明采用本标准和使用的方法(凯氏定氮法或高氯酸法或盐酸法);
- b) 所有识别树脂测试的必要细节;
- c) 六次甲基四胺的质量分数,包括单次测试值和算术平均值;
- d) 测试日期。