

ICS 83.060  
G 40



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 13248—2008/ISO 7780:1998  
代替 GB/T 13248—1991

---

## 橡胶和胶乳 锰含量的测定 高碘酸钠光度法

Rubber and rubber latices—Determination of manganese content—  
Sodium periodate photometric methodes

(ISO 7780:1998, IDT)

2008-06-04 发布

2008-12-01 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

## 前 言

本标准等同采用 ISO 7780:1998《橡胶和胶乳 锰含量的测定 高碘酸钠光度法》(英文版)。

本标准代替 GB/T 13248—1991《硫化橡胶中锰含量的测定 高碘酸钠光度法》。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”;
- b) 删除了 ISO 前言;
- c) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- d) 把文中的“警告”提到正文前。

本标准与 GB/T 13248—1991 相比主要变化如下:

- 增加了适用范围(本版第 1 章,1991 版第 1 章);
- 增加了四个引用文件(本版第 2 章);
- 修改了原理的陈述方法(本版第 3 章,1991 版 2.1;本版 4.1,1991 版 3.1);
- 增加了试验中稳定水的制备过程(本版 3.2.5;本版 4.2.6);
- 增加了锰标准溶液的制备方法(本版 3.2.7a);
- 增加了试样的制备(本版 3.4;本版 4.4);
- 增加了试样的准备和试液的准备(本版 3.5.1、3.5.2;本版 4.5);
- 将称样量由原版的 2 g 改为本版生胶的 10 g,胶乳的 10 g,混炼胶和硫化胶的 10 g(本版 3.5.1.1,3.5.1.2 和 3.5.1.3,1991 版 2.4.2;本版 4.5,1991 版 2.4.2);
- 增加了试验报告的内容(本版 3.7;本版 4.7)。

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 13248—1991。

## 橡胶和胶乳 锰含量的测定 高碘酸钠光度法

**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安全和健康措施,并保证符合国家有关法律法规的条件。

### 1 范围

本标准规定了两种用高碘酸钠光度法测定硫化橡胶、生胶、混炼胶和胶乳中的锰含量,两种方法还包括了含氯橡胶的分析测定。

本标准第3章规定了不受所含有大量填料的影响,这些填料可以是合成或天然硅酸盐或以不同形式存在的碳酸钙,也可以是试验条件下使用的合成配料并生成了难溶的磷酸盐的配合剂。

本标准第4章规定了测定生胶、合成天然胶、异戊胶和胶乳中含有少量的填料(不超过10%);惰性的硅酸盐填料或任何一种配合剂,如:二氧化钛在实验条件下将形成一种难溶磷酸盐的配合剂。

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

ISO 123:2001 橡胶胶乳 取样

ISO 124:1997 橡胶胶乳 总固体物含量的测定

ISO 4793:1980 实验室烧结(烧结玻璃料)过滤器 孔隙度分级、类别和牌号

### 3 一般方法

#### 3.1 原理

在氯存在的情况下,用硫酸消化备用,接着与硝酸反应。这个过程在凯氏烧瓶中发生;如果硅酸盐存在,用硫酸和氢氟酸消化试样,那么硅会以四氟化硅形式挥发掉。氯不存在的情况下,橡胶在铂坩埚中灰化,用氟硼酸钠处理。后面的过程是,加高碘酸钠煮沸,锰被氧化成高锰酸盐,锰的含量通过在525 nm处的吸光度测定。

#### 3.2 试剂

在分析过程中,尽可能使用分析等级的试剂,适用于痕量金属元素的分析,并只用稳定水(见3.2.5)。

##### 3.2.1 氟硼酸钠

如果没有分析纯的氟硼酸钠,可按下面的试验步骤制备。于100 mL大约35℃的热水中溶解110 g工业氟硼酸钠,通过滤纸过滤,将溶液冷却到室温,在搅拌下加入100 mL的96%(体积分数)的乙醇,用带滤纸的布氏漏斗过滤,结晶沉淀滤于滤纸上,把沉淀物转移到瓷盘或玻璃皿上,在50℃真空下干燥。

