ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

КАУЧУК И КАУЧУКОВЫЙ ЛАТЕКС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЙОДНОКИСЛОГО НАТРИЯ

ГОСТ 28858—90
(ИСО 7780—87)

Издание официальное

30 коп. БЗ 12—90/947

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ
КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 678.4:543.06:006.354 Группа Л69

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КАУЧУК И КАУЧУКОВЫЙ ЛАТЕКС

Определение марганца фотометрическим методом с использованием йоднокислого натрия

Rubber and rubber latex. Determination of manganese content. Sodium periodate photometric method

ГОСТ 28858—90

(ИСО 7780—87)

ОКСТУ 2209

Дата введения 01.01.92

0. ВВЕДЕНИЕ

Марганец в некоторых своих формах является катализатором окислительного распада натурального каучука, хотя механизм этого процесса еще не вполне ясен. Другие формы марганца не вызывают распада даже в относительно больших количествах. Однако под влиянием какого-либо ингредиента (особенно под влиянием ненасыщенных кислот) в наполненных каучуках марганец может принять более активную форму.

Очевидно появится возможность аналитически определить каталитически активные и неактивные формы, однако общепринятого метода пока не существует. Таким образом, нет другого способа, кроме определения общего содержания марганца в резиновой смеси.

Мало что известно относительно влияния марганца на каталитическое окисление синтетических каучуков, хотя принято считать, что влияние марганца на синтетические каучуки меньше, чем на натуральный каучук. Вероятно по этой причине определение содержания марганца в синтетических каучуках и в смесях, основанных на синтетических каучуках, проводится реже, тем не менее методы, установленные в настоящем стандарте, применяются ко всем общепринятым эластомерам.

В настоящем стандарте приведены два метода:

общий (разд. 3—9) — для всех каучуков, предпочтительно для резиновых смесей, содержащих тяжелые нейтральные наполнители, такие как глина или вещества, которые образуют нерастворимые фосфаты, например двуокись титана;

Издание официальное

© Издательство стандартов, 1991

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

ограниченный (разд. 10—16) — для сырых каучуков и соответствующих латексов и резиновых смесей без больших количеств наполнителей, упомянутых выше. Предполагается, что этот метод будет использоваться более широко при отсутствии хлора.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения марганца в каучуках и каучуковых латексах после окисления йодноки слым натрием.

Разд. 1 определяет метод для наполненных или вулканизованных каучуков, не содержащих хлора. На данный метод не оказывает влияние присутствие тяжелых наполнителей, таких как синтетические и натуральные силикаты углекислого кальция в различных формах или сложных ингредиентов, которые образуют нерастворимые фосфаты в условиях испытания.

Разд. 10—16 содержат метод для натурального каучука, латекса и смешанных каучуков, которые не содержат тяжелых нейтральных силикатных наполнителей (более 10%) или других ингредиентов, например двуокиси титана, которая в условиях испытания образует нерастворимый фосфат. Метод применим к натуральным и синтетическим каучукам, не содержащим хлора.

2. ССЫЛКИ

ГОСТ 24920 Латексы синтетические. Правила приемки, отбор и подготовка проб*.

ГОСТ 28862 Латексы каучуковые. Метод определения общего содержания сухого вещества.

ГОСТ 27109 Каучуки синтетические. Методы отбора и подготовки проб**.

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры***.

---

* Применение ГОСТ 24920 допускается до введения ИСО 123 в качестве государственного стандарта.

** Применение ГОСТ 27109 допускается до введения ИСО 1795 и ИСО 1796 в качестве государственных стандартов.

*** Применение ГОСТ 25336 допускается до введения ИСО 4793 в качестве государственного стандарта.

РАЗДЕЛ I. ОБЩИЙ МЕТОД

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Озоление каучука в тигле из платины. Сплавление золы с фторборатом натрия. Обработка раствором серной и азотной кислот, удаление нерастворимых веществ и окисление марганца до марганцовокислой соли кипячением с периодатом натрия.

Примечание. При проведении испытания должны быть приняты все меры предосторожности

4. РЕАКТИВЫ

Все реактивы должны быть аналитически чистыми при проведении исследования следов металла. Для анализа используют только стабилизированную воду (п. 4.5).

4.1. Фторборат натрия

Если не требуется аналитическая степень, растворяют 110 г технического фторбората натрия в 100 см³ воды, нагретой до 35°С. После фильтрования через бумагу охлаждают раствор до комнатной температуры и добавляют 100 см³ 96%-ного (по объему) этилового спирта, помешивая. Тщательно фильтруют через бумагу в воронке Бюхнера при небольшом вакууме, затем сливают в мелкую фарфоровую или стеклянную чашу и высушивают при 50°С в вакууме.

