

ICS 83.060  
G 40



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 7766—2008

代替 GB/T 13644—1992,

GB/T 13645—1992, GB/T 14836—1993, GB/T 18174—2000, GB/T 7766—2000, GB/T 9875—2001

---

## 橡胶制品 化学分析方法

Rubber products—Test methods for chemical analysis

2008-06-18 发布

2009-02-01 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

## 目 次

前言 .....	III
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 试剂 .....	1
4 通用试验方法 .....	2
4.1 范围 .....	2
4.2 样品制备及试验要求 .....	2
4.3 样品的初步测定 .....	3
4.3.1 试剂 .....	3
4.3.2 碳酸盐 .....	3
4.3.3 锑和铅 .....	3
4.3.4 炭黑 .....	3
4.3.5 钡盐 .....	3
4.3.6 石蜡烃 .....	3
4.3.7 蛋白质 .....	3
4.3.8 油膏 .....	3
4.3.9 其他填料 .....	4
4.3.10 橡胶的鉴别 .....	4
4.4 橡胶聚合物含量 .....	4
4.4.1 范围 .....	4
4.4.2 术语和定义 .....	4
4.4.3 计算 .....	4
4.5 配合剂含量 .....	5
4.6 通用试验方法的报告 .....	6
4.7 密度 .....	6
4.8 抽出物的分析 .....	10
4.8.1 范围 .....	10
4.8.2 方法概述 .....	10
4.8.3 丙酮抽提 .....	11
4.8.4 三氯甲烷抽提 .....	14
4.8.5 总抽提物 .....	15
4.8.6 氢氧化钾-乙醇抽提 .....	15
4.8.7 未皂化的丙酮抽出物 .....	16
4.8.8 石蜡烃 .....	17
4.8.9 矿物油 .....	17
4.8.10 快速回流抽提 .....	18
4.9 硫的分析 .....	19
4.9.1 范围 .....	19
4.9.2 术语和定义 .....	19
4.9.3 游离硫 .....	19

4.9.4	丙酮抽出的硫	20
4.9.5	用氧瓶燃烧法测定橡胶制品中的硫	20
4.9.6	熔融法测定硫的含量	23
4.9.7	锑不存在时无机硫的测定	24
4.10	填料分析	25
4.10.1	范围	25
4.10.2	填料含量的测定,灰分仲裁法	25
4.10.3	填料含量的测定,干法灰分法(可选)	26
4.10.4	硫酸盐法测定灰分	26
4.10.5	炭黑含量的测定。方法 A:硝酸消化法	27
4.10.6	炭黑含量的测定。方法 B:热解法	28
4.10.7	氮含量,以蛋白质计	29
4.11	灰分的分析	30
4.11.1	一般方法	30
4.11.2	二氧化硅和不溶性物质的含量	30
4.11.3	氧化铅的含量	31
4.11.4	铁和铝的氧化物( $R_2O_3$ )的含量	31
4.11.5	氧化钙	32
4.11.6	氧化镁	33
4.11.7	氧化锌	34
4.11.8	总钡含量(以硫酸钡形式计算)	36
4.11.9	碳酸钡	36
4.11.10	总锑含量	37
4.11.11	二氧化钛含量	38
5	橡胶聚合物的测定	40
5.1	范围	40
5.2	天然胶和合成聚异戊二烯橡胶聚合物的直接测定	40
5.3	氧瓶燃烧法测定氯含量	44
5.4	NBR 聚合物含量的估算	46
5.5	IIR 聚合物的直接测定	47
5.6	SBR 聚合物的估计	48
5.7	用仪器方法鉴别橡胶	51
附录 A(资料性附录)	锌-硝酸法测硫含量	52
A.1	范围	52
A.2	试剂	52
A.3	分析步骤	52
A.4	计算	53
附录 B(资料性附录)	橡胶聚合物的鉴定 化学方法	54
B.1	范围	54
B.2	试剂和材料	54
B.3	仪器	55
B.4	样品	56
B.5	分析步骤	56

## 前 言

本标准与 ASTM D297—1993(2006 年再批准)《橡胶制品 化学分析方法》(英文版)的一致程度为非等效。

本标准代替 GB/T 13644—1992《硫化橡胶中镁含量的测定 CyDTA 滴定法》,GB/T 13645—1992《硫化橡胶中钙含量的测定 EGTA 滴定法》,GB/T 14836—1993《硫化橡胶灰分的定性分析》,GB/T 18174—2000《橡胶中二氧化硅含量的测定》,GB/T 7766—2000《橡胶中炭黑含量的测定 硝酸消化法》,GB/T 9875—2001《橡胶聚合物的鉴定 化学方法》。

本标准与上述六项标准相比主要技术差异如下:

- 增加了通用化学分析方法,包括范围(本标准 4.1)、样品制备及试验要求(本标准 4.2)、样品的初步测定(本标准 4.3);
- 增加了橡胶聚合物含量的测定(本标准的 4.4);
- 增加了配合剂含量方法(本标准的 4.5);
- 增加了密度的分析方法(本标准的 4.7);
- 增加了 8 种抽出物的测定方法(本标准的 4.8);
- 增加了 3 种硫的测定方法(本标准的 4.9);
- 增加了 3 种填料分析方法(本标准的 4.10);
- 增加了灰分的分析和测定(本标准的 4.11);
- 修订了所有的试验步骤。

本标准的附录 A、附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本标准的主要起草单位:北京橡胶工业研究设计院、双星集团有限责任公司双星东风轮胎有限公司。

本标准的主要起草人:张燕、胡绪方、苍飞飞、姜云平、昌焰、谢君芳、丁晓英、刘学民、柳建爱、胡梦佳。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 13644—1992;
- GB/T 13645—1992;
- GB/T 14836—1993;
- GB/T 18174—2000;
- GB/T 7766—1987;GB/T 7766—2000;
- GB/T 9875—1988;GB/T 9875—2001。

## 橡胶制品 化学分析方法

**警告**——使用本国家标准的人员应有正规实验室工作的实践经验,本标准并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采用适当的安全和健康措施,并保证符合国家的有关法律法规的规定。

### 1 范围

1.1 本标准规定了测定橡胶制品组分及其含量的方法,包括通用试验方法、橡胶聚合物含量的测定方法。

1.2 本标准适用于“R”系列(见 GB/T 5576)的橡胶制品组分的定性和定量分析。其中许多方法可应用于天然橡胶或合成橡胶的分析。

### 2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注明日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注明日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 1232.1 未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分:门尼粘度的测定 (GB/T 1232.1—2000, eqv ISO 289-1:1994)
- GB/T 4499 硫化橡胶中防老化剂的测定 薄层色谱法 (GB/T 4499—1997, ISO 4645:1984, neq)
- GB/T 5576 橡胶和胶乳 命名法 (GB/T 5576—1997, ISO 1629:1995, idt)
- GB/T 6003.1 金属丝编织网试验筛 (GB/T 6003.1—1997, ISO 3310-1:1990, eqv)
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法 (GB/T 6682—1992, ISO 3696:1987, neq)
- GB/T 7359 合成橡胶术语 (GB/T 7359—1999, ISO 1382:1996, eqv)
- GB/T 7764 橡胶鉴定 红外光谱法 (GB/T 7764—2001, ISO 4650:1984, eqv)
- GB/T 8322 分子吸收光谱法术语 (GB/T 8322—1987, ISO 6286:1982, neq)
- GB/T 14838 橡胶与橡胶制品 试验方法标准 精密度的确定 (GB/T 14838—1993, ISO/TR 9272:1986 neq)
- ISO 383:1976 实验室玻璃器皿——通用的圆锥形磨口接头
- ISO 7270 橡胶聚合物(单一及并用)的鉴定——裂解气相色谱法

### 3 试剂

除非另有规定,使用的试剂均为分析纯试剂,实验用水应符合三级水的规定或同等纯度的水(见 GB/T 6682)。

- 3.1 乙酸,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99.7%) (GB/T 676)
- 3.2 甲酸,  $\text{HCOOH}$  (GB/T 15896)
- 3.3 盐酸,  $\text{HCl}$  (GB/T 622)
- 3.4 氢氟酸,  $\text{HF}$  (49%) (GB/T 620)
- 3.5 硝酸,  $\text{HNO}_3$  (GB/T 626)
- 3.6 磷酸,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) (GB/T 1282)
- 3.7 硫酸,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (GB/T 625)
- 3.8 氨水,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (GB/T 631)

## 4 通用试验方法

### 4.1 范围

4.1.1 本标准包括多种类型的橡胶制品分析,以测定非橡胶组分的类型和含量,并以此间接计算橡胶组分的含量。

4.1.2 对于橡胶制品中橡胶具体型号的分析,其方法的应用和局限性已在各种方法的范围部分分别给出。通过对已知或相似组分的校验,可以对将本方法应用于测定那些在特定试验方法的范围中未加注明的橡胶制品的类型的结果加以证实。

4.1.3 对于含蛋白质、游离碳、锑、铅、矿物油、石蜡烃和碳酸钡的橡胶制品,给出了特殊的分析方法。

4.1.4 用间接法测定橡胶制品中橡胶含量。此法是单独或分组测定非橡胶组分,然后计算其差值,以确定橡胶聚合物的含量(4.4.1~4.4.3)。使用本方法时,当不存在可分解的配合剂,例如在 550 °C 下可分解的碳酸盐、陶土、滑石棉、石棉、滑石粉、白炭黑、硫化锑、含卤素等组分和有机硅聚合物,若用灰分法(4.10.2 和 4.10.3)测定填料含量,能获得令人满意的结果。当存在陶土、白炭黑、滑石粉或任何其他含水合物填料的情况下,无法给出精确的结果。除非对在灰化时所损失的水合物的水作一校正。只有当这些填料的性质和量是已知的,才能作这样的校正。在有含卤素组分或硅橡胶的情况下,采用间接法不能得出精确的结果。当存在硫化锑或可在 550 °C 下分解的碳酸盐,且无上述干扰组分的情况下,通过测定总锑量(4.11.10)或与可分解的碳酸盐(通常是钙盐,4.11.5 或 4.11.6),从这些数据中计算原始配方含量。

4.1.5 如果存在油膏或高百分比矿物的橡胶,则没有方法可以精确确定橡胶含量或进行橡胶制品的全分析。

4.1.6 对于硬质胶制品中橡胶含量的测定,若存在 550 °C 下可分解的填料,没有精确的测定方法。

### 4.2 样品制备及试验要求

#### 4.2.1 样品制备

制备样品前,分析者应进行检查,确保样品本身未受污染。被分析样品应取自原始样品的各个部分,并与夹杂物分离。由于本方法所适用的橡胶制品的多样化,没有一种单一的将样品分到所需细度的方法可以适用于所有样品。因此,在 4.2.2 至 4.2.7 叙述了几种代用的方法。要求分析者选择一个最适合于所分析样品和现有设备的方法。

4.2.2 对于硫化了的软橡胶、混炼胶、生胶和许多再生胶样品,将样品混匀,并在干净的、冷的实验室开炼机上薄通 2 次~3 次,使样品变成粗粉末状或粗糙的薄片。如果样品为片状,则应调节开炼机的辊距,使得最终薄片的厚度不超过 0.5 mm。如果薄通后样品是粘性的,则可将样品卷在不会粘附也不会污染样品的衬垫材料中。如果被轧炼的样品是粉末状的,则应将粉末状样品转移到一个 14 目(1.40 mm)的筛子(见 GB/T 6003.1)里过筛,并借助粉碎直到全部样品通过筛子为止。

4.2.3 在没有开炼机的情况下,可用剪刀将样品剪碎,使样品能够通过 14 目(1.40 mm)的筛子。样品可剪成细长条,但应细到足以用手使其通过筛子。或把样品切成碎段,并振动筛子使其通过筛子。用剪刀应剪到全部样品都通过筛子为止。如有必要,为防止过筛后样品粘连,可用不会粘附也不会污染样品的衬垫材料将样品碎段包裹起来。

4.2.4 对于抽提分析,某些很粘的样品可按如下方法处理:将 2 g 样品置于两张抽提过的无灰滤纸之间,滤纸尺寸大约为 500 mm×100 mm。样品应被放置在一端,弄平样品,并使“夹层”纵向地通过一个冷的两辊紧密接触的匀速的橡胶压延机,使样品展平于整个滤纸的长度上,制成薄片的整个厚度不应超过 1.0 mm。如果没有橡胶压延机,则可将样品置于水压机或合钳中压成相似的薄片。这时,样品可以用手沿滤纸的长度方向大致展开,并同时在小范围内施加压力,直到整个样品弄平为止。

4.2.5 对于整个厚度不超过 1.0 mm 的浸胶织物,可将其切割成 1.5 mm<sup>2</sup> 的小块,然后混匀,作为分析用样品。如果纤维容易去除,则应将纤维分离,除非需要分析整个织物。

4.2.6 对于胶浆类样品,应在不高于 30 ℃ 的真空中蒸发干燥。残余物可如同未硫化样品一样进行分析。若需要检验溶剂,则可进行减压蒸馏。

4.2.7 对于硬质胶样品,应用锉将样品粉碎成粉末状,并用磁石清除铁屑。然后用 30 目 (600 μm) 的筛子过筛。留在筛子上的残余物应继续粉碎,直到全部样品通过筛子。

#### 4.2.8 空白试验

在整个测定过程中进行空白测定,以检查所用物质的纯度,并作相应的扣除。

#### 4.2.9 验证分析

需要进行验证分析时,可按试验方法进行重复测定。

### 4.3 样品的初步测定

#### 4.3.1 试剂

4.3.1.1 溴饱和的盐酸溶液:溴水 2 mL~3 mL,置于用凡士林涂塞的棕色玻璃瓶中,加盐酸溶液 (4.3.1.2) 100 mL 使成饱和溶液,置于暗处保存。

4.3.1.2 盐酸溶液 (1V+1V)。

4.3.1.3 丙酮 (GB/T 686)。

4.3.1.4 三氯甲烷 (GB/T 682)。

4.3.1.5 鞣酸溶液 (20 g/L)。

4.3.1.6 氢氧化钠溶液 (175 g/L)。

4.3.1.7 硫酸溶液 (1V+1V)。

#### 4.3.2 碳酸盐

放一小块样品于含有溴饱和的盐酸溶液 (4.3.1.1) 的试管中,如有气泡放出,表明存在碳酸盐。该方法不适合于丁基胶制品。

#### 4.3.3 铈和铅

称取 0.2 g~0.3 g 样品 (精确至 0.000 1 g),按照 4.10.2.4 或 4.10.3.4 的方法灰化,加 10 mL 盐酸溶液 (4.3.1.2),加热,将灰分溶解,用水稀释至大约 40 mL。倾析或过滤除去溶液中的残渣。在溶液中通入硫化氢,如有橘红色沉淀形成,表明存在铈。即可按照第 4.11.10 节测定橡胶试样中的铈。用水稀释至约 400 mL,然后再次通入硫化氢,如有黑色沉淀出现,表明存在铅。

#### 4.3.4 炭黑

将部分试样与硝酸溶液一起加热,直到不再起泡沫为止。如液体为黑色的,表明有炭黑存在。该方法不适合于丁基胶制品。

#### 4.3.5 钡盐

若样品中含有碳酸盐,灰化少量样品。用盐酸溶液 (4.3.1.2) 溶解灰分,冷却,过滤,加数滴硫酸溶液 (4.3.1.7) 于滤液中。若在过量的盐酸中出现白色沉淀,则表明滤液中有可溶性钡盐存在。可溶性钡盐的存在,要求其有机硫的测定应采用熔融法 (4.9.6)。

#### 4.3.6 石蜡烃

当存在石蜡时,在丙酮抽出液中,石蜡在 -5 ℃ 下将凝固,以白色絮状沉淀粘附在烧瓶壁上。

#### 4.3.7 蛋白质

按照 4.8.5 规定,将样品用丙酮和三氯甲烷混合溶剂 (32V+68V) 抽提 8 h,干燥样品,用热水蒸煮 1 h,过滤,冷却。在滤液中加数滴新制备的鞣酸溶液 (20 g/L),停放数分钟,如果溶液变浑浊,表明存在蛋白质,应按 4.10.7 所述方法测定。

#### 4.3.8 油膏

用氢氧化钠溶液 (175 g/L) 蒸煮由蛋白质 (4.3.7) 试验所留下的橡胶。轻轻倒出液体,稀释,用盐酸溶液 (4.3.1.2) 酸化。若溶液变浑浊或出现沉淀,则表明存在油膏,并应测定氢氧化钾-乙醇抽出物 (4.8.6)。

4.3.9 其他填料

若灰分可溶于盐酸溶液(4.3.1.2),则表明不存在陶土、二氧化硅、硅酸盐、二氧化钛、硫酸钡和锌钨白。若灰分不溶于盐酸溶液(4.3.1.2),则表明可能有这些填料存在。如果想知道灰分的成分,则需要对灰分进行全分析。

4.3.10 橡胶的鉴别

如果想鉴别样品中橡胶的类型,则可参见附录 B 进行鉴别。

4.4 橡胶聚合物含量

4.4.1 范围

本方法规定了由 100% 减去非橡胶组分的总和而得到橡胶含量的方法。

本方法适用于 NR、IR、SBR 和 BR 制品。也可应用于 IIR 制品,但应使用丁酮抽提,而不是用丙酮抽提。

4.4.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

4.4.2.1

**混合胶 rubber as compounded**

大约相当于橡胶制品生产中所用的非填充橡胶。

注:在生胶中因存在一定量的非橡胶物质,混合胶含量与橡胶聚合物的含量不同。对于合成橡胶,混合胶含量随橡胶类型和生产厂不同而变,不能给出明确的质量分数(百分数),一般认为除丁苯橡胶外,混合胶含量等于橡胶聚合物的含量(见表 1)。

表 1 换算系数

橡胶类型	A	D	密度/ (Mg/m <sup>3</sup> )
天然橡胶	94/97	0.94	0.91 <sup>a</sup>
异戊橡胶	1.00	1.00	0.95 <sup>b</sup>
丁苯橡胶 <sup>c</sup>	1.00	0.92	0.94 <sup>b</sup>
顺丁橡胶	1.00	1.00	0.90 <sup>b</sup>
丁基橡胶	1.00	1.00	0.92 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Wood. L. A., “橡胶物理连续性的值”, 橡胶化学与技术, 1939 年第 12 卷, 第 130 页。  
<sup>b</sup> Wake. W. C., “橡胶及橡胶类聚合物的分析”, 英国伦敦 Maclaren and Sons 有限公司, 1958 年, 42 至 45 页。  
<sup>c</sup> 含结合苯乙烯 23.5%, 非充油。

4.4.2.2

**橡胶的体积分数 rubber by volume**

混合胶所占的橡胶制品的体积分数。

4.4.2.3

**橡胶聚合物 rubber polymer**

天然橡胶和合成橡胶所特有的主要成分。

4.4.2.4

**橡胶聚合物的体积分数 rubber polymer by volume**

橡胶聚合物所占的橡胶制品的体积分数。

4.4.3 计算

橡胶含量以质量分数或体积分数表示,按以下公式计算:

橡胶聚合物的含量以质量分数 C 计,数值以 % 表示,按公式(1)计算:

$$C = A(100 - B) \quad \dots\dots\dots(1)$$

混合胶的含量以质量分数  $G$  计,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$G = \frac{C}{D} \quad \dots\dots\dots(2)$$

橡胶聚合物的体积分数以  $H$  计,数值以%表示,按公式(3)计算:

$$H = \frac{CE}{F} \quad \dots\dots\dots(3)$$

混合胶的体积分数以  $K$  计,数值以%表示,按公式(4)计算:

$$K = \frac{GE}{F} \quad \dots\dots\dots(4)$$

公式(1)、(2)、(3)、(4)中:

$A$ ——表 1 中列出的换算系数;

$B$ ——按照 4.8.5(或 4.8.3 和 4.8.4)、4.8.6、4.9.6、4.10.5(方法 A)或 4.10.6(方法 B)和 4.10.7 节所测定的总抽出物含量、氢氧化钾-乙醇抽出物含量、结合硫含量、无机填料含量、炭黑含量和蛋白质含量(均为质量分数,以%表示)的总和;

$C$ ——橡胶聚合物的质量分数, %;

$D$ ——表 1 中列出的换算系数;

$E$ ——按 4.7 方法测定的橡胶制品密度;

$F$ ——表 1 中列出的橡胶密度;

$G$ ——混合胶的质量分数, %。

#### 4.5 配合剂含量

4.5.1 为了测定制品的品种和各组分含量,橡胶制品的全分析除了测定含胶率外,还需要测定 4.5.2~4.5.6 所列的成分的含量。

##### 4.5.2 混合胶中的丙酮抽出物

以混合胶为基础,混合胶中丙酮抽出物的含量以质量分数  $C_c$  计,数值以%表示,按公式(5)计算:

$$C_c = \frac{A_c}{B_c} \times 100 \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中:

$A_c$ ——丙酮抽出物的质量分数, %;

$B_c$ ——混合胶的质量分数, %。

##### 4.5.3 混合胶中的硫磺

以混合胶为基础,混合胶中硫磺的含量以质量分数  $C_s$  计,数值以%表示,按公式(6)计算:

$$C_s = \frac{A_s}{B_s} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中:

$A_s$ ——总硫的质量分数, %;

$B_s$ ——混合胶的质量分数, %。

##### 4.5.4 无机填料

无机填料可以作为一个整体来测定,也可分别进行测定。按 4.6 中表 2 中的 18 项~28 项进行报告。

##### 4.5.5 可燃性填料

炭黑和蛋白质是可燃性填料,它们可以分别测定。

##### 4.5.6 添加剂

添加剂诸如油膏、其他橡胶代用品和软化剂是不能精确测定的。对它们的存在和含量的估测,可以

通过丙酮、抽出物、三氯甲烷抽出物和氢氧化钾-乙醇抽出物、不皂化物、石蜡烃和矿物油的测定来发现。并且这些结果应在全分析报告中提出。

#### 4.6 通用试验方法的报告

4.6.1 如果不需要详细填料分析,则报告可以包括表2中1项~17项中的任何项或全部项。若需要详细分析无机填料,报告也可以包括表2中18项~28项中的任何项或全部项。

表2 通用试验方法报告内容

项目序号	测试项目	相应章节
1	丙酮抽出物	4.8.2.1和4.8.3
2	石蜡烃	4.8.8
3	矿物油	4.8.9
4	三氯甲烷抽出物	4.8.4
5	游离硫	4.9.3
6	结合硫	4.9.2.1
7	总硫	4.9.2.4
8	无机填料	4.10
9	炭黑	4.10.5、4.10.6
10	氮含量	4.10.7
11	橡胶聚合物	4.4或5.1~5.7
12	橡胶聚合物的体积	4.4
13	混合天然橡胶或合成橡胶	4.4
14	混合天然橡胶或合成橡胶的体积	4.4
15	按混合胶计算的丙酮抽出物的质量分数	4.5.2
16	按混合胶计算的硫磺的质量分数	4.5.3
17	密度	4.7
18	二氧化硅和不溶性物质	4.11.2
19	二氧化硅	4.11.2
20	氧化铅	4.11.3
21	铁和铝的氧化物	4.11.4
22	氧化钙	4.11.5
23	氧化镁	4.11.6
24	氧化锌	4.11.7
25	碳酸钡	4.11.9
26	硫酸钡	4.11.8
27	硫化锑	4.11.10
28	二氧化钛	4.11.11

#### 4.7 密度

4.7.1 范围:测定密度的方法有密度瓶法、密度称重法和压缩体积密度计法。在24.5℃~25.5℃温度下进行测定。在橡胶制品的膨胀系数是已知的情况下,可在任何合适的温度下进行测定,然后校正至

25 ℃的密度。

#### 4.7.2 密度瓶法

##### 4.7.2.1 试剂

4.7.2.1.1 乙醇(GB/T 678)。

##### 4.7.2.2 仪器

###### 4.7.2.2.1 密度瓶

4.7.2.2.2 天平:分析天平应精确到 1 mg。

##### 4.7.2.3 方法步骤

用密度瓶测定密度,要用乙醇代替水以消除由于气泡造成的误差。

##### 4.7.2.4 计算

样品的密度用  $d_{25\text{ }^\circ\text{C}}$  表示,单位:  $\text{Mg}/\text{m}^3$ ,按公式(7)计算:

$$d_{25\text{ }^\circ\text{C}} = \frac{0.9971A}{A - (B - C)} \times D \quad \dots\dots\dots(7)$$

式中:

A——样品的质量的数值,单位为克(g);

B——充满样品和乙醇的密度瓶的质量的数值,单位为克(g);

C——充满乙醇的密度瓶的质量的数值,单位为克(g);

D——乙醇的密度的数值(25 ℃),单位为兆克每立方米( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )。

#### 4.7.3 密度称重法

##### 4.7.3.1 试剂

乙醇(GB/T 678)。

##### 4.7.3.2 分析步骤

先称取样品在空气中的质量,然后用乙醇浸渍样品,这样有助于消除在水中测定时产生气泡造成误差,吸去乙醇,然后(推荐)采用一根很细的金属线作为悬挂线,将样品悬挂于水中,称量样品质量。

##### 4.7.3.3 计算

样品的密度用  $d_{25\text{ }^\circ\text{C}}$  表示,单位:  $\text{Mg}/\text{m}^3$ ,按公式(8)计算:

$$d_{25\text{ }^\circ\text{C}} = \frac{0.9971A}{A - (B - C)} \quad \dots\dots\dots(8)$$

