

氯乙烯均聚物和共聚物中氯的测定

GB 7139-86

Determination of chlorine in vinyl
chloride homopolymers and copolymers

本标准等效采用ISO 1158-1984《塑料——氯乙烯均聚物和共聚物——氯的测定》。

1 应用范围

本标准规定了两种测定没有增塑剂或添加剂的氯乙烯均聚物和共聚物中氯的方法，即

- A法（在弹内燃烧）；
- B法（在烧瓶内燃烧）。

2 原理

试样用过氧化钠（A法）或气态氧（B法）氧化，接着用电位滴定法或容量滴定法滴定生成的氯化物。

3 试剂

全部试剂都应是分析纯。水应该是蒸馏水或至少是同等纯度的水。

3.1 硝酸银，0.1 N标准滴定液。

3.2 硝酸，2 N溶液。

仅用于A法的试剂：

3.3 硝酸，浓。

3.4 过氧化钠，粒状或粉状¹⁾。

3.5 淀粉或蔗糖，助燃剂。

仅用于B法的试剂：

3.6 氧，气态。

3.7 硝酸钠。

3.8 氢氧化钾溶液，100 g/L。

3.9 过氧化氢溶液，300 g/L。

4 仪器

4.1 烘箱，能控制在 50 ± 2 °C或 75 ± 2 °C。

4.2 天平，称量准确到0.0001 g。

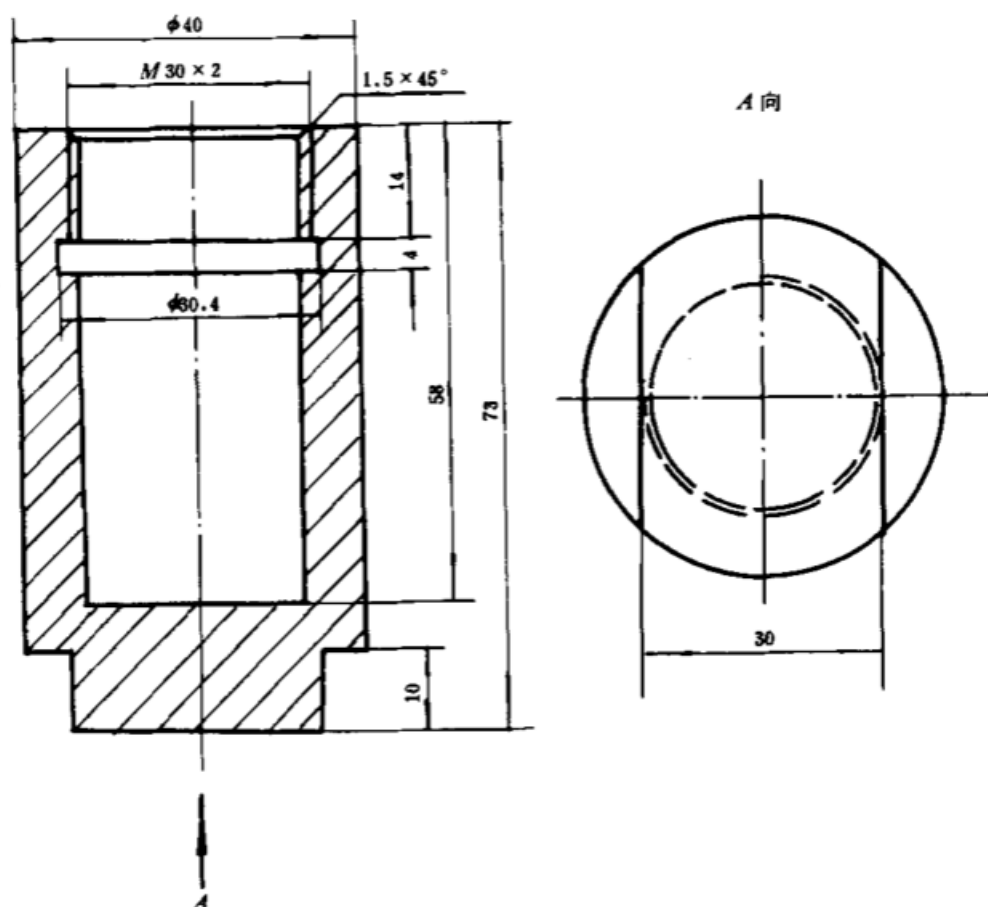
4.3 佛尔哈德（Volhard）滴定或电位滴定装置，滴定管容量和准确度适合于选定（A或B）的方法。

