



中华人民共和国国家标准

GB/T 13253—2006
代替 GB/T 13253—1991

橡胶中锰含量的测定 原子吸收光谱法

Rubber—Determination of manganese content by
atomic absorption spectrometry

(ISO 6101-4:1997, Rubber—Determination of metal content
by atomic absorption spectrometry—
Part 4; Determination of manganese content, MOD)

2006-12-07 发布

2007-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准修改采用 ISO 6101-4:1997《橡胶 金属含量的测定 原子吸收光谱法 第4部分:锰含量的测定》(英文版)。

本标准代替 GB/T 13253—1991《硫化橡胶中金属含量的测定 火焰原子吸收光谱法 第5部分:锰含量的测定》。

本标准根据 ISO 6101-4:1997 重新起草,其技术性差异如下:

- 本标准适用范围由生胶、橡胶制品改为生胶、混炼胶及硫化胶,因为硫化胶包含橡胶制品,使适用范围更全面。
- 本标准中增加了浓度为 1+99 的盐酸溶液,用于稀释试液,避免浓度过高的盐酸溶液腐蚀仪器。
- 本标准所使用的容量瓶由 50 mL、100 mL、200 mL、500 mL 和 1 000 mL 改为 50 mL、100 mL 和 1 000 mL;移液管由 5 mL、10 mL、20 mL 和 50 mL 改为 2 mL、5 mL、10 mL 和 25 mL,因为在实际操作中只用到以上容量的容量瓶和移液管。
- 本标准不包括橡胶胶乳的锰含量的检测,因此删除了规范性引用文件 ISO 123:1985;实验室用瓷坩或石坩坩以及砂心漏斗均已经实现标准化生产,因此,删除了规范性引用文件 ISO 1772 和 ISO 4793;为了保证试验的一致性,增加了规范性引用文件 GB/T 17783。

为便于使用,本标准还做了下列编辑性的修改:

本标准中密度、浓度、体积单位分别由 Mg/m^3 、 $\mu\text{g/cm}^3$ 、 cm^3 改为 g/mL 、 $\mu\text{g/mL}$ 、 mL 。

本标准与 GB/T 13253—1991 相比主要变化如下:

- 本标准名称由原来的《硫化橡胶中金属含量的测定 火焰原子吸收光谱法 第5部分:锰含量的测定》改为《橡胶中锰含量的测定 原子吸收光谱法》;
- 本标准增加了使用水和试剂的纯度的规定(本版第4章);
- 本标准中标准溶液的配制用质量分数 $\geq 99.9\%$ 的电解锰代替高纯硫酸锰($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (1991年版的3.4.3.7.1;本版的4.8);
- 本标准盐酸溶液的配制用 $(1+2)(V_1+V_2)$ 代替原版的 $(1+7)(V_1+V_2)$ (1991年版的3.5;本版的4.5);
- 本标准中试样的灰化温度由原版的 $800^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ 改为 $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$,马福炉可控温度由原版的 $800^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ 改为 $550^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$ (1991年版的5.1.1,4.3;本版的7.2.1,5.3);
- 本标准增加了附录A“标准加入法”。

本标准的附录A是规范性附录。

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/TC 35/SC 2)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 13253—1991。

橡胶中锰含量的测定

原子吸收光谱法

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

本标准规定了用原子吸收光谱法测定橡胶中锰含量的方法。

本标准适用于锰含量不低于 0.5 mg/kg 的生胶、混炼胶及硫化橡胶中锰含量的测定。锰含量低于 0.5 mg/kg 的样品,调整试样质量或试液浓度,也可以测定,或采用标准加入法。

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)

ISO 648 实验室玻璃器具类 单标线移液管

ISO 1042 实验室玻璃器具类 单标线容量瓶

3 原理

根据 GB/T 4498 中方法 A 将试样进行灰化。灰分用盐酸溶解,若有硅酸盐存在,则用硫酸和氢氟酸挥发除去。试样溶解后配成适当浓度的试液,以锰空心阴极灯作为光源,在 279.5 nm 波长下测定试液的吸光度。根据在相同条件下测定的锰标准曲线,计算试样中锰的含量。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或相当纯度的水。

4.1 盐酸: $\rho=1.18$ g/mL;

4.2 硫酸: $\rho=1.84$ g/mL;

4.3 丙酮;

4.4 氢氟酸:质量分数为 38%~40%;

4.5 盐酸溶液:1+2(V_1+V_2);

4.6 盐酸溶液:1+99(V_1+V_2);

4.7 硫酸溶液:1+3(V_1+V_2);

4.8 锰标准溶液:1 mg/mL

将几克质量分数 $\geq 99.9\%$ 的电解锰放入盛有(60~80)mL 的硫酸溶液(4.7)和 100 mL 水中除去表面的氧化锰,搅拌几分钟后,倾出溶液并向烧杯中注水,用水重复洗涤几次,然后将该锰金属放入丙酮(4.3)中,进行搅拌,倾出丙酮后在 $100^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥约 2 min,再放入干燥器中冷却。