式中:

A——试样的质量的数值,单位为克(g);

B——试样与悬挂线在水中的质量的数值,单位为克(g);

C——悬挂线在水中的质量的数值,单位为克(g)。

#### 4.7.4 压缩体积密度计

##### 4.7.4.1 范围

本方法是用压缩体积密度计测定生胶、炭黑母炼胶或混炼胶等橡胶材料的密度。它是通过“试样的质量与压缩试样的体积”之比值来测定橡胶材料的密度。

##### 4.7.4.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

###### 4.7.4.2.1

**压缩体积 compressed volume**

将一压缩力施加到未硫化橡胶试样上。该力应大到足以使试样流动直至完全变形,成为柱塞筒形混炼室内壁的形状。由此得到的最后平衡体积就是压缩体积。

4.7.4.2.2

密度 density

试样的质量与试样的压缩体积之比值。

4.7.4.3 方法概述

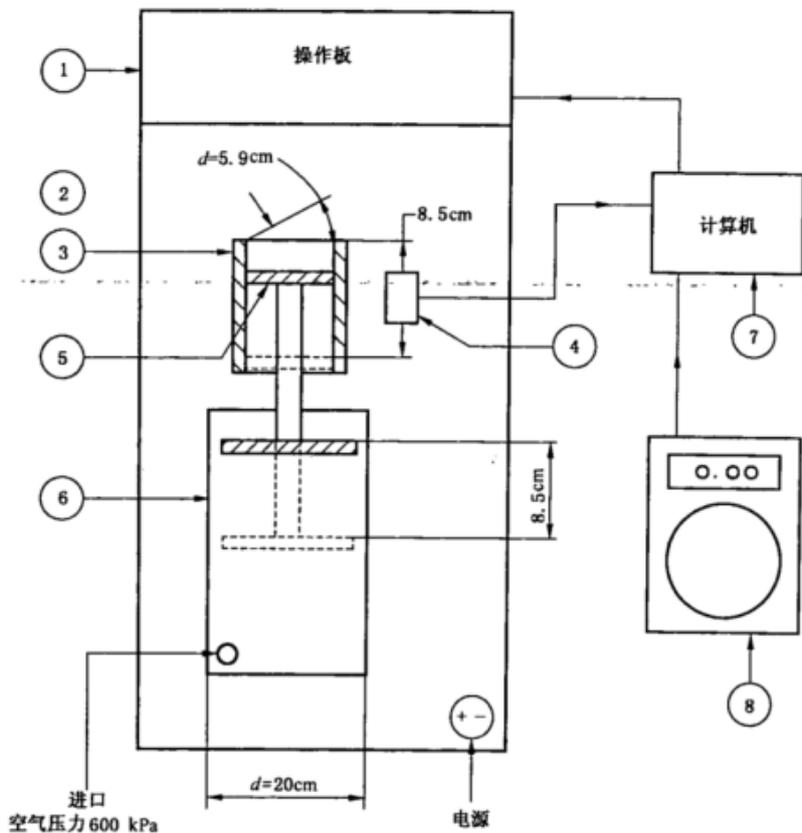
测定未硫化橡胶或橡胶混炼胶的样品质量,精确到 0.01 g。移开混炼室的盖板。装入试样。将盖板复原,并安全地紧固好。将足够大的压力施加到混炼室内(将压缩空气通入到驱动活塞的进口处),致使试样流动,直到其达到它的最终压缩体积。试样密度可从试样质量与它的最终压缩体积计算而得。

4.7.4.4 意义与应用

本方法可用于橡胶制品的生产操作中的质量控制、生胶的研究开发试验以及评价助剂用于橡胶混炼胶中的效果,特别是橡胶母炼胶中炭黑的水平。

4.7.4.5 装置

4.7.4.5.1 压缩体积密度计(见图 1)。包括一个气动的活塞筒压缩室,其精确尺寸(横截面积和筒的长度)是已知的。在空载状态下,活塞的顶端平面形成压缩室的底部。当空气压力施加到驱动活塞筒的进口侧时,压缩活塞将向上移动,从而减少了压缩室的有效体积。用一个线形位移传感器测量活塞的移动。以此测量校准压缩室的空体积,以及测算当试样被限制和压缩至它的最终体积时所残留的体积。在开始测定之前,压缩室的顶盖是可以打开的,以便装入试样。但在其复位后,应确保按制造商的说明书将其安全地扣紧。



- |              |                     |
|--------------|---------------------|
| 1——键盘(打印用);  | 5——压缩活塞;            |
| 2——压缩筒可移动顶盖; | 6——驱动活塞/筒;          |
| 3——压缩筒;      | 7——计算机(天平与位移传感器输入); |
| 4——位移传感器;    | 8——电子天平。            |

图 1 压缩体积密度计

4.7.4.5.2 为了测定试样的质量,推荐在压缩体积密度计上连接一台电子天平,使其输出端是用电子信号传送到压缩体积密度计的计算机存储器里。若无电子天平,建议使用一台最大称量为 310 g,精度为  $\pm 0.01$  g 的天平。

4.7.4.5.3 为了方便快速计算密度,推荐使仪器储存和显示试样质量(精确至 0.01 g)以及用  $\text{cm}^3$ (精确至  $0.001\text{cm}^3$ )表示的活塞位移。并且要使得在缺乏这些特征时,能独立测定和计算这些数据。

#### 4.7.4.6 试样制备

4.7.4.6.1 从一包生胶或一个母炼胶胶片或者未硫化的混炼胶上切割下试样。试样体积可以是  $40\text{cm}^3 \sim 120\text{cm}^3$ 。为了获得最佳的再现性,建议取约  $100\text{cm}^3$  的试样。

4.7.4.6.2 除非特别指明,试验的标准温度应遵照 4.7.1 所述(即  $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ )。

#### 4.7.4.7 分析步骤

4.7.4.7.1 打开电源。调节压缩空气压力,使得驱动活塞所受的压力为 600 kPa(见图 1、注 1 和注 2)。

注 1: 在图 1 所示的压缩体积密度计中,驱动活塞上 600 kPa 的力将导致 18.9 kN 或 7 389 kPa 的压缩力作用到混炼室里的试样上。若所用的压缩体积密度计的尺寸与图 1 所示的不一样,则应调节空气供应,使得试样所受的力和压强与上面所述的大小一致。

注 2: 没有规定施加到试样上的最小压力。对于 ML 100  $^\circ\text{C}(1+4)$  小于 40.0(见试验方法 GB/T 1232.1)的低黏度试样,由于混炼室顶盖和筒壁间的空隙会泄漏,使得当 600 kPa 压力加到驱动活塞上后,会导致试样损失。当出现这种情况时,建议减少驱动活塞的空气供应,使得有适当的压力,保证在没有泄漏的情况下填充混炼室。

4.7.4.7.2 将电子天平调零。用制造商提供的标准砝码校准。

4.7.4.7.3 采用从制造商的说明中已知质量、高度和尺寸的标准金属筒,校准位移传感器。

4.7.4.7.4 称取试样质量,精确至  $\pm 0.01$  g。

4.7.4.7.5 移动混炼室盖板。装入试样。关上盖板,并在加压前将其安全地锁紧。

4.7.4.7.6 启动驱动活塞筒的空气供应。调节压力至 600 kPa(试样上的相应压力为 7 389 kPa)。保持对试样的压缩,直至达到平衡体积。当线形位移传感器的输出端上连续出现两个或更多个相同读数,表明达到了平衡体积。注意活塞总位移值用厘米表示。

#### 4.7.4.8 计算

4.7.4.8.1 试样的压缩体积用  $V_s$  表示,单位:  $\text{cm}^3$ ,按公式(9)计算:

$$V_s = k \times D^2 \times L \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中:

$D$ ——机筒的直径的数值,单位为厘米(cm);

$L$ ——压缩试样的厚度的数值,单位为厘米(cm);

$k$ ——0.078 4。

4.7.4.8.2 试样的压缩密度用  $D$  表示,单位:  $\text{Mg}/\text{m}^3$ ,按公式(10)计算:

$$D = \frac{W_o}{V_s} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中:

$W_o$ ——试样的质量的数值,单位为克(g);

$V_s$ ——试样的压缩体积的数值,单位为立方厘米( $\text{cm}^3$ )。

#### 4.7.4.9 试验报告

试验报告应包括以下内容:

a) 试样标识及编号;

b) 本试验依据的标准编号;

c) 试样规格;

d) 试验温度;

e) 压缩体积密度计的型号。若与图 1 所示的不同,则应给出关键尺寸;

- f) 按照公式(9)和公式(10)计算所得的结果;
- g) 试验日期。

#### 4.7.4.10 精确度和偏差

按照 GB/T 14838 报告精确度结果,对于术语及其他精密度计算详情可参考 GB/T 14838。

### 4.8 抽出物的分析

#### 4.8.1 范围

本方法适用于包括从橡胶制品中除去可溶于各种特殊有机溶剂的所有非橡胶组分。

#### 4.8.2 方法概述

##### 4.8.2.1 丙酮抽提

丙酮抽提可抽出硫化橡胶中的橡胶用树脂、游离硫、增塑剂、加工助剂、矿物油或石蜡、可溶于丙酮的防老剂和有机促进剂或它们的分解产物和脂肪酸。丙酮也能抽出部分的沥青物、硫化油、高分子量的烃类和皂类。这通常称作丙酮抽出物。测定游离硫、石蜡烃和矿物油的百分数,从丙酮抽出物中减去它们的总和,所得的数被称为校正的丙酮抽提。这样所得到的校正值时常给出有关橡胶特性的有价值的信息。但当制品含有大量的矿物油或石蜡、沥青物质、有机促进剂或防老剂时,这个值是不真实的。当制品所含橡胶仅由推荐品级的天然胶组成,则丙酮抽出物不应超过橡胶的5%。更高的抽出物可能表明有劣等胶或再生胶的存在或添加了油、石蜡或沥青物或大量的有机促进剂或防老剂。对于少量的防老剂或促进剂无法进行校正,因为至今还没有分离和鉴别所有这些物质的方法。根据 GB/T 4499 可以用于硫化胶制品的丙酮抽出物中防老剂的定性测定。丙酮抽出物以丙酮抽出物的百分数减去由 4.9.4 中丙酮抽出所测定的硫磺百分数。丙酮抽出物根据 4.8.3 测定。

##### 4.8.2.2 氢氧化钾-乙醇抽提

本抽提的目的是测定橡胶代用品的存在。氢氧化钾-乙醇抽提按 4.8.6 进行。

##### 4.8.2.3 三氯甲烷抽提

三氯甲烷抽出物可抽出部分沥青物质,这可作为它们存在的一种指示。三氯甲烷抽提也可以包括其他物质,如少量的橡胶,但对此无法作校正。三氯甲烷抽提按 4.8.4 测定。

##### 4.8.2.4 矿物油

橡胶制品中的矿物油是不皂化丙酮抽出物的一部分,它可溶于-5℃的无水乙醇和四氯化碳中。它不受浓硫酸的腐蚀。矿物油按 4.8.9 测定。

##### 4.8.2.5 快速回流抽提

###### 4.8.2.5.1 结合态抽提

由丁酮快速回流抽提可抽提出结合态的物质,包括部分沥青物质、硫化油、高分子量烃和未与橡胶结合的皂。其测定按 4.8.10 进行。丙酮快速回流抽提不能抽提出结合态的物质。

###### 4.8.2.5.2 全抽提

用丁酮快速回流抽提硫化胶制品可以抽提出所有的可溶于溶剂且未与橡胶化学结合的有机物质。它包括橡胶用树脂、游离硫、增塑剂、加工助剂、防老剂和有机促进剂或它们的分解产物、沥青物质、脂肪酸、皂和部分硫化油。其测定按 4.8.10 进行。

###### 4.8.2.5.3 游离态抽提

用丙酮快速回流抽提硫化胶制品可以抽提出大部分可溶于溶剂且未与橡胶结合的有机物质。它包括橡胶用树脂、游离硫、增塑剂、加工助剂、防老剂和有机促进剂或它们的分解产物和脂肪酸,以及部分沥青、硫化油、高分子量烃和皂。游离态抽提的测定按 4.8.10 进行。

##### 4.8.2.6 总抽出物

用丙酮-三氯甲烷混合溶剂(32V+68V)抽提橡胶制品,至少抽提 8 h,所抽出的物质即为总抽出物。

总抽出物也近似地等于丙酮抽出物和三氯甲烷抽出物的总和。总抽出物按 4.8.5 测定。

#### 4.8.2.7 不皂化的丙酮抽提

不皂化的丙酮抽提是丙酮抽出物中不能被  $c(\text{KOH}=1 \text{ mol/L})$  的氢氧化钾-乙醇溶液所皂化的部分。它按 4.8.7 测定。

#### 4.8.2.8 石蜡烃

石蜡烃是不皂化的丙酮抽出物中可用无水乙醇抽提的部分，它可用盐和冰的混合物冷却至  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  而与乙醇溶液分离。石蜡烃按 4.8.8 测定。

### 4.8.3 丙酮抽提

#### 4.8.3.1 范围

本方法包括丙酮抽提物的测定(见 4.8.3)。也可应用于以下任何物质的定量分析：未皂化的丙酮抽出(4.8.7)、石蜡烃(4.8.8)、矿物油(4.8.9)、丙酮抽提的硫(4.9.4)以及对样品要求作丙酮抽提的地方。它可用于生胶、未硫化胶、再生胶或 NR、SBR、BR 和 IR 类型的硫化胶制品。

#### 4.8.3.2 抽提装置

4.8.3.2.1 所用抽提装置为通用型的，其尺寸如图 2、图 3 及图 4 所示。

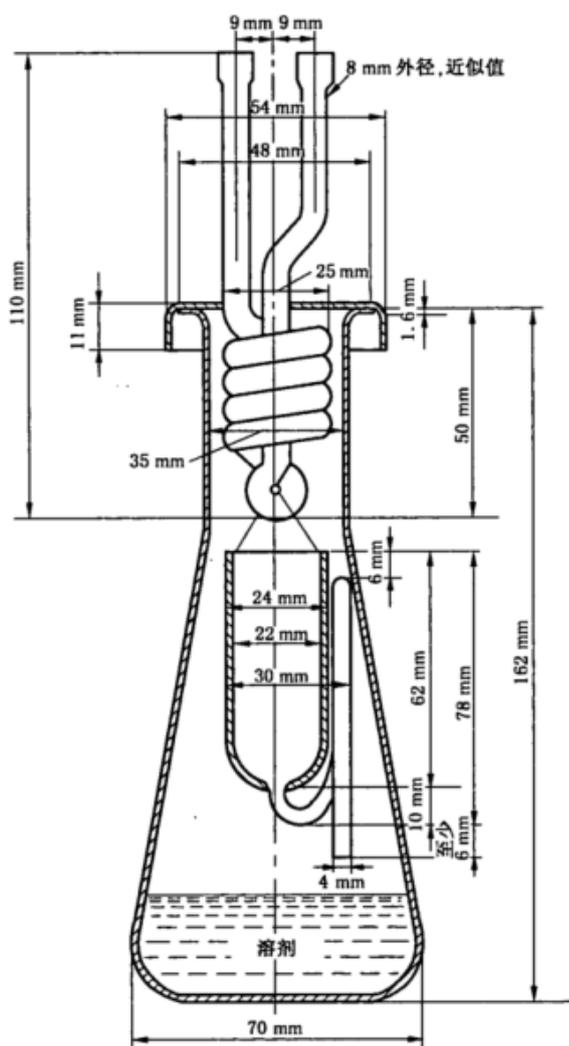


图 2 带锡冷凝器的抽提装置

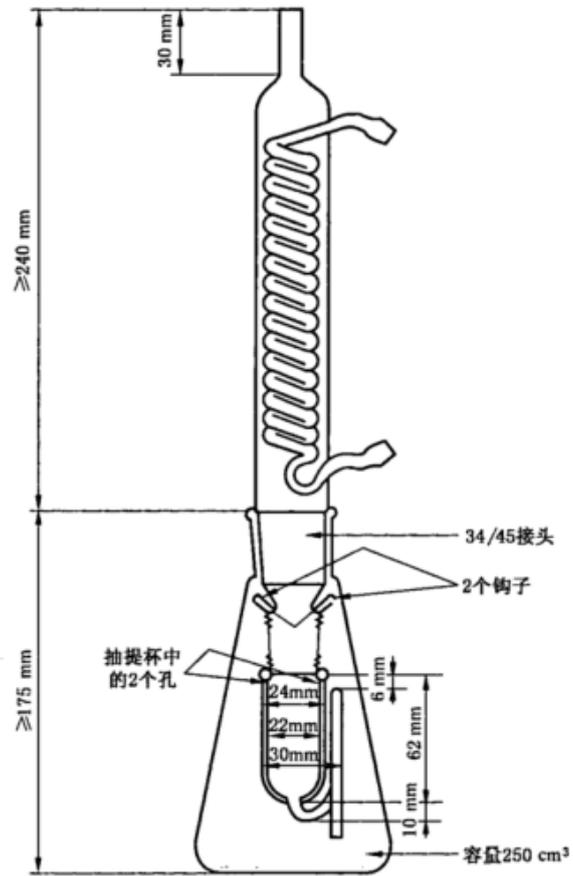
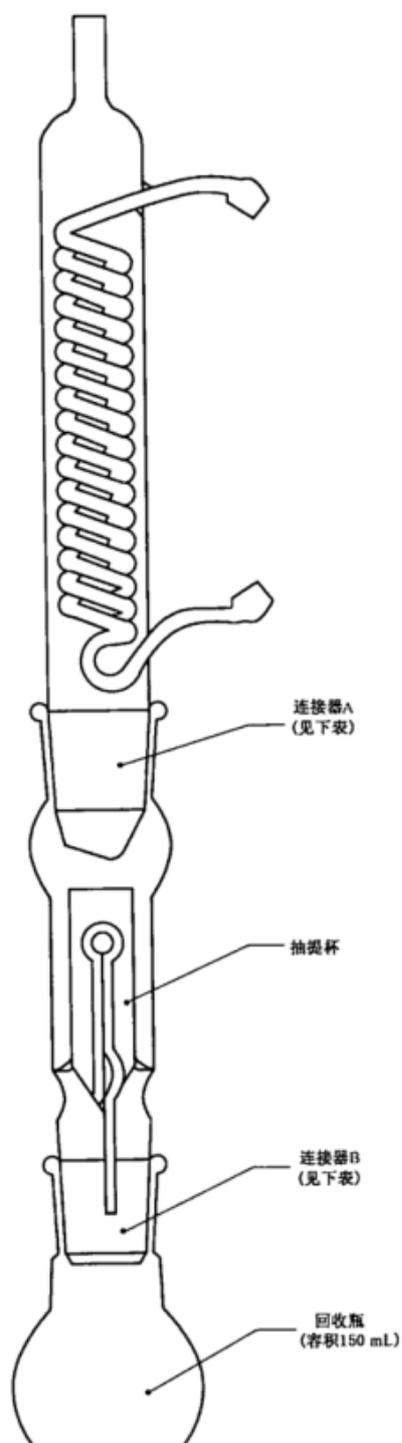


图3 带玻璃冷凝器的抽提装置



抽提杯容积 /mL	连接器 <sup>a</sup>		回收瓶容积/ mL
	A	B	
15~30	34/35	24/29	150
50~80	45/40	34/35	250

<sup>a</sup> 见 ISO 383。

图 4 全玻璃抽提装置

4.8.3.2.2 图2的装置由一个玻璃形烧瓶、玻璃抽提杯和锡制冷凝器组成。图3的装置全是玻璃的。

#### 4.8.3.3 溶剂

丙酮:在使用前不超过10天内加无水碳酸钾( $K_2CO_3$ )蒸馏,使用馏分沸点在 $56\text{ }^\circ\text{C}\sim 57\text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 4.8.3.4 分析步骤

4.8.3.4.1 称取约2g已称重的样品置于滤纸中,精确至0.0001g。若样品为薄片状(见4.2.2),用剪刀剪成宽为3mm~5mm的小条。如果抽提期间样品发粘,则务必使邻近的部分用纸隔开。折叠滤纸,将滤纸放在抽提杯里,在已称重的抽提烧瓶(抽提烧瓶称重前,应在 $70\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥2h,并在干燥器中冷却至室温,加50mL~75mL丙酮,将抽提杯装在抽提烧瓶上。

4.8.3.4.2 将样品连续抽提16h,抽提时注意控制温度,将虹吸杯从充满溶剂到抽空所需时间控制在2.5min~3.5min之间,若橡胶制品的总硫比例超过橡胶聚合物的10%,则应抽提72h。应仔细注意抽出物在热和冷时的一切现象。

4.8.3.4.3 在水浴锅上以温和的蒸汽浴并通过滤空气流以蒸去丙酮以防沸腾。为防止抽提物的损失,应在最终溶剂痕迹消失前,移去蒸汽浴。继续向烧瓶通空气10min以除去剩余的溶剂,并在 $70\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气浴中干燥2h。

4.8.3.4.4 在干燥器中冷至室温并称重。

#### 4.8.3.4.5 计算

丙酮抽提物的含量以质量分数 $X$ 计,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$X = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中:

A——抽提物的质量的数值,单位为克(g);

B——样品的质量的数值,单位为克(g)。

### 4.8.4 三氯甲烷抽提

#### 4.8.4.1 范围

本方法适用于硫化胶制品被丙酮抽提后再用三氯甲烷抽提所抽出物质的质量的测定。它的应用限于NR、SBR、BR和IR型的硫化胶。

#### 4.8.4.2 装置

抽提装置如4.8.3.2所述。

4.8.4.3 溶剂:三氯甲烷(GB/T 682)。

#### 4.8.4.4 方法

4.8.4.4.1 将经丙酮抽提的样品(4.8.3.4)放入抽提杯中,在已称重的抽提烧瓶中加50mL~75mL三氯甲烷,将抽提杯装在抽提烧瓶上。按4.8.3.4所规定的抽提速率抽提4h(若橡胶制品中的总硫与橡胶聚合物之比超过10%,则应抽提24h)。记录三氯甲烷溶液的颜色。

4.8.4.4.2 在水浴锅上用温和的蒸汽浴并通入过滤空气流以蒸去三氯甲烷以防沸腾。为防止抽提物的损失,在溶剂的最终痕迹消失之前,移去蒸汽浴。继续通空气10min以除去剩余的溶剂。在 $70\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 的空气浴中干燥2h。

4.8.4.4.3 在干燥器中冷却至室温,并称重。抽提过的样品可用于氢氧化钾-乙醇溶液抽提之用(4.8.6)。

#### 4.8.4.4.4 计算

三氯甲烷抽提物得含量以质量分数 $X$ 计,数值以%表示(公式(12)):

$$X = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中:

A——抽出物的质量的数值,单位为克(g);

B——样品的质量的数值,单位为克(g)。

#### 4.8.5 总抽提物

##### 4.8.5.1 范围

当分析抽提过的样品或按 4.4.3 测定橡胶聚合物时,总抽提物可以用来代替丙酮和三氯甲烷抽提物的总和。本方法仅适用于 NR、SBR、BR 和 IR(见 GB/T 7359)的硫化胶制品。

##### 4.8.5.2 装置

抽提装置如 4.8.3.2 所述。

##### 4.8.5.3 试剂

4.8.5.3.1 丙酮:在使用前不超过 10 天内加无水碳酸钾( $K_2CO_3$ )蒸馏,使用沸点在  $56\text{ }^\circ\text{C}\sim 57\text{ }^\circ\text{C}$  的馏分。

4.8.5.3.2 三氯甲烷(GB/T 682)。

##### 4.8.5.4 分析步骤

4.8.5.4.1 称约 2 g(精确至 0.000 1 g)样品置于滤纸中。如样品为薄片状,则应剪成 3 mm~5 mm 宽的小条。抽提期间若样品发粘,则应用纸把相连部分隔离。折叠滤纸,并把它放在抽提杯中。将杯悬挂在一个装有 50 mL~75 mL 丙酮-三氯甲烷混合溶剂(32V+68V)并已称重的抽提瓶中。处理过量的溶剂混合物应特别小心,因丙酮-三氯甲烷混合溶剂可以和碱反应形成爆炸性的混合物。(抽提烧瓶称重前应在  $70\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 2 h,并在干燥器中冷却至室温。)

4.8.5.4.2 将样品连续抽提 16 h,抽提时注意控制温度,将虹吸杯从充满溶剂到抽空所需时间控制在 2.5 min~3.5 min 之间,若橡胶制品中的总硫含量与橡胶聚合物含量之比超过 10%,则应抽提 72 h。应仔细观察抽出物在热和冷时的一切现象。如果颜色为黑色,就要如 4.8.4 所述作三氯甲烷抽提,并将该值与所得结果相加作为总抽提物。

4.8.5.4.3 在水浴锅上,用温和的蒸汽浴蒸干溶剂以防止沸腾。为防止抽提物的损失,应正好在最终溶剂痕迹消失前,将烧瓶从气浴移开。继续向烧瓶通空气 10 min,除去剩余的溶剂,并在  $70\text{ }^\circ\text{C}\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  的空气浴中干燥 2 h。

4.8.5.4.4 在干燥器中冷却至室温后称重。保存被抽提过的样品以供进一步需用抽提过的样品的试验使用。

##### 4.8.5.5 计算

总抽提物以质量分数 X 计,数值以%表示,按公式(13)计算:

$$X = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中:

A——抽出物的质量的数值,单位为克(g);

B——所用样品的质量的数值,单位为克(g)。

#### 4.8.6 氢氧化钾-乙醇抽提

##### 4.8.6.1 范围

本方法规定了对预先被丙酮和三氯甲烷抽提过的橡胶样品进行氢氧化钾-乙醇抽提物测定。本方法适用于 NR、SBR、BR 和 IR 的硫化胶制品。

##### 4.8.6.2 试剂

4.8.6.2.1  $c(\text{KOH})=1\text{ mol/L}$  的氢氧化钾-乙醇溶液的制备:在无水乙醇中溶解所需量的氢氧化钾(KOH)。无水乙醇净化方法:在 3 mL 的水中溶解 1.5 g 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ ),并把它加于 1 L 的乙醇中。

溶解 3 g 氢氧化钾(KOH)于尽可能少的水中,冷却后加于硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)溶液中,并充分振荡。让溶液停放至少 24 h。过滤并蒸馏。

4.8.6.2.2 刚果红试纸。

4.8.6.2.3 乙醇(95%)。

4.8.6.2.4 乙醚(GB/T 12591)。

#### 4.8.6.3 分析步骤

4.8.6.3.1 将三氯甲烷抽提(4.8.4)或总抽提(4.8.5)后保留的样品,在其还带溶剂时从包裹它的材料中移出。在 70 °C±5 °C 下干燥以除去溶剂。

4.8.6.3.2 把样品转移到 200 mL 锥形瓶中。加 50 mL 氢氧化钾-乙醇溶液。装上回流冷凝器后,回流 4 h。硬橡胶应继续加热 16 h 以上。

4.8.6.3.3 过滤。滤液用 250 mL 烧杯接收,用沸腾乙醇洗涤两次,每次用量为 25 mL;再用沸水洗三次,每次用量为 25 mL;蒸发滤液至恰好至干。用约 75 mL 的水把干燥的滤渣转移到分液漏斗中。用稀盐酸溶液(1V+3V)酸化至刚果红试纸变色。

4.8.6.3.4 用 25 mL 的乙醚进行萃取,重复该步骤,直至乙醚萃取液无色为止。合并乙醚萃取液,并彻底用水洗涤至无酸为止(通常洗涤两次就足够了)。

4.8.6.3.5 用一个预先洗过的脱脂棉孔塞过滤乙醚萃取液。滤液收集在已被称量的烧瓶中,并用乙醚洗涤分液漏斗和棉孔塞。在蒸汽浴上以温和的过滤气流蒸发乙醚以防沸腾。在溶剂最终痕迹消失前将烧瓶从蒸汽浴上移走。并继续通空气 10 min,在 100 °C±5 °C 下干燥烧瓶至恒重。冷却并称重。

#### 4.8.6.3.6 计算

氢氧化钾-乙醇抽出物得含量以质量分数  $X$  计,数值以%表示,按公式(14)计算:

$$X = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(14)$$

式中:

A——抽提物的质量的数值,单位为克(g);

B——样品的质量的数值,单位为克(g)。

#### 4.8.7 未皂化的丙酮抽出物

##### 4.8.7.1 范围

本方法规定了测定橡胶制品丙酮抽出物中不能被氢氧化钾-乙醇溶液皂化的未皂化的丙酮抽出物的方法。

##### 4.8.7.2 试剂

4.8.7.2.1 氢氧化钾-乙醇溶液:见 4.8.6.2.1。

4.8.7.2.2 乙醚(GB/T 12591)。

4.8.7.2.3 酚酞指示剂溶液

称取 0.5 g 酚酞溶解于 100 mL 乙醇中。

##### 4.8.7.3 分析步骤

4.8.7.3.1 在从约 2 g 试样得到的丙酮抽提物中(见 4.8.3.4),加入 50 mL  $c(\text{KOH})=1 \text{ mol/L}$  的氢氧化钾-乙醇溶液,回流 2 h。除去溶剂,并蒸发至干。

4.8.7.3.2 用约 100 mL 的水将蒸干物转移至分液漏斗中。用 25 mL 的乙醚萃取。彻底分层后收集水层。用新鲜的乙醚继续萃取水层,包括冲洗原先烧瓶的一部分,直到全部未皂化物质被除去为止。通常要求洗 4 次。合并乙醚层,并用水洗涤,直至洗涤液不呈碱性为止(用酚酞溶液检验)。

4.8.7.3.3 转移乙醚层至已称重的烧瓶中。并在蒸汽浴上以温和的过滤气流蒸干乙醚以防沸腾。乙醚蒸干后,继续通空气流 5 min,在 100 °C±5 °C 下干燥萃取物至恒重,并称重。保留残余物以待测定石蜡烃(4.8.8)和矿物油(4.8.9)。

## 4.8.7.4 计算

未皂化的丙酮抽出物的含量以质量分数  $X$  计,数值以%表示,按公式(15)计算:

$$X = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(15)$$

式中:

$A$ ——抽提物的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

## 4.8.8 石蜡烃

## 4.8.8.1 范围

本方法规定了测定未皂化的丙酮抽提物中所含石蜡烃含量的方法,未皂化的丙酮抽提物中所含的石蜡烃可溶于乙醇,且在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可与乙醇溶液分离。

## 4.8.8.2 试剂

4.8.8.2.1 三氯甲烷(GB/T 682)。

4.8.8.2.2 无水乙醇(GB/T 678)。

4.8.8.2.3 乙醇(95%)。

## 4.8.8.3 分析步骤

4.8.8.3.1 加 50 mL 无水乙醇于 4.8.7.3.3 中所获的未皂化物中,并在蒸汽浴上加热 30 min。把烧瓶放于 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰盐混合物中至少 1 h。用缓缓抽气的方法,在滤纸上滤掉石蜡烃,但漏斗应被 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的冰盐混合物所保护。用不超过 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的乙醇(4.8.8.2.3)洗涤沉淀物,保留滤液和洗涤液以供测定矿物油(4.8.9)。

4.8.8.3.2 用热的三氯甲烷溶解滤纸上的沉淀。溶液收集于已称重的 100 mL~150 mL 烧杯中。用热的三氯甲烷洗涤烧瓶,并把洗液合于烧杯的溶液中,以便洗下粘附于烧瓶壁的任何不溶物。在蒸汽浴上蒸发溶剂。在溶剂基本蒸发后用温和的过滤气流通过残余物 5 min。在 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重,并称重。

## 4.8.8.3.3 计算

石蜡烃的含量以质量分数  $X$  计,数值以%表示,按公式(16)计算:

$$X = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(16)$$

式中:

$A$ ——石蜡烃的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

## 4.8.9 矿物油

## 4.8.9.1 范围

本方法规定了测定橡胶制品丙酮抽出物中矿物油含量的方法。被测定矿物油是饱和烃,它可溶于 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 乙醇和四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )中,但不和硫酸反应。

## 4.8.9.2 试剂

4.8.9.2.1 四氯化碳( $\text{CCl}_4$ )(GB/T 688)。

4.8.9.2.2 乙醚(GB/T 12591)。

4.8.9.2.3 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。

4.8.9.2.4 甲基红指示剂溶液。

## 4.8.9.3 分析步骤

为防止沸腾,用温和的过滤气流蒸发由石蜡烃测定所得的乙醇溶液。加 25 mL 四氯化碳,并转移

至分液漏斗中。用硫酸振荡。弃去带色的酸。并用新鲜的硫酸重复振荡。排出,直至不再带色为止。弃去所有的硫酸后,加一部分水和足够的乙醚,在水层上面形成乙醚-四氯化碳层。并用水重复洗涤,直至所有痕迹量的酸被除去。这可用甲基红指示剂鉴定水层颜色来鉴别。转移乙醚-四氯化碳层于已称重的烧瓶中,并在蒸汽浴上蒸发溶剂。为防止沸腾,可用一过滤气流,并在最终溶剂痕迹临消失前,将其从蒸汽浴上移开。并继续通空气 10 min。在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  的空气浴中干燥至恒重。冷却,称重。

#### 4.8.9.4 计算

矿物油的含量以质量分数  $X$  计,数值以%表示,按公式(17)计算:

$$X = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(17)$$

式中:

$A$ ——残余物的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

#### 4.8.10 快速回流抽提

##### 4.8.10.1 范围

本方法规定了用特殊的溶剂以快速回流抽提法测定硫化橡胶制品中可抽提物质的量,或是要作进一步分析的橡胶制品中(见 4.8.2.5)可抽提物质的量的方法。本方法仅适用于 NR、SBR、BR、IR 和 IIR 的硫化胶制品,并用于当抽提物本身不做进一步分析的时候。所得的数值不一定等于 4.8.3、4.8.4 及 4.8.5 连续抽提法所获得的数值。

##### 4.8.10.2 试剂

4.8.10.2.1 丙酮(GB/T 686)。

4.8.10.2.2 丁酮。

##### 4.8.10.3 分析步骤

将样品研磨成厚度不超过 0.75 mm 的均匀试片,将 90 mg~110 mg 重的样品切成许多不同形状的小块,并准确称量至 0.1 mg。对于全抽提,每个样品加 25 mL 丁酮。对于游离抽提,每个样品加 25 mL 丙酮,样品数不超过 6 个,将溶剂和样品加到 250 mL 锥形瓶中,接上冷凝器,回流 60 min。取下锥形瓶并从水浴上移开,用 100 目(150  $\mu\text{m}$ )的滤网过滤,回收抽提的试样(滤网上的小颗粒表示样品损失的部分)。用纸巾缓缓地吸干抽提液,以除去过量溶剂。在  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  下干燥试样 15 min。冷却试样 10 min,并准确称重至 0.1 mg。

##### 4.8.10.4 计算

硫化胶中全抽提物的含量以质量分数  $X_1$  计,数值以%表示,按公式(18)计算:

$$X_1 = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots(18)$$

式中:

$m_1$ ——用丁酮抽提所损失的质量的数值,单位为克(g);

$m_2$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

硫化胶中游离态抽提物的含量以质量分数  $X_2$  计,数值以%表示,按公式(19)计算:

$$X_2 = \frac{m_3}{m_4} \times 100 \quad \dots\dots\dots(19)$$

式中:

$m_3$ ——用丙酮抽提所损失的质量的数值,单位为克(g);

$m_4$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

硫化胶中结合态抽提物的含量以质量分数  $X_3$  计,数值以%表示,按公式(20)计算:

$$X_3 = m_5 - m_6 \quad \dots\dots\dots(20)$$

式中:

$m_5$ ——全抽提物的质量分数, %;

$m_6$ ——游离抽提物的质量分数, %。

#### 4.9 硫的分析

##### 4.9.1 范围

本系列方法规定了测定橡胶制品中各种形式的硫含量的方法。不同的试验方法均给出了其适用范围。

##### 4.9.2 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

###### 4.9.2.1

**结合硫(不能抽提的有机结合硫) combined sulfur(nonextractable organically)**

结合硫指在胶料中,通过硫化过程已与橡胶或其他有机组分发生化学结合,并且不能用溶剂萃取的任何来源的硫。

###### 4.9.2.2

**游离硫 free sulfur**

游离硫在胶料中可进一步硫化的硫和能被亚硫酸钠抽提的硫。

###### 4.9.2.3

**丙酮抽出硫 sulfur acetone extract**

指可用丙酮(4.8.3)或丙酮-三氯甲烷混合溶剂(4.8.5)从胶中抽提出的硫。

###### 4.9.2.4

**总硫 total sulfur**

指存在于胶料中的所有的硫。

##### 4.9.3 游离硫

###### 4.9.3.1 范围

本方法规定了橡胶制品中游离硫含量的测定方法。本方法适用于 NR、SBR、BR、NBR、CR 和 IR 的制品。

###### 4.9.3.2 装置

###### 4.9.3.2.1 过滤坩埚

过滤坩埚须能耐着火温度,这在某些特别用途中需要。

###### 4.9.3.3 试剂和材料

###### 4.9.3.3.1 乙酸镉溶液(30 g/L)。

###### 4.9.3.3.2 乙酸镉溶液(1.2 g/L)。

###### 4.9.3.3.3 甲醛溶液(40%)(GB/T 685)。

###### 4.9.3.3.4 冰乙酸(40%)(GB/T 1628.1)。

###### 4.9.3.3.5 碘标准滴定溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}I_2\right)=0.05\text{ mol/L}\right]$ :

加 6.35 g 碘( $I_2$ )和 20 g 碘化钾(KI)于烧杯中,用水正好没过它。停放并不时搅拌,直至溶解。如果需要,可再加少量水。溶解后稀释至 1 L。通过过滤坩埚过滤,溶液储存在带塞棕色玻璃瓶中。

标定方法见 GB/T 601。

###### 4.9.3.3.6 石蜡。

###### 4.9.3.3.7 硬脂酸钠水悬浮体(1 g/L)。

###### 4.9.3.3.8 亚硫酸钠溶液(50 g/L)。

4.9.3.3.9 淀粉溶液(10 g/L)。

4.9.3.3.10 氯化锶溶液(5 g/L)。

4.9.3.4 分析步骤

4.9.3.4.1 放 2 g(精度 0.000 1 g)厚度为 0.5 mm~0.75 mm 的薄片样品到 400 mL 耐化学、薄壁玻璃烧瓶(硼硅玻璃、石英玻璃或类似的耐化学物质都可满足此要求)中。加 100 mL 亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)溶液、5 mL 硬脂酸钠悬浮液和约 1 g 石蜡。用一个小表面皿盖烧瓶。加热。保持微沸 4 h 或正好在其沸点以下蒸煮 16 h。移开烧瓶。加 100 mL 氯化锶(SrCl<sub>2</sub>)溶液(4.9.3.3.10)和 10 mL 乙酸镉溶液(4.9.3.3.1)。用一个抽气布氏漏斗过滤。分离橡胶和沉淀。用两份 75 mL~100 mL 乙酸镉洗液(4.9.3.3.2)洗涤。

4.9.3.4.2 一边搅拌一边往滤液中加 10 mL 甲醛、10 mL 冰乙酸和 5 mL 淀粉溶液。加入足够量的碎冰,使溶液温度降到 15 ℃以下。用碘标准滴定溶液(4.9.3.3.5)滴定至蓝色终点。

4.9.3.5 空白

对试剂的空白测定通常不应超过 0.3 mL。

4.9.3.6 计算

游离硫含量以质量分数 X 计,数值以%表示,按公式(21)计算:

$$X = \frac{0.032(A - B)c}{m} \times 100 \dots\dots\dots(21)$$

式中:

A——滴定样品所需碘标准滴定溶液(4.9.3.3.5)的体积的数值,单位为毫升(mL);

B——滴定空白所需碘标准滴定溶液(4.9.3.3.5)的体积的数值,单位为毫升(mL);

m——样品的质量的数值,单位为克(g);

c——碘标准滴定溶液(4.9.3.3.5)的浓度的数值,单位为摩尔/升(mol/L)。

4.9.4 丙酮抽出的硫

4.9.4.1 范围

本方法规定了丙酮抽出物中硫含量的测定方法。它适用于 NR、SBR、BR、IR 和 CR 的制品。对于 IIR 制品,抽提液要用丁酮代替丙酮。分析时按 4.8.3 所述的方法进行丙酮抽出。

4.9.4.2 试剂

4.9.4.2.1 溴(GB/T 1281)。

4.9.4.2.2 发烟硝酸。

4.9.4.2.3 锌-硝酸溶液

缓慢、小心地把 200 g 氧化锌加到 1 L 硝酸中。对手和脸要加以保护。

4.9.4.3 分析步骤

加 10 mL 锌-硝酸溶液和 2 mL~3 mL 溴于含有丙酮抽出液的烧瓶中,盖上表面皿。将烧瓶放在加热装置(或其他适宜的加热装置)附近加热 30 min。然后在蒸汽平板上加热到起泡沫。加 10 mL 发烟硝酸。去掉表面皿。继续加热直到所有的溴赶尽。继续参见附录 A.3.3~A.3.5 所述方法测定。

4.9.5 用氧瓶燃烧法测定橡胶制品中的硫

4.9.5.1 范围

本方法规定了用氧瓶燃烧法测定橡胶制品中的除硫酸钡以外的硫含量的测定方法。

本方法适用于 NR、CR、SBR、BR、IR、IIR、EPDM 和 NBR 的制品。

在铅化合物存在时本方法得出的结果不可靠(通常偏低)。锑盐和钡盐对本方法有干扰。

4.9.5.2 方法概要

试样以铂丝为催化剂在氧气中燃烧,其中烃类化合物的碳、氢及硫的氧化物被氧化。硫的氧化物被

过氧化氢溶液吸收转化成硫酸。以钍试剂为指示剂，用氯化钡溶液滴定。

#### 4.9.5.3 装置

##### 4.9.5.3.1 氧燃烧瓶

为 1 000 mL 耐化学药品的厚壁氧燃烧瓶。带有 35/35 球形连接塞，铂样品夹子。

##### 4.9.5.3.2 红外安全点火器，带有盒和红外灯（电点火器也同样适用）。

##### 4.9.5.3.3 微量滴定管：容积为 5 mL 或 10 mL，带有 0.01 mL 刻度。

##### 4.9.5.3.4 磁搅拌棒，涂有耐化学涂层。约 25 mm 长。没有环绕中心的环带。

##### 4.9.5.3.5 磁搅拌器

##### 4.9.5.3.6 可调的高强度灯（有用的，但不是绝对必要。）。

##### 4.9.5.3.7 滤纸，30 mm×30 mm，带有 35 mm 的延长部分。使用红外点火时用黑色的滤纸；使用电点火时，用白色的滤纸。

##### 4.9.5.3.8 色谱柱，小的干燥管或其他装置（可装 5 g 树脂）作为离子交换柱。

##### 4.9.5.3.9 烧杯，250 mL。

#### 4.9.5.4 试剂

##### 4.9.5.4.1 高氯酸钡标准滴定溶液（ $c[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2]=0.01 \text{ mol/L}$ ）

准确称取 3.363 g 高氯酸钡 $[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2]$ ，溶解于水中，稀释至 1 L。

高氯酸钡标准滴定溶液的标定：称取约 0.1 g 无水硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ），准确至 $\pm 0.0001 \text{ g}$ 。溶解于 10 mL 水中，转移至 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度。混匀后吸取 10 mL 溶液，置于小烧杯中。按 4.9.5.7.11 至 4.9.5.7.14 操作。其中

$$c[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2] = \frac{(0.1 \times A \times 1\,000)}{142.06 \times B}$$

式中：

A——无水硫酸钠的质量的数值，单位为克（g）；

B——滴定所消耗的高氯酸钡标准滴定溶液（4.9.5.4.1）的体积，单位为毫升（mL）。

重新标定时常常可检出 0.000 5 mol/L 的变化。

##### 4.9.5.4.2 阳离子交换树脂，强酸型。

注：把 10 mL 的  $c(\text{HCl})=2 \text{ mol/L}$  的盐酸溶液以每秒 2 滴~3 滴的速度通过 5 g 树脂层，使树脂再生成酸型。然后用 20 mL 的水以较快的速度冲洗树脂层（因为树脂有很强的再生能力，每次再生可使用 5 次~10 次。），用钍溶液测定洗液，直至不存在硫酸盐为止。使用前应将干树脂浸泡在有水的烧杯中，使其膨胀。

##### 4.9.5.4.3 氯磷酸盐 III 指示剂（3,6-二-邻-膦羧基偶氮苯-4,5-二羧基-2,7-萘二磺酸）溶液：0.5 mg/mL。

##### 4.9.5.4.4 $c(\text{HCl})=2 \text{ mol/L}$ 的盐酸溶液。

##### 4.9.5.4.5 过氧化氢（1%）：

用水稀释 1 体积的 30% 的过氧化氢（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）至 30 体积（警告：30% 过氧化氢对皮肤有很大腐蚀性，处理时要带橡胶或塑料手套和墨镜。）。

##### 4.9.5.4.6 异丙醇。

##### 4.9.5.4.7 氧气。

##### 4.9.5.4.8 钍指示剂溶液（邻-2-羟基-3,6-二磺酸-1-萘偶氮苯磺酸，0.2%）。

#### 4.9.5.5 样品的制备和处理

##### 4.9.5.5.1 橡胶样品称量前应破碎并混合均匀。

##### 4.9.5.5.2 由于样品量少。所以胶样和滤纸应避免污染。所有燃烧前的操作应戴上塑料手套。

#### 4.9.5.6 安全预防措施

##### 4.9.5.6.1 在橡胶样品燃烧过程中应注意安全预防措施。

4.9.5.6.1.1 烧瓶一定不能含有残余的有机溶剂或蒸汽,它能引起爆炸。如为清洗烧瓶使用了任何这样的溶剂都应反复用水冲洗烧瓶。

4.9.5.6.1.2 迅速燃烧产生的压力能引起烧瓶爆炸。因此燃烧应在把门锁好的安全箱里或在防护板或防护罩后面进行(推荐是安全箱本身前带有防护板)。总之手和脸应在燃烧到样品前从防护板撤回。燃烧期间应戴上目镜或面罩。

4.9.5.6.1.3 待燃烧火花最后全部熄灭后,才能从安全箱里取出烧瓶。由于形成轻微的真空,因此要继续戴目镜或防护脸罩。

#### 4.9.5.7 分析步骤

4.9.5.7.1 在氧燃烧瓶中加入 10 mL 过氧化氢吸收液(1%),磁力搅拌棒。

4.9.5.7.2 放一张滤纸在天平中 5 min 以使其平衡到天平的湿度。然后按照图 5 的方法,折叠滤纸二次,使形成一个 U 形的样品舟。

4.9.5.7.3 样品:当样品硫含量(质量分数)为 1.2%~1.9%时,称取 40 mg~80 mg 样品。在任何情况下,样品中的含硫量不超过 0.1 mmol。将样品放在滤纸舟中,称量,称准至 0.1 mg。

4.9.5.7.4 按图 5 方法折叠滤纸。牢固地把折叠好的滤纸夹在塞子钩上的铂样品夹上。使滤纸的末端突出在外。

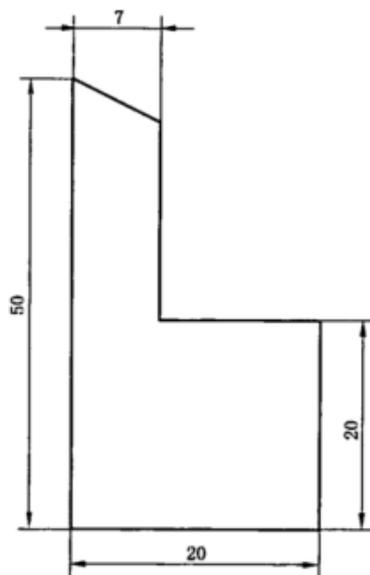


图 5 包试样纸的形状

4.9.5.7.5 按图 6,从氧气钢瓶引出管子插到烧瓶底部,强烈地吹氧至少 0.5 min。

4.9.5.7.6 轻轻地取出氧气管,盖上塞子,不让铂载体接触到液体。

4.9.5.7.7 由于要垂直,要用夹子轻轻地把塞子夹紧。

4.9.5.7.8 将烧瓶移入红外点火箱中,使纸的末端与红外线成一直线,并近似成直角。关上箱门打开电点火器直到滤纸点着。

4.9.5.7.9 燃烧完成后,将密封烧瓶置于磁力搅拌器上,剧烈搅拌 1 h,或静置 2 h。

4.9.5.7.10 取去塞子夹钳,翘起塞子以释放真空,打开烧瓶。

4.9.5.7.11 若估计或已知样品中有大量的锌化合物或其他阳离子存在,需将溶液通过离子交换柱。

4.9.5.7.11.1 用夹钳将离子交换柱垂直固定在铁架台上,在离子交换柱底部放一个直径约 13 mm 的玻璃棉,装入 5 g 强酸型阳离子交换树脂(4.9.5.4.2),用 250 mL 烧杯收集滤液。

4.9.5.7.11.2 将烧瓶内容物注入离子交换柱,保持滴入烧杯的速度为 2 滴/s~3 滴/s(必要时可轻微加压或抽真空)。

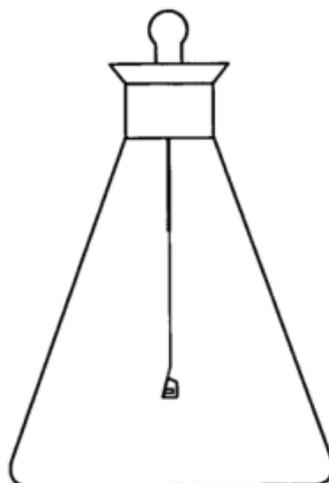


图6 氧燃烧瓶

4.9.5.7.11.3 若样品中不存在阳离子,把烧杯内容物转移到 250 mL 烧杯中。用 5 mL 水洗涤烧瓶、塞子钩和铂夹三次。将洗液注入烧杯。按 4.9.5.7.13 操作。

4.9.5.7.12 每次用 5 mL 的水洗涤烧瓶壁、塞子钩和铂夹,共洗三次。将洗涤液注入到离子交换柱中,收集在烧杯中。然后施加适度真空或压力迫使最后的液体从柱子中流出。