##### 3.2.2 高碘酸钠

3.2.3 硫酸,  $\rho=1.84 \text{ Mg/m}^3$  (GB/T 625)。

3.2.4 硝酸,  $\rho=1.42 \text{ Mg/m}^3$  (GB/T 626)。

##### 3.2.5 稳定水

大约1 000 mL的水中加约0.1 g的高锰酸钾及数滴硫酸溶液,通过蒸馏装置蒸馏上述液体,弃掉

50 mL 初馏和最后 50 mL 的馏分,收集中间馏分,贮藏于带玻璃塞的瓶中。

3.2.6 高锰酸钾溶液,大约 30 g/L。

3.2.7 锰标准溶液,每升标准溶液中含锰 10 mg。

溶液用下面任意一种方式制备均可:

a) 称取 0.720 g 高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )于一个小烧杯中,用含 2 mL 硫酸的溶液(3.2.3)溶解,加入含有饱和二氧化硫的水溶液直到溶液无色为止。煮沸该溶液 15 min,冷却,转移到一个 500 mL 容量瓶中,用水稀释到标线。

b) 称取 0.770 g 硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )到一个小烧杯中,用含 2 mL 硫酸的溶液(3.2.3)溶解,转移到一个 500 mL 容量瓶中用水稀释到标线。

这个溶液至少在一个月内应该是稳定的。

用移液管移取溶液 a)或溶液 b)10 mL 到另一个 500 mL 容量瓶中,用水稀释到标线。

1 mL 的标准溶液中含有 0.01 mg 的锰。

此溶液在使用前配制。

3.2.8 过氧化氢(体积分数),30%。

3.2.9 氢氟酸, $\rho=1.12 \text{ Mg/m}^3$ (GB/T 620)。

### 3.3 设备

实验室常用仪器设备加上如下设备:

3.3.1 光度计或分光光度计;可测量波长在 525 nm 的吸光度,并配有吸收池。

3.3.2 铂坩埚;容量以 30 mL 为宜。

3.3.3 耐热绝缘板;面积大约为  $100 \text{ cm}^2$ ,厚为 6 mm,中心有一个孔可以支持坩埚使坩埚大约 2/3 部分在板子下面。

3.3.4 马福炉;温度可控制在  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。

3.3.5 烧结玻璃过滤器;孔隙度分级 P40(见 ISO 4793)。

3.3.6 电加热板或沙浴。

3.3.7 凯氏烧瓶;容积 250 mL。

3.3.8 铂条;用于搅拌。

### 3.4 试样制备

在所有采样和试样制备阶段,小心避免橡胶的污染。

#### 3.4.1 生胶

按照 GB/T 15340 制备试样。

#### 3.4.2 胶乳

按照 ISO 123 的方法之一制备试样。

#### 3.4.3 混炼胶和硫化胶

割取约 50 g 试样,如需得到有代表性的试样,应从若干块试样中取样。

### 3.5 操作步骤

#### 3.5.1 试样准备

##### 3.5.1.1 生胶

按 3.4.1 要求取样,称取 10 g 试样精确到 0.01 g。

##### 3.5.1.2 胶乳

完全混合按 3.4.2 所取的乳胶样品,称取总液体量中大约 10 g 液体,按照 ISO 4793 要求干燥至恒定质量,并将其剪成小块。

##### 3.5.1.3 混炼胶和硫化胶

按 3.4.3 取样,称量 10 g 试样精确到 0.01 g。

### 3.5.2 测试溶液的准备

#### 3.5.2.1 在无氟存在情况下灰化试样

称量试样于一个已称重的铂坩埚(3.3.2)中,铂坩埚放到耐热绝缘板(3.3.3)上加热。同时,准备空白试验,用一个相似的铂坩埚中不放入样品,以相同的方式处理试样和空白试验。