4.2. Периодат натрия.

4.3. Серная кислота, $\rho = 1{,}84$ г/см³.

4.4. Азотная кислота, $\rho = 1{,}42$ г/см³.

4.5. Стабилизированная вода

В 1 дм³ воды добавляют около 0,1 г перманганата калия вместе с несколькими каплями серной кислоты. Дистиллируют воду через каплеуловитель, отбрасывая при этом первые и последние 50 см³ дистиллята. Собирают остальной дистиллят и хранят в стеклянной бутыли с пробкой.

4.6. Перманганат калия, раствор приблизительно 0,03 г/дм³.

4.7 Стандартный раствор марганца, соответствующий 10 мг/дм³.

Используют один из следующих растворов:

1) взвешивают 0,720 г перманганата калия в небольшой химический стакан и растворяют в воде, содержащей 2 см³ серной кислоты (п. 4.3). Добавляют воду, насыщенную сернистым ангидридом, пока раствор не станет бесцветным. Нагревают раствор в течение 15 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают водой до отметки;

2) взвешивают 0,770 г сульфата марганца ($MnSO_4 \cdot H_2O$) в небольшой химический стакан и растворяют в воде, содержащей

2 см³ серной кислоты (п. 4.3). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доливают водой до метки. Этот раствор устойчив в течение месяца.

Пипеткой отмеривают 10 см³ раствора 1 или 2 во вторую мерную колбу вместимостью 500 см³ и снова разбавляют водой до метки.

1 см³ каждого из этих стандартных растворов содержит 0,01 мг марганца.

Каждый раствор готовят непосредственно перед испытанием.

5. Аппаратура. Обычное лабораторное оборудование, а также указанное в пп. 5.1—5.4.

5.1. Фотометр и спектрофотометр, измеряющие поглощение при приблизительно 525 нм и парные кюветы.

5.2. Платиновый тигель номинальной вместимостью 30 см³.

5.3. Теплостойкая термоизолирующая (асбестовая) пластина площадью 100 мм² и толщиной 6 мм с отверстием в центре для тигля; тигель выступает из пластины на $^2/_3$.

5.4. Муфельная печь, поддерживающая температуру (550±±25)°С.

6. ОТБОР ПРОБ

6.1. Натуральный каучук

Отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ 27109.

6.2. Латекс

Отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ 24920.

6.3. Наполненные каучуки

Вырубают 10 г из образца для испытания, если необходимо, то более чем из одного куска, чтобы получился целиком образец для испытания.

7. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЯ

Предупреждение. Необходимо принимать все меры предосторожности при проведении анализов следов металла.

7.1. Приготовление образцов

7.1.1. *Сырой каучук*

Готовят образец из заготовки или заготовок (п. 6.1) в соответствии с ГОСТ 27109 или нарезая каучук на небольшие кусочки массой приблизительно 0,1 г. Взвешивают 10 г образца с точностью до 10 мг.

7.1.2. *Латекс*

Отбирают пробу тщательно перемешанного латекса (п. 6.2), содержащего около 10 г твердых частиц, высушивают ее до постоянной массы в соответствии с ГОСТ 28862 и режут на мелкие кусочки.

7.1.3. *Вулканизованный каучук*

Крошат 10 г порции для испытания (п. 6.3) при помощи станка или вручную.

Примечание. На всех стадиях приготовления пробы следует избегать загрязнения каучука

7.2. Приготовление раствора для испытания

7.2.1. *Озоление пробы для испытания*

Выбирают массу образца для испытания так, чтобы он содержал не более 1 г двуокиси титана. Помещают образец для испытания во взвешенный тигель (п. 5.2), который вставлен в отверстие теплостойкой термоизолирующей (асбестовой) пластины (п. 5.3).

Одновременно проводят приготовление контрольного раствора, используя исходный тигель (п. 5.2), но без образца, и продолжают обработку образца и контрольного раствора одним и тем же методом.

Тигель с содержимым нагревают на небольшом пламени горелки до получения обугленного остатка, затем тигель переносят в муфельную печь, в которой поддерживается температура (550±25)°С (п. 5.4) и нагревают до тех пор, пока весь углерод не окислится.

