



中华人民共和国国家标准

GB/T 8657—2014
代替 GB/T 8657—2000

苯乙烯-丁二烯生橡胶 皂和有机酸含量的测定

Styrene-butadiene rubber, raw—Determination of soap and organic-acid content

(ISO 7781:2008, MOD)

2014-07-08 发布

2014-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 8657—2000《苯乙烯-丁二烯生胶 皂和有机酸含量的测定》。

本标准与 GB/T 8657—2000 的技术差异如下：

- 修改了标准名称；
- 增加了警告；
- 修改了范围(见第 1 章)；
- 删除了采用固定 pH 值判定滴定终点的方法及相关内容(见 2000 年版的第 3 章、第 4 章、第 5 章、7.3、第 8 章和 9.2)；
- 增加了采用电位突跃判定滴定终点的方法及相关内容(见第 3 章、第 5 章、7.3、第 8 章、9.2 和附录 A)；
- 增加附录 B(资料性附录)“松香测试试验”。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 7781:2008《苯乙烯-丁二烯生胶 皂和有机酸含量的测定》(英文版)。

本标准与 ISO 7781:2008 的技术差异如下：

- 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:
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 15340 代替了 ISO 1795；
 - 删除了 ISO 385；
 - 删除了 ISO 648；
 - 删除了 ISO 1042；
 - 删除了 ISO 4799；
 - 增加了 GB/T 601。
- 删除了使用索式萃取器制备试液的方法。
- 删除了采用固定 pH 值判定滴定终点的方法及相关内容。
- 增加了采用电位突跃判定滴定终点的方法及相关内容(见第 3 章、第 5 章、7.3、第 8 章和规范性附录 A)。
- 增加了允许差(见第 9 章)。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会合成橡胶分技术委员会(SAC/TC 35/SC 6)归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、中华化学工业有限公司。

本标准主要起草人:耿占杰、范国宁、翟月勤、吴毅、薛慧峰、姚晓晖、王芳、李晓银、李叔萍、魏玉丽、王学丽、笄敏峰。

本标准所代替标准的历次发布情况为：

- GB/T 8657—1988、GB/T 8657—1992、GB/T 8657—2000。

苯乙烯-丁二烯生橡胶 皂和有机酸含量的测定

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法规是使用者的责任。

本标准中规定的某些分析方法可能会涉及使用物质或生成物质或产生废物,这些可能造成当地的环境危害。在试验之后应参考适当的安全操作文件进行处理。

1 范围

本标准规定了测定苯乙烯-丁二烯生橡胶中皂和有机酸含量的两种方法:A 法为指示剂法,B 法为自动电位滴定法。

本标准适用于乳液聚合型苯乙烯-丁二烯生橡胶。对于使用芳烃填充油和(或)对苯二胺类防老剂的苯乙烯-丁二烯生橡胶,宜采用 B 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 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法(GB/T 15340—2008,ISO 1795:2000,IDT)

3 方法概要

将样品制备成条状,用溶剂萃取出橡胶中的皂和有机酸,然后通过酸碱滴定测定皂和有机酸含量。

A 法采用指示剂法,用盐酸标准滴定溶液滴定以测定皂含量,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定以测定有机酸含量。

B 法采用电位滴定法,通过电位突跃点判定滴定等当点。采用返滴定方法,加过量酸用氢氧化钠标准滴定溶液滴定以测定皂和有机酸含量。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 萃取剂

4.1.1 乙醇-甲苯共沸液(ETA):将 7 份体积的无水乙醇与 3 份体积的甲苯混合。

4.1.2 乙醇-甲苯-水混合液:将 95 mL 的 ETA(4.1.1)与 5 mL 的蒸馏水混合。

4.2 盐酸标准滴定溶液: $c(\text{HCl})=0.05\text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制。

4.3 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1\text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制。

4.4 百里酚蓝指示剂:将 0.06 g 的百里酚蓝溶于 6.45 mL 的 0.02 mol/L 氢氧化钠溶液(由 4.3 稀释得到)中,并用蒸馏水稀释至 50 mL。

5 仪器

- 5.1 天平:精度为 1 mg。
- 5.2 加热器:恒温水浴、沙浴或电加热套。
- 5.3 广口锥形瓶:400 mL~500 mL。
- 5.4 回流冷凝器:球形或蛇形冷凝器。
- 5.5 容量瓶:250 mL。
- 5.6 移液管:100 mL。
- 5.7 移液管:2 mL。
- 5.8 锥形瓶:250 mL。
- 5.9 滴定管:1 mL。
- 5.10 滴定管:25 mL。
- 5.11 烧杯:150 mL。
- 5.12 自动电位滴定仪:带有非水电极,具有磁力搅拌功能、动态 pH 滴定模式、计算机数据处理系统和曲线评估功能。