用稳定的煤气火焰加热坩埚和其中的内容物,直到剩下含炭的剩余物,然后把坩埚转移到马福炉(3.3.4)中,马福炉保持 $550^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ ,加热试样直到炭黑完全被氧化为止。

在干燥器中冷却,称量灰分的质量。然后,用微量滴管沿着坩埚壁加入数滴硫酸(3.2.3),恰好能润湿灰分,慢慢加热坩埚至不冒烟,然后再在 $550^{\circ}\text{C}$ 马福炉中灼烧几分钟。

用硫酸重复处理灰分,用微量滴管如前所述加入硫酸至不冒烟,再在 $550^{\circ}\text{C}$ 马福炉中加热几分钟。冷却到室温后,按1份灰分8份氟硼酸钠的比例,加入坩埚约8份氟硼酸钠(3.2.1)(最多不能超过8g),在通风橱中缓慢加热坩埚,直到完全熔融;然后增大加热强度,直到熔化干净或无反应发生,任何不溶解的物质都在熔融过程中挥发掉了。

#### 3.5.2.2 在氟存在的情况下灰化试样

将称量的样品放置到凯氏烧瓶中(3.3.7),加10 mL 硫酸(3.2.3)适当的加热直到试样完全分解,小心的加入5 mL 硝酸(3.2.4)如果反应剧烈,在一个盛有冷水的大烧杯中冷却烧瓶,然后在室温下放置至少两小时后再加热。

一旦初始反应发生裂解,就要缓慢地加热混合物直到反应停止,然后再加强加热程度,直至混合物变黑。加入1 mL 硝酸后加热直到颜色再次变黑。重复加入硝酸,加热,直到溶液变为无色或淡黄色,即使继续加热也不再变黑。

如果消化时间过长,应加入1 mL 硫酸防止烧杯中的内容物固化。

如果有消化物从不溶物中挥发出来,冷却,加入0.5 mL 过氧化氢(3.2.8)和2滴硝酸加热至发烟,重复滴入和加热直到溶液的颜色不再变化,冷却,用10 mL 水稀释,加热至发烟。

转移溶液和存在的剩余物到坩埚中,蒸发至干,然后燃烧直到碳完全燃尽。

如果有消化物从不溶物中挥发出来,冷却,加入数滴硫酸和5 mL 氢氟酸(3.2.9)。在电加热板(3.3.6)上蒸干,然后用铂条(3.3.8)搅拌,重复此过程两次。

如果不存在不溶物,在电加热板上蒸干。

#### 3.5.2.3 溶解样品的准备

冷却坩埚到室温,加入12 mL 稳定水和4 mL 硫酸(3.2.3)。缓慢地溶解待熔化物溶解后,倒入100 mL 锥形瓶中。铂坩埚用10 mL 稳定水和2 mL 硫酸洗涤,洗涤液并入锥形瓶中。

加入5 mL 硝酸(3.2.4)到烧杯中,用烧结玻璃过滤器(3.3.5)过滤,用5 mL 加热的稳定水清洗过滤器。转移滤液到另一个锥形瓶中,用稳定水清洗,使体积达到约40 mL,加入0.3 g 高碘酸钠(3.2.2),加热溶液至沸。继续平稳加热10 min 确保充分显色。冷却后,由沉淀的高碘酸钠引起的絮状物可以通过离心作用或经过烧结玻璃过滤器来变清。

定量转移溶液到一个50 mL 容量瓶中,用 $20^{\circ}\text{C}$ 的稳定水定容到刻度线。充分混合后,在数小时内颜色是稳定的。任何褪色的趋势都表明了有机物或氟离子没有完全清除。如果是这样,就要重复测定,但要用另一份硫酸按3.5.2.1中处理。