Охлаждают тигель в эксикаторе, взвешивают, чтобы определить массу золы и затем из чистой пипетки добавляют по каплям по стенкам тигля концентрированную серную кислоту (п. 4.3) в том количестве, которое достаточно, чтобы смочить золу. Аккуратно нагревают до исчезновения паров, а затем в течение нескольких минут продолжают нагревать при температуре 550°С. Повторяют обработку золы серной кислотой (п. 4.3), добавляя кислоту чистой пипеткой, как описано выше, нагревают аккуратно до исчезновения паров, а затем снова нагревают в течение нескольких минут при температуре 550°С.

После охлаждения до комнатной температуры добавляют в тигель 8 частей фторбората натрия (п. 4.1) на одну часть золы (по массе), но не более 8 г. Осторожно нагревают тигель в вытяжном шкафу, пока не прекратится выделение дыма, а затем более сильно до тех пор, пока плав не станет прозрачным или полностью не прекратятся реакции, в результате которых нерастворимое вещество переходит в плав.

7.2.2. *Растворение*

Охлаждают тигель до комнатной температуры, добавляют 12 см^3 воды и 4 см^3 серной кислоты (п. 4.3). После осторожного нагревания для расплавления затвердевшей массы смывают содержимое в 100 см^3 коническую колбу и далее подвергают обработке платиновый тигель с 10 см^3 воды и 2 см^3 серной кислоты (п. 4.3), которая также должна быть добавлена в коническую колбу.

Добавляют 5 см³ азотной кислоты (п. 4.4) в колбу, затем пропускают через чистый стеклянный фильтр (п. 5.5), промывают фильтр один раз 5 см³ горячей стабилизированной воды (п. 4.5). Переносят фильтрат в другую коническую колбу, промывают стабилизированной водой и доводят объем до 40 см³. Добавляют 0,3 г периодата натрия (п. 4.2) и подогревают раствор до кипения. Аккуратно продолжают кипячение в течение 10 мин, чтобы гарантировать полное развитие окраски. После охлаждения помутнение, возникшее из-за остатка периодата калия, может быть удалено центрифугированием или фильтрованием через пористый фильтр со степенью пористости Р 40.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и дополняют объем раствора до метки стабилизированной водой (п. 4.5) с температурой 20°С. После перемешивания окраска должна сохраняться в течение нескольких часов; быстрое обесцвечивание указывает на неполное удаление органического вещества или хлорида. Если это происходит, повторяют определение, но дополнительно проводят обработку серной кислотой по п. 7.2.1. Далее проводят опыт в соответствии с п. 7.4.

7.3. Подготовка калибровочной кривой

7.3.1. *Приготовление стандартных растворов*

Приготавливают серию растворов, каждый из которых содержит 25 см³ стабилизированной воды (п. 4.5), 6 см³ серной кислоты (п. 4.3) и 5 см³ азотной кислоты (п. 4.4). К этим растворам добавляют стандартный раствор марганца от 0 (контрольный раствор) до 10 см³ и по 0,3 г периодата натрия. Растворы кипятят в течение 10 мин для полного проявления окраски, затем охлаждают и разбавляют стабилизированной водой (п. 4.5) до 50 см³ в мерной колбе.

7.3.2. *Спектрометрические измерения*

Кюветы фотометра или спектрофотометра (п. 5.1) ополаскивают сначала раствором перманганата калия (п. 4.6), затем стабилизированной водой (п. 4.5) и, наконец, соответствующим раствором для испытания. Кюветы заполняют раствором для испытания и измеряют оптическую плотность при длине волны, соответствующей максимальному поглощению окрашенных растворов (около 525 нм).

Показание корректируют вычитанием оптической плотности контрольного раствора.

7.3.3. *Построение калибровочной кривой*

Для получения калибровочной кривой полученные значения для каждого раствора наносят против значений концентрации марганца; кривую периодически выверяют в соответствии с местными условиями и типом используемого прибора.

7.4. Определение

Кювету фотометра или спектрофотометра (п. 5.1) споласкивают сначала раствором перманганата калия (п. 4.6), затем стабилизированной водой и, наконец, испытуемым раствором. Кювету наполняют этим раствором и измеряют оптическую плотность при длине волны, которую использовали при подготовке калибровочной кривой.

Показание корректируют вычитанием оптической плотности контрольного опыта (п. 7.2.1). По калибровочной кривой определяют концентрацию марганца, соответствующую скорректированному значению, исходя из этого вычисляют содержание марганца в испытуемом образце.

8. ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат выражают в миллиграммах марганца на 1 кг образца.

9. ОТЧЕТ ОБ ИСПЫТАНИИ

Отчет об испытании должен включать следующую информацию:

1) тип и идентификацию образца;
2) ссылку на применяемый метод (например, общий метод);
3) результат, как указано в п. 8;
4) отклонения, обнаруженные при определении;
5) операции, не предусмотренные настоящим стандартом или не обязательные.