4.9.5.7.13 在烧杯中加入 100 mL 异丙醇(或使溶液中的异丙醇按体积计达 80%)、2 滴钍试剂溶液、磁力搅拌棒,置于磁力搅拌器上。如需要,可将烧杯放在高强度灯下。使用微量滴定管(4.9.5.3.3),用  $c[\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2]=0.01 \text{ mol/L}$  的高氯酸钡标准滴定溶液(4.9.5.4.1)滴定,滴定时逐滴加入,磁力搅拌,滴定至溶液由黄色变成粉红色,且至少保持 30 s 为终点。或者用 1 mL 氯磷酸盐Ⅲ(4.9.5.4.3)为指示剂,滴定至溶液由淡紫红色变成蓝绿色为终点。如需要,可使用高强度灯。记录滴定管读数,准确至 0.01 mL。

4.9.5.7.14 不加样品,进行空白试验。用空白值修正样品测定值。

#### 4.9.5.8 计算

总硫含量以质量分数  $X$  计,数值以 % 表示,按公式(22)计算:

$$X = \frac{3.206(A - B)M}{W} \quad \dots\dots\dots(22)$$

式中:

$A$ ——滴定样品所需的高氯酸钡标准滴定溶液(4.9.5.4.1)的体积的数值,单位为毫升(mL);

$B$ ——滴定空白所需的高氯酸钡标准滴定溶液(4.9.5.4.1)的体积的数值,单位为毫升(mL);

$M$ ——高氯酸钡标准滴定溶液(4.9.5.4.1)的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

$W$ ——所用样品的质量的数值,单位为克(g)。

#### 4.9.5.9 精密度

有关术语、其他试验和统计学概念的解释请参考 GB/T 14838。

#### 4.9.6 熔融法测定硫的含量

##### 4.9.6.1 范围

本方法适用于当橡胶制品中存在可溶于酸的钡盐、硫化锑或无机铅化合物时,测定样品中总硫、无机硫、结合硫加无机硫含量。本方法能测定样品中所有的硫包括硫酸钡中的硫。当硫酸钡存在时,测定总硫含量应使用本方法。当用本方法测定结合硫加无机硫含量时,无机硫含量也应使用本方法(4.9.6)测定。总硫含量适用于测定未被抽提的样品。结合硫加无机硫含量适用于测定抽提过的样品。

本方法适用于 NR、SBR、BR、IR、CR、NBR 等橡胶制品中总硫含量的测定。

## 4.9.6.2 试剂

## 4.9.6.2.1 硝酸-溴混合溶液

加过量的溴到硝酸溶液中,使试剂瓶中存在溴层。彻底摇匀。使用前停放 24 h。

4.9.6.2.2 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )。

## 4.9.6.2.3 碳酸钠溶液(50 g/L)。

## 4.9.6.3 分析步骤

4.9.6.3.1 称取约 0.5 g 软质橡胶或约 0.2 g 硬质橡胶,精确至 0.000 1 g,置于 100 mL 的低型瓷坩埚中。若测定结合硫加无机硫,则样品应经丙酮(4.8.3)或丙酮-三氯甲烷混合溶液(4.8.5)抽提过。加 15 mL 硝酸-溴混合溶液(4.9.6.2.1),盖上表面皿,冷却,停放 1 h。然后在蒸汽浴上加热 1 h。取下表面皿,用少量水洗涤,蒸发至干。

4.9.6.3.2 加 3 mL 硝酸溶液,盖上表面皿。在蒸汽浴上温热至溶解,冷却。用玻璃刮勺小心地一点一点地加入 5 g 碳酸钠(精确至 0.5 g),将表面皿稍稍提起,使刮勺恰能伸入坩埚中。使碳酸钠沿坩埚壁滑入,以免碳酸钠直接掉到酸中。用 2 mL~3 mL 热水洗涤表面皿。用玻璃棒彻底搅拌混合物。消化几分钟。将混合物往上涂布至坩埚的一半处,以促使其干燥。在蒸汽浴上干燥。在无硫的火焰上加热熔融混合物。

4.9.6.3.3 将坩埚倾斜放在铁三角架上,开始时用小火加热,为防止有机物质燃烧得太快,可用搅拌棒来控制,用搅拌棒使燃烧部分与其他部分分开,当一部分燃烧变白后,再用搅拌棒移入其他部分,操作时注意用坩埚钳夹住坩埚,待有机物质燃尽后,改用大火加热,但不必将坩埚加热至通红。如小心使用,坩埚至少能用 10 次~12 次。

4.9.6.3.4 熔融后,冷却,将坩埚置于 600 mL 烧杯中,加足量的水(约 125 mL)覆盖坩埚,在蒸汽浴或电热板上至少消化 2 h。

4.9.6.3.5 过滤,用盛有 5 mL 盐酸溶液且带盖的 400 mL 烧杯接受滤液,用热的碳酸钠溶液(4.9.6.2.3)充分洗涤残渣,残渣可用作钡的定性试验。除非要求详细分析灰分成分,否则,不必进行钡的分析和校正。用盐酸溶液酸化滤液至 pH 试纸变红,再加 2 mL 盐酸溶液,使硫酸钡沉淀,参见附录 A 3.5 所述方法进行测定。

## 4.9.6.4 计算

硫含量以质量分数  $D$  计,数值以 % 表示,按公式(23)计算:

$$D = \frac{0.1373A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(23)$$

式中:

A——硫酸钡的质量的数值,单位为克(g);

B——样品的质量的数值,单位为克(g)。

## 4.9.7 锑不存在时无机硫的测定

## 4.9.7.1 范围

本方法适用于当锑不存在时橡胶制品中无机硫含量的测定。先将样品灰化,当存在可溶于酸的钡盐或铅时,用熔融法(4.9.6)测定灰分中的硫;当不存在可溶于酸的钡盐时,用锌-硝酸法(附录 A)测定。测定结合硫加无机硫含量和测定无机硫含量应使用相同的方法。使用附录 A 测定无机硫含量的最后一步不能用于测定硫酸钡中的硫含量。本方法的意义在于测定无机硫含量时将硫酸钡中的硫扣除。一般只有当存在某些组分按 4.9.6 测定或测定总硫量时才需要计算硫酸钡中的硫。

本方法适用于 NR、SBR、BR、IR、CR、NBR、IIR、EPDM 等橡胶制品中无机硫含量的测定。

## 4.9.7.2 试剂

硝酸-溴混合溶液:加过量的溴到硝酸溶液中,使试剂瓶中存在溴层。彻底摇匀。使用前停放 24 h。

#### 4.9.7.3 分析步骤

称取约 1.0 g 样品,精确至 0.000 1 g,用丙酮(4.8.3)或丙酮-三氯甲烷混溶剂(4.8.5)抽提,干燥,将抽提后的样品置于 100 mL 瓷坩埚中,在最高温度不超过 450 °C 的马福炉中干馏。如果样品不允许着火,可使用煤气炉灰化,在坩埚下放金属网有助于防止着火,燃烧时碳不必完全燃尽。若没有溶于酸的钡盐和铅,则加 3 mL 硝酸-溴混合溶液到灰份中。盖上表面皿。加热 1 h。用洗涤的方法转移坩埚内容物到 500 mL 耐化学材料制的锥形烧瓶中。蒸发至干。参见附录 A.3.3 至附录 A.3.5 所述方法测定硫。在存在有可溶性钡盐和铅盐时,按 4.9.6.3.2、4.9.6.3.4 和 4.9.6.3.5 所述方法处理灰分,进行硫的测定。

#### 4.9.7.4 计算

无机硫含量以质量分数  $D$  计,数值以 % 表示,按公式(24)计算:

$$D = \frac{0.1373A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(24)$$

式中:

$A$ ——硫酸钡的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——所用样品的质量的数值,单位为克(g)。

### 4.10 填料分析

#### 4.10.1 范围

4.10.1.1 橡胶制品中的填料是指除加到制品中的游离硫和炭黑以外的其他无机物质。若不存在灰化温度下分解的物质,则填料的近似量可用鉴定灰分的方法来测定。

本方法适用于橡胶制品中的填料含量的测定。除本方法范围(4.10.1)规定外,适用于所有橡胶和橡胶制品。

4.10.1.2 本方法可测定 4.6.1 中表 2 所列第 18 项~28 项无机配合剂的含量,包括二氧化硅和不溶性物质、二氧化硅、氧化铅、铁和铝的氧化物、氧化钙、氧化镁、氧化锌、碳酸钡、硫酸钡、硫酸锶、二氧化钛等物质的含量。报告中所列物质的形式与它们在橡胶制品中存在的形式不必一致。当存在大量的二氧化硅和其他不溶性的物质以及铁和铝的氧化物时,由于在这种情况下可能存在粘土、石棉或滑石棉,但它们的量只能估计,因此,测定结果很难确切地解释。当应分析无机填料时,应按 4.10 进行。

#### 4.10.2 填料含量的测定,灰分仲裁法

##### 4.10.2.1 范围

4.10.2.1.1 本方法规定了测定橡胶制品填料含量的灰分仲裁分析方法,当用不同的灰化方法测定的填料含量不一致时,以本方法测定结果为准。它也适用于在无锶化合物存在情况下由灰化橡胶制品来测定无机硫(4.9.7)或用于灰分的分析(4.11)。

4.10.2.1.2 对于含有卤素的橡胶,当与锌或其他金属化合物形成挥发性的卤化物时,本方法测定结果不准确。因此,本方法不适用于含有卤素的橡胶。若需要分析灰分中的这些金属含量时,建议不采用本方法。

4.10.2.1.3 本方法可用于制备不含卤素或硫化锶的橡胶制品灰分分析所用样品。但当样品中存在 550 °C 时可分解的碳酸盐、粘土或在该温度下将失去水分的硅酸盐时,测定的灰分含量不是非常准确的,不能代表样品中原来存在的无机填料的量。

##### 4.10.2.2 方法概要

将样品放在坩埚中,在 550 °C ± 25 °C 的马福炉中灰化。根据坩埚中残渣的量计算灰分含量。

##### 4.10.2.3 仪器

4.10.2.3.1 坩埚。瓷的或石英的,容积为 50 mL 左右。

4.10.2.3.2 马福炉。应将温度控制在 550 °C ± 25 °C。

4.10.2.3.3 校正过的热电偶和温度显示装置。

## 4.10.2.4 分析步骤

4.10.2.4.1 称取约 1 g 样品,精确至 0.000 1 g,置于经灼烧并称重过的坩埚中。

4.10.2.4.2 低温灰化后,调节马福炉的温度至  $550\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。把坩埚放入炉中,关紧炉门。炉门应立即关上。1 h 内不能打开。1 h 后打开炉门 3 cm~5 cm。继续加热 30 min 或直至所有含碳物质烧尽。

注:若需进行灰分仲裁实验,将校正过的热电偶置于大约炉腔几何中心的位置来测定温度。炉温应调节在特定范围内,炉中每次不应放置两个以上坩埚,并且它们应直接放置在热电偶下面。

4.10.2.4.3 从炉中取出坩埚。在干燥器中冷却,称重。

## 4.10.2.5 计算

灰分含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(25)计算:

$$D = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(25)$$

式中:

$A$ ——灰分加坩埚的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

$C$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

## 4.10.2.6 精密度

有关术语、其他试验和统计学概念的解释请参考 GB/T 14838。

## 4.10.3 填料含量的测定,干法灰分法(可选)

## 4.10.3.1 范围

本方法规定了在没有马福炉的情况下测定橡胶制品中灰分的方法。因缺少温度控制,本方法测定的填料含量不如马福炉方法(4.10.2)准确。本方法所测灰分含量供 4.10.2.1.1 分析、比较填料含量用。

## 4.10.3.2 方法概述

称取一定量的样品,放在已恒重的坩埚中,用气体燃烧器使其慢慢炭化,最后充分加热至所有含碳物质烧尽。根据坩埚的残渣量计算灰分的含量。

## 4.10.3.3 仪器

4.10.3.3.1 坩埚。瓷的或石英的,容积为 30 mL。

4.10.3.3.2 泥三角架。

## 4.10.3.4 分析步骤

称取约 1 g 样品,精确至 0.000 1 g,放入灼烧并恒重的坩埚中。将坩埚放在石棉板的孔上,用小火加热直至赶走挥发的裂解产物。当样品被炭化完全后,逐渐加大火焰使含碳物质烧尽。最后把坩埚放在代替带孔石棉板的泥三角上加热。任何时候样品不允许着火。否则应报废。加热直至所有碳物质烧尽。在干燥器中冷却坩埚,称重。

## 4.10.3.5 计算

灰分含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(26)计算:

$$D = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(26)$$

式中:

$A$ ——坩埚加灰分的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

$C$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

## 4.10.4 硫酸盐法测定灰分

## 4.10.4.1 范围

4.10.4.1.1 本方法适用于近似测定含卤素的硫化或未硫化胶中灰分的含量。所获得的灰分与干法灰

化所获得的灰分很少有相似的组分,它经常不表示填料的含量。因此橡胶若用本方法灰化时在报告中应说明灰分是用本方法测定的。

4.10.4.1.2 若在灰分中含有易挥发的卤化锌或其他金属卤化物,这种含卤素橡胶灰分的测定只允许采用本方法。

#### 4.10.4.2 方法概述

已知重量的样品放在恒重过的坩埚中,在有硫酸存在下加热。用小火加热至炭化完全。赶尽硫酸。用强火焰或在马福炉中烧尽含碳物质。

#### 4.10.4.3 仪器

4.10.4.3.1 坩埚。瓷的或石英的。容积 30 cm<sup>3</sup>。

4.10.4.3.2 三角架。

4.10.4.3.3 马福炉。带热电偶和继电器控温。

#### 4.10.4.4 分析步骤

4.10.4.4.1 称取 1 g 胶样,精确至 0.000 1 g,切成小片,放在灼烧恒重过的坩埚中。在坩埚中加 5 mL 硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),使所有胶样湿润。

4.10.4.4.2 将坩埚放在三角架上,用小火小心加热。若发现过度膨胀或起泡现象,则将火焰移开使反应温和,然后继续加热。逐步加快加热速度,直至赶尽所有的硫酸。加热时应调节加热速率,使坩埚内物质没有飞溅和损失。

4.10.4.4.3 在 950 ℃~980 ℃的马福炉中加热约 1 h,以烧尽碳物质。若不需要测定灰分含量,含碳物质的赶尽可用火焰或低温马福炉来完成。

4.10.4.4.4 坩埚在干燥器中冷却并称重。

#### 4.10.4.5 计算

灰分含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(27)计算:

$$D = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(27)$$

式中:

$A$ ——坩埚加灰分的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

$C$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

### 4.10.5 炭黑含量的测定。方法 A:硝酸消化法

#### 4.10.5.1 范围

4.10.5.1.1 本方法规定了用硝酸消化法测定橡胶制品中炭黑含量的方法。本方法适用于含不饱和碳链的“R”系橡胶。

4.10.5.1.2 本方法也适用于可被硝酸降解成可溶解于水、丙酮或三氯甲烷中碎片的其他橡胶。对已知的橡胶样品,除试验已证明本方法是不合适的外,均可适用于本方法。

#### 4.10.5.2 方法概述

将抽提过的样品用热的硝酸消化。橡胶样品被氧化成可溶碎片。碳和不溶于酸的填料被过滤掉。洗涤,干燥,称重,燃尽碳,失去的重量表示炭黑含量。

#### 4.10.5.3 试剂

4.10.5.3.1 丙酮。

4.10.5.3.2 三氯甲烷。

4.10.5.3.3 铬酸钠溶液(100 gNa<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>/L)。

4.10.5.3.4 氢氧化钠溶液(175 gNaOH/L)。

4.10.5.3.5 氢氧化钠溶液(300 gNaOH/L)。

## 4.10.5.4 分析步骤

4.10.5.4.1 抽提约 0.5 g 样品,对硫化胶样品,按 4.8.5.4 规定用丙酮-三氯甲烷混合溶剂抽提;对未硫化胶样品,则按 4.8.3.4 规定仅用丙酮抽提。

4.10.5.4.2 将样品转移到 250 mL 烧杯中,在蒸汽浴上加热除去三氯甲烷,加几毫升硝酸,停放约 10 min。小心加入至少 50 mL 硝酸,同时冲洗烧杯壁。在蒸汽浴上至少加热 1 h。在加热最后阶段表面应没有较多气泡和泡沫。趁热把液体倒入古氏坩埚中,小心倾倒,尽可能地将不溶物保留在烧杯中。用抽气法慢慢过滤。用热硝酸以倾析法很好地洗涤(警告——在此时倒空吸滤瓶)。用丙酮和丙酮-三氯甲烷混合溶剂(1V+1V)洗涤,直至滤液无色为止。在烧杯中加入 35 mL 氢氧化钠溶液(4.10.5.3.5),在蒸汽浴上消化 10 min。若不存在硅酸盐,可以省略用碱处理的步骤。用热水将溶液稀释至 60 mL,在蒸汽浴上加热,过滤,用热的氢氧化钠溶液(4.10.5.3.4)充分洗涤。(警告——尤其对某些合成胶制品,用氨水部分或全部中和硝酸可大大有利于过滤。若炭黑颗粒过分分散难以过滤,用氨水部分中和且同时加三价阳离子或阴离子同样有利于炭黑粒子的成团。)

4.10.5.4.3 用热盐酸溶液将残渣洗入古氏坩埚中,必要时可用橡胶淀帚。若有必要,最后可用温的盐酸溶液(1V+7V)转移,用氨水中和最后的洗涤液,并用铬酸钠溶液(4.10.5.3.3)检验是否存在铅,若存在铅,继续用热盐酸溶液洗涤。最后用温的盐酸溶液(1V+7V)洗涤,取下坩埚,注意应小心地拿外壁,要求保持绝对干净。在 110 °C 的空气浴上干燥 1.5 h,冷却。称重,记为  $a$ 。在 550 °C~600 °C 的马福炉中赶尽碳,再称重,记为  $b$ 。这二个质量的差值近似等于样品中以炭黑形式存在的碳的质量的 105%。

## 4.10.5.5 计算

炭黑含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(28)计算:

$$D = \frac{a-b}{1.05c} \times 100 \quad \dots\dots\dots(28)$$

式中:

$a$ ——灼烧前坩埚和剩余物的质量的数值,单位为克(g);

$b$ ——灼烧后坩埚和灰分的质量的数值,单位为克(g);

$c$ ——样品的质量数值,单位为克(g)。

## 4.10.6 炭黑含量的测定。方法 B:热解法

## 4.10.6.1 范围

本方法规定了用热解法测定硫化橡胶或未硫化橡胶中炭黑含量的方法。本方法适用于所有除含卤素或氮的橡胶或含铅盐或作为添加剂的酚醛树脂外的“R”系橡胶和“M”系橡胶(定义见 GB/T 5576)。若在热解条件下不形成含碳残渣,本方法也可适用于其他橡胶。对已知的橡胶样品,除试验已证明本方法是不合适的外,均可适用于本方法。

## 4.10.6.2 方法概要

称取一定量抽提过的橡胶样品,置于石英舟中,在 800 °C~900 °C 的氮气流中进行热解。含有非挥发性残渣的石英舟被冷却、称重。然后在空气中烧尽炭黑。再称舟和其中的物质的质量。失去的质量表示炭黑的质量。

## 4.10.6.3 试剂

4.10.6.3.1 氮气。干燥且不含氧。

4.10.6.3.2 丙酮。

4.10.6.3.3 三氯甲烷。

## 4.10.6.4 装置

4.10.6.4.1 石英舟。

4.10.6.4.2 电热管式炉。能加热到 800 °C~900 °C。在推进和撤回燃烧舟时不允许氧气进入管子。

4.10.6.4.3 流量计。需对 100 mL/min 和 200 mL/min 的氮气流量校准。

4.10.6.4.4 马福炉。能保持在 800 °C~900 °C。

4.10.6.4.5 抽提装置

见 4.8.3。

4.10.6.5 分析步骤

4.10.6.5.1 称取约 0.2 g 样品,精确到 0.1 mg。用滤纸包好,按 4.8.3.4 规定用丙酮抽提约 4 h。若存在沥青或其他丙酮不溶物时,除未硫化胶外,均用三氯甲烷(4.10.6.3.3)抽提 4 h(注 1)。在空气中或 70 °C 烘箱中干燥。

注 1: 不含油和增塑剂的未被硫化的炭黑母炼胶不需要抽提。

注 2: 未被硫化的胶在干燥前应从滤纸上拿开,放入燃石英舟中。

4.10.6.5.2 将干燥后的样品置于石英舟中,将石英舟放到燃烧管的冷区,用一密封接头关闭入口。通过流量计到密闭接头把无氧的氮气接通。以约 200 mL/min 的速度通氮气 5 min,然后将氮气流速减小至 100 mL/min,在 5 min 内慢慢将石英舟移至燃烧管的中心加热区,保持 5 min。然后将舟移至燃烧管的冷端(或推进它到冷出口端),继续通氮气,冷却 10 min。将舟从燃烧管内取出。在干燥器中冷却。称重,精确至 0.1 mg。

4.10.6.5.3 把舟放在 800 °C~900 °C 马福炉中(或放在供给空气的管式炉中)。直到所有碳被烧尽。在干燥器中冷却。称重。精确至 0.1 mg。

注: 热解应在通风橱中完成。若不可能,要从管子出口端引导挥发气体进入排风橱或冷凝阀。二甲苯或其他烃类溶剂也可用来吸收热解产物。

4.10.6.6 计算

炭黑含量以质量分数  $D$  计,数值以 % 表示,按公式(29)计算:

$$D = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(29)$$

式中:

A——在氮气流中热解后燃烧舟和残渣的质量的数值,单位为克(g);

B——在空气中灼烧后燃烧舟和残渣的质量的数值,单位为克(g);

C——样品的质量的数值,单位为克(g)。

4.10.7 氮含量,以蛋白质计

4.10.7.1 范围

本方法规定了测定除 NBR 以外的橡胶制品中按填料计算的蛋白质含量的方法。本方法也可用于测定 NBR 制品中的氮含量(见 5.4.1)。本节的计算是设想测定 NR 制品中的蛋白质。在没有其他含氮物质时,本方法可用于不必修正橡胶中的氮含量的合成胶制品。抽提后所存在的防老剂和促进剂的氮含量将产生轻微的误差。若发现天然橡胶中存在有蛋白质,可用本方法从氮含量计算来确定蛋白质的含量。在天然橡胶中的天然蛋白质应按 4.10.7.4.2 的计算进行修正。它由近似法进行修正。混合胶的计算(4.4.3)是通过蛋白质中总氮量来测定的。随后蛋白质含量是假定混合用橡胶含有 0.4% 蛋白质进行校正的。这个值是用于计算更准确的橡胶聚合物含量。

4.10.7.2 试剂

4.10.7.2.1 硫酸铜( $\text{CuSO}_4$ )。

4.10.7.2.2 石蜡。

4.10.7.2.3 氢氧化钠溶液(750 gNaOH/L)。

4.10.7.2.4 氢氧化钠标准滴定溶液 [ $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ ]:按 GB/T 601 中 4.1 规定的方法配制和标定。

4.10.7.2.5 硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )。

4.10.7.2.6 硫酸标准滴定溶液 $[c(1/2H_2SO_4)=0.1\text{ mol/L}]$ :按 GB/T 601 中 4.3 规定的方法配制和标定。

4.10.7.2.7 锌粒。

4.10.7.3 分析步骤

准确称取约 2 g 样品(精确至 0.000 1 g),按 4.8.3 规定的方法用丙酮抽提 8h,除去丙酮。将样品从滤纸上转移到 750 mL 的凯氏烧瓶中。加 25 mL~30 mL 硫酸、10 g~12 g 硫酸钠和约 1 g 硫酸铜,慢慢加热直至产生第一个气泡,然后渐渐升温直到液体沸腾,继续煮沸至溶液澄清。冷却。用 150 mL 水小心稀释。冷却。小心地沿烧瓶壁加入 100 mL 氢氧化钠溶液(4.10.7.2.3),使其不立即与酸溶液混合,加约 1 g 锌粒,以防暴沸,加一片约豌豆大的石蜡,以减少起泡。在 500 mL 锥形烧瓶中,加 50 mL 硫酸标准滴定溶液(4.10.7.2.6),用水稀释至 100 mL。迅速地将烧瓶与冷凝器连接,将冷凝器的导管插入 500 mL 锥形烧瓶中。小心地摇动烧瓶以混合内容物。开始慢慢地加热。当起泡的危险减小时,加大火焰。一直煮沸至约一半液体被蒸入吸收器中。加入甲基红指示剂溶液。用氢氧化钠标准滴定溶液(4.10.7.2.4)滴定至溶液呈亮黄色为终点。

4.10.7.4 计算

4.10.7.4.1 总氮含量(以蛋白质计)以质量分数  $X$  计,数值以%表示,按公式(30)计算:

$$X = \frac{0.014(AN - BN')6.5}{C} \times 100 \dots\dots\dots(30)$$

式中:

- A——硫酸标准滴定溶液(4.10.7.2.6)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- N——硫酸标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- B——氢氧化钠标准滴定溶液(4.10.7.2.4)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- N'——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- C——样品的质量的数值,单位为克(g)。

4.10.7.4.2 在 4.4.3 计算橡胶聚合物含量和混合胶含量时,用修正后的蛋白质含量代替总氮含量。修正后的蛋白质含量以质量分数  $X$  计,数值以%表示,按公式(31)计算:

$$X = A - B \times 0.004 \times 6.5 \dots\dots\dots(31)$$

式中:

- A——以蛋白质表示的总氮含量的数值,%;
- B——混合胶的质量分数的数值,%。

使用修正后的蛋白质含量可准确计算橡胶聚合物含量。

4.11 灰分的分析

4.11.1 一般方法

按 4.10.2 或 4.10.3 规定制备样品,供灰分分析用。按 4.11.2~4.11.6 所述的方法分析灰分中的二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、不溶性物质、氧化铅、氧化铁加氧化铝(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化钙(CaO)和氧化镁(MgO)。软橡胶制品取样 1 g,硬橡胶制品取样 2 g,按 4.11.7~4.11.11 的规定进行氧化锌(ZnO)、总硫酸钡(BaSO<sub>4</sub>)、碳酸钡(BaCO<sub>3</sub>)、总锑和二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)的分析和样品的制备。

4.11.2 二氧化硅和不溶性物质的含量

4.11.2.1 分析步骤

用 10 mL 盐酸溶液(1V+1V)溶解灰分样品,将坩埚彻底冲洗干净,稀释至 100 mL,用把皿蒸发至干。在 110 ℃下干燥 1 h。用 10 mL 盐酸溶液(1V+1V)和 3 滴硝酸溶液润湿,在蒸气浴上消化 15 min。加 100 mL 水,煮沸、过滤、用热水洗涤。将沉淀转移至瓷坩埚中,干燥,灼烧。将滤液保留供测定氧化铅(4.11.3)用。称重,测定二氧化硅和不溶性物质的量。若残渣量可达到测定二氧化硅含量所需样品量,则将其转移到铂坩埚中,加 2 mL~3 mL 氢氟酸和几滴硫酸,蒸发至干,在低赤热温度下小心灼烧,

失去的质量就是二氧化硅的量。

#### 4.11.2.2 计算

4.11.2.2.1 二氧化硅和不溶性物质的含量以质量分数  $F$  计,数值以%表示;二氧化硅含量以质量分数  $H$  计,数值以%表示;分别按公式(32)和公式(33)计算:

$$F = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(32)$$

$$H = \frac{(A-B)-(C-D)}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(33)$$

式中:

A——灼烧后残渣和瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

B——瓷坩埚的质量的数值,单位为克(g);

C——原样品的质量的数值,即残渣和铂坩埚的质量,单位为克(g);

D——经氢氟酸处理、灼烧后残渣和铂坩埚的质量的数值,单位为克(g);

E——铂坩埚的质量的数值,单位为克(g)。

4.11.2.2.2 经氢氟酸处理后的大量残渣可能是硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )、硫酸铅( $\text{PbSO}_4$ )或二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ),可用显微镜来鉴别。若残渣中存在少量的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和三氧化二铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),可用焦硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )熔融后溶解,用氨水再沉淀后,合并到  $\text{R}_2\text{O}_3$  沉淀(4.11.4节)中去,如果不存在二氧化钛,可以准确分析氧化铝、三氧化二铁的含量或其混合物的含量。

#### 4.11.3 氧化铅的含量

##### 4.11.3.1 试剂

4.11.3.1.1 乙醇(95%)。

4.11.3.1.2 乙醇(50%)。

4.11.3.1.3 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )。

4.11.3.1.4 硝酸溶液(1V+1V)。

##### 4.11.3.2 分析步骤

用氨水中和测定二氧化硅和不溶性物质时得到的滤液,加 1 mL 盐酸溶液(1V+1V),迅速地向溶液中通入硫化氢气体,将溶液稀释至 50 mL ~100 mL。继续通入硫化氢气体直至沉淀完全,过滤,并用硫化氢饱和溶液洗涤。将滤液保留供 4.11.4 测定氧化铝和三氧化二铁用。若存在铋,在该条件下它将被沉淀;锌也能被沉淀,但两者都不干扰铅的测定。将硫化铅( $\text{PbS}$ )沉淀溶解在硝酸溶液(4.11.3.1.4)中;煮沸至完全溶解。若存在铋,在该步骤中不溶解。过滤、冷却滤液。加 10 mL 硫酸,蒸发至出现硫酸白色浓烟,冷却,用 50 mL 水稀释,加等体积的乙醇(4.11.3.1.1),停放过夜。用已恒重的古氏坩埚过滤,用乙醇(4.11.3.1.2)洗涤,在 105 °C 下干燥,称重。

##### 4.11.3.3 计算

氧化铅含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(34)计算:

$$D = \frac{0.736(A-B)}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(34)$$

式中:

A——坩埚和硫酸铅的质量的数值,单位为克(g);

B——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

C——原样品的质量的数值,单位为克(g);

0.736—— $\text{PbSO}_4$  转化为  $\text{PbO}$  的换算系数。

#### 4.11.4 铁和铝的氧化物( $\text{R}_2\text{O}_3$ )的含量

##### 4.11.4.1 试剂

4.11.4.1.1 氯化铵( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),固体。

4.11.4.1.2 氯化铵溶液(20 g/L):将 20 g 氯化铵溶解到 1 000 mL 的水中。

4.11.4.1.3 甲基红指示剂溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红,溶于乙醇(95%),用乙醇(95%)稀释至 100 mL。

4.11.4.1.4 铁氰化钾指示剂[ $K_3Fe(CN)_6$ ]。

4.11.4.1.5 焦硫酸钾( $K_2S_2O_7$ )。

4.11.4.2 步骤

煮沸 4.11.3.2 过滤硫化铅沉淀所得的滤液,以除去硫化氢,将溶液体积调节至 100 mL~150 mL。加几滴硝酸,煮沸,在点滴板上用铁氰化钾指示剂(4.11.4.1.4)作指示剂测试亚铁盐,若存在亚铁盐,继续加硝酸,重复上述操作,直至所有的亚铁离子被氧化。加 5 g 氯化铵固体,加氨水至甲基红变成稳定的黄色,但不要过量。加热至沸腾,煮沸 5 min。静置,过滤,用氯化铵溶液(4.11.4.1.2)洗涤,若沉淀量较大,可使用水泵抽滤。将滤液保留供 4.11.5 测定氧化钙用。在低温下炭化,在空气中灼烧。

4.11.4.3 计算

铁和铝的氧化物( $R_2O_3$ )含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(35)计算:

$$D = \frac{A-B}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(35)$$

式中:

A——坩埚和  $R_2O_3$  ( $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ) 的质量的数值,单位为克(g);

B——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

C——原样的质量的数值,单位为克(g)。

4.11.4.4 若有需要, $R_2O_3$  残渣中的铁含量可用焦硫酸钾( $K_2S_2O_7$ )熔融法来测定。把熔融物溶解在硫酸溶液(1+5)中,用锌汞齐还原,用高锰酸钾标准滴定溶液(4.11.5.1.9)滴定。

4.11.5 氧化钙

4.11.5.1 试剂

4.11.5.1.1 草酸铵饱和溶液。

4.11.5.1.2 硫化铵[ $(NH_4)_2S$ ]。

4.11.5.1.3 甲酸混合溶液

将 200 mL 甲酸( $HCOOH$ ,密度 1.22),770 mL 水与 30 mL 氨水混合在一起(警告——当打开未开封的甲酸瓶盖时,可能有很大压力引起爆炸。当第一次开瓶时,应采用防护罩或挡板。不能让甲酸与皮肤接触)。

4.11.5.1.4 甲酸洗液

稀释 30 mL 的甲酸混合溶液(4.11.5.1.3)至 1 L,通硫化氢气体使之饱和。

4.11.5.1.5 硫化氢( $H_2S$ )。

4.11.5.1.6 甲基红指示剂溶液(1 g/L):称取 0.1 g 甲基红,溶于乙醇(95%),用乙醇(95%)稀释至 100 mL。

4.11.5.1.7 草酸溶液(100 g/L)

4.11.5.1.8 草酸溶液,含 2 g 草酸铵和 1 g 草酸/L。

4.11.5.1.9 高锰酸钾标准滴定溶液[ $c(1/5 KMnO_4) = 0.1 mol/L$ ]

按 GB/T 601 规定的方法配制和标定。

4.11.5.2 仪器

4.11.5.2.1 坩埚

坩埚能经受应用时所需要的燃烧温度。

## 4.11.5.3 分析步骤

4.11.5.3.1 如不存在可溶于酸的钡盐(4.3.5),稀释测定  $R_2O_3$  所得到的滤液至 200 mL,加甲基红指示剂,用硫酸溶液(1V+36V)中和至指示剂变红,加 25 mL 甲酸混合溶液(4.11.5.1.3)。

4.11.5.3.2 如有溶于酸的钡盐存在,按以下方法除去钡:把测定  $R_2O_3$  所得的滤液稀释至 200 mL,用盐酸(1V+1V)中和,过量 10 mL。加热至沸腾。加过量硫酸溶液(1V+36V)以沉淀钡,但要避免过量过多的硫酸溶液。加热至沉淀沉降。按沉淀的完全程度,至少加热 2 h 或直到沉淀能过滤。过滤,洗涤,弃去沉淀。浓缩滤液至 200 mL,用氨水中和,甲基红作指示剂。用硫酸溶液(1V+36V)中和,加 25 mL 的甲酸混合溶液(4.11.5.1.3)。

4.11.5.3.3 把从 4.11.4 得到的溶液加热至 60 °C,通入硫化氢(4.11.5.1.5)气体约 20 min 以除去锌。在 60 °C 加热 1 h,过滤,用甲酸洗液(4.11.5.1.4)洗涤。在碱性溶液中用硫酸铵以测试除去锌的完全程度。若有必要则再过滤。用盐酸溶液(1V+1V)调节滤液至刚显酸性,蒸发至 150 mL 过滤以除去硫。加甲基红指示剂,加热到 50 °C,用氨水中和,再多加 1 mL 氨水。用草酸溶液(4.11.5.1.8)调节溶液至刚显酸性,再多加 12 mL,激烈搅拌下煮沸 2 min。加约 50 mL 的饱和草酸铵溶液,若溶液仍显酸性则要多加。稀释溶液至 250 mL~300 mL,煮沸 2 min,在蒸汽浴上消化 1 h。冷却,过滤,用草酸溶液(4.11.5.1.8)洗涤。

4.11.5.3.4 将沉淀溶解在 50 mL 温盐酸溶液(1V+3V)中,按以上步骤再次沉淀,把滤液和洗液与第一次的滤液和洗液合并。保存所有滤液和洗液以备 4.11.6 氧化镁的测定使用。再沉淀所用的草酸和草酸铵的量可以是第一次沉淀所用量的二分之一或四分之一。

4.11.5.3.5 若用容量法测定氧化钙(CaO),则最后用水洗涤草酸钙沉淀( $CaC_2O_4$ )。用热的硫酸溶液(1V+5V)将沉淀从滤纸上溶解下来,用高锰酸钾标准滴定溶液(4.11.5.1.9)趁热滴定,最后将滤纸放入混合溶液,迅速完成滴定。用一个 G2 的多孔玻璃坩埚代替滤纸更方便。

4.11.5.3.6 若用重量分析法来测定氧化钙,则要干燥、灼烧加盖瓷坩埚中的沉淀。灼烧温度是 1 000 °C~1 200 °C。

## 4.11.5.4 计算

氧化钙的含量以质量分数  $E$  计,数值以 % 表示,按公式(36)、(37)计算:

## 4.11.5.4.1 容量法

$$E = \frac{0.028AN}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(36)$$

式中:

A——高锰酸钾标准滴定溶液(4.11.5.1.9)的体积的数值,单位为毫升(mL);

N——高锰酸钾标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

C——原样品的质量的数值,单位为克(g);

0.028——每毫升  $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right) = 0.1 \text{ mol/L}$  高锰酸钾标准滴定溶液(4.11.5.1.9)相当于 CaO 的克数。

## 4.11.5.4.2 重量法

$$E = \frac{A-D}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(37)$$

式中:

A——沉淀和坩埚的质量的数值,单位为克(g);

D——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

C——原样品的质量的数值,单位为克(g)。

## 4.11.6 氧化镁

## 4.11.6.1 试剂

磷酸铵溶液(100 g/L)。在水中溶解 100 g 磷酸氢二铵 $[(NH_4)_2HPO_4]$ ,稀释至 1 L。

## 4.11.6.2 分析步骤

4.11.6.2.1 将测定钙的滤液和洗液蒸发至干,加 50 mL 盐酸溶液,盖上盖,温热直至放出气体减弱下来。打开盖,蒸发至干,要避免飞溅。在加热板上将残余物加热 2 h~3 h,条件允许的话放置过夜。将残渣溶解在 100 mL 水中,用盐酸酸化,加 25 mL 磷酸铵溶液(4.11.6.1.1)。冷却至 15 °C(用冰浴更好),在不断搅拌下,慢慢用氨水中和,用甲基红作指示剂,再加 10 mL 过量的氨水。静置过夜,不转移沉淀进行过滤,用氨水(1V+14V)洗涤。

4.11.6.2.2 在装沉淀的烧杯中,加温热的盐酸溶液(1V+3V),将沉淀溶解,稀释至 100 mL,加 5 mL 磷酸铵溶液(4.11.6.1.1)。不断搅拌下用氨水缓慢中和,再多加 5 mL 过量的氨水。至少停放 4 h。用滤纸过滤。滤纸应不容易受碱性磷酸盐灼烧的影响。在低温下炭化以防滤纸着火。在 1 000 °C~1 200 °C 灼烧焦磷酸镁( $Mg_2P_2O_7$ )60 min,称重。

## 4.11.6.3 计算

氧化镁的含量以质量分数  $D$  计,数值以 % 表示,按公式(38)计算:

$$D = \frac{0.3621(A-B)}{C} \times 100 \quad \dots\dots\dots(38)$$

式中:

$A$ ——坩埚和沉淀的质量的数值,单位为克(g);

$B$ ——坩埚的质量的数值,单位为克(g);

$C$ ——原样品的质量的数值,单位为克(g);

0.3621—— $Mg_2P_2O_7$  折算成  $MgO$  的换算系数。

## 4.11.7 氧化锌

## 4.11.7.1 范围

4.11.7.1.1 本方法规定了橡胶制品中氧化锌含量的测定方法。钙、镁、铁、钛、铝、锑、二氧化硅不干扰测定。按常规方法铅和钴有干扰。铅的干扰可通过选用 4.11.7.5.5 操作步骤来避免。

4.11.7.1.2 样品中的锌的总含量是以氧化锌形式进行测定和计算。

## 4.11.7.2 方法概述

灰化样品。再将灰分溶解在盐酸中。加入铝和氟化物使钙和镁作为六氟化铝盐形式沉淀下来。氟化物络合铁、钛和过量的铝。若存在大量的铁,可进一步用 2,4-戊二酮来掩蔽。调节 pH 值为 4.5,用 EDTA 来滴定锌。

## 4.11.7.3 仪器

4.11.7.3.1 马福炉,可加热到 550 °C±25 °C。

4.11.7.3.2 滴定管,10 mL,以 0.02 mL 为刻度。

4.11.7.3.3 滴定管,50 mL,以 0.1 mL 为刻度。

## 4.11.7.4 试剂

## 4.11.7.4.1 丙酮

4.11.7.4.2 氯化铝溶液 [ $c(AlCl_3) = 0.1 \text{ mol/L}$ ]

称取 2.42 g 六水合氯化铝( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ),溶解在水中,用水稀释至 100 mL。

4.11.7.4.3 氟化铵溶液 [ $c(NH_4F) = 3 \text{ mol/L}$ ]

称取 55.5 g 氟化铵( $NH_4F$ ),溶解于水中,用水稀释至 500 mL,贮存在用聚乙烯瓶或蜡封的瓶中。

## 4.11.7.4.4 缓冲溶液

称取 60 g 乙酸( $CH_3COOH$ )和 77 g 乙酸铵( $CH_3COONH_4$ ),溶解于水中。用水稀释到 1 L。

## 4.11.7.4.5 双硫腙指示剂溶液

称取 0.01 g 双硫腙,溶解于 10 mL 丙酮中。

注：每隔 48 h 需重新配制。

#### 4.11.7.4.6 EDTA 标准滴定溶液 [ $c(\text{EDTA})=0.01 \text{ mol/L}$ ]

在水中溶解 3.72 g 乙二胺四乙酸二钠盐二水合物，稀释至 1L。

标定方法：参见 GB/T 601。

#### 4.11.7.4.7 甲基橙指示剂 (1 g/L)

称取 0.1 g 甲基橙，溶于 70 ℃ 的水中，冷却，稀释至 1 000 mL。

#### 4.11.7.4.8 2,4-戊二酮溶液

在 90 mL 丙酮中溶解 10 mL 的 2,4-戊二酮。

#### 4.11.7.4.9 氯化镁溶液 [ $c(\text{MgCl}_2)=0.1 \text{ mol/L}$ ]

在水中溶解 2.03 g 氯化镁的六水合物 ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )。用水稀释至 100 mL。

#### 4.11.7.5 分析步骤

4.11.7.5.1 称取约 1 g 样品，精确至 0.000 1 g，置于 50 mL 瓷坩埚中。若样品中不含 CR 或其他含卤素的橡胶，则按 4.10.2.4.2 或 4.10.3.4 灰化样品。若是含卤素橡胶要按 4.10.4 灰化样品。

4.11.7.5.2 冷却坩埚，用水将灰分转移到 250 mL 的烧杯中，加 5 mL 盐酸到坩埚中，在加热板上加热至刚沸。把洗涤液倒入烧杯，用 5 mL 盐酸再一次冲洗坩埚。把洗涤液再倒入烧杯。不要过滤此溶液。然后加 10 mL 盐酸到烧杯中，用玻璃棒打碎大的灰块，把溶液蒸发至 10 mL。若存在大量沉淀，可能发生碰撞和飞溅。在沸腾前持续搅拌溶液可减少上述飞溅及碰撞。将溶液转移到 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度。

4.11.7.5.3 从下表 3 按估计氧化锌的含量选择合适的试液量，把它转移到 250 mL 容量瓶中，取样前要很好的处理混合溶液和悬浮的固体。继续 4.11.7.5.4 或 4.10.11.7.5 操作。

表 3 试液量选取

估计氧化锌的含量(质量分数)/%	试液量/mL	所使用滴定管的容量/mL
0~3	25	10
3~8	10	10
>8	10	50

#### 4.11.7.5.4 不存在铅

稀释试液至 25 mL，加 1 mL 盐酸溶液、2 mL 氯化铝溶液 (4.11.7.4.2)、5 mL 氯化镁溶液 (4.11.7.4.9)、10 mL 氟化铵溶液 (4.11.7.4.3) 和一滴甲基橙指示剂 (4.11.7.4.7)。加氨水至甲基橙指示剂呈纯黄色，再加 0.5 mL 以上氨水，若已知样品中锌和钙的含量高，则煮沸 30 s，再冷却至室温，加 10 mL 缓冲溶液 (4.11.7.4.4)、60 mL 丙酮和 5 滴双硫脲指示剂溶液 (4.11.7.4.5)，若铁的含量等于或大于锌的含量，则加 5 mL 2,4-戊二酮溶液 (4.11.7.4.8)。通过表 3 选择合适的滴定管，用 EDTA 标准滴定溶液 (4.11.7.4.6) 滴定至黄绿色为终点。

#### 4.11.7.5.5 存在铅

将试液稀释至 25 mL，加 2 mL 氯化铝溶液 (4.11.7.4.2)、10 mL 氟化铵溶液 (4.11.7.4.3)，加一滴甲基橙指示剂溶液。加氨水直至甲基橙指示剂变成橙黄色，加 1 mL 盐酸溶液，加热至沸腾。冷却。加氨水直至甲基橙指示剂转变成黄色。按 4.11.7.5.4 继续操作。滴定前在冰水浴中冷却该溶液。然后滴定冷的溶液。

#### 4.11.7.6 计算

##### 4.11.7.6.1 标定

$$C = \frac{W}{V_1 \times 40} \quad \dots\dots\dots (39)$$

## 4.11.7.6.2 计算

$$\text{ZnO}(\%) = \frac{V_2 c \times 100 \times 100}{SA} \dots\dots\dots(40)$$

式中:

- $c$ ——EDTA 标准滴定溶液的浓度,单位为每毫升含氧化锌的克数(g/mL);
- $W$ ——氧化锌质量的数值,单位为克(g);
- $V_1$ ——滴定氧化锌所消耗的 EDTA 标准滴定溶液(4.11.7.4.6)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- $V_2$ ——滴定试样所消耗 EDTA 标准滴定溶液(4.11.7.4.6)的体积的数值,单位为毫升(mL);
- $S$ ——样品的质量的数值,单位为克(g);
- $A$ ——每次所取试液体积的数值,单位为毫升(mL)。

## 4.11.8 总钡含量(以硫酸钡形式计算)

## 4.11.8.1 试剂

- 4.11.8.1.1 硫化氢( $\text{H}_2\text{S}$ )。
- 4.11.8.1.2 碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )固体。
- 4.11.8.1.3 碳酸钠溶液(50 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /L)
- 4.11.8.1.4 硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )

## 4.11.8.2 分析步骤

在 50 mL 坩埚中加入灰化样品,分析方法如下:

加 5 g 碳酸钠和硝酸钠混合物熔融样品。在熔融期间要很好的搅拌。冷却坩埚,把坩埚放在装有 125 mL 水的 400 mL 烧杯中,在蒸汽平板上或蒸汽浴上消化过夜。过滤,用热的碳酸钠溶液(4.11.8.1.3)仔细的洗涤残渣。用热水把残渣洗入原烧杯中,用盐酸溶液把残渣和滤纸上的痕迹溶解在烧杯中。在蒸汽浴上加热溶解。过滤并用热水彻底洗涤沉淀。用氨水(2V+3V)和盐酸(1V+1V)调节酸度至每 100 mL 溶液中存在 4 mL~5 mL 的过量的盐酸溶液(1V+1V)。冷却,溶液用硫化氢气体至饱和,当硫化铅( $\text{PbS}$ )沉淀后,过滤到 400 mL 烧杯中,彻底洗涤。溶液的总体积不应超过 200 mL。用硫酸溶液(1V+16V)沉淀钡,以通常测定硫的方法处理硫酸钡沉淀。本方法所测定的硫酸钡的含量通常要比初始工业硫酸钡的含量低,若碳酸钡( $\text{BaCO}_3$ )存在,要按 4.11.9 测定以修正硫酸钡的值。

## 4.11.8.3 计算

总钡(以  $\text{BaSO}_4$  计)含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示;修正后硫酸钡含量以质量分数  $E$  计,数值以%表示;分别按公式(41)、(42)计算:

$$D = 66 \left( \frac{A}{B} \right) \times 100 \dots\dots\dots(41)$$

$$E = D - C \dots\dots\dots(42)$$

式中:

- $A$ ——硫酸钡的质量的数值,单位为克(g);
- $B$ ——样品的质量的数值,单位为克(g);
- $C$ ——按  $\text{BaSO}_4$  计算的  $\text{BaCO}_3$  的质量分数(4.11.9),数值以%表示。

## 4.11.9 碳酸钡

## 4.11.9.1 范围

若初步实验(见 4.3.5)表示有可溶酸的钡盐存在,并且不溶酸的灰分的存在同样表示  $\text{BaSO}_4$  的存在。不溶于酸的灰分用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  熔融。不溶于水的熔融残渣用稀硫酸  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理以测定钡,除硫酸钡  $\text{BaSO}_4$  以外的钡盐(通常是  $\text{BaCO}_3$ )必须测出。

## 4.11.9.2 试剂

4.11.9.2.1 碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 。

4.11.9.2.2 二氧化碳(CO<sub>2</sub>)。

4.11.9.2.3 硫化氢(H<sub>2</sub>S)。

#### 4.11.9.3 分析步骤

将1 g样品(精确至0.000 1 g)放在瓷舟中,把它放入燃烧管,向管中通入CO<sub>2</sub>。在管子中灰化样品。灼烧后在二氧化碳气流中冷却,取出瓷舟,在玛瑙研钵中仔细捣碎残渣,将残渣转移到250 mL烧杯中,加5 g~10 g碳酸铵、15 mL~20 mL氨水和约50 mL水,将混合物煮沸20 min,过滤,彻底洗涤沉淀以除去所有可溶性硫酸盐。再将滤纸上残渣洗入原烧杯中,加入约10 mL冰乙酸,用水调至总体积约100 mL。加热至沸。用前面所述同一张滤纸过滤,通入硫化氢气体使铅沉淀。过滤,洗涤,弃去沉淀。用硫酸溶液(1V+16V)沉淀钡,按常用方法测定。

#### 4.11.9.4 计算

碳酸钡的含量以质量分数*D*计,数值以%表示;相当于碳酸钡的硫酸钡的含量以质量分数*E*计,数值以%表示;分别按公式(43)、(44)计算:

$$D = \frac{0.8458A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(43)$$

$$E = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(44)$$

式中:

A——硫酸钡的质量的数值,单位为克(g);

B——样品的质量的数值,单位为克(g)。

#### 4.11.10 总锑含量

##### 4.11.10.1 试剂

##### 4.11.10.1.1 硫化氢(H<sub>2</sub>S)

4.11.10.1.2 甲基红指示剂溶液(1 g/L):称取0.1 g甲基红,溶于乙醇(95%),用乙醇(95%)稀释至100 mL。

##### 4.11.10.1.3 溴酸钾标准滴定溶液 $\left[c\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right)=0.1\text{ mol/L}\right]$