过程与3.5.4相同。

### 3.5.3 标准曲线的绘制

#### 3.5.3.1 标准配比溶液的制备

准备一系列标准配比溶液,每种溶液含有25 mL 稳定水(3.2.5),6 mL 硫酸(3.2.3)和5 mL 硝酸(3.2.4)。分别加入从0 mL(补偿溶液)~10 mL 标准的锰溶液(3.2.7),然后在每份溶液中加入0.3 g 高碘酸钠(3.2.2)。加热沸腾10 min,以确保充分显色。最后冷却,在容量瓶中用稳定水稀释至50 mL。

### 3.5.3.2 光谱法的测定

首先用高锰酸钾溶液(3.2.6)冲洗光度计或分光光度计的吸收池(3.3.1),然后用稳定水冲洗,最后用相关的标准溶液清洗。在吸收池内装上标准溶液,测量在最大吸收波长下的吸收值(大约 525 nm)。

通过减去补偿溶液的吸收值校正读数。

### 3.5.3.3 绘制标准曲线

每种溶液对应的相应的锰含量数据可绘制出一条标准曲线,定期校准曲线(定期长短取决于当地条件和所使用的仪器)。

### 3.5.4 测定

首先用高锰酸钾溶液(3.2.6)冲洗光度计或分光光度计的吸收池(3.3.1),然后用稳定水(3.2.5),最后用待测溶剂冲洗。在吸收池内充满待测液,在用于绘制标准曲线的波长处测定吸收值。

通过减去补偿溶液的吸收值校正读数。

通过曲线图,根据相应的校正过的读数可以推测锰的浓缩含量,并据此计算出试验部分的锰含量。

## 3.6 结果表述

锰含量  $X$  以每千克试样中含锰的质量(以毫克计)表示(式(1)):

$$X = \frac{m_1}{m} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$m_1$ ——从标准曲线上查到的被测溶液的锰含量,单位为毫克(mg);

$m$ ——试样质量,单位为克(g)。

用两次测定值的平均值作为试验结果。

结果表达为每千克试样中所含的锰的毫克数。

## 3.7 试验报告

试验报告应该包括以下内容:

- a) 使用的标准名称和编号;
- b) 鉴别样品所需的全部细节;
- c) 使用的试验方法,如:一般方法;
- d) 试验结果,计算方法参考 3.6;
- e) 在试验过程中观察到的异常现象;
- f) 任何与规定的分析步骤的差异,或可以选择的操作。

## 4 受限定的方法(限制试样的填料<10%)

### 4.1 原则

在没有氯存在时,橡胶在石英坩埚中灰化。对含有氯的橡胶中,需要硫酸消化,接着和硝酸反应。这个过程在凯氏烧瓶中进行。如果有硅酸盐存在,用硫酸和氢氟酸消化处理,使硅以四氟化硅形式挥发。在这些过程后,锰离子都会因与高碘酸钠共沸而被氧化成高价锰。锰的浓度通过分光光度计在 525 nm 的波长下测量。

### 4.2 试剂

在分析过程中,尽可能使用分析等级的试剂,适用于痕量金属元素的分析,并只用稳定水(见 4.2.6)。

#### 4.2.1 硫酸氢钾

#### 4.2.2 高碘酸钠

#### 4.2.3 硫酸, $\rho=1.84\text{ Mg/m}^3$ (GB/T 625)。

#### 4.2.4 硫酸,(1+19)溶液。

用 19 体积的稳定水(4.2.6)稀释 1 体积硫酸(4.2.3)。

4.2.5 磷酸(体积分数),85%~90%。

4.2.6 稳定水

见 3.2.5。

4.2.7 高锰酸钾溶液

见 3.2.6。

4.2.8 锰标准溶液,每升标准溶液中含有 10 mg 锰离子。

见 3.2.7。

4.2.9 硝酸, $\rho=1.42 \text{ Mg/m}^3$ (GB/T 626)。

4.2.10 过氧化氢(体积分数),30%水溶液。

4.2.11 氢氟酸, $\rho=1.12 \text{ Mg/m}^3$ (GB/T 620)。

### 4.3 仪器

实验室常用仪器设备加上如下设备:

4.3.1 光度计或分光光度计:可测量波长大约为 525 nm 的吸光度,并配有吸收池。

4.3.2 石英坩埚:体积大约 50 mL,用于 4.5.2.1;或铂坩埚:体积 80 mL,用于 4.5.2.2。

4.3.3 耐热绝缘板:面积大约为  $100 \text{ cm}^2$ ,厚为 6 mm,中心有一个孔可以支持坩埚使坩埚大约 2/3 的部分在板子下面。

4.3.4 马福炉:温度可控制在  $(550 \pm 25)^\circ\text{C}$ 。

4.3.5 烧结玻璃过滤器:孔隙度分级 P40(见 ISO 4793)。

4.3.6 电加热板或沙浴。

4.3.7 凯氏烧瓶:容积 250 mL。

4.3.8 铂条:用于搅拌。

### 4.4 试样制备

见 3.4。

### 4.5 操作步骤

#### 4.5.1 试样的准备

见 3.5.1。

#### 4.5.2 测试溶液的准备

##### 4.5.2.1 不含氟的试验样品灰化

把样品剪成小条不超过 0.1 g(在还没有剪的情况下),放置到一个支撑在电加热板或隔热绝热板(4.3.3)上的 50 mL 石英坩埚(4.3.2)内。

同时开始制备空白溶液,用一个相似的坩埚但不放入样品,然后用相同的方式继续处理试样和空白。

用小火加热坩埚和其内容物直到只剩下含炭的剩余物,转移坩埚到马福炉(4.3.4)中保持温度在  $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ ,直到炭黑被完全氧化为止。

移出坩埚,冷却,用微量滴管加入浓硫酸(4.2.3)沿着坩埚壁一滴一滴的滴入,正好完全润湿灰分,缓慢加热直到发烟停止,然后把坩埚再次放入  $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$  马福炉中,赶走剩余的碳。

用浓硫酸重复处理灰分,用微量滴管如前所述加酸后,但是加热至烟消散是为了尽可能的保留住酸中的灰分。冷却坩埚,加入 2 g~3 g 硫酸氢钾(4.2.1),然后放坩埚在电加热板或隔热绝热板上加热,增大燃烧温度,直至得到清净的熔融物。冷却坩埚和内容物。

##### 4.5.2.2 含氟试验样品的灰化

放置试样到凯氏烧瓶(4.3.7)中,加入 10 mL 浓硫酸(4.2.3)适度加热直到试样分解。小心地加入 5 mL 硝酸。如果反应剧烈,在一个盛有冷水的烧杯中冷却烧杯,在室温下保持至少 2 h 后再加热。

一旦初始反应发生裂解,加热混合物直到反应结束,然后加强加热使混合物变黑。加 1 mL 硝酸直

到变黑再次发生。重复加入硝酸,加热溶液使溶液变成无色或淡黄色,如果颜色还是黑的,应继续加热。

如果消化时间过长,应加入 1 mL 浓硫酸防止烧杯中的内容物固化。

如果有消化物从不溶物中挥发出来,冷却。加入 0.5 mL 过氧化氢(4.2.10)和 2 滴硝酸,加热至生烟。重复加入试剂和加热直到溶液的颜色不再变化为止。冷却,用 10 mL 稳定水稀释,加热至生烟。

转移溶液和剩余物到一个 80 mL 石英坩埚(4.3.2)中,蒸发干燥,点燃直到炭黑燃尽。

如果在消化阶段中,有不溶物存在,冷却加入数滴浓硫酸和 5 mL 氢氟酸(4.2.11)。用铂条(4.3.8)搅拌时,在电热板(4.3.6)上蒸发干燥。重复此试验过程两次。

