

ICS 83.060
G 40
备案号:23767—2008

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 3871—2008
代替 HG/T 3871—2006

橡胶 铅含量的测定 双硫腙光度法

Rubber—Determination of lead content
—Dithizone photometric 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 3871—2006《橡胶 铅含量的测定 双硫脲光度法》。

本标准与 HG/T 3871—2006 的主要技术差异如下：

——本标准对分析结果的表述重新进行了编写，使结果的表述单位与范围中的单位保持一致；在计算公式中使用 v_2/v_1 进行计算，便于操作者对标准的理解和使用（本版 9；原版 9）；

——本标准增加了氰化钾废液的处理方法，以满足试验安全和环保的要求；

——本标准修改了精密度的要求，使之符合试验的实际情况。

本标准还作了以下编辑性修改：

——添加了试剂和材料的章条号及内容（本版 4.19）；

——添加了仪器的章条号及内容（本版 5.4、5.5 和 5.6）。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶标委橡胶物理和化学试验方法分技术委员会（SAC/TC35/SC2）归口。

本标准起草单位：贵州轮胎股份有限公司。

本标准主要起草人：张红梅。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 9873—1988，GB/T 9873—2002；

——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 9873—2002 转为行业标准 HG/T 3871—2006，但没有重新出版。

橡胶 铅含量的测定 双硫脲光度法

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

本标准规定了用双硫脲光度法测定橡胶中铅含量的方法。

本标准适用于测定铅含量不大于 1 000 mg/kg 的生胶、混炼胶和硫化胶;铅含量大于 1 000 mg/kg 的样品,调整试样质量或试液浓度,也可以测定。

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。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 4498 橡胶 灰分的测定(GB/T 4498—1997,eqv ISO 247:1990)

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及制样方法(GB/T 15340—1994,idt ISO 1795:1992)

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

将橡胶的灰分用乙酸铵溶液煮沸并过滤,过滤后的残余物在 (550 ± 25) ℃温度下进行灼烧,冷却后用盐酸、硝酸和过氧化氢混合液煮沸,使橡胶中的铅充分溶解,过滤,合并滤液。调整试液 pH 值为 9~11,加入柠檬酸铵防止某些金属干扰,再加入双硫脲溶液使试液中的铅与双硫脲作用生成红色络合物。用盐酸破坏铅与双硫脲的络合物,用分光光度计在 617.5 nm 波长下测定与铅含量相当的游离双硫脲的吸光度。从标准曲线中查出对应的铅含量,计算试样中的铅含量。

4 试剂和材料

除非另有说明,在分析过程中仅使用分析纯试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

- 4.1 四氯化碳。
- 4.2 盐酸: $\rho=1.18$ g/mL(GB/T 622)。
- 4.3 硝酸: $\rho=1.42$ g/mL(GB/T 626)。
- 4.4 硫酸: $\rho=1.84$ g/mL(GB/T 625)。
- 4.5 盐酸溶液:1+1(V_1+V_2)。
- 4.6 硝酸溶液:1+1(V_1+V_2)。
- 4.7 硫酸溶液:1+100(V_1+V_2)。
- 4.8 过氧化氢:质量分数 30 %。
- 4.9 氨水溶液:1+100(V_1+V_2)。
- 4.10 盐酸羟胺溶液(150 g/L):称取 150 g 盐酸羟胺溶于 500 mL 水中,稀释至 1 000 mL,摇匀。
- 4.11 乙酸铵溶液(180 g/L):称取 180 g 乙酸铵溶于 500 mL 水中,稀释至 1 000 mL,摇匀。
- 4.12 氰化钾溶液(5 g/L):称取 5 g 氰化钾溶于 100 mL 水中,稀释至 1 000 mL,摇匀。(注意剧毒!)