РАЗДЕЛ 2. ОГРАНИЧЕННЫЙ МЕТОД

10. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Озоление каучука в кварцевом тигле. Обработка золы серной кислотой и сернокислым калием с целью превращения марганца в растворимую форму. После растворения золы в разбавленной серной кислоте связывание железа, присутствующего в пробе ортофосфорной кислотой и окисление марганца до перманганата кипячением с периодатом натрия. Фотометрическое измерение при 525 нм полученного раствора дает абсорбцию, которая пропорциональна концентрации марганца.

Предупреждение. Необходимо принимать все меры предосторожности.

11. РЕАКТИВЫ

Для анализа используют только аналитически чистые реактивы и стабилизированную воду (п. 4.5).

11.1. Кислый сернокислый калий

11.2. Периодат натрия.

11.3. Серная кислота, $\rho = 1{,}84$ г/см^3.

11.4. Серная кислота, раствор 1/19.

Растворяют 1 объем концентрированной серной кислоты (п. 11.3) 19 объемами стабилизированной воды.

11.5. Ортофосфорная кислота, раствор от 85 до 95% (по объему).

11.6. Стабилизированная вода (п. 4.5).

11.7. Перманганат калия, раствор c ($^1/_5$ $KMnO_4$) = = 0,001 моль/дм^3.

Разбавляют 0,15 г перманганата калия в воде и доливают до 1 дм^3.

11.8. Марганец, стандартный раствор, соответствующий 10 мг/дм^3 (см. п. 4.7).

12. АППАРАТУРА

Обычное лабораторное оборудование, а также указанное в пп. 12.1—12.5.

12.1. Фотометр или спектрофотометр, измеряющие поглощение приблизительно при 525 нм и парные кюветы.

12.2. Кварцевые тигли номинальной вместимостью 50 или 80 см^3, в зависимости от метода озоления.

12.3. Теплостойкая, термоизолирующая (асбестовая) пластина площадью 100 мм^2 и толщиной 6 мм с отверстием в центре для тигля: тигель выступает из пластины на $^2/_3$.

12.4. Муфельная печь, поддерживающая температуру (550 ± ±25)°С.

12.5. Фильтр из матированного стекла, тип пористости Р 40 (ГОСТ 25336).

13. ОТБОР ПРОБ

Смотри разд. 6.

14. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЯ

Предупреждение. Необходимо принимать все меры предосторожности при проведении анализов следов металла.

14.1. Приготовление образца для испытания (п. 7.1).

14.2. Приготовление раствора для испытания

14.2.1. *Озоление образца для испытания*

Нарезают порцию для испытания на маленькие кусочки массой не более 0,1 г и помещают в тигель (п. 12.2) номинальной вместимостью 50 см^3, который находится в отверстии теплостойкой термоизолирующей (асбестовой) пластины (п. 12.3).

Одновременно готовят контрольный раствор, используя такой же тигель (п. 12.2), но без образца для испытания, и продолжают обработку образца для испытания и контрольного раствора одинаковым методом.

Тигель с содержимым нагревают на небольшом пламени горелки до получения обугленного остатка, затем тигель переносят в муфельную печь, в которой поддерживается температура (550±±25)°С и нагревают до тех пор, пока весь углерод не окислится.

Вынимают тигель и охлаждают его. По каплям из чистой пипетки добавляют концентрированную серную кислоту (п. 11.3), чтобы увлажнить золу. Аккуратно нагревают до прекращения выделения паров и затем помещают тигель в муфельную печь при температуре (550±25)°С, чтобы удалить последние следы угля.

Обрабатывают золу серной кислотой (п. 11.3), добавляя кислоту как и ранее из чистой пипетки, но нагревают только до тех пор, пока не прекращается выделение паров, чтобы сохранить золу в виде сульфата. Тигель охлаждают, добавляют 2—3 г кислого сернокислого калия (п. 11.1), и, поместив тигель на теплостойкой термоизолирующей (асбестовой) пластине, нагревают его на пламени горелки до получения прозрачного плава. Охлаждают тигель и его содержимое.