仅用于A法的仪器：

采用说明：

1) 过氧化钠原标准规定为粒状，为符合我国实情，可用粒状或粉状。

4.4 燃烧弹¹⁾〔例如帕尔 (Parr) 弹或能得出相同结果的其他类型的燃烧弹〕, 煤气、酒精或电点火。图1示出合适的煤气 (酒精) 点火弹。

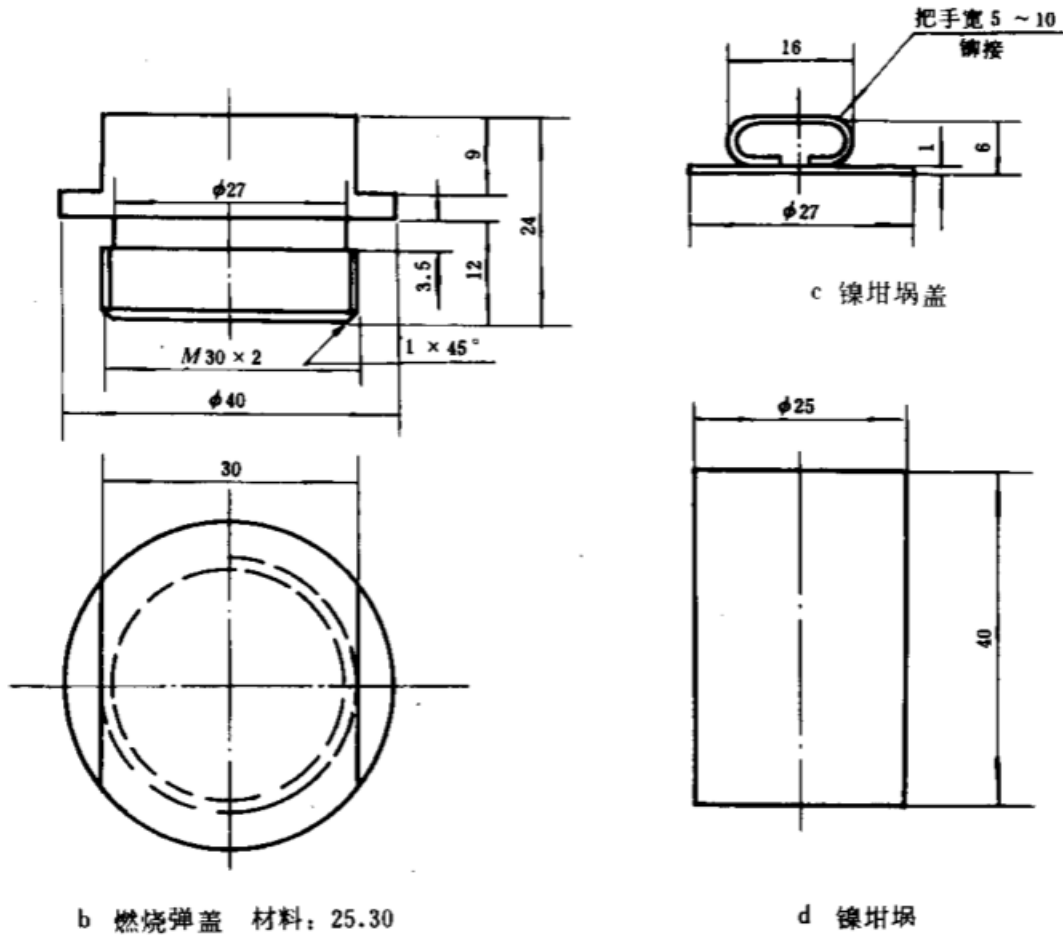


a 燃烧弹 筒体 材料: 30、35

图1 燃烧弹、煤气 (酒精) 点火型

采用说明:

- 1) 原标准规定燃烧弹用煤气点火或电点火, 本标准改为煤气、酒精或电点火。原标准图1示出合适的煤气点火弹, 本标准改为煤气 (酒精) 点火弹。



续图 1

4.5 有盖的镍坩埚, 适合于燃烧弹 (煤气点火或酒精点火)。合适的尺寸是: 直径为25mm, 高度为40mm。

4.6 安全炉 (煤气灯或酒精喷灯, 配安全防护罩)。

4.7 烧杯, 容量为600ml。

仅用于B法的仪器:

4.8 圆底烧瓶, 容量为500ml。有一个氧燃烧头 (见图2)。用直径为1.0mm, 长度为120至150mm的铂丝¹⁾绕制的螺旋接到烧瓶塞上, 合适的螺旋是直径从15mm渐渐变小, 长度为15mm。为了安全起见, 建议烧瓶用金属网包覆。