如果不溶物不存在,在电热板上直接蒸发干燥。

#### 4.5.2.3 溶化样品

对按照 4.5.2.1 或 4.5.2.2 处理所得灰分,加入 20 mL 硫酸(4.2.4),在水浴上加热坩埚直到固体物质溶解或从坩埚壁上落下。清洗内容物到一个小烧杯中,用玻璃棒移走不溶解的固体,直到平缓沸腾的溶液中没有不溶物为止。让溶液通过洁净的烧结玻璃过滤器(4.3.5)进入到一个小的锥形瓶中,再用两到三份的水清洗过滤杯和不溶物。向烧杯中的溶液中加入 3 mL 磷酸(4.2.5),如果由于有铁离子的存在而使溶液变黄,则再加入 1 mL 制取的磷酸以去掉黄色。

加入 0.3 g 高碘酸钠(4.2.2),加热溶液至沸,沸腾 10 min 后。在 90℃ 以上保持 10 min 可以现出锰的颜色的全过程。冷却后,通过离心机或经过烧结玻璃器可以清除由高碘酸钠产生的絮状物。

定量的把溶液全部转移到 50 mL 容量瓶中,用稳定水(4.2.6)在 20℃ 稀释至刻度。完全混合后,颜色在数小时内是稳定的。任何褪色的趋势表明有机物质和氯离子的不完全清除。如果是这样,需要重复测定,但要用硫酸按 4.5.2.1 处理。

过程参见 4.5.4。

#### 4.5.3 标准曲线的准备

##### 4.5.3.1 标准配比溶液的制备

制备一系列标准配比溶液,每份都含有 25 mL 稳定水(4.2.6),20 mL 硫酸(4.2.4)和 3 mL 磷酸(4.2.5)。分别加入从 0 mL(补偿溶液)~10 mL 标准的锰溶液(3.2.7),然后在每份溶液中加入 0.3 g 高碘酸钠(3.2.2)。加热沸腾 10 min,以确保充分显色。最后冷却,在容量瓶中用稳定水稀释至 50 mL。

##### 4.5.3.2 分光光度计法

首先用高锰酸钾溶液(4.2.7)冲洗光度计或分光光度计的吸收池(4.3.1),然后用稳定水冲洗,最后用相关的标准溶液冲洗。装上标准溶液,测量在最大吸收波长下的吸收值(大约 525 nm)。

通过减去补偿溶液的吸收值校正读数。

##### 4.5.3.3 绘制标准曲线

每种溶液对应的相应的锰含量数据可绘制出一条标准曲线,定期校准曲线(定期长短取决于当地条件和所使用的仪器)。

#### 4.5.4 测定

首先用高锰酸钾溶液(4.2.7)冲洗光度计或分光光度计的吸收池(4.3.1),然后用稳定水(4.2.6),最后用待测溶剂冲洗。在吸收池内充满待测液,在用于制作曲线的波长处测定吸收值。

通过减去补偿溶液的吸收值校正读数。

#### 4.6 结果表述

锰含量  $X$  以每千克试料中含锰的质量(以毫克计)表示(式(2)):

$$X = \frac{m_1}{m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

$m_1$ ——从标准曲线上查到的被测溶液的锰含量,单位为毫克(mg);

$m$ ——试料质量,单位为克(g)。



用两次测定值的平均值作为试验结果。

结果表达为每千克试样中所含的锰的毫克数。

#### 4.7 试验报告

试验报告应该包括以下内容：

- a) 使用的标准名称和编号；
  - b) 鉴别样品所需的全部细节；
  - c) 使用的试验方法，如：一般方法；
  - d) 试验结果，计算方法参考 4.6；
  - e) 在试验过程中观察到的异常现象；
  - f) 任何与规定分析步骤的差异；
  - g) 任何本标准中没有涉及到的操作，或可以选择的操作。
-