

ICS 83. 060
G 40
备案号:23763—2008

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3838—2008
代替 HG/T 3838—2006

橡胶 游离硫含量的测定 电位滴定法

Rubber—Determination of free sulphur—Potentiometric
titration method

2008-04-23 发布

2008-10-01 实施

中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

本标准代替 HG/T 3838—2006《橡胶 游离硫含量的测定 电位滴定法》。

本标准与 HG/T 3838—2006 相比主要变化如下：

- 本标准增加了警告语；
- 本标准对规范性引用文件进行了一些修改(本版 2,1994 版 2)；
- 修改了滴定曲线图(本版 7.1,1994 版 7.1)；
- 增加了试验报告(本版 10)。

本标准附录 A 为规范性附录。

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/TC35/SC2)归口。

本标准负责起草单位：北京橡胶工业研究设计院。

本标准主要起草人：苍飞飞。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 15253—1994；

——根据中华人民共和国国家发展和改革委员会 2006 年第 46 号公告，由原国家标准 GB/T 15253—1994 转为行业标准 HG/T 3838—2006，但没有重新出版。

橡胶 游离硫含量的测定 电位滴定法

警告——使用本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,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用电位滴定法测定游离硫含量的方法。

本标准适用于生胶(天然橡胶和合成橡胶)、混炼胶和硫化橡胶中游离硫含量的测定。

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 601—2002)

GB/T 3516 橡胶 溶剂抽出物的测定(GB/T 3516—2006, mod ISO 1407 : 1992)

GB/T 17783 硫化橡胶样品和试样的制备——化学试验(GB/T 17783—1999, idt ISO 4661-2 : 1987)

3 原理

从橡胶中用丙酮抽提出来的游离硫,经氰化钾处理生成硫氰酸钾。以银电极为指示电极,双盐桥甘汞电极为参比电极,组成工作电池,再用硝酸银标准滴定溶液对硫氰酸钾进行电位滴定,根据硫氰酸钾消耗量计算游离硫的含量。

反应式: $S + KCN = KSCN$

$KSCN + AgNO_3 = AgSCN + KNO_3$

4 试剂和材料

除非另有规定,使用的试剂均为分析纯试剂和蒸馏水或同等纯度的水。

4.1 丙酮(GB/T 686)

4.2 95 %乙醇(GB/T 679)

4.3 氰化钾溶液(10 g/L),注意剧毒! 氰化钾废液处理,参见附录 A。

4.4 明胶溶液(0.1 g/L)。

4.5 淀粉溶液(10 g/L)。

4.6 硝酸银标准滴定溶液 [$c(AgNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$]:按 GB/T 601 进行配制与标定。

4.7 硝酸银标准滴定溶液 [$c(AgNO_3) = 0.004 \text{ mol/L}$]:用移液管(5.8)吸取硝酸银标准滴定溶液(4.6)20 mL 置于 500 mL 容量瓶(5.7)中,加水稀释至刻度(使用前稀释)。溶液浓度由式(1)给出。

$$c_1 = \frac{v_1 c}{v_2} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c ——硝酸银标准滴定溶液 [$c(AgNO_3) = 0.1 \text{ mol/L}$] 浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

c_1 ——稀释后硝酸银标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

v_1 ——吸取硝酸银标准滴定溶液(4.6)的体积,单位为毫升(mL);

v_2 ——容量瓶的体积,单位为毫升(mL)。

5 仪器设备

5.1 自动电位滴定仪。

主要参数如下。

- a) 滴定放大器:测定精度为 0.5 %。
- b) 滴定控制器:精度为 ± 0.5 mV。
- c) 滴定装置:精度在 0 %~100 %体积内为 ± 0.2 %。
- d) 台式记录仪:走纸速度调到 20 cm/10 000 脉冲,则每厘米记录纸相当于滴出 1 mL 的滴定剂。