采用说明:

1) 原标准规定铂丝长为120mm, 本标准改为120至150mm。

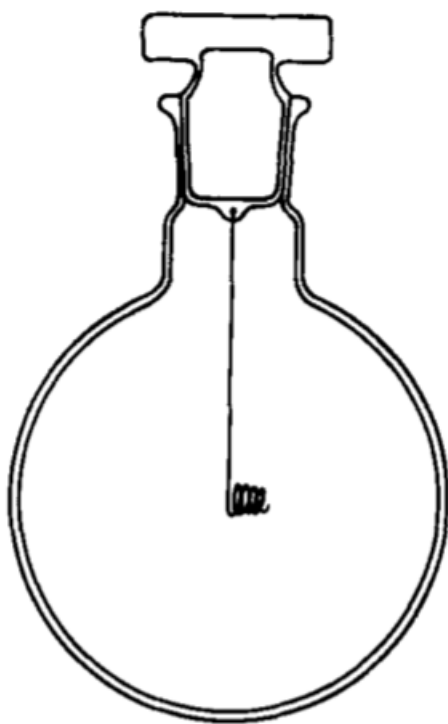


图 2 氧燃烧瓶，有接到塞子上的铂丝

4.9 滤纸，约 3×3.5 cm，应无卤素和灰分。

4.10 烧杯，容量为100 ml。

5 试样

试样应该是粉末状或粒状，如果需要的话，应剪成1至3 mm大小的块。

试样应在75℃烘箱干燥2 h或在50℃烘箱干燥16 h。

6 操作步骤

6.1 A法（燃烧弹法）

6.1.1 首先将7~7.5 g过氧化钠（3.4）放入镍坩埚（4.5）中（煤气点火或酒精点火的燃烧弹），然后加入和0.16~0.17 g淀粉或蔗糖混在一起约0.25 g（称准至0.0005 g）的试样，再加入7~7.5 g的过氧化钠。搅拌以混合全部物料，然后将已盖好盖子的坩埚放到燃烧弹内，并且封紧燃烧弹。如果使用电点火燃烧弹，则装配好燃烧弹并轻轻敲它，使装填物坚实。推荐使用的另一种装填方法见附录A。

操作者应在防护后再装填过氧化物。

6.1.2 点燃燃烧弹。

注：若使用煤气或酒精点燃燃烧弹，应将它放入安全炉内。事先在安全炉内用空燃烧弹调节火焰，使火焰顶离弹底几毫米，然后取走空弹。将试验弹在300~400℃下加热约10 min。通常在50~60℃下开始点火，发出劈啪的声音，燃烧弹底部开始发白炽光。

6.1.3 冷却燃烧弹并把它打开。如果使用煤气点火或酒精点火燃烧弹，取出坩埚并小心地将它放到盛有100 ml水的600 ml烧杯中，立即用表玻璃盖上烧杯。当反应已经平息时，冲洗燃烧弹内部和塞子，将洗涤液放在烧杯中。

如果使用电点火燃烧弹，在冷却后将其拆散，取下燃烧头，将其翻转放入盛有100 ml蒸馏水的600 ml烧杯中，将熔杯放在同一个烧杯中并立即用表玻璃盖上。

注：如果在水中冷却燃烧弹，注意勿使水达到弹和塞子之间的接缝处。

6.1.4 将盛有物料的烧杯加热至沸腾，然后冷却。用蒸馏水冲洗坩埚和盖子或熔杯和燃烧头，洗涤

液收集在烧杯中。

6.1.5 徐徐加入20ml浓硝酸(3.3),不停地搅拌,紧接着加入2N硝酸溶液(3.2)直至混合物呈中性,然后再加2ml2N硝酸溶液(3.2)。

注:甲基橙是合适的中和指示剂。

6.1.6 用蒸馏水稀释杯内溶液至约200ml,用电位滴定法或用佛尔哈德法(见附录B)测定氯含量。

注:电位滴定法按GB 3050—82“无机化工产品中氯化物含量测定的通用方法——电位滴定法”进行。

6.1.7 按6.1.1至6.1.6所述步骤进行空白试验。

6.1.8 如果发现物料未熔融结块,体积未缩小等现象时,应视为反应尚未进行完全。按正规步骤不把燃烧弹内的物料溶于水,因为这可能引起激烈的爆炸。燃烧弹内的物料应散开在干沙上。此后,应在一个安全的距离喷水,再用更多的水洗涤。