14.2.2. *Разложение*

К золе, полученной методом, описанным в п. 14.2.1, добавляют 20 см³ разбавленной серной кислоты (п. 11.4) и нагревают тигель в паровой бане до тех пор, пока твердое вещество не растворится или отделится от стенок тигля. Смывают содержимое в небольшой химический стакан при помощи стеклянной палочки, сдвигая ею нерастворившееся вещество, и осторожно кипятят раствор до тех пор, пока не прекратится растворение. Раствор фильтруют через воронку с пористой стеклянной прокладкой (степень пористости Р 40, см. ИСО 4793) в небольшую коническую колбу; фильтр и нерастворимые вещества промывают двумя-тремя порциями воды. К раствору в колбу добавляют 3 см³ ортофосфорной кислоты (п. 11.5) и, если будет необходимо, для удаления желтой окраски, вызванной железом, добавляют еще 1 см³ кислоты. К раствору добавляют также 0,3 г периодата натрия (п. 11.2), нагревают раствор до кипения и выдерживают при температуре кипения в течение 10 мин. В течение еще 10 мин поддерживают температуру выше 90°С до полного развития окраски перманганата. После охлаждения помутнение, возникшее из-за остатка периодата калия, может быть удалено центрифугированием или фильтрованием через пористый фильтр со степенью пористости Р 40. Осторожно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³ и добавляют до метки стабилизированную воду (п. 11.6) при температуре 20°С. После перемешивания окраска должна быть устойчивой в течение нескольких часов; быстрое обесцвечивание указыва-

ет на неполное удаление органического вещества или хлорида. Если это происходит, повторяют определение, но используют дополнительную обработку серной кислотой по п. 14.2.1.

Далее проводят испытание в соответствии с п. 14.4.

14.3. Подготовка калибровочной кривой

14.3.1. *Приготовление стандартных растворов*

Приготавливают серию стандартных растворов, каждый из которых содержит 20 см³ серной кислоты (п. 11.4), 3 см³ ортофосфорной кислоты (п. 11.5) и 25 см³ стабилизированной воды (п. 11.6). К этим растворам добавляют от 0 (контрольный раствор) до 10 см³ стандартного раствора марганца (п. 11.8) и по 0,3 г периодата натрия (п. 11.2). Кипятят растворы в течение 10 мин, чтобы гарантировать полное развитие окраски, затем охлаждают и доливают стабилизированной водой до 50 см³ в мерной колбе.

14.3.2. *Спектрометрические измерения*

Кюветы фотометра или спектрофотометра (п. 12.1) ополаскивают сначала раствором перманганата калия (п. 11.7), затем стабилизированной водой (п. 11.6) и, наконец, соответствующим стандартным раствором. Кюветы заполняют стандартным раствором и измеряют оптическую плотность при длине волны света, соответствующей максимальному поглощению, окрашенных растворов приблизительно 525 нм. Показание корректируют вычитанием оптической плотности раствора.

14.3.3. *Построение калибровочной кривой*

Чтобы получить калибровочную кривую, полученные результаты для каждого раствора наносят против значений концентрации марганца, кривую периодически выверяют в соответствии с местными условиями и типом используемого прибора.

14.4. Определение

Кювету фотометра или спектрофотометра (п. 12.1) ополаскивают сначала раствором перманганата калия (п. 11.7), затем стабилизированной водой и, наконец, раствором для испытания. Кювету наполняют раствором для испытания и измеряют оптическую плотность при длине волны, которую использовали при подготовке калибровочной кривой. Показание корректируют вычитанием оптической плотности контрольного опыта (см. п. 14.2.1).

По калибровочной кривой определяют концентрацию марганца, соответствующую скорректированному значению, исходя из этого вычисляют содержание марганца в испытуемом образце.

15. ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Результат выражают в миллиграммах марганца на 1 кг образца.

16. ОТЧЕТ ОБ ИСПЫТАНИИ

Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

1) тип и идентификацию образца;
2) ссылку на используемый метод (например ограниченный метод);
3) результат, как описано в п. 15;
4) отклонения, обнаруженные при определении;
5) операции, не предусмотренные настоящим стандартом или не обязательные.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** Научно-исследовательским институтом резиновых и латексных изделий

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 № 3668

   Настоящий стандарт подготовлен методом прямого применения международного стандарта ИСО 7780—87 «Каучук и каучуковый латекс. Определение марганца фотометрическим методом с использованием йоднокислого натрия» и полностью ему соответствует

3. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение стандарта	Раздел, в котором приведена ссылка
ГОСТ 24920—81	2, 6
ГОСТ 25336—82	2,12
ГОСТ 27109—86	2, 6, 7
ГОСТ 28862—90	2, 7

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *Е. И. Морозова*

С... в печ. 09.04.91 1,0 усл. п. л. 1,0 усл. кр.-отт. 0,73 уч.-изд. л.
Цена 30 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557 Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник». Москва, Лялин пер., 6. Зак. 159

gost.e-ecolog.ru