注: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,必须认真处理。当溶液中 CN^- 含

量较少时,向稀溶液中加入 NaOH 溶液(100 g/L)调至 pH=10 以上,再加入过量的高锰酸钾溶液(浓度为 3%),使 CN^- 氧化分解,如溶液中 CN^- 含量较高时,可用碱性氧化法处理:先用 NaOH 溶液(100 g/L)调至 pH=10 以上,再加入过量的次氯酸钠或次氯酸钙固体,使之氧化为二氧化碳和氮。

4.13 双硫脲溶液(0.1 g/L):称取 0.1 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中,稀释至 1 000 mL,摇匀。盛装在棕色瓶内,放于冰箱中。

如试剂不纯,可按下述步骤提纯:将双硫脲三氯甲烷溶液滤去不溶物后置于分液漏斗中,每次用 20 mL 氨水溶液(4.9)提取数次,直至水层无色。此时双硫脲进入水层,合并水层,然后用硫酸溶液(4.7)中和,用三氯甲烷萃取,双硫脲又转入三氯甲烷层。将此双硫脲溶液盛在棕色瓶中,保存于冰箱中备用。

4.14 双硫脲溶液(0.04 g/L):取 40 mL 双硫脲溶液(4.13),用四氯化碳稀释至 100 mL,当天配制。

4.15 双硫脲溶液(0.03 g/L):称取 0.03 g 双硫脲溶于 100 mL 三氯甲烷中,稀释至 1 000 mL,摇匀。

4.16 碱性缓冲溶液:称取 100 g 柠檬酸于 70 mL 水中,加约 100 mL 的氨水(4.9),冷却后,加 5.0 g 氰化钾、30 g 亚硫酸钠。溶解后加氨水(4.9)至 250 mL,然后每次用 5 mL 双硫脲溶液(4.15)除铅,重复萃取数次,直至萃取液内无红紫色,仅呈现双硫脲本身的绿色,即表示铅已除尽。再用 10 mL 三氯甲烷洗去溶液内残留的双硫脲,重复洗涤至三氯甲烷呈无色透明为止。加 500 mL 氨水,充分混合即可。

4.17 铅标准溶液(0.1 mg/mL):准确称取 0.100 0 g 铅粉(质量分数 $\geq 99.9\%$)于 50 mL 烧杯中,加入 20 mL 硝酸溶液(4.6)。加热溶解后,转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.18 铅标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):用移液管吸取铅标准溶液(4.17)10 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

4.19 定量滤纸:中速。

5 仪器

一般实验室仪器及以下装置。

5.1 分析天平:分度值为 0.1 mg。

5.2 高温炉:可控制温度在 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。

5.3 分光光度计:适宜在 617.5 nm 波长下进行吸光度的测定,并配有 20 mm 样品池。

5.4 移液管:2.0 mL、10 mL。

5.5 容量瓶:25 mL、100 mL、1 000 mL。

5.6 瓷坩埚:30 mL。

6 标准曲线的绘制

6.1 在一系列 100 mL 分液漏斗中依次加入 0 mL、0.5 mL、1.0 mL、1.5 mL 和 2.0 mL 铅标准溶液(4.18)(相当于含有 0 μg 、5 μg 、10 μg 、15 μg 和 20 μg 铅),各加入约 20 mL 碱性缓冲溶液(4.16),摇匀,使 pH 值为 9~11,再加 2 mL 盐酸羟胺溶液(4.10),摇匀放置 5 min 后,各加入约 2 mL 双硫脲溶液(4.14)。

6.2 将上述溶液分别用力振摇 1 min,如果下层四氯化碳呈红色,将红色有机层收集于 50 mL 烧杯中,反复用双硫脲溶液(4.14)萃取,直到有机层呈现双硫脲的绿色为止。弃去上层溶液,将烧杯内铅-双硫脲四氯化碳液移入原分液漏斗中,每次加入 2 mL 氰化钾溶液(4.12)进行洗涤,弃去上层过量双硫脲溶液,直至最后的氰化钾溶液保持无色,四氯化碳层呈现单纯的粉红色(即铅-双硫脲络合物的颜色)为止。

6.3 红色的络合物不很稳定,向有机溶液中加入约 4 滴盐酸溶液(4.5)一起摇动,分解产生相当铅含量的游离双硫脲溶于四氯化碳中,仍保持绿色,而铅转移到盐酸相中。将绿色的四氯化碳溶液用漏斗过滤到 25 mL 容量瓶(5.5)中(四氯化碳萃取液通过干滤纸以除去悬浮的水滴),用四氯化碳(4.1)稀释至刻度,摇匀。