6 试样制备

按 GB/T 15340 规定的方法制备试样,并剪成长不超过 10 mm,宽不超过 5 mm 的细条。称取约 2 g 试样,精确至 1 mg。

7 分析步骤

7.1 试液的制备

将一张圆形滤纸放入广口锥形瓶(5.3)底部,并加入 100 mL 萃取剂(4.1)。

注:一般使用乙醇-甲苯共沸液(4.1.1),对矾凝聚的橡胶,用乙醇-甲苯-水混合液(4.1.2)。

将制备好的试样逐一放入广口锥形瓶内,每次加入后旋转广口锥形瓶,使萃取剂完全浸润试样,减少粘连。将回流冷凝器(5.4)装在广口锥形瓶上,用加热器(5.2)加热。在回流条件下,缓慢煮沸 1 h 后,将萃取液转移至容量瓶(5.5)内。重新加入 100 mL 萃取剂,再缓慢煮沸 1 h,将此萃取液也转移至容量瓶(5.5)内。分别用 10 mL 萃取剂洗涤试样 3 次,洗涤液均转移至容量瓶中。待冷却至室温后,用萃取剂定容至 250 mL,混匀待用。

7.2 A 法:指示剂法

7.2.1 皂含量分析步骤

用移液管(5.6)吸取 100 mL 试液至锥形瓶(5.8)内,加入 6 滴百里酚蓝指示剂(4.4),用盐酸标准滴定溶液(4.2)滴定至颜色发生突变,记录消耗的盐酸标准滴定溶液的体积(V_1)。另吸取 100 mL 萃取剂用同样的方法做空白试验,记录消耗的盐酸标准滴定溶液的体积(V_2)。

7.2.2 有机酸含量分析步骤

用移液管吸取 100 mL 试液至锥形瓶内,加入 6 滴百里酚蓝指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液(4.3)滴定至颜色发生突变,记录消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积(V_3)。另吸取 100 mL 萃取剂用同样

的方法做空白试验,记录消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积(V_4)。

7.3 B法:自动电位滴定法

7.3.1 仪器准备

在滴定开始之前检查和排空滴定管路中的气泡,按表1设置自动电位滴定仪的参数,按规定的分析步骤进行滴定即可得到类似图A.1的试液滴定曲线和类似图A.4的空白滴定曲线。实验人员也可以根据自己的经验设置自动电位滴定仪的参数进行滴定,得到类似图A.1的试液滴定曲线和图A.4的空白滴定曲线。

表1 自动电位滴定仪的主要参数设置

参数	设定值
滴定模式	动态 pH 模式
加液管规格	5 mL
搅拌速度	使液面出现明显的漩涡,但不造成液体飞溅
信号漂移控制	50 mV
最小加液等待时间	0 s
最大加液等待时间	25 s
最小加液体积	0.01 mL
最大加液体积	关闭
滴定终止条件	加液体积 4 mL

7.3.2 试液分析步骤

用移液管(5.6)吸取 100 mL 试液于烧杯(5.11)中,用移液管(5.7)加入 2 mL 盐酸标准滴定溶液(4.2)。向烧杯中放一磁力搅拌子,置于自动电位滴定仪的测定台上,将电极插入盛有试液的烧杯中,开启搅拌,搅拌 2 min 后将滴定头插入试液中,用氢氧化钠标准滴定溶液进行滴定。

7.3.3 空白分析步骤

用移液管吸取 100 mL 萃取剂于烧杯中,用移液管(5.7)加入 2 mL 盐酸标准滴定溶液(4.2),用与分析试液时完全相同的滴定方法进行滴定。

7.3.4 确定滴定等当点

按照附录 A,对 7.3.2 和 7.3.3 得到的滴定曲线进行评估,确定滴定等当点,并记录等当点处氢氧化钠标准滴定溶液的体积,其中试液滴定曲线的等当点 EP1 和 EP2 分别对应 V_5 和 V_6 ,空白滴定曲线的等当点 EP1 和 EP2 分别对应 V_7 和 V_8 。