6.2 B法(氧瓶法)

6.2.1 将大约25~35mg的试样(称准至0.0001g)放到如图3(a)所示那样裁好的、预先标有折痕线的滤纸上,然后如图3(b)、(c)和(d)所示折叠滤纸,并把它插入铂丝螺旋内(见图2),让滤纸尾留在外面。

6.2.2 将大约10ml蒸馏水、1ml氢氧化钾溶液(3.8)和0.15ml过氧化氢溶液(3.9)加到烧瓶(4.8)中。经一根玻璃管以250~350ml/min的速度通氧5min置换空气。

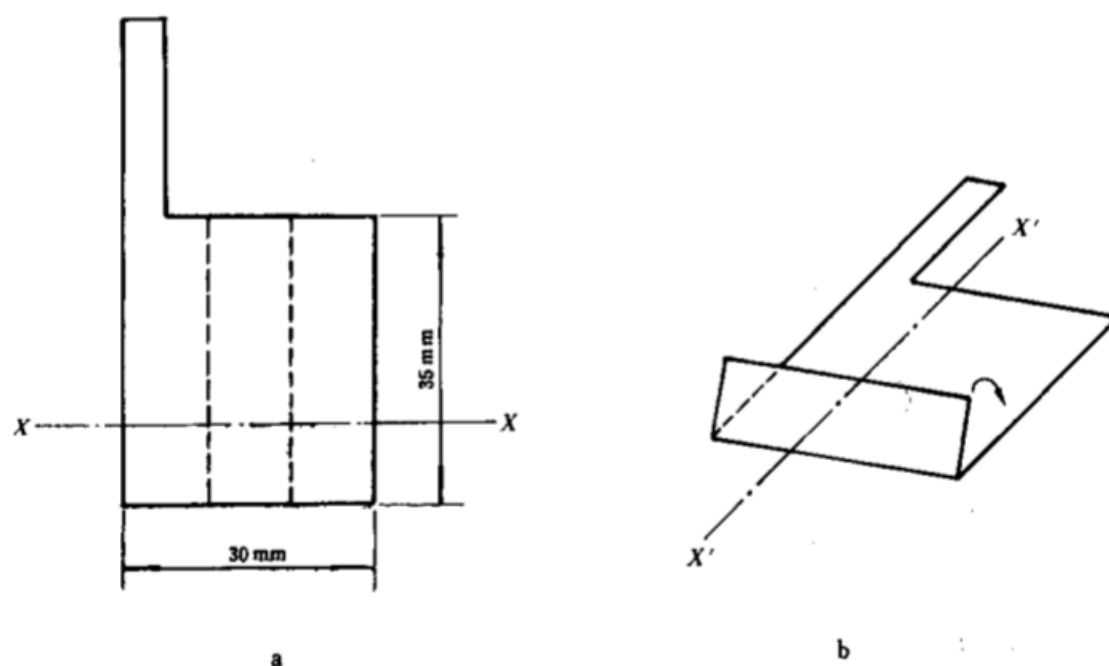
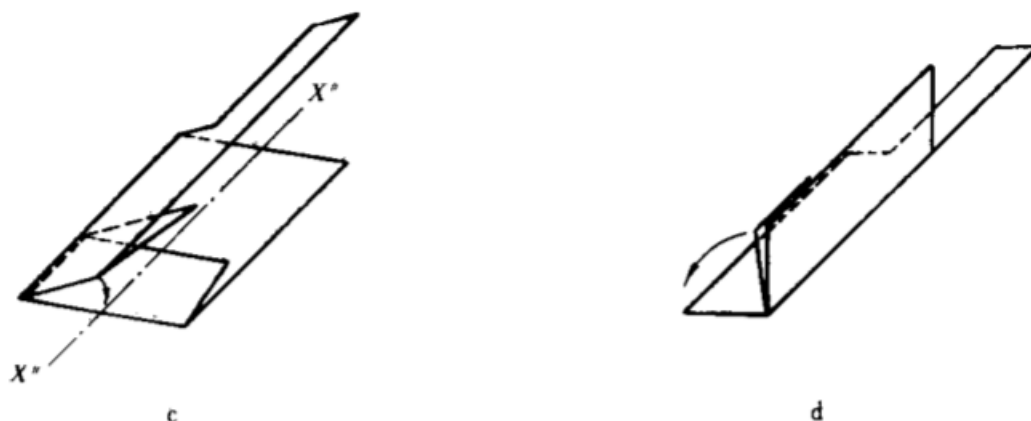