称取约2.79 g溴酸钾(KBrO<sub>3</sub>)溶于1 L水中(见本条注)。配制过程见GB/T 601。

用三氧化二砷(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)基准试剂按以下方法标定该溶液,将0.1 g~0.2 g三氧化二砷溶解在氢氧化钾溶液中,用盐酸溶液中和后再过量15 mL。稀释至100 mL,温热至60 ℃,用溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3)滴定,加2滴甲基红溶液(0.2%)作指示剂。当指示剂褪色时,慢慢滴加溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3)。根据需要可增加指示剂的量。达到终点时溶液变成无色。再多加一滴指示剂应立即被褪色。

与1 mL溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3)相当的锑的克数用*T*表示,按公式(45)计算:

$$T = \frac{A}{B} \times 1.23 \quad \dots\dots\dots(45)$$

式中:

A——三氧化二砷的质量的数值,单位为克(g);

B——溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3)的数值,单位为毫升(mL)。

注:已知纯度的溴酸钾可以用作制备此溶液的基准物。溴酸钾固体和溶液都非常稳定,若用溴酸钾作为基准物,

1 mL的溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3) $\left[c\left(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3\right)=0.1\text{ mol/L}\right]$ 相当于0.006 089 g锑。

##### 4.11.10.1.4 硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

##### 4.11.10.1.5 亚硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)。

##### 4.11.10.1.6 淀粉碘酸钾试纸

称取 2 g 淀粉(精确至 0.000 1 g),加 100 mL 水,加热溶解。溶解后加入 5 mL 碘酸钾溶液(0.2 g 溶于 5 mL 水中)。用该溶液浸渍滤纸。

#### 4.11.10.2 分析步骤

4.11.10.2.1 当定性试验证实存在锑(4.3.3)时,称取 0.5 g 样品(精确至 0.000 1 g),放入长颈烧瓶中,加 25 mL 硫酸溶液和 10 g ~12 g 硫酸钾,在长颈烧瓶口放一漏斗,加热至溶液呈无色。

4.11.10.2.2 冷却,洗涤漏斗,用水将溶液稀释至 100 mL,将溶液转移到 400 mL 烧杯中,用热水稀释至 250 mL,通硫化氢气体沉淀锑,过滤,将沉淀转移到长颈烧瓶中。加 15 mL 硫酸溶液和 10 g ~12 g 硫酸钾,重复上述操作,加热至溶液呈无色。

4.11.10.2.3 洗涤漏斗,稀释溶液至 100 mL,加 1 g ~2 g 亚硫酸钠,煮沸直至所有二氧化硫(SO<sub>2</sub>)被赶出。这可用淀粉碘酸钾试纸不呈蓝色来指示。加 25 mL 的盐酸溶液,稀释至 200 mL,调节温度至约 60 °C,加 2 滴 0.2% 的甲基红溶液,用 0.1 mol/L 溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3)滴定至溶液无色。

4.11.10.2.4 当指示剂开始褪色时,缓慢滴加溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3)。根据需要可加一滴指示剂。在终点时所滴加的指示剂应变成无色。若不存在铁,则不需要用硫化氢气体沉淀锑,可省略在长颈烧瓶中的第二次加热。

#### 4.11.10.3 计算

锑[以硫化锑(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)计]的含量以质量分数  $D$  计,数值以 % 表示,按公式(46)计算:

$$D = \frac{0.0849AN}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(46)$$

式中:

$A$ ——溴酸钾标准滴定溶液(4.11.10.1.3)的体积,单位为毫升(mL);

$N$ ——溴酸钾标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

$B$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

因工业硫化锑中通常存在一些过量硫或其他不纯物,故锑[以硫化锑(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)计]含量通常不能表示样品中锑化合物的准确含量。

#### 4.11.11 二氧化钛含量

##### 4.11.11.1 范围

本方法规定了橡胶制品中二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)含量的测定方法。

本方法也适用于橡胶制品灰分中二氧化钛的定性检测,用焦硫酸钾将橡胶制品的灰分熔融,将熔融混合物溶解在稀硫酸溶液中,可与过氧化氢形成有色的钛络合物。

##### 4.11.11.2 试剂

4.11.11.2.1 过氧化氢溶液(3%)(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

4.11.11.2.2 磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)

4.11.11.2.3 焦硫酸钾(K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)。粉末状。

4.11.11.2.4 二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)

##### 4.11.11.3 仪器

4.11.11.3.1 分光光度计(见 GB/T 8322)

分光光度计或滤色光度计适用于在波长约为 416 nm 时吸光度的测定。它配有厚度为 1 cm ~3 cm 的吸收池。

##### 4.11.11.4 光电光度计的校准

4.11.11.4.1 准确称取 0.125 g 二氧化钛放入 30 mL 铂坩埚中,加 6 g 粉末状熔融的 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、2 滴 ~3 滴硫酸溶液,缓慢加热坩埚至焦硫酸盐熔融,渐渐增加热量至坩埚底部暗红,并继续加热至二氧化钛完全熔化。冷却,同时小心的沿坩埚壁碾碎熔融物以促进熔融物的溶解。将坩埚和内容物一起放入盛有 50 mL 水的 150 mL 烧杯中,保持搅拌,小心加入 25 mL 硫酸溶液,盖上烧杯,慢慢煮沸直到完全溶

解,除去热源,用玻璃棒将坩埚从烧杯中取出,用硫酸溶液(6V+100V)洗涤,冷却,将溶液转移到250 mL容量瓶中,用硫酸溶液(6V+100V)冲洗,用水稀释至刻度,混匀。按相同操作做空白实验。

4.11.11.4.2 若用吸收池为1 cm的光电光度计来测定吸光度,操作按4.11.11.4.2.1和4.11.11.4.2.2。若这个测定用滤色光度计,操作按4.11.11.4.2.3。

4.11.11.4.2.1 吸取15 mL的标准钛溶液到50 mL容量瓶中,加入2 mL磷酸(4.11.11.2.2)和5 mL的过氧化氢溶液(4.11.11.2.1),用硫酸溶液(6V+100V)稀释至刻度,停放5 min,用1 cm吸收池在416 nm下测定吸光度,参比池用硫酸溶液(6V+100V)作参比溶液。以同样方法稀释空白试液,测定它的吸光度。

4.11.11.4.2.2 二氧化钛吸光度用 $a$ 表示,按公式(47)计算:

$$a = \frac{50(A_A - A_B)}{C \cdot D} \dots\dots\dots(47)$$

式中:

$A_A$ ——含钛稀释液的吸光度;

$A_B$ ——稀释后空白液的吸光度;

$C$ ——溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

$D$ ——每毫升原始溶液二氧化钛的质量,单位为毫克(mg)。

4.11.11.4.2.3 校准曲线:在加了2 mL磷酸溶液( $H_3PO_4$ )和5 mL过氧化氢( $H_2O_2$ )(3%)后,用硫酸溶液(6V+100V)稀释每一份液和空白液至50 mL,用滤色光度计测定它们的吸收率,以硫酸溶液(6V+100V)作参比,所用滤波器在416 nm或附近具有最大透射率。以每立方厘米溶液所含二氧化钛的毫克数与溶液的吸收率和以同样方式稀释的空白液吸收率的差作校准曲线,只能用在0.15~1.5之间的吸收率值。

#### 4.11.11.5 分析步骤

4.11.11.5.1 准确称量50 mg~60 mg橡胶制品的胶样,放入铂坩埚中,若已知二氧化钛大概含量,选择合适的样品以保证吸收率值0.15~1.3之间。将坩埚和样品放在冷的马福炉中,加热至550℃,继续加热至没有含碳物质为止。从马福炉中取出坩埚,冷却,在灰化样品上和空白坩埚里各加1.3 g~2.0 g熔融的焦硫酸钾粉末和2滴~3滴硫酸。慢慢加热直至焦硫酸盐熔融。渐渐增加热量直至坩埚底部暗红,继续加热10 min~15 min。这时所有残渣是二氧化硅或黏土。冷却坩埚同时小心的沿坩埚内壁旋转熔融物。

4.11.11.5.2 将坩埚和坩埚中的物质放在50 mL烧杯中,用硫酸溶液(6V+100V)覆盖。用表面皿盖上烧杯,慢慢煮沸这混合物直到除粘土和二氧化硅以外物质完全溶解,除去热源,用玻璃棒从烧杯中拿出坩埚,用硫酸溶液(6V+100V)洗涤,若这溶液不完全澄清,用滤纸或过滤坩埚过滤,用硫酸溶液(6V+100V)冲洗烧杯和滤纸,定量地转移液到50 mL容量瓶中。加2 mL磷酸溶液和5 mL过氧化氢(3%)到容量瓶中,用硫酸溶液(6V+100V)稀释到刻度,混匀,让容量瓶停放5 min。

4.11.11.5.3 测定未知溶液和空白溶液在波长416 nm时的吸收率,以硫酸溶液(6V+100V)作为分光光度计或滤色光度计的参比液。若吸收率大于1.500,则加2 mL过氧化氢(3%)到每份溶液中,用硫酸溶液(6V+100V)稀释至已知体积。在416 nm下测定吸收率。若吸收率低于0.150,则要称取更大的样品进行测定。

#### 4.11.11.6 计算

4.11.11.6.1 若用分光光度计测定吸收率,样品中二氧化钛的含量以质量分数 $D$ 计,数值以%表示,按公式(48)计算:

$$D = \frac{100(A_S - A_B)}{aE} \dots\dots\dots(48)$$

式中:

$A_s$ ——样品溶液的吸收率;

$A_B$ ——空白试液的吸收率;

$a$ ——二氧化钛的吸收率;

$E$ ——1毫升吸收率为  $A_s$  的溶液所相当的样品毫克数。

4.11.11.6.2 若用滤色光度计测定吸收率,测出样品吸收率减空白吸收率的值,从校准曲线(4.11.11.4.2.3)查得每立方厘米溶液所相当的二氧化钛毫克数。二氧化钛的含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(49)计算:

$$D = \frac{A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(49)$$

式中:

$A$ ——每毫升溶液相当的二氧化钛的质量,单位为毫克(mg);

$B$ ——每毫升相同的溶液所相当的样品质量,单位为毫克(mg)。

4.11.11.7 再现性

同一操作者所得到的重复结果,根据样品的重量计算应在 0.6% 以内。

5 橡胶聚合物的测定

5.1 范围

5.1.1 本系列方法规定了橡胶制品中橡胶聚合物含量的测定方法。本系列方法适用于测定含有 IR、CR、NR、IIR、NBR 和 SBR 的生胶、未硫化橡胶、硫化橡胶和再生胶。由于本系列方法的测定依据是官能团或元素,因此,只有当测定的橡胶聚合物含量与聚合物或共聚物组分间的关系是已知的,本系列方法才是一个直接测定的方法。若被测定的官能团或元素存在于混合物的多个组分中,则本系列方法通常不能区分这些混合物的组分。在范围中给出了本系列方法的适用范围和局限性。

5.2 天然胶和合成聚异戊二烯橡胶聚合物的直接测定

5.2.1 范围

本方法规定了测定橡胶制品中以天然胶、异戊二烯胶或巴拉塔树胶形式存在的异戊二烯含量的测定方法,本方法的局限性见表 4 和表 5。

表 4 混炼胶配合剂的干扰程度

配料的配合剂	干 扰
结合硫	在正常的非模型硫化中没有干扰
炭黑	在所测试的胎面胶中没干扰
纤维素	可忽略不计。不超过它的质量的 2% 会像橡胶聚合物似的起作用
沥青烃(矿物胶)	可用丙酮和三氯甲烷抽提除去。若不抽提,它的质量的 45% 会像橡胶聚合物似的起作用
棕色油膏	在丙酮和三氯甲烷抽提后可忽略不计
聚异丁烯	实质上不起化学反应

本方法的原理是:用铬酸溶液消化橡胶聚合物使之定量氧化,将生成的乙酸蒸馏出来,在通风除去二氧化碳后,滴定馏出液中的乙酸。

本方法也适用于再生胶,但异戊二烯含量的测定值总是低于预先所估算的值。

5.2.2 常量方法

5.2.2.1 仪器

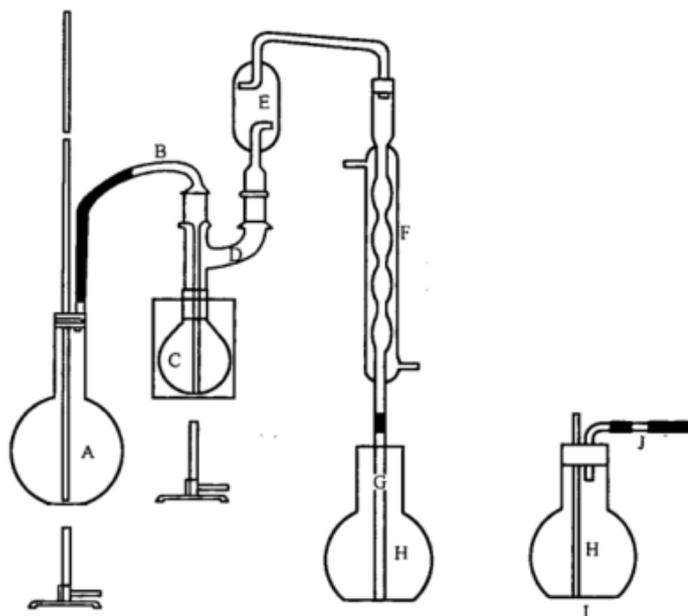
5.2.2.1.1 消化和蒸馏装置

图 7a) 所示的消化和蒸馏装置可很方便的安装在环状三脚架上。应避免在可能与消化混合液接触的地方使用橡胶连接件。使用气体喷灯加热蒸馏和消化混和物。如图 7b) 所示的全玻璃小尺寸的装置也可使用。可用加热罩加热蒸馏器和消化烧瓶。

表 5 弱酸氧化下列橡胶物质的特性

物 质	获 得 值
硬质 NR 或 IR 制品	大约 50% 的量会像聚异戊二烯似的起作用
NR(巴拉塔树胶)	近似等于聚异戊二烯
TR	大约 18% 的量会像聚异戊二烯似的起作用
NBR	大约 1.5%~2% 的量会像聚异戊二烯似的起作用
SBR	大约 3% 的量会像聚异戊二烯似的起作用
CR	若采用一个改进后的方法避免氯的干扰,大约 3% 的量会像聚异戊二烯似的起作用(见表注)
IIR	实质上不起化学作用,但由于阻止 NR 或 IR 完全起作用而有干扰

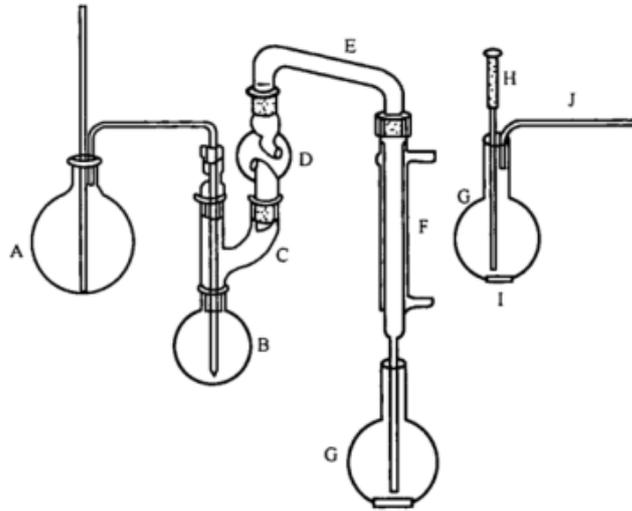
注:可作如下改进—在用氢氧化钠 [ $c(\text{NaOH})=0.1000 \text{ mol/L}$ ] 标准滴定溶液滴定前,在通气后的蒸馏液中加中性碘化钾 (KI) 溶液,用中性硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 溶液滴定可能释放出的碘。



- A——蒸汽发生瓶,1 000 mL;  
 B——蒸汽管,24/40 接口;  
 C——消化烧瓶,300 mL;  
 D——连接管,24/40 接口;  
 E——连接球管,24/40 接口;  
 F——冷凝器;  
 G——调节器;  
 H——接收烧瓶,100 mL;  
 I——通气装置;  
 J——毛细管。

a) 使用喷灯直接测定异戊二烯聚合物含量装置

图 7 消化和蒸馏装置



- A—蒸汽发生器,500 mL;
- B—消化烧瓶,100 mL;
- C—克莱森调节器;
- D—蒸馏装置;
- E—调节器;
- F—冷凝器;
- G—接收烧瓶,500 mL;
- H—干燥管;
- I—通气装置;
- J—毛细管;
- (G,H,J三部分组成 I)。

b) 用加热罩直接测定异戊二烯聚合物含量装置

图 7 (续)

### 5.2.2.1.2 充气装置

充气装置包括毛细管 J(图 7a)和 I(图 7b),当其接真空时将保持约 2 L/min 的空气流通过接收瓶。若真空度低于 4.0 kPa,用长约 10 cm 内径为 0.75 mm 的毛细管可保持所需要的空气流。因为充气的速率应保持在 2 L/min 的 10%~20% 范围内,因此每根毛细管在使用前应进行测试。可以采用下面的方法进行测试:将量杯倒置在充满水的烧杯上,通过毛细管和延伸到量杯中的管子抽出空气。空气通过的速率与水充满量杯的速率相同。

### 5.2.2.2 试剂

#### 5.2.2.2.1 酚酞乙醇指示剂溶液(10 g/L)

将 10 g 酚酞溶解在 500 mL 的乙醇中,稀释至 1 L。

#### 5.2.2.2.2 铬酸消化混合液

将 200 g 三氧化铬( $\text{CrO}_3$ )溶解于 500 mL 水中,加 150 mL 硫酸溶液,混匀。

#### 5.2.2.2.3 氢氧化钠标准滴定溶液 [ $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ ]

按 GB/T601 中 4.1 的规定制备和标定。

### 5.2.2.3 分析步骤

#### 5.2.2.3.1 硫化橡胶制品

称取足够量的样品,切成 0.5 mm 厚,使之含有约 0.3 g 异戊二烯。把样品松散的包裹在滤纸里,按 4.8.5 所述总抽出物测定操作进行抽提,或称取约 0.1 g 样品(精确至 0.000 1 g),不用滤纸包,按丁

酮快速回流加热操作(见 4.8.10.3)进行抽提。抽提后在 100 °C 烘箱中干燥样品 1 h。

注：样品应切成不大于 0.5 mm 厚的片，因为有些物质例如未硫化的 NR 或 IR 胶切的太厚就不可能被氧化混合物完全氧化或硝化。

#### 5.2.2.3.2 未硫化胶或再生胶制品

称取足够量的样品，切成 0.5 mm 厚，使之含大约 0.2 g 异戊二烯。若怀疑材料含有矿物橡胶或油脂，按简单的已知配方硫化该材料，按总抽出物的操作(4.8.5)或丁酮快速回流操作(见 4.8.10.3)来抽提硫化胶样。在 100 °C 烘箱中干燥样品 1 h。

注：欠硫的橡胶制品不应用三氯甲烷抽提。未硫化的生胶或生胶制品应按 4.8.3.4 或 4.8.10.3 所述方法用丙酮抽提。未硫化橡胶或橡胶制品应压成所需要的厚度，在这种情况下就不会产生由于橡胶聚合物的过分破碎而引起的发粘现象，推荐使用相等或几乎相等速度的炼胶机滚筒。应小心测定消化后的反应混合物以探查未反应样品的存在。反应 1 h 后若仍存在未反应的样品，则要进行重复测定。

5.2.2.3.3 加 700 mL~900 mL 水在蒸汽发生瓶 A(图 7a)中，放少量水使足以浸没接收瓶中迎接管 H 的末端。在消化烧瓶 C 外面刻一个指明瓶内装 75 mL 液体时液面的标记，在消化烧瓶 C 中加 50 mL ± 1 mL 的铬酸消化混和液。提起蒸汽管 B，投入按 5.2.2.3.1 或 5.2.2.3.2 抽提过的样品到消化烧瓶中，放回蒸汽管，上紧接头。把消化瓶外面烧杯中的水加热至沸，继续煮沸 1 h，移开喷灯和烧杯。

注：在把样品转移到消化烧瓶中以前没必要除去定量滤纸，因为少量纤维素的干扰是微不足道的。

5.2.2.3.4 在消化期间，除去塞子，加热蒸汽发生烧瓶 A，直到水沸腾，在消化结束时，盖上塞子和蒸汽发生烧瓶嘴上的导出管，调整燃烧器至最大火焰，通蒸汽到消化烧瓶 C 中，当消化烧瓶内的液体体积增加至约 75 mL，减小烧瓶下的火焰，以保持消化烧瓶内液体体积为 75 mL。继续蒸馏直至在接收烧瓶 H 中收集有 500 mL 液体，移去加热器，立刻移开收集烧瓶和应接管 G，通过洗瓶用水冲洗应接管，洗液收集在接收瓶中。

5.2.2.3.5 调节接收瓶中液体温度至 25 °C ± 5 °C，如图 7a 所示，把充气装置 J 装入接收瓶 H 中，同时连接到真空管中，以约 2 L/min 的抽气速度抽真空 30 min，除去橡胶管，松开两孔塞，用洗瓶中的水冲洗塞子和玻璃管，洗液收集在接收瓶中。把酚酞乙醇指示液加到接收瓶中，用氢氧化钠标准滴定溶液(5.2.2.2.3)溶液滴定。

警告：所推荐的温度范围，仪器类型和空气流速下，已经研究了抽气期间二氧化碳和乙酸的损耗率，这些因素的任何变化可导致分析结果的误差。

#### 5.2.2.3.6 空白试验

按 5.2.2.3.3~5.2.2.3.5 所述试验步骤，使用同样量的所有试剂进行一个空白实验，空白值不应超过 0.2 mL~0.3 mL。

#### 5.2.2.4 计算

异戊二烯含量以质量分数  $D$  计，数值以 % 表示，按公式(50)计算：

$$D = \frac{9.08(A - B)M}{C} \dots\dots\dots (50)$$

式中：

A——氢氧化钠标准滴定溶液(5.2.2.2.3)的体积的数值，单位为毫升(mL)；

B——空白试验氢氧化钠标准滴定溶液(5.2.2.2.3)的体积的数值，单位为毫升(mL)；

M——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值，单位为摩尔每升(mol/L)；

C——样品的质量的数值，单位为克(g)。

注：这个计算是基于观察到纯天然胶在以下反应时总是获得 75% 回收率： $(C_5H_8)_n + O \rightarrow CH_3COOH$ ，将这个结果转化成配方中所混的橡胶量，对于生胶的非胶组分应做一个合适的修正(见 4.4.3)。

#### 5.2.2.5 偏差

根据样品的质量误差应在 2% 以内，通常不超过 0.5%。

### 5.2.3 小量方法

#### 5.2.3.1 装置

小型的橡胶聚合物装置(见图 7a))。

#### 5.2.3.2 试剂

见 5.2.2.2。

#### 5.2.3.3 分析步骤

5.2.3.3.1 称取 0.15 g~0.25 g 精确至 0.000 1 g 按 5.2.2.3.1 或 5.2.2.3.2 所制备的混炼样品。

5.2.3.3.2 将抽提过并干燥过的样品放入图 7a 烧瓶 B 中,加入 25 mL 消化混合液(5.2.2.2),连接除蒸汽发生瓶 A 外的所有配件,消化 0.5 h(混合液应缓慢煮沸)。同时将蒸汽发生瓶 A 中水加热至沸。

5.2.3.3.3 消化结束时,连接蒸汽发生瓶 A,在接收瓶 G 中收集 150 mL 蒸馏液,在接收瓶 G 瓶中加入足够量水没过导出管末端。

5.2.3.3.4 按 5.2.2.3.5 进行通气,0.5 h 后,移开烧瓶,加酚酞乙醇指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液 [ $c(\text{NaOH})=0.05 \text{ mol/L}$ ] 滴定。

#### 5.2.3.3.5 空白实验

对每一组新试剂进行空白实验。

#### 5.2.3.4 计算

见 5.2.2.4。

#### 5.2.3.5 准确度

见 5.2.2.5。

### 5.3 氧瓶燃烧法测定氯含量

#### 5.3.1 范围

5.3.1.1 本方法规定了氯含量(质量分数)为 0.2%~25% 的橡胶制品中氯含量的测定方法。本方法适用于测定 NR、SBR、BR、IR、IIR、EPDM 和 CR 产品。当不存在其他含氯物质时,本方法也可用于测定 CR 橡胶。

5.3.1.2 溴化物和碘化物对测定有干扰,但其他普通物质(例如: $\text{Zn}^{2+}$ , S,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ )不干扰测定。

#### 5.3.2 方法概述

将样品包在滤纸中,在氧燃烧瓶中燃烧,有机物中的碳和氢被氧化。含氯胶料中的氯转化成氯化物,用硝酸银乙醇标准滴定溶液滴定。

#### 5.3.3 仪器

##### 5.3.3.1 氧燃烧瓶(索氏)

1 000 mL 耐化学性、厚壁氧燃烧瓶。带 35/25 球节塞子,铂样品载体和弹簧夹。

5.3.3.2 红外安全点火装置,带盒和红外灯(电点火装置同样也是满足要求的)