5.2 216 型银电极。

5.3 217 型双盐桥甘汞电极。

5.4 抽提装置:见 GB/T 3516 中的快速抽提装置。

5.5 电热恒温水浴,精度为 ± 2 °C

5.6 分析天平:分度值为 0.1 mg。

5.7 容量瓶(棕色):500 mL。

5.8 单标线移液管:容量 20 mL, A 级。

5.9 具塞三角烧瓶:125 mL。

6 分析步骤

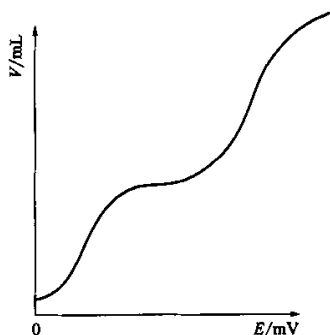
称取一定量(硫化胶约 1 g,未硫化胶 0.3 g~0.5 g)剪切约 1 mm³ 的颗粒试样,精确至 0.1 mg,用滤纸包好,按 GB/T 3516 规定的方法,用丙酮(4.1)抽提 4 h。冷却后取下抽提瓶,将抽提液倒入具塞三角烧瓶(5.9)内,用 15 mL 丙酮洗涤抽提瓶,洗涤液一起并入具塞三角烧瓶中,将烧瓶置于电热恒温水浴(5.5)上,在通风橱中蒸发至干,取出。加入 10 mL 乙醇(4.2),摇匀,使残余物溶解,再加入 2 mL 氰化钾溶液(4.3)(游离硫含量过大时,可适当增加氰化钾溶液用量),在 80 °C 左右电热恒温水浴上加热,并不时振摇,进一步使残余物溶解,然后将此溶液全部移入滴定烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水及 2 mL 明胶(4.4),在自动电位滴定仪上进行测定。

7 电位滴定

7.1 按电位滴定仪说明书规定的操作方法用硝酸银标准滴定溶液(4.8)滴定试液。

7.2 滴定方式

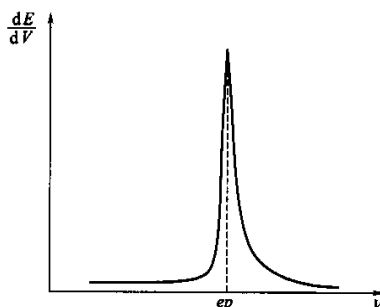
用记录滴定(图 1)或一次微分法(图 2)作图法确定电位滴定终点。



V——消耗硝酸银标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL);

E——电极电位值(电动势),单位为毫伏(mV)。

图 1 记录滴定



dE/dV ——电极电位对体积的一阶导数；

V ——消耗的硝酸银标准滴定溶液体积，单位为毫升(mL)；

ep ——表示滴定突跃点时所对应的体积，单位为毫升(mL)。

图2 一次微分滴定

7.3 记录仪调整

量程 500 mV，零点调到左边，纸速 20 cm/10 000 脉冲；每厘米记录纸相当于滴出 1 mL 的滴定剂。

7.4 仪器调整

7.4.1 一次微分滴定

- 滴定放大器：选择一次微分开关。
- 滴定装置：选择手动开关。
- 手动控制器：速度为 0.2 mL/min。
- 电极：216 型银电极和 217 型双盐桥甘汞电极。

7.4.2 记录滴定

- 滴定放大器：选择记录滴定开关。
- 滴定装置：选择手动开关。
- 手动控制器：速度为 0.2 mL/min。
- 电极：216 型银电极和 217 型双盐桥甘汞电极。

8 结果的计算

游离硫的含量以质量分数 X 计，数值以百分数表示，按下列公式(2)计算：

$$X = \frac{(V_4 - V_3)c \times 0.03207}{m} \times 100 \quad (2)$$

式中：

m ——试样的质量，单位为克(g)；

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

V_4 ——滴定试样消耗硝酸银标准滴定溶液的总的体积，单位为毫升(mL)；

V_3 ——滴定过量氰根消耗硝酸银标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

0.03207——与 1.00 mL 硝酸银标准滴定溶液 [$c(\text{AgNO}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的，硫的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol)。

分析结果保留两位有效数字。

9 试验报告

试验报告应包括以下部分：

- a) 试样标识及编号。
- b) 使用的行业标准名称及编号。
- c) 确定橡胶的类别。
- d) 试样的制备方法。
- e) 试验用溶剂。
- f) 试验用抽提装置。
- g) 选用何种滴定方法。
- h) 试验结果。
- i) 与规定的分析步骤的差异。
- j) 在试验中观察到的异常现象。
- k) 试验日期和人员。

附 录 A
(规范性附录)
含氰废液的处理

氰化物是剧毒物质,此废液不能任意流失,否则会造成不可挽回的毒害事故,所以对含 CN^- 物质必须认真处理。在少量的氰化物稀溶液中加入 NaOH 溶液调至 $\text{pH}=10$ 以上,再加几克高锰酸钾(以 3 %计),使 CN^- 氧化分解,如 CN^- 含量高,可用碱性氧化法处理:先调至 $\text{pH}=10$ 以上,再加入次氯酸钠。