图3 有试样的滤纸折叠



续图 3

6.2.3 用煤气焰或酒精焰点着滤纸尾，迅速把带有铂丝和燃着滤纸的塞子插入烧瓶中。

6.2.4 燃烧时将烧瓶倒置，以便使得液体覆盖塞底而防止气体通过塞子逸出，燃烧结束时将烧瓶转过来放正，并在冷水流下轻轻摇动，使生成的氯化氢迅速而完全地被吸收。

6.2.5 30 min后，打开烧瓶并定量地将瓶内物料全部转移至100 ml烧杯中，冲洗烧瓶和铂丝，使最后的体积约为30 ml。加约1 g硝酸钠 (3.7) 和2.5 ml 2 N硝酸溶液 (3.2)，将溶液煮沸5 min，冷却后，用电位滴定法或用佛尔哈德法 (见附录C) 测定氯含量。

6.2.6 按照6.2.1至6.2.5所述步骤进行空白试验。

7 结果的表示

7.1 干燥物料的氯含量由下式得出，用质量百分数表示：

$$3.55 \times \frac{0.1 \times (V_1 - V_2)}{m}$$

式中： V_1 ——测定试样时使用的0.1 N硝酸银溶液的体积，ml；

V_2 ——在空白试验中使用的0.1 N硝酸银溶液的体积，ml；

m ——试样的质量，g。

7.2 两次测定的算术平均值作为测定结果，两次测定相差不得超过 $\pm 0.2\%$ 。

8 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a. 注明按照本国家标准；
- b. 鉴别试样的详细说明；
- c. 所用的试验方法 (A 或 B)；
- d. 试样中氯的质量百分数；
- e. 试验日期、试验人员。

附 录 A

推荐过氧化钠、淀粉或蔗糖、试样的装填法
(补充件)

正文中6.1.1亦可按下列步骤操作。

首先将7~7.5g过氧化钠放入镍坩埚(4.5)中,再加入0.16~0.17g淀粉或蔗糖以及0.20~0.25g(称准至0.0005g)试样,加盖轻轻摇匀,然后加入2g过氧化钠,并用细镍丝将全部物料搅拌均匀,再加入5~5.5g过氧化钠,覆盖表面,轻轻敲击,使装填物密实,然后将已盖好盖子的坩埚放到燃烧弹内,并且封紧燃烧弹。

附录 B
佛尔哈德法测定氯含量 (A 法)
(补充件)

B.1 试剂

全部试剂都应分析纯，水应该是蒸馏水或至少是同等纯度的水。

B.1.1 硝酸银，0.1 N 标准滴定液。

B.1.2 硫氰酸铵，0.1 N 标准滴定液。

B.1.3 硫酸铁铵，10% 溶液。

B.2 仪器

一般实验室仪器。

B.3 操作步骤

将烧杯内的物料倒入250 ml容量瓶中，在剧烈摇动下用50 ml棕色滴定管准确加入50 ml 0.1 N 硝酸银标准溶液 (B.1.1)，稀释至刻度。塞紧容量瓶，用力摇动2 min，使氯化银沉淀结成块状，放置使溶液澄清并用干的滤纸、烧杯、漏斗过滤，弃去滤液最初部分，然后用移液管吸取100 ml于250 ml三角瓶中，加入2 ml硫酸铁铵指示剂 (B.1.3)，在不断摇动下用0.1 N硫氰酸铵标准溶液 (B.1.2) 滴定至溶液呈微橙红色为终点。

附 录 C
佛尔哈德法测定氯含量 (B 法)
(补充件)

C .1 试剂

本方法要求试剂和蒸馏水的规格同附录B 中B .1。

C .2 仪器

C .2.1 一般实验室仪器。

C .2.2 微量滴定管, 10ml。

C .3 操作步骤

将烧杯内的物料冷却后倒入100ml 容量瓶中, 用微量滴定管 (C .2.2) 准确加入0.1N 硝酸银标准溶液10ml, 稀释至刻度, 塞紧容量瓶, 用力摇动 2 min, 使氯化银沉淀结成块状, 放置使溶液澄清并用干的滤纸、烧杯、漏斗过滤, 弃去滤液最初部分, 然后用移液管吸取50ml 于100ml 烧杯中, 加入 1 至 2 ml 硫酸铁铵指示剂, 在不断搅拌下, 用0.1N 硫氰酸铵标准溶液滴定至溶液呈微橙红色为终点。

附加说明:

本标准由中华人民共和国化学工业部提出, 由全国塑料标准化技术委员会化学方法分会归口。

本标准由杭州电化厂负责起草。

本标准主要起草人张俊伟、潘云良、洪桂明。