5.3.3.3 滴定管,容积 25 mL 带有 0.1 mL 刻度。

5.3.3.4 磁搅拌棒,覆盖有耐化学镀层,约 25 mm 长,没有环绕着中心的环带。

5.3.3.5 磁搅拌器。

5.3.3.6 滤纸,30 mm×30 mm,带有一个 35 mm 长的延长部分,使用时,红外点火用黑色滤纸,时用电点火时用白色滤纸。

5.3.3.7 pH 计:配备有一个短条形的银电极和一个甘汞电极,在甘汞电极中用饱和硝酸钾溶液代替饱和氯化钾溶液;或采用等效的自动电位滴定器。

#### 5.3.4 试剂

按试验需要的量配制试剂以保证试剂新鲜,若试剂便于保存则可用于以后的试验。

5.3.4.1 酸化的硝酸银乙醇标准滴定溶液 [ $c(\text{AgNO}_3)=0.01 \text{ mol/L}$ ]

吸取 100 mL 硝酸银标准滴定溶液 [ $c(\text{AgNO}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ ](见本条注),置于装有约 500 mL 无水

乙醇的容积为 1 L 的容量瓶中,加 2.0 mL 硝酸溶液(1V+1V),冷至室温,用乙醇稀释至刻度。要避免光放置。按 5.3.7.12 滴定准确称重的氯化钾基准试剂(KCl)或氯化钠基准试剂(NaCl)样品。

硝酸银标准滴定溶液物质的量浓度用  $N$  表示,单位为摩尔每升(mol/L),按公式(51)计算:

$$N = \frac{1\ 000A}{BC} \dots\dots\dots(51)$$

式中:

A——氯化物的质量的数值,单位为克(g);

B——氯化物的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

C——硝酸银乙醇标准滴定溶液(5.3.4.1)的体积的数值,单位为毫升(mL)。

注:按 GB/T 601 规定进行配制和标定。

#### 5.3.4.2 过氧化氢溶液(30%)

警告——30%的过氧化氢溶液对皮肤有很大的腐蚀性,使用时要戴橡胶或塑料手套和护目镜。

#### 5.3.4.3 硝酸(1V+1V)

将相同体积的硝酸(密度:1.40 g/mL)和水混合。

#### 5.3.4.4 氢氧化钾溶液[ $c(\text{KOH})=2\text{ mol/L}$ ]

称取 112 g 粒状氢氧化钾(KOH),溶解在水中,稀释至 1 L。

#### 5.3.4.5 氧气:压缩在氧气瓶中。

### 5.3.5 样品的制备和处理

5.3.5.1 橡胶样品在称量前应在实验室开炼机上很好混匀。

5.3.5.2 由于样品量小,橡胶和滤纸应避免污染,燃烧以前的所有操作应带塑料手套完成。

5.3.6 安全预防措施:在燃烧橡胶样品时应遵守下列安全措施:

5.3.6.1 烧瓶应不含残余有机溶剂或蒸汽,因为它们会引起爆炸。若清洁烧瓶时使用了任何这样的溶剂,应反复的用水冲洗干净。

5.3.6.2 迅速燃烧所形成的压力可能会引起烧瓶爆炸。因此燃烧应在带可锁门的安全室或防护板或防护罩后面进行(推荐安全室设在防护板后面)。在火焰燃烧到样品以前手和脸应撤到防护板后面,在燃烧期间应该戴墨镜和防护脸罩。

5.3.6.3 直到最后的火花熄灭为止,烧瓶才能离开安全室,在这时由于形成轻微的真空,还应继续戴防护镜和脸罩。

### 5.3.7 分析步骤

5.3.7.1 在 1 000 mL 燃烧瓶中加 10 mL 水、2.0 mL 氢氧化钾溶液(5.3.4.4)和磁搅拌棒,用医用滴定管滴加 3 滴 30%过氧化氢溶液。

5.3.7.2 把滤纸叠成 U 形样品舟。

5.3.7.3 称取 30 mg~60 mg 样品,称准至 0.01 mg,其中氯的物质的量不应超过 0.5 mmol。将样品放在样品舟中。

5.3.7.4 折叠滤纸,把折叠好的样品牢固地夹在悬挂塞子钩上的铂样品载体上,把滤纸的末端突出在外面。

5.3.7.5 把从氧气钢瓶引出的管子插入到烧瓶底部,充分通氧气至少 5 min。

5.3.7.6 平稳的除去通氧管,盖上塞子不要让铂载体掉入液体中。

5.3.7.7 使塞子垂直,用夹钳牢固的夹紧塞子。

5.3.7.8 把烧瓶放在红外点火室中,使滤纸的末端在红外射线束中,并与红外射线束大致垂直。关好安全室门,打开红外灯(或电点火器)直到滤纸点燃。

5.3.7.9 燃烧结束后,将密封的烧瓶用磁力搅拌器剧烈搅拌 1 h 或静止停放 2 h。

5.3.7.10 除去夹塞子的夹钳,翘起塞子释放真空,打开烧瓶。

5.3.7.11 把烧瓶中的物质(除铂载体外)转移至 250 mL 烧杯中,烧杯要避光。用 6 份 15 mL 乙醇冲洗样品载体和燃烧瓶,洗液合并至烧杯中,加 2 mL 硝酸(5.3.4.3)。

5.3.7.12 采用前面所述的 pH 计或等效自动滴定器用硝酸银乙醇标准滴定溶液(5.3.4.1)滴定,按每次加入 0.1 mL 硝酸银乙醇标准滴定溶液滴加。电动势增值的最大变化点是终点。

5.3.7.13 同时做空白实验。采用该值来修正试剂中的氯化物含量。

5.3.7.14 在滴定前加已知量的氯化物到溶液中,可得到更好的终点,然后从总的滴定液中扣除这个量。

### 5.3.8 计算

5.3.8.1 氯含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(52)计算:

$$D = \frac{3.55(A-B)M}{W} \dots\dots\dots(52)$$

式中:

$A$ ——硝酸银乙醇标准滴定溶液(5.3.4.1)的体积的数值,单位为毫升(mL);

$B$ ——空白试验硝酸银乙醇标准滴定溶液(5.3.4.1)的体积的数值,单位为毫升(mL);

$M$ ——硝酸银乙醇标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔/升(mol/L);

$W$ ——试样的质量的数值,单位为克(g)。

5.3.8.2 配方中 CR 聚合物的含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(53)计算:

$$D = \frac{A}{0.37} \dots\dots\dots(53)$$

式中:

$A$ ——样品的氯含量的数值,以质量分数计,数值以%表示。

### 5.3.9 精密度:

有关术语、其他试验和统计学概念的解释请参考 GB/T 14838。

## 5.4 NBR 聚合物含量的估算

### 5.4.1 范围

本方法规定了橡胶制品中 NBR 聚合物含量的估算方法。当样品中不存在其他含氮物质或所含的含氮物质是已知的且可加以修正时,可从样品的含氮量来估算 NBR 聚合物含量。本方法适用于所有橡胶制品。

### 5.4.2 分析步骤

样品可按 4.2.2 或 4.2.3 制备,也可以切成边长约 2 mm 的小块。称取 0.5 g~1 g 样品(精确至 0.000 1 g),按 4.10.7.3 测定氮含量,但不需要测定丙酮抽出物。含氮的防老剂和促进剂按丙酮抽出物的方法(见 4.8.3.4)用甲醇抽提,至少有部分可被除去。

### 5.4.3 计算

5.4.3.1 当按 4.10.7.3 测定氮含量时,氮含量以质量分数  $D$  计,数值以%表示,按公式(54)计算:

$$D = \frac{AN - BN'}{C} \times 1.4 \dots\dots\dots(54)$$

式中:

$A$ ——硫酸标准滴定溶液(4.10.7.2.6)的体积的数值,单位为毫升(mL);

$N$ ——硫酸标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

$B$ ——氢氧化钠标准滴定溶液(4.10.7.2.4)的体积的数值,单位为毫升(mL);

$N'$ ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

$C$ ——样品的质量的数值,单位为克(g)。

5.4.3.2 若橡胶制品中所用共聚物的组分是已知的,则可以计算样品中 NBR 聚合物的含量(质量分数,以%表示)。

## 5.5 IIR 聚合物的直接测定

### 5.5.1 范围

本方法规定了橡胶制品中 IIR 或聚异丁烯含量的测定方法。本方法特别适用于含有少量 IIR 的橡胶制品中 IIR 含量的测定。

本方法也适用于含有 BR、CR、IR、NR、NBR 和 SBR 的橡胶制品。对含其他聚合物的产品,则应使用与已知组成类似的对比样品加以检验。

### 5.5.2 方法概述

用硝酸消化样品,具有不饱和碳链的橡胶能被消化,IIR 聚合物和聚异丁烯不能被消化。过滤,将残渣加到叔丁基-过氧化物溶液中,加热使 IIR 溶解。过滤除去残余的填料,用乙醇沉淀 IIR 或聚异丁烯,干燥并称重。

### 5.5.3 仪器和材料

5.5.3.1 蒸汽板或加热板:能保持 140 °C 的温度,配备温度计测定表面温度。放在通风橱中。

5.5.3.2 霍普金斯型回流冷凝管,带 24/40 标准锥形接口。

5.5.3.3 锥形烧瓶,250 mL,带标准锥形接口。

5.5.3.4 瓷沸石。

5.5.3.5 布氏漏斗 A

在 G1 布氏漏斗中依次铺上玻璃纤维盘、厚约 3 mm 的石棉纤维、厚约 3 mm 的硅藻土助滤剂(它是由悬浮在丙酮中的硅藻土所得),总厚度约为 6 mm。用抽气法除去丙酮,在使用前至少陈化 24 h。(见 5.5.3.6 注)

5.5.3.6 布氏漏斗 B

在 No.1 布氏漏斗中依次铺上圆形滤纸、厚约 3 mm 的石棉纤维、厚约 3 mm 的硅藻土助滤剂(它是由悬浮在丙酮中的硅藻土所得),总厚度约 6 mm。用抽气法除去丙酮,用三氯甲烷-石油醚(沸程为 30 °C~60 °C)混合溶剂(1V+1V)洗涤,用抽气法除去混合溶剂,使用前至少陈化 24 h。(见下注)

注:上述过滤漏斗的制备方法对本方法的成功是至关重要的。使用相同性质的其他材料制备漏斗时,应对已知组分样品进行实验。

5.5.3.7 硅藻土助滤剂

5.5.3.8 过滤纤维石棉。

### 5.5.4 试剂

5.5.4.1 丙酮:在使用前不超过十天内加无水碳酸钾( $K_2CO_3$ )蒸馏,使用沸点在 56 °C~57 °C 的馏分。

5.5.4.2 三氯甲烷。

5.5.4.3 三氯甲烷-石油醚混合溶剂(1V+1V)。

5.5.4.4 无水乙醇。

5.5.4.5 石油醚,沸程 30 °C~60 °C。

5.5.4.6 叔丁基过氧化物:工业试剂。

5.5.4.7 二甲苯。

### 5.5.5 分析步骤

5.5.5.1 用小辊距橡胶开炼机将样品均匀的压成厚为 0.5 mm 的薄片。精确称重大小合适的样品,使含聚异丁烯的质量在 0.05g 和 0.20g 之间。样品质量不要超过 5 g。取 1 g 未知样品,若测得结果小于 0.05 g 或大于 0.20 g 时则调整样品大小,进行重复测定。加 200 mL 丙酮于 250 mL 的锥形烧瓶中,接上回流冷凝器,回流 1 h,取出样品,用滤纸吸干丙酮,在 105 °C~110 °C 烘箱中干燥 10 min。

5.5.5.2 将样品切成 5 mm×10 mm 或更小的片。放入 250 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸,操作应在通风橱中进行,在室温下停放,直到起初的泡沫反应平静为止。如果反应缓慢,可在 140 °C 的加热板上加热烧杯,直到刚开始发烟为止,然后立即从加热板上移开。如果在 140 °C 的加热板上加热 5 min 后仍不

反应,则无论如何也得移开。当整个反应停止,烧杯已冷却到室温时加 50 mL 硝酸和 10 mL 二甲苯,置于 140 °C 的加热板上,盖上表面皿,消化 30 min。移去表面皿,至少再消化 30 min 以上。直到二甲苯完全挥发为止。

5.5.5.3 加一瓶茶匙过滤剂,用玻璃棒搅拌,趁热用已经过陈化制备好的布氏漏斗过滤到装有 100 mL 水的 500 mL 烧瓶中,在通风橱中低或中速抽滤。每次用 20 mL 的硝酸在室温下洗涤烧杯和过滤器,洗两次。用至少 300 mL 热水洗涤,洗至滤液无色,洗去滤液,用水冲洗烧瓶(警告——硝酸和乙醇间存在发生剧烈反应的危险。)。把滤纸贴到干净的过滤烧瓶,用 50 mL 的乙醇洗涤,并用连续抽气的办法干燥滤纸。

5.5.5.4 借助匙和刮勺的帮助,小心地将漏斗内容物转移至干燥的 250 mL 锥形烧瓶中,使用三氯甲烷湿润的滤纸清洗漏斗中最后的残余物,加 6~10 粒金刚砂沸石、100 mL 三氯甲烷、100 mL 石油醚和 5 mL~7 mL 的叔丁基过氧化物(5.5.4.6)。连接霍普金斯冷凝管(5.5.3.2),至少快速回流 4 h。用三氯甲烷-石油醚混合溶剂(1V+1V)代替任何蒸发溶剂。

5.5.5.5 过滤已回流样品,加热至温热。通过一个早已制备好的布氏漏斗 B,用中等抽吸速度(太大的抽气可能引起某些炭黑穿透滤纸,这就应重新过滤)将其导入进 500 mL 的清洁干燥的过滤烧瓶中。用洗瓶洗涤烧杯和滤纸 5 次,每次用 20 mL 温热的三氯甲烷-石油醚混合溶剂(5.5.4.5),一定要用洗瓶里的水流洗好漏斗的边和壁。

5.5.5.6 加 2 个 No. 6 金刚砂沸石到干净的 250 mL 烧杯中。在 250 mL 烧杯中蒸发 5.5.5.5 的滤液使之减少至很小的体积,用三氯甲烷-石油醚混合液(1V+1V)仔细的洗涤过滤烧瓶。将这些洗涤液合并到烧杯中,蒸发至约 20 mL。将该溶液转移到精确称量过的,干燥洁净的 50 mL 锥形烧瓶中。烧瓶中有 2 个 No. 6 金刚砂沸石,用三氯甲烷-石油醚混合溶剂(1V+1V)仔细的洗烧杯。在 140 °C 加热板上小心蒸发到 1 mL~3 mL,不要蒸发干,让烧瓶冷却至室温然后加 25 mL 乙醇。(在这时若没有沉淀或浑浊物,则不存在聚异丁烯,分析可以结束了。)。在 140 °C 的加热板上渐渐煮沸至少 15 min,直至乙醇层澄清,所有的异丁烯凝聚体粘附在烧瓶上。若仍有浑浊物存在,蒸发至约 2 mL~3 mL,冷却至室温,加 25 mL 丙酮。

5.5.5.7 冷却至室温,小心倾析出乙醇(或丙酮)。在室温下用 25 mL 丙酮轻轻地离心洗涤被沉淀的聚异丁烯并倾析出丙酮,在 105 °C~110 °C 烘箱中干燥烧瓶和聚异丁烯 2 h,在干燥器中冷却,称重。

#### 5.5.6 计算

聚异丁烯的含量以质量分数 A 计,数值以%表示;IIR 的含量以质量分数 D 计,数值以%表示;按公式(55)、(56)计算:

$$A = \frac{B-C}{D} \times 100 \quad \dots\dots\dots(55)$$

$$D = 1.03A \quad \dots\dots\dots(56)$$

式中:

B——烧瓶和聚异丁烯沉淀的质量的数值,单位为克(g);

C——烧瓶的质量的数值,单位为克(g);

D——样品的质量的数值,单位为克(g)。

### 5.6 SBR 聚合物的估计

#### 5.6.1 范围

5.6.1.1 本方法规定了测定 SBR 或含有 SBR 的橡胶制品中结合苯乙烯含量的方法。本方法适用于含炭黑、充油 SBR、无机填料、NR、IR 和 CR 的橡胶制品。本方法也可用于含有其他聚合物的橡胶制品,但需用已知的且组分类似的样品进行验证。本方法可提供估计的 SBR 含量,因为样品的结合苯乙烯含量是可测定的。SBR 含量可按橡胶制品中所含 SBR 结合苯乙烯的含量来估计。

5.6.1.2 本方法为常规方法,可应用于无需校准分光光度计的场合。同样也可以应用于分光光度计校准的具有较高准确度的方法。

### 5.6.2 方法概要

结合苯乙烯被消化和氧化成硝基苯甲酸,用抽提方法分离硝基苯甲酸,并通过测定在波长 265 nm、273.75 nm 和 285 nm 下紫外光吸收进行定量测定,预抽提可除去干扰物。

### 5.6.3 仪器

#### 5.6.3.1 分光光度计

分光光度计将用于测定 260 nm~290 nm 波长范围的吸光度。

#### 5.6.3.2 石英吸收池,1 cm 厚。

#### 5.6.3.3 抽提装置

索氏抽提装置或 4.8.3.2 节的抽提装置。

#### 5.6.3.4 长颈烧瓶,125 mL,带标准锥形接口。

#### 5.6.3.5 冷凝器。

#### 5.6.3.6 金刚砂沸石。

### 5.6.4 试剂

#### 5.6.4.1 二乙基醚,无过氧化物。

#### 5.6.4.2 乙醇-甲苯共沸混合液(ETA)

70 体积的无水乙醇和 30 体积的甲苯混合,在氧化钙(CaO)存在下回流混合 4 h,并蒸馏而得。弃去最初和最后部分,只保留在 1 °C 范围内的馏出物。若使用无水乙醇,可省去蒸馏。

#### 5.6.4.3 硝酸

#### 5.6.4.4 饱和氯化钠溶液

制备饱和氯化钠(NaCl)水溶液。

#### 5.6.4.5 氢氧化钠溶液(200 g/L)

称取 200 g 氢氧化钠(NaOH),溶解于水中,稀释至 1 L。

#### 5.6.4.6 氢氧化钠溶液(4 g/L)

称取 4 g 氢氧化钠(NaOH),溶解于水中,稀释至 1 L。

#### 5.6.4.7 无水硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)。

#### 5.6.4.8 丁酮。

### 5.6.5 样品的制备

在开炼机上滚压聚合物或橡胶制品,压成厚度小于 0.5 mm 薄片。

### 5.6.6 分光光度计的校准

5.6.6.1 虽然操作中所用分光光度计并不总需要进行校正,为了得到更精确的结果,校准是必要的。校准时,用一个与未知胶样中共聚物具有大致相同的结合苯乙烯含量的标准样品。为精确测定结合苯乙烯含量(质量分数)在 9%~45% 的含 SBR 的橡胶制品,推荐用含结合苯乙烯(质量分数)为 23.5% 的 SBR 样品进行校准。在有其他橡胶存在时,为得到最大精确度的校准可能需要用已知的 SBR 胶和已知量的任一橡胶一起以便获得对其他橡胶硝化产物吸光度的修正值。

5.6.6.2 参照标样的结合苯乙烯含量的测定应进行三次以上。若想有更大把握,则应测定更多次数,并以所获平均值代之。

注:为了更精确的校准,用热聚丁苯胶样,推荐用合成橡胶和胶乳(国际合成橡胶工作者协会)说明书规定的 1006 型,结合苯乙烯为 23.5%。也可用其他属 1 000 系列的样品,但它们应是脂肪酸乳化剂,盐酸凝结聚合物。

5.6.6.3 按 5.6.7 给出的消化步骤,重复处理已干燥并在两个箱片之间加压过的试样至少三次。以 5.6.6.2 的折光指数法测定结合苯乙烯含量,在每个波长下硝化苯乙烯平均吸光度的计算如下:

$$a_s = \frac{(A_P/c) - a_b(1-X)}{X} \quad \dots\dots\dots(57)$$

式中:

$a_s$ ——硝化苯乙烯吸光度;

$A_p$ ——溶液的吸光度;

$c$ ——样品在欲测其吸光度溶液中的浓度,单位为克每升(g/L);

$X$ ——按 5.6.6.2 测定的聚合物结合苯乙烯的平均值;

$a_b$ ——硝化丁二烯的吸光度,在 265 nm 时为 0.373,在 273.75 nm 时为 0.310,在 285 nm 时为 0.265。

5.6.6.4 记下在测定上述吸光度时所用的狭缝宽度,然后采用大致相同的狭缝宽度按 5.6.7 进行未知的分析。若在校准和测定时所用的最后溶液约等于操作中所规定浓度的一半,可改进其精确度。那时吸光度的值将在 0.4~0.7 范围内。

### 5.6.7 操作步骤

5.6.7.1 精确称取所要求尺寸(见注)的样品,用 ETA(5.6.4.2)或丁酮(仅用于硫化胶)在索氏抽提装置或 4.6.2.2 中所述抽提装置抽提 16 h~18 h。另外样品也可用其中任一溶剂按 4.8.10 所述快速回流法抽提。若采用本法,样品应按操作所描述的那样切细,每 0.1 g 样品用 25 mL 溶剂。在 100 °C 真空烘箱中干燥抽提过的样品 1 h。

注:估计样品质量如下:

$$\text{样品质量(g)} = \frac{4.5}{\text{估计样品中苯乙烯的质量百分数}} \dots\dots\dots (58)$$

5.6.7.2 移出干的抽出物到 125 mL 带标准口的烧瓶中,加 20 mL 的硝酸和少量金刚砂沸石片。把烧瓶放在一个冷的热板上,加热热板,并在水冷的冷凝器下煮沸回流过夜(16 h~18 h)。停止加热从冷凝器顶端注入 10 mL~20 mL 的水。让水流入烧瓶以使其冷却至室温。

5.6.7.3 将它移至 400 mL 烧杯中,用洗瓶水冲洗烧瓶和标准磨口塞。将洗涤液并入烧杯,冷却烧杯至室温。加 50 mL 氢氧化钠溶液(5.6.4.5)到原烧杯中,再用水洗入烧杯,用 pH 试纸试验烧杯中的溶液。这时若溶液不是强酸性。应用硝酸调节溶液呈强酸性。冷却至室温,将溶液移到 500 mL 的分液漏斗中,用水冲洗烧杯,将洗液倒入分液漏斗中。(警告:转移和萃取技术的熟练程度将决定分析的精度)。

5.6.7.4 加 50 mL 乙醚,振荡,使其分层。将水层转移到原烧杯中,在乙醚层中加入 25 mL 的饱和氯化钠(5.6.4.4)溶液。排除几毫升水层到原烧杯中以洗涤分液漏斗的管颈,振摇,让其分层。收集盐溶液到同一烧杯中。放出醚层到 250 mL 含 4 g~5 g 无水硫酸钠的烧杯中,加 50 mL 乙醚到分液漏斗中,排除少量到含乙醚抽提液的 250 mL 烧杯中,以洗涤分液漏斗的管颈,搅拌烧杯中的醚层,转移醚层到另一个分液漏斗中。

5.6.7.5 以同样方式再重复抽提三次,每次乙醚抽出液用原来的无水硫酸钠干燥,并收集在第二个分液漏斗中。

5.6.7.6 用 50 mL 氢氧化钠溶液(5.6.4.6)萃取混合的乙醚萃取液四次。收集水萃取液在 250 mL 容量瓶中。每次萃取后,振荡前放出少量 NaOH 溶液以冲洗分液漏斗的管颈。将排除物并入容量瓶中。用氢氧化钠溶液(5.6.4.6)稀释至刻度,混匀。吸取 25 mL 到第二个 250 mL 容量瓶中,用氢氧化钠溶液(5.6.4.6)稀释至刻度,混匀。

5.6.7.7 将氢氧化钠溶液(5.6.4.6)放在空的比色池中,抽提物放在与之相匹配的石英吸收池中,用分光光度计在 265 nm、273.75 nm 和 285 nm 下测定吸光度  $A_{265}$ 、 $A_{273.75}$ 、 $A_{285}$ 。在每次读数前后要调节暗电流。若在读数期间发现无照电流有偏移,应重新读数。

### 5.6.8 计算

5.6.8.1 若分光光度计没经过校准,结合苯乙烯的表观含量以质量分数  $S$  计,数值以%表示;在 265 nm、273.75 nm 和 285 nm 时结合苯乙烯的的表观含量分别以质量分数  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  计,数值以%表

示;按公式(59)、(60)、(61)、(62)计算(注1):

$$S_1 = \frac{A_{265} \times 3.829}{B} - 0.57Y \quad \dots\dots\dots (59)$$

$$S_2 = \frac{A_{273.75} \times 3.611}{B} - 0.45Y \quad \dots\dots\dots (60)$$

$$S_3 = \frac{A_{285} \times 4.018}{B} - 0.43Y \quad \dots\dots\dots (61)$$

$$\text{结合苯乙烯}(\%) = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3} \quad \dots\dots\dots (62)$$

式中:

A——在特定波长下的吸光度;

B——样品的质量的数值,单位为克(g);