8 结果计算

8.1 皂含量计算

皂含量 w_s 以质量分数(%)表示,A 法测定的皂含量按式(1)计算,B 法测定的皂含量按式(2)计算:

$$w_s = \frac{0.25 \times (V_1 - V_2) \times c_1 \times K_s}{m} \dots\dots\dots (1)$$

$$w_s = \frac{0.25 \times (V_7 - V_5) \times c_2 \times K_s}{m} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

V_1 ——A 法滴定试液时消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——A 法滴定空白时消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_5 ——B 法滴定试液时,等当点 EP1 对应的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_7 ——B 法滴定空白时,等当点 EP1 对应的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——盐酸标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量,单位为克(g)。

K_s 值从下列数值中选用或由橡胶样品的生产厂家提供:

——306,当皂为硬脂酸钠时;

——368,当皂为松香酸钠时;

——337,当皂为 50:50 的硬脂酸钠与松香酸钠的混合物时;

——322,当皂为硬脂酸钾时;

——384,当皂为松香酸钾时;

——353,当皂为 50:50 的硬脂酸钾与松香酸钾的混合物时;

——345,当皂为 50:50 的硬脂酸钠与松香酸钾或硬脂酸钾与松香酸钠的混合物时。

当皂含量低于 0.05% 时,计算结果有可能出现负值,此时应将结果记为 0。

所得结果保留至小数点后两位。

注:由于橡胶中的皂不是单一的化学物质,因此,用指定的 K_s 值计算仅能得到皂含量的近似值。松香测试试验参见附录 B。

8.2 有机酸含量计算

有机酸含量 w_o 以质量分数(%)表示,A 法测定的有机酸含量按式(3)计算,B 法测定的有机酸含量按式(4)计算:

$$w_o = \frac{0.25 \times (V_3 - V_4) \times c_2 \times K_o}{m} \dots\dots\dots (3)$$

$$w_o = \frac{0.25 \times (V_6 - V_8) \times c_2 \times K_o}{m} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

V_3 ——A 法滴定试液时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——A 法滴定空白时消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_6 ——B 法滴定试液时,等当点 EP2 对应的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_8 ——B 法滴定空白时,等当点 EP2 对应的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的实际浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量,单位为克(g)。

K_o 值从下列数值中选用或由橡胶样品的生产厂家提供:

——284,当酸为硬脂酸时;

——346,当酸为松香酸时;

——315,当酸为 50:50 的硬脂酸与松香酸混合物时。

所得结果保留至小数点后两位。

注：由于橡胶中的有机酸不是单一的化学物质，因此，用指定的 K_o 值计算仅能得到有机酸含量的近似值。松香测试试验参见附录 B。

9 允许差

9.1 A 法

皂含量在 0~0.55% 时，平行测定的两个结果之差值不大于 0.03%；有机酸含量在 3.00%~8.00% 时，平行测定的两个结果之差值不大于 0.15%。

9.2 B 法

皂含量在 0~0.55% 时，平行测定的两个结果之差值不大于 0.04%；有机酸含量在 3.00%~8.00% 时，平行测定的两个结果之差值不大于 0.25%。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准的编号；
- b) 关于样品的详细说明；
- c) 分析过程使用的方法(A 法或 B 法)；
- d) 试验结果和单位的表示(注明 K_s , K_o 值)；
- e) 在试验过程中观察到的任何异常现象；
- f) 本标准或引用标准中未包括的任何自选操作；
- g) 试验日期。

附录 A (规范性附录) 滴定曲线评估

调出试验数据文件,打开仪器的曲线评估功能。典型的试液滴定曲线见图 A.1,用平行切线法确定试液滴定曲线的等当点 EP1(图 A.2)和 EP2(图 A.3)。典型的空白滴定曲线见图 A.4,用平行切线法确定空白滴定曲线的等当点 EP1(图 A.5)和 EP2(图 A.6)。