称取 1 g 经纯化的电解锰,精确至 0.1 mg,溶解于少量硫酸溶液(4.7)中,将此溶液煮沸几分钟,冷

却后转移至1 000 mL容量瓶(5.5)中,稀释至刻度线。

每1 mL该溶液中含有锰1 mg。

4.9 锰标准溶液:10 $\mu\text{g/mL}$

准确地用移液管(5.6)移取10 mL锰标准溶液(4.8)到1 000 mL容量瓶(5.5)中,用盐酸溶液(4.5)稀释至刻度,并混合均匀。

每1 mL该溶液中含有锰10 μg 。

5 仪器

普通实验室仪器和以下仪器。

5.1 原子吸收光谱仪:装有能发出所需波长光的空心阴极灯和使用乙炔作燃烧气和压缩空气作助燃气的燃烧器。仪器的操作应根据仪器说明书上规定的最佳性能条件进行。可以使用电热原子化装置(石墨炉),应根据仪器的说明书上规定的最佳性能条件进行操作。

5.2 分析天平:分度值为0.1 mg;

5.3 马福炉:温度可控制在 $550^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$;

5.4 砂芯玻璃坩埚:滤孔尺寸为 $(16\sim 40)\mu\text{m}$;

5.5 容量瓶:带有玻璃塞,容量为50 mL、100 mL、1 000 mL,按ISO 1042 A类要求而定;

5.6 移液管:容积为2 mL、5 mL、10 mL、25 mL,按ISO 648 A类要求而定;

5.7 电热板或沙浴;

5.8 水浴锅;

5.9 作为搅拌器用的铂棒或聚四氟乙烯棒;

5.10 铂坩埚: $(50\sim 150)\text{mL}$;

5.11 烘箱:温度能控制在 $100^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$;

5.12 瓷坩埚或石英坩埚: $(50\sim 150)\text{mL}$ 。

6 取样

6.1 生胶按GB/T 15340的规定执行。

6.2 混炼胶参照GB/T 17783的规定执行。

6.3 硫化橡胶按GB/T 17783的规定执行。

试样应具有整体代表性。

7 分析步骤

从均匀的样品中取两份试样作平行试验。

7.1 试样的称量

称取10 g左右磨碎或剪碎的试样(精确至0.1 mg)置于容量合适的瓷坩埚(5.12)中。

7.2 试液的制备

7.2.1 试样的灰化

根据GB/T 4498中方法A,将试样置于马福炉(5.3)中在 $550^{\circ}\text{C}\pm 25^{\circ}\text{C}$ 下进行灰化,若灰分呈黑色,小心用铂棒(5.9)搅拌并继续加热至灰化完全。

7.2.2 灰分的溶解

试样灰化完全后,将坩埚及其中残留物一起冷却至室温,加入20 mL盐酸(4.1),在水浴锅(5.8)上加热至少10 min,但不能使其沸腾,冷却至室温,用水将该混合溶液移至50 mL容量瓶(5.5)中,如果灰分不能全部溶解,则按如下操作:

用水将溶液及不溶解的灰分转移到铂坩埚(5.10)中,加入数滴硫酸(4.2)和5 mL氢氟酸(4.4),在

通风橱中用电热板或沙浴(5.7)加热至干,加热时不断用铂棒或聚四氟乙烯棒(5.9)搅拌,按此步骤重复两次。待试样冷却至室温,加入 20 mL 盐酸(4.1)再加热 10 min,用水定量转移至 50 mL 容量瓶(5.5)中。用水稀释至刻度并摇匀。可能仍有不溶物,若确实存在,可在按 7.3 进行光谱测定前用砂芯玻璃坩埚(5.4)过滤。

7.3 标准曲线的绘制

7.3.1 标准溶液的配制

按表 1 所示,用移液管(5.6)向一组 5 个 100 mL 容量瓶(5.5)中移注不同体积的锰标准溶液(4.9),然后用盐酸溶液(4.6)稀释至刻度,并摇匀。

系列标准溶液应现用现配。

表 1 标准溶液

锰标准溶液体积/mL	1 mL 标准溶液所含锰的质量/ μg
25	2.5
10	1
5	0.5
2	0.2
0	0

7.3.2 标准溶液的光谱测定

开启原子吸收光谱仪,使仪器充分稳定,将波长调至 279.5 nm 处,根据仪器性能,调至最佳测试条件。

依次吸取系列标准溶液(7.3.1)至火焰上,测定其吸光度,每个溶液测定两次,取读数的平均值。要确保整个过程吸液速率恒定,应确保至少有一个标准溶液浓度等于或低于被测橡胶试液的含量。