Y——样品含苯乙烯聚合物的份数(注4)。

5.6.8.2 若分光光度计已按5.6.6校准过,结合苯乙烯的含量以质量分数S计,数值以%表示;在265 nm、273.75 nm和285 nm时结合苯乙烯的含量分别以质量分数 $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 计,数值以%表示;按公式(63)~公式(66)计算(注1):

$$\text{结合苯乙烯,}\% = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3} \quad \dots\dots\dots (63)$$

$$S_1 = \frac{(100A_{X265}/C_X) - 37.3Y}{\alpha_{S265} - 0.373} \quad \dots\dots\dots (64)$$

$$S_2 = \frac{(100A_{X273.75}/C_X) - 31.0Y}{\alpha_{S273.75} - 0.310} \quad \dots\dots\dots (65)$$

$$S_3 = \frac{(100A_{X285}/C_X) - 26.5Y}{\alpha_{S285} - 0.265} \quad \dots\dots\dots (66)$$

式中:

$C_X$ ——测定吸光度用的样品溶液浓度的准确数值,单位为克每升(g/L);

$A_X$ ——在特定波长下溶液的吸光度;

$\alpha_s$ ——在特定波长下按5.6.6.3测定的吸光度;

Y——样品中含苯乙烯聚合物的份数(注2)。

注1:利用在三个波长下的吸收系数,用来修正由于微小干扰所造成的背景。SBR生胶的未知样品其结合苯乙烯含量接近于用于校准用的SBR,则应给出5.6.8.2中的 $S_1$ 、 $S_2$ 和 $S_3$ 值,其差异不大于千分之几。其他样品可能得出 $S_1$ 、 $S_2$ 和 $S_3$ 值,由于干扰,其误差可达1%,但是由于利用5.6.8.1中的公式,其 $S_1$ 、 $S_2$ 和 $S_3$ 值可大2%,其原因是分光光度计的波长校准不合理。对特定分光光度计而言,公式中的常数可能没有校准。超过2%的结果应认为是由于干扰所致。

注2:样品中聚合物所含苯乙烯量不可能总是已知的。但通过常数可以很精确的估算。对于含苯乙烯的共聚物的量为未知的,而结合苯乙烯百分含量为近似已知的样品,其结合苯乙烯的最终精确值可按如下获得:假定 $Y=1$ 来计算 $S_1$ 、 $S_2$ 和 $S_3$ ,对于Y值的计算是基于这些表现结合苯乙烯质量分数百分含量和重复计算 $S_1$ 、 $S_2$ 和 $S_3$ 值进行的。

## 5.7 用仪器方法鉴别橡胶

### 5.7.1 裂解产物的气相色谱法(见ISO 7270)

采用热裂解气相色谱可分析橡胶(生胶、硫化胶或最后产品)。

### 5.7.2 红外光谱法(见GB/T 7764)

采用裂解或浇注膜法的红外光谱法可鉴别生胶、硫化胶或最后产品制品。该技术限于单胶和某些并用橡胶。

**附 录 A**  
(资料性附录)  
**锌-硝酸法测硫含量**

**A.1 范围**

本方法规定了在橡胶制品或其填料中,除硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )中的硫之外的所有硫含量的测定方法。若存在可溶于酸的钡盐、硫化锑或铅的化合物,本方法将得出错误的结果。此时应采用熔融法(4.9.6)。在符合上述条件的情况下,本方法也可用于测定在抽提样品中的结合硫含量和无机硫含量、在未抽提样品中的总硫含量或按4.9.7测定的灰分中的无机硫含量。若本方法测定结合硫和无机硫的含量,则测定无机硫含量也应使用本方法。本方法可用于测定NR、SBR、BR、IR和CR产品以及在NBR产品中总硫含量。本方法不适用于测定含硫酸钡胶料中的总硫含量。

**A.2 试剂****A.2.1 氯化钡溶液(100 g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /L)**

称取100 g氯化钡( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )溶解于水中,加2~3滴盐酸溶液(1V+1V),稀释至1 L。若有任何不溶解物质或浑浊,在蒸汽浴上加热过夜。然后过滤。

**A.2.2 饱和溴水试剂:**溴水2 mL~3 mL置于用凡士林涂塞的棕色玻璃瓶中,加水100 mL使成为饱和溶液,置于暗处保存。

**A.2.3 发烟硝酸。**

**A.2.4 饱和苦味酸溶液。**

**A.2.5 氯酸钾( $\text{KClO}_3$ )。**

**A.2.6 锌-硝酸溶液**

见4.9.4.2.3。

**A.3 分析步骤**

**A.3.1** 称取0.5 g软橡胶或0.2 g硬橡胶(若有机硫是已测定了,则用丙酮(4.8.3)或丙酮-三氯甲烷混合溶剂(4.8.5)抽提该样品),放在一个耐化学物质破坏的锥形烧瓶中。加10 mL的锌-硝酸溶液(4.9.4.2.3),完全润湿样品。至少让其停放1 h。若方便则放置过夜,这样样品就部分分解了。这时允许添加发烟硝酸,这不会由于样品灼热而带来危险。加15 mL发烟硝酸。迅速旋转烧瓶,使样品浸没以避免发热。某些样品可能要用流水冷却烧瓶。

**A.3.2** 当橡胶溶解完全,加5 mL溴饱和水溶液。慢慢蒸发混合液至糊状。(为测定未硫化混炼胶中的硫可用3 mL溴代替溴水。)

**A.3.3** 若这时还有有机物或碳,加少量发烟硝酸和少量结晶氯酸钾(注意安全!)。煮沸蒸发。重复该操作直至所有的碳消失,溶液变成清亮、无色或淡黄色。

**A.3.4** 可采取以下任一操作方法进行:

**A.3.4.1 操作 A**

将烧瓶放在电炉的石棉网上,蒸发混合物至干。在炉子的最高温度下焙干混合物。直至所有的硝酸盐分解,不再放出氮的氧化物的烟为止。随后应使烧瓶和它里面的物质在渐减的火焰上小心退火,或把烧瓶放在一个逐步冷却的热源上。

**A.3.4.2 操作 B**

蒸发混合溶液。冷却。加10 mL的盐酸溶液(1V+1V)。蒸发至干,应避免飞溅。重复该操作。

直至不再放出氮的氧化物为止。

A.3.5 冷却烧瓶。加 50 mL 的盐酸溶液(1V+6V)。加热消化直至溶解尽量完全。趁热过滤。洗涤滤纸。稀释滤液和洗涤液至约 300 mL。加 10 mL 饱和苦味酸溶液(A2.4)。加热至 90 ℃。在剧烈搅拌下逐滴加入 10 mL 的氯化钡溶液(A2.1)以沉淀硫酸盐。盖上表面皿,消化过夜。推荐在 60 ℃~80 ℃ 下进行。过滤。用水洗至滤液无色,干燥,灰化。最后在 650 ℃~900 ℃ 下灼烧沉淀至恒重。在干燥器中冷却。称重。

#### A.4 计算

硫含量以质量分数  $D$  表示,数值以%计,按公式(A.1)计算:

$$D = \frac{0.1373A}{B} \times 100 \quad \dots\dots\dots(A.1)$$

式中:

$A$ ——硫酸钡( $BaSO_4$ )的质量数值,质量为克(g)。

$B$ ——样品的质量数值,质量为克(g)。

**附录 B**  
(资料性附录)  
**橡胶聚合物的鉴定 化学方法**

**B.1 范围**

本方法规定了橡胶或橡胶制品中橡胶聚合物的化学定性鉴定方法。

本方法适用于鉴别单独存在的或存在于橡胶制品中的天然橡胶(NR)和异戊橡胶(IR)、丁苯橡胶(SBR)、氯丁橡胶(CR)、丁腈橡胶(NBR)、丁基橡胶(IIR)等橡胶聚合物。对于并用橡胶建议不采用本方法,除非已用已知并用橡胶对本方法的可靠性进行确认后才可采用。

**B.2 试剂和材料**

分析过程中应使用分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

B.2.1 甲醇(GB/T 683)。

B.2.2 盐酸, $\rho=1.19$  g/mL (GB/T 622)。

B.2.3 硝酸, $\rho=1.40$  g/mL (GB/T 626)。

B.2.4 三氯甲烷(GB/T 682)。

B.2.5 溴(GB/T 1281)。

B.2.6 苯酚。

B.2.7 石油醚:沸点  $30\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (GB/T 15894)。

B.2.8 锌粒。

B.2.9 乙酸汞。

B.2.10 乙醚(GB/T 12591)。

B.2.11 氢氧化钠溶液(50 g/L)。

B.2.12 饱和的 $\beta$ 萘酚的氢氧化钠(50 g/L)溶液:量取 500 mL 氢氧化钠溶液(B.2.11),慢慢加入 $\beta$ 萘酚,边加边搅拌,使其溶解,直至其不再溶解为止。然后再过量加入 5 g~10 g。

B.2.13 氢氧化钠溶液(200 g/L)。

B.2.14 亚硝酸钠溶液(18 g/L)。

B.2.15 硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )溶液(50 g/L):称取 5.0 g 硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ),溶于适量水中,加 10 mL 硫酸( $\rho=1.84$  g/mL),稀释至 100 mL。

B.2.16 盐酸溶液[10%(m/m)]:量取 24 mL 盐酸(B.2.2),稀释至 100 mL。

B.2.17 碘的四氯化碳溶液(0.2 g/L):称取 0.2 g 碘,溶于四氯化碳中,并用四氯化碳稀释至 1 000 mL。

B.2.18 溶液 I:称取 1.0 g 对二甲氨基苯甲醛和 0.01 g 对苯二酚,溶于 100 mL 甲醇中,加 5 mL 盐酸、10 mL 乙二醇。用适量的甲醇或乙二醇调节其密度为 0.851 g/mL ( $25/4\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。该溶液贮存在棕色瓶中可保存数月。

B.2.19 溶液 II:称取 2.00 g 柠檬酸钠( $2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ )、0.2 g 柠檬酸、0.03 g 溴甲酚绿和 0.03 g 间胺黄,溶于 500 mL 水中。

B.2.20 CR-NBR 斑点试验试纸:移取 2.0 g 乙酸铜和 0.2 g 间胺黄,溶于 500 mL 甲醇中。用此溶液浸湿滤纸,干燥后切成条状。

B.2.21 CR-NBR 斑点试验试液:称取 2.5 g 盐酸联苯胺,溶于 500 mL 甲醇和 500 mL 水的混合液中,加 10 mL 0.1%(m/m)的对苯二酚的水溶液。贮存在棕色瓶中。

注：在贮存过程中如形成沉淀，不影响溶液的性能。若溶液避光、隔绝空气，能保存数月。

B. 2. 22 IIR 斑点试验试纸：空白滤纸条。

B. 2. 23 IIR 斑点试验试液：称取 5.0 g 黄色氧化汞于 15 mL 硫酸( $\rho=1.84 \text{ g/mL}$ )和 80 mL 水的混合液中，加热煮沸，直至氧化物全部溶解，冷却，用水稀释到 100 mL。

B. 2. 24 SBR-NR-IR 斑点试验试纸：称取 3 g 对二甲氨基苯甲醛和 0.05 g 对苯二酚，溶于 100 mL 乙醚中，用此溶液浸湿滤纸，干燥后切成条状。

注：试纸在棕色瓶中能保存数周，若见光存放易失效。

B. 2. 25 SBR-NR-IR 斑点试验试液：称取 30 g 三氯乙酸，溶于异丙醇中，并用异丙醇稀释至 100 mL。

注意：勿使皮肤接触试剂。

### B. 3 仪器

实验室常用仪器及下列仪器。

B. 3. 1 热解装置：一根长约 120 mm，外径为 4 mm 的玻璃管，距一端约 20 mm 弯成  $90^\circ$  角，并用软木塞与一支 10 mm $\times$ 75 mm 的试管相连(图 B. 1)。

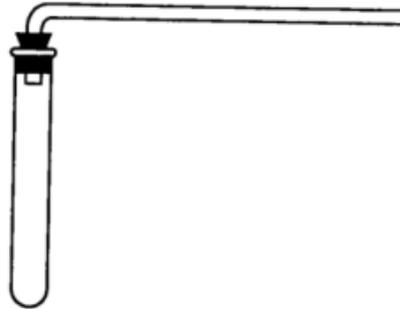


图 B. 1 热解装置

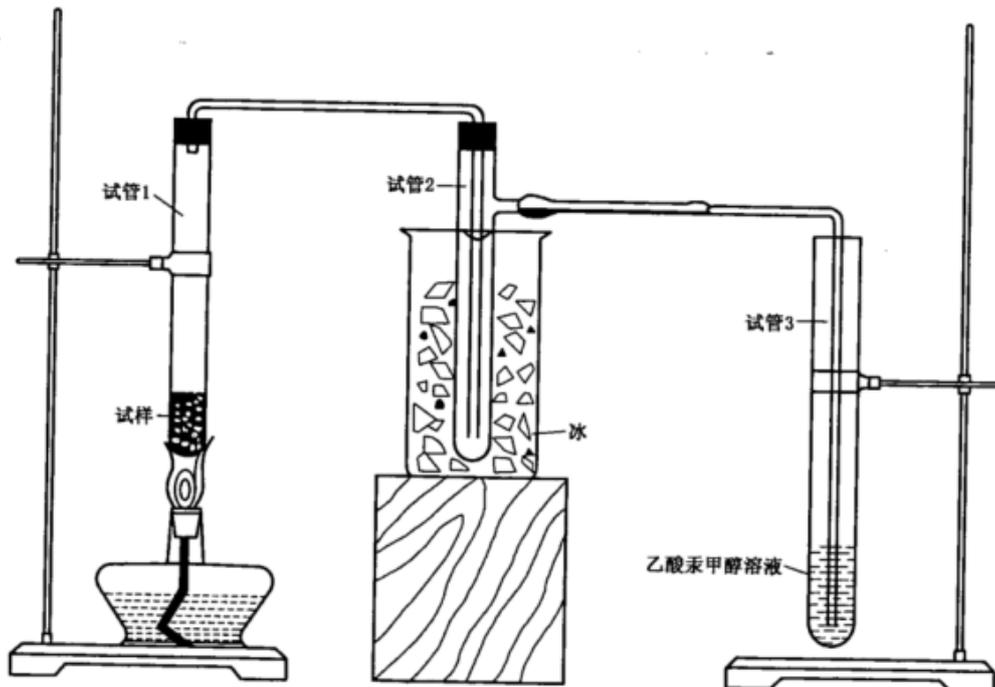


图 B. 2 丁基橡胶证实试验装置

B. 3. 2 接收器：10 mm $\times$ 75 mm 的试管，供收集热解产物用。

B.3.3 试管:16 mm×160 mm。

B.3.4 丁基橡胶证实试验装置:如图 B.2 所示,试管 1 规格为 16 mm×160 mm;试管 2 为具支试管,其规格为 16 mm×160 mm;试管 3 规格为 20 mm×200 mm;烧杯为高型烧杯,其规格为 250 mL。

#### B.4 样品

##### B.4.1 采样和制样

B.4.1.1 生胶:按 GB/T 15340 采样和制样。

B.4.1.2 混炼胶:按 GB/T 17783 规定的硫化橡胶的采样和制样方法采样和制样。

B.4.1.3 硫化橡胶:按 GB/T 17783 采样和制样。

##### B.4.2 样品处理

B.4.2.1 生胶和混炼胶:采用 GB/T 3516 规定的方法,用丙酮抽提,如试样发生溶解现象或抽提效果不好,可依次改用乙醇—甲苯混合溶剂、异丙醇抽提,抽提时间依抽提时所使用的抽提器种类而定,如使用索氏抽提器,抽提时间为 4 h~8 h,如使用快速抽提器,抽提时间为 2 h~4 h。抽提后的试样加热干燥后备用。

B.4.2.2 硫化橡胶:采用 GB/T 3516 规定的方法,用丙酮-三氯甲烷抽提,如试样抽提效果不好,可依次改用甲醇、异丙醇抽提,抽提时间依抽提时所使用的抽提器种类而定,如使用索氏抽提器,抽提时间为 4 h~8 h,如使用快速抽提器,抽提时间为 2 h~4 h。抽提后的试样加热干燥后备用。

注:以下所提到的试样均指经过处理的试样。

#### B.5 分析步骤

对于一个样品,在未鉴定之前,应首先了解其来源和用途,观察其外观,以便对其胶种进行预测,从而简化试验步骤。

##### B.5.1 初步试验

###### B.5.1.1 燃烧特征试验

取一条试样,在酒精灯上点燃,观察试样在火焰上或离开火焰后的燃烧特征,然后吹熄闻其气味;另用洁净的铜丝蘸上试样燃烧,记录观察到的现象,对照表 B.1 进行鉴别。

表 B.1 燃烧特征试验

橡胶聚合物	燃烧特征			
	燃烧性	自熄性	火焰特征	残渣特征
NR 或 IR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	软化滴滴,气泡、残渣无粘性
SBR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	略膨胀,残渣带节,残渣无粘性
NBR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	略膨胀,残渣带节,残渣无粘性
IIR	易	无	橙黄色火焰,喷射火花或火星,冒浓黑烟	软化滴滴,气泡
CR	难(中等)	有(慢)	火焰根部呈绿色,与铜丝一起加热时绿色更明显	膨胀,残渣无粘性

###### B.5.1.2 热解产物溶液显色试验

称取 0.5 g~1 g 剪细的试样,置于热解装置(B.3.1)的试管中,连上玻璃导管,用酒精灯加热至试样分解,当玻璃导管口开始出现蒸气时,将其末端浸没在盛有约 1.5 mL 溶液 II 的接收器(B.3.2)的液

面下,等热解产物明显进入溶液Ⅱ出现液珠后,不管溶液颜色是否发生变化,都将玻璃导管移到另一支盛有约 1.5 mL 溶液Ⅰ的接收器(B.3.2)中,玻璃导管末端应浸没在液面下,继续加热至试样完全分解。取下接收器,停止加热(注意:如先停止加热,然后取下接受器,接受器中溶液可能会倒流!),冷却接收器并摇匀,观察溶液Ⅰ和溶液Ⅱ的颜色变化及热解产物的液珠在溶液中的沉浮情况。再将溶液Ⅰ转移到一支试管(B.3.3)中并加入 5 mL 甲醇,在 100 ℃的水浴上加热 3 min,观察颜色变化,记录所有观察到的现象。并根据表 B.2 对材料进行分类。

表 B.2 热解产物溶液显色试验

橡胶聚合物	溶液Ⅰ		溶液Ⅱ
	初始颜色	加热后颜色	颜色
空白	浅黄色	浅黄色	绿色
NR 或 IR	棕色	蓝紫色	绿色
SBR	黄绿色	绿色	绿色
NBR	红色	深红色	绿色
IIR	黄色(液珠漂浮)	浅蓝色	绿色
CR	黄色	浅绿色	红色

### B.5.1.3 纸上班点试验

可以从 B.5.1.3.1 或 B.5.1.3.2 中任选一种方法进行试验。

**B.5.1.3.1** 称取 1 g~2 g 剪细的试样,置于热解装置(B.3.1)的试管中,连上玻璃导管,然后剧烈加热试验管,当玻璃导管口开始出现蒸气时,把分别在相应的试液中润湿的 CR-NBR 斑点试验试纸、IIR 斑点试验试纸和 SBR-NR-IR 斑点试验试纸,依次放在玻璃导管口,观察并记录试纸的变色情况,然后根据表 B.3 进行鉴别。

**B.5.1.3.2** 把 CR-NBR 斑点试验试纸、IIR 斑点试验试纸和 SBR-NR-IR 斑点试验试纸分别在相应的试液中润湿,然后按顺序平行地排在离压在样品上的加热器件表面 5 mm 以上的位置上,观察并记录试纸的变色情况,然后根据表 B.3 进行鉴别。

加热器件可以是电加热刀或电烙铁、熨斗或用火焰加热的锉刀,它的热量足以能够生成热解产物的浓烟,但是却不足以点燃橡胶,由于浓烟能迅速散发,试验应在 4 s~6 s 内完成。应仔细观察试纸对着烟的那一面颜色的变化。注意不得烤焦试纸和浸渍物质。

表 B.3 纸上班点试验

橡胶聚合物	CR-NBR 试验	IIR 试验	SBR-NR-IR 试验
NR 或 IR	无特征颜色	棕色	蓝色
SBR	无特征颜色	棕色	蓝绿色
NBR	绿色	浅棕色	黄绿色
IIR	无特征颜色	黄色	浅紫色
CR	紫红色	无特征颜色	绿色

### B.5.2 证实试验

用下面的证实试验来证实通过初步试验所获得的橡胶定性结果。

#### B.5.2.1 天然橡胶或异戊橡胶的证实试验

取几毫克试样置于蒸发皿中,加少许三氯甲烷使其溶胀,加几滴溴,停放 2 min,加 1 g 苯酚,在水浴上加热除去三氯甲烷,若出现蓝至红紫色,则表示是天然橡胶或异戊橡胶。

注:试样中含有大量铁盐时,会出现深褐色,干扰观察,可以加少量水,如试样是天然橡胶或异戊橡胶,紫色产物不溶于水而被分离。

GB/T 7766—2008

**B.5.2.2 丁苯橡胶的证实试验**

称取 1 g~2 g 剪细的试样,置于带回流冷凝管的磨口三角瓶中,加入 20 mL 硝酸,煮沸,并回流 1 h。加 100 mL 水。然后将溶液全部转移到分液漏斗中,分别用 50 mL、25 mL、25 mL 乙醚萃取三次,合并乙醚萃取液,用 15 mL 水洗涤两次,弃去水洗涤液,醚层用氢氧化钠溶液(B.2.11)萃取三次,每次用 15 mL,然后用 20 mL 水洗涤一次,弃去醚层。合并碱萃取液和水洗涤液,用盐酸(B.2.2)中和并过量 20 mL。在水浴上加热,加入 5 g 锌粒,以还原反应所产生的硝基苯甲酸。待锌粒完全溶解后,用氢氧化钠溶液(B.2.13)中和,并过量至生成的沉淀刚刚溶解为止。用 15 mL 乙醚萃取两次,弃去醚层。用盐酸(B.2.2)酸化水溶液至弱酸性,冷却至室温,加 2 mL 亚硝酸钠溶液,将该重氮化的溶液倒入到饱和的  $\beta$ -萘酚的氢氧化钠溶液中,如果溶液出现红色,并且加入过量的氢氧化钠溶液(B.2.13)后,溶液颜色加深,则表示有丁苯橡胶存在。

注意:试验应在通风橱中进行。

**B.5.2.3 丁腈橡胶的证实试验**

称取 0.5 g~1 g 剪细的试样,置于热解装置(B.3.1)的试管中,连上玻璃导管,用酒精灯加热至试样分解,当玻璃导管口开始出现蒸气时,将其末端浸没在盛有约 3 mL 甲醇的接收器(B.3.2)的液面下,待试样完全分解后,取下接受器,停止加热(注意:如先停止加热,然后取下接受器,接受器中溶液可能会倒流!)。将接受器中的溶液转移到另一只试管(B.3.3)中,然后加一滴氢氧化钠溶液(B.2.13),再加 1 mL 硫酸亚铁溶液,在水浴上加热片刻,用盐酸溶液(B.2.16)酸化至弱酸性,如有绿色沉淀生成,表示有丁腈橡胶存在。

**B.5.2.4 丁基橡胶的证实试验**

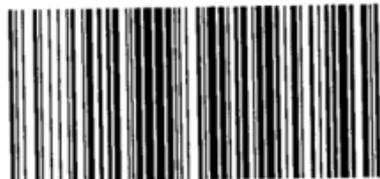
**B.5.2.4.1** 丁基橡胶干馏时产生一种难于冷凝的白色蒸气和一种浅黄色油。

**B.5.2.4.2** 称取 1 g~2 g 剪细的试样,置于丁基橡胶证实试验装置(B.3.4)的试管 1 中,将 0.5 g 乙醚汞和 10 mL~15 mL 甲醇加入试管 3 中,按图 B.2 连接,并用冰块冷却试管 2,然后剧烈加热试管 1,使试样全部分解,逸出的分解产物被试管 3 中溶液吸收,当试样完全分解后,取下试管 3,停止加热试管 1(注意:如先停止加热,然后取下试管 3,试管 3 中溶液可能会倒流!)。弃去试管 2 中收集的液体,将试管 3 在水浴上加热蒸发,除去甲醇,注意在快蒸干时不能过热。往残留物中加入 25 mL 石油醚,并加热煮沸,过滤出不溶物,将滤液浓缩,用冰冷却,摩擦容器壁以促使结晶。将此汞衍生物在 30 °C~40 °C 时干燥,测定其熔点(约 55 °C)。若将此汞衍生物与用丁基橡胶以相同方法制得的汞衍生物作混熔试验,结果将会更准确。此化合物是由丁基橡胶干馏生成的异丁烯转化而成的甲氧基异丁基乙酸汞[ $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{HgOCOCH}_3$ ]。

**B.5.2.5 氯丁橡胶的证实试验**

用洁净的铜丝蘸上试样燃烧,有持续的绿色火焰表明有氯存在。

取 0.2 g 试样与 2 mL 碘的四氯化碳溶液一起振荡,如果在 2 min~3 min 中内紫色明显褪去,表示是氯丁橡胶。



GB/T 7766—2008

版权专有 侵权必究

\*

书号:155066·1-33123

定价: 40.00 元

中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
橡 胶 制 品 化 学 分 析 方 法  
GB/T 7766—2008

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.spc.net.cn](http://www.spc.net.cn)

电话:68523946 68517548

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 4 字数 117 千字  
2008年10月第一版 2008年10月第一次印刷

\*

书号:155066·1-33123 定价 40.00 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)68533533