ГОСТ 29083—91
(ИСО 8053—86)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КАУЧУК И ЛАТЕКС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Издание официальное

БЗ 1—2004

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 678.031.001.4:006.354 Группа Л69

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КАУЧУК И ЛАТЕКС

Определение содержания меди. Фотометрический метод

ГОСТ 29083—91

(ИСО 8053—86)

Rubber and latex.
Determination of copper content. Photometric method

МКС 83.040.10
83.060
ОКСТУ 2209

Дата введения 01.01.93

0. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что медь в определенном виде катализирует окислительную деструкцию натурального каучука, механизм разрушения, однако, не полностью изучен.

Принято также считать, что другие формы меди могут присутствовать в каучуке даже в относительно больших количествах, не вызывая деструкции, хотя в этих случаях всегда имеется возможность того, что под действием некоторых химикатов, особенно ненасыщенных кислот, медь станет оказывать более агрессивное окислительное-каталитическое действие.

Совершенно очевидно, что целесообразно аналитически различать каталитически активные и неактивные формы, однако ни один из принятых методов не может быть использован для этого. В связи с этим необходимо определять общее содержание меди в каучуке.

Метод, представленный в настоящем стандарте, применим ко всем известным эластомерам, включая эластомеры, содержащие хлор.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Данный стандарт включает в себя фотометрический метод определения следов меди в натуральном и синтетическом каучуках, латексах, наполненных резиновых смесях.

2. ССЫЛКИ

ГОСТ ИСО 1795—96 Каучук натуральный и синтетический. Отбор проб и дальнейшие подготовительные процедуры

ГОСТ 19816.4—91 (ИСО 247—90) Каучук и резина. Определение золы

ГОСТ 24920—81* Латексы синтетические. Правила приемки, отбор и подготовка проб

ГОСТ 25336—82** Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28588.2—90 (ИСО 4461-2—86) Резина. Подготовка проб и образцов для испытаний. Часть 2. Химические испытания

ГОСТ 28862—90 (ИСО 124—85) Латексы каучуковые. Определение общего содержания сухого вещества

* Применение ГОСТ 24920—81 допускается до введения ИСО 123—85 в качестве государственного стандарта.

** Применение ГОСТ 25336—82 допускается до введения ИСО 1042—98 в качестве государственного стандарта.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1992
© ИПК Издательство стандартов, 2004

3. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Образец каучука озоляют или обрабатывают смесью концентрированных серной и азотной кислот с последующим удалением избыточного количества кальция (если присутствует) и маскированием присутствующего железа цитратом аммония. После подщелачивания водного раствора его перемешивают при встряхивании с раствором диэтилдитиокарбамата в 1,1,1-трихлорэтаноле (хлороформе) для образования и экстрагирования желтого медного комплекса. Фотометрирование такого раствора и сравнение результата с результатами фотометрирования стандартных растворов позволяет провести количественное определение меди.

4. РЕАКТИВЫ

Необходимо применять все меры предосторожности при проведении испытания для определения следов металла. При выполнении испытаний, описанных в настоящем стандарте, следует принимать все меры безопасности и охраны здоровья.

При проведении анализа применяют реактивы квалификации не ниже чистый для анализа и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

4.1. Сульфат натрия безводный.

4.2. Серная кислота концентрированная (ρ = 1,84 г/см^3).

4.3. Азотная кислота концентрированная (ρ = 1,42 г/см^3).

4.4. Смесь соляной/азотной кислот, приготовленная следующим образом: 2 объема соляной кислоты (ρ = 1,18 г/см^3), 1 объем азотной кислоты (ρ = 1,42 г/см^3), 3 объема воды.

4.5. Перекись водорода, 30 %-ная.

4.6. Раствор аммиака (ρ = 0,890 г/см^3).

4.7. Соляная кислота (c (HCl) = 5 моль/л).

4.8. Фтористоводородная кислота (ρ = 1,13 г/см^3).

4.9. Раствор лимонной кислоты.

Растворяют 50 г лимонной кислоты в 100 см^3 воды.

4.10. Диэтилдитиокарбамат цинка.

Растворяют 1 г твердого диэтилдитиокарбамата цинка в 1000 см^3 1,1,1-трихлорэтана (хлороформа). При отсутствии диэтилдитиокарбамата цинка реактив готовят следующим образом: растворяют 1 г диэтилдитиокарбамата натрия в воде и добавляют 2 г гептагидрата сульфата цинка. Экстрагируют полученный диэтилдитиокарбамат цинка встряхиванием с 1,1,1-трихлорэтаном (хлороформом) в делительной воронке. Отделяют слой 1,1,1-трихлорэтана (хлороформа) и разбавляют до 1000 см^3 1,1,1-трихлорэтаном (хлороформом).

Такой реактив хорошо сохраняется не менее 6 мес при хранении в бутылках из темного стекла.

4.11. Медь, стандартный раствор 0,01 г/дм^3.

Взвешивают 0,393 г пентагидрата сульфата меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) в небольшую колбу и растворяют в воде. Добавляют 3 см^3 концентрированной серной кислоты (п. 4.2), переливают раствор в мерную колбу (п. 5.6) вместимостью 1000 см^3 и разбавляют водой до метки для получения основного раствора. Переносят пипеткой 10 см^3 такого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (п. 5.6) и разбавляют водой до метки