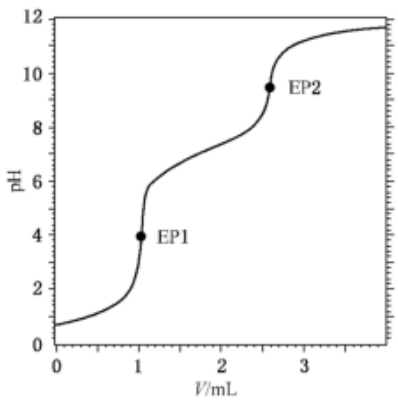


图 A.1 典型的试液
滴定曲线

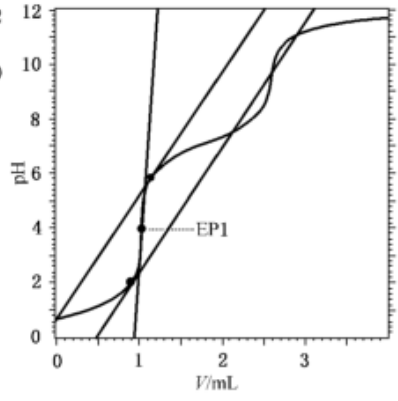


图 A.2 试液滴定曲线的等当点
EP1 示意图

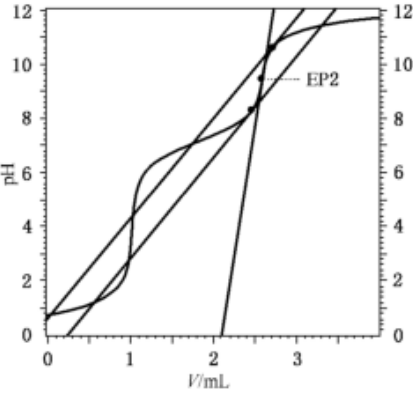


图 A.3 试液滴定曲线的等当点
EP2 示意图

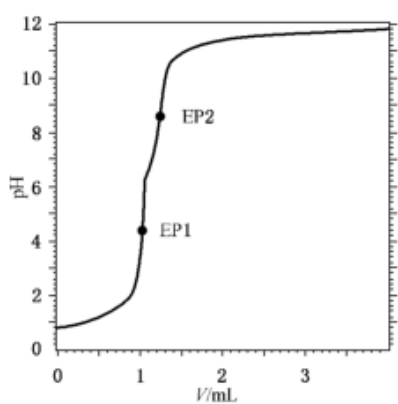


图 A.4 典型的空白
滴定曲线

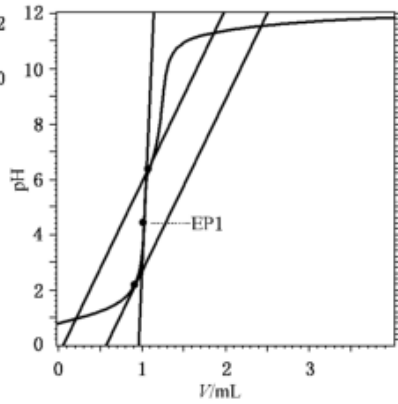


图 A.5 空白滴定曲线的等当点
EP1 示意图

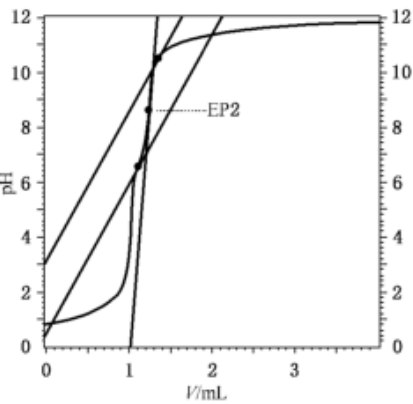


图 A.6 空白滴定曲线的等当点
EP2 示意图

附 录 B
(资料性附录)
松香测试试验

B.1 试剂

B.1.1 醋酸酐。

B.1.2 硫酸溶液：将 65 g 硫酸($\rho_{20}=1.84$ g/mL)与 35 g 水小心混合均匀。

B.1.3 高锰酸钾溶液： $c(\text{KMnO}_4)=0.000\ 2$ mol/L。

B.2 分析步骤

将约 3 mL 的醋酸酐(B.1.1)与少量试样混合，加入 2 滴硫酸(B.1.2)，如果出现短暂的比高锰酸钾溶液颜色还深的蓝紫色，则表明试样中有松香存在。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准

苯乙烯-丁二烯生橡胶
皂和有机酸含量的测定

GB/T 8657—2014

*

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.gb168.cn

服务热线: 400-168-0010

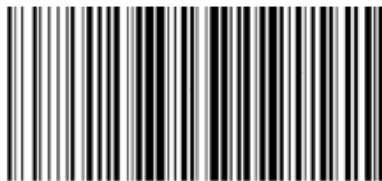
010-68522006

2014年12月第一版

*

书号: 155066 · 1-50376

版权专有 侵权必究



GB/T 8657-2014