每一次测定后须吸水,清洗燃烧器。

7.3.3 标准曲线的绘制

以每个标准溶液的锰的质量浓度为横坐标,相应的吸光度用空白溶液校正后为纵坐标作图,即得标准曲线。

7.4 试液的光谱测定

7.4.1 测定

按 7.3.2 规定程序在 279.5 nm 波长处对试液(7.2.2)进行光谱测定。

7.4.2 稀释

如果试液的吸光度大于锰含量最高的标准溶液的吸光度,则用适量的盐酸溶液(4.6)进行稀释。操作如下:

准确吸取适量试液放入 100 mL 容量瓶(5.5)中,用盐酸溶液(4.6)稀释至刻度,使锰浓度在系列标准溶液锰含量范围内,然后再测其吸光度。

注:为提高分析结果的准确性,可采用标准加入法(见附录 A)。

7.5 空白溶液的光谱测定

用盐酸溶液(4.5)作为空白溶液,无需加试液,按 7.3.2 规定程序进行光谱测定。

如果制备试液时使用了硫酸和氢氟酸,则制备的空白溶液中也应包含相同量的硫酸和氢氟酸。

8 结果计算

8.1 直接从标准曲线(7.3.3)上查出试液中的锰的质量浓度。

按式(1)计算试样中的锰含量,用质量百分数(w)表示。

$$w(\%) = \frac{\rho_t - \rho_b}{200 m} \times f \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_t ——从标准曲线上查出的试液(7.2.2)中锰的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_b ——从标准曲线上查出的空白溶液(7.5)中锰的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

f ——试液的稀释系数;

$f=100/V$, V 是试液体积,单位为毫升(mL)。

m ——试样的质量,单位为克(g)。

8.2 或者,锰的质量百分数(w)按式(2)计算:

$$w(\%) = \frac{\rho'_t - \rho'_b}{200 m} \times f \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\rho'_t = A_t \cdot \rho_n / A_n$$

$$\rho'_b = A_b \cdot \rho_n / A_n$$

式中:

ρ'_t ——试液(7.2.2)中锰的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ'_b ——空白溶液(7.5)中锰的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

A_t ——试液的吸光度;

A_b ——空白溶液的吸光度;

A_n ——与试液的吸光度接近的标准溶液的吸光度;

ρ_n ——与试液的吸光度接近的标准溶液的锰的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

f ——试液的稀释系数;

m ——试样的质量,单位为克(g)。

8.3 该测定结果为两次测定结果的平均值。若锰的质量分数 $\geq 0.1\%$ 时用质量百分数表示,计算结果精确到小数点后第二位;若锰的质量分数 $< 0.1\%$ 时用 mg/kg 表示,计算结果精确到整数位。

9 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 本国家标准编号;
- b) 取样方法;
- c) 仪器型号和类型(火焰或石墨炉分光光度计);
- d) 试验结果及表示的单位;
- e) 在试验过程中出现的异常现象;
- f) 试验人员和试验日期;
- g) 是否采用标准加入法。

附 录 A
(规范性附录)
标准加入法

为了提高锰含量较低的样品的试验准确性,可采用标准加入法测定锰含量。

测定步骤为:取四份相同体积的试液(7.2),其中三份加入不同体积已知浓度的锰标准溶液(4.9),一份不加锰标准溶液,用盐酸溶液(4.6)稀释至相同体积,分别测定四份溶液的吸光度。以加入的标准溶液的锰质量浓度($\mu\text{g/mL}$)为 x 轴,以相应的吸光度为 y 轴作图,延长直线与 x 轴相交(吸光度为零),读出交点处溶液中锰的质量浓度,计算试样中的锰含量。

标准加入法图例见图 A.1。

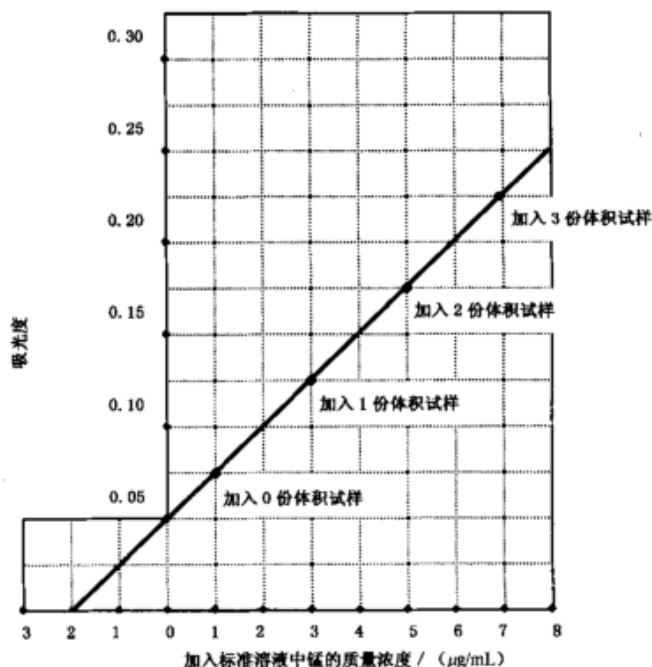


图 A.1 用标准加入法获得的曲线图