6.4 用 20 mm 样品池(5.3)在波长为 617.5 nm 处,以四氯化碳作参比,测吸光度。扣除空白溶液的吸光度,取铅含量 μg 数为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。

7 取样

7.1 生胶按 GB/T 15340 的规定执行。

7.2 混炼胶参照 GB/T 17783 的规定执行。

7.3 硫化橡胶按 GB/T 17783 的规定执行。

8 分析步骤

8.1 如果试样中不含卤素,称取约 2 g 已剪碎的试样(准确至 0.1 mg)于瓷坩埚中,在电炉上完全炭化后,放入 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 的高温炉(5.2)中灼烧,直至碳燃尽。以下按 8.3~8.5 步骤进行。

8.2 试样中如含有卤素,称取约 2 g 已剪碎的试样(准确至 0.1 mg)于 500 mL 凯氏烧瓶中,加 10 mL~15 mL 硫酸(4.4),上面加一小漏斗,缓慢加热至分解,加入约 5 mL 硝酸(4.3),将混合物加热至硫酸冒出白烟。如果试样分解不完全,可再加硝酸,继续加热使硫酸冒烟。重复进行此操作,直至试样完全分解。用硝酸溶液(4.6)溶解已分解的试样,把混合物移至瓷坩埚(5.6)中蒸发至干,然后放在 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 的高温炉中灼烧。

8.3 将灼烧残余物冷却至室温,加入 10 mL 乙酸铵溶液(4.11),煮沸,用定量滤纸(4.19)过滤,再用约 10 mL 乙酸铵溶液分次对残余物进行洗涤,滤液和洗涤液收集在同一个 100 mL 容量瓶中。将带有残余物的滤纸放回坩埚中,经炭化,在 $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 高温炉中灼烧。

8.4 取出坩埚冷却至室温后,加入 10 mL 盐酸(4.2)、5 mL 硝酸(4.3),并逐滴加入 1 mL 过氧化氢(4.8)(防止溶液飞溅外溢),煮至微沸约 10 min。冷却后,过滤,用水洗涤残余物及坩埚,洗液和滤液收集于 50 mL 烧杯中,在水浴或沙浴上蒸发至干(烧杯中剩余少量溶液,但不能出现沉淀)。用水溶解后转移到上述 100 mL 容量瓶(8.3)中,用水稀释至刻度(V_2),摇匀。同时做空白试验。

8.5 吸取 5 mL 试液(V_1)于 100 mL 分液漏斗中,加 20 mL 碱性缓冲液(4.16),摇匀,使 pH 值为 9~11,再加 2 mL 盐酸羟胺(4.10)溶液,摇匀后放置 5 min,加约 2 mL 双硫腙溶液(4.14)。按 6.2 和 6.3 步骤进行操作。

8.6 用 20 mm 样品池(5.3)在波长为 617.5 nm 处,以四氯化碳作参比,扣除空白溶液的吸光度,测定试液的吸光度。

8.7 从标准曲线上查出试液的铅含量。

8.8 如果试液的吸光度大于铅标准溶液的最大吸光度,可适当稀释,使试液的吸光度落在标准曲线的线形范围内,然后再测其吸光度。

9 结果计算

橡胶中的铅含量(X)以每千克试样含铅的质量(以毫克计)表示,计算公式如下:

$$X(\text{mg/kg}) = \frac{m_1 v_2}{m v_1}$$

式中:

m_1 ——从标准曲线中查出的试液中铅含量的数值,单位为微克(μg);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

v_1 ——用于测定试样溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

v_2 ——试样溶液总体积的数值,单位为毫升(mL)。

10 精密度

同一实验室两次测量结果之差与平均值之比不大于 10 %。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 本标准的名称或编号。
 - b) 试样的标识及编号。
 - c) 使用的灰化方法。
 - d) 试验结果和表示方法。
 - e) 试验过程中观察到的任何异常现象。
 - f) 试验日期和试验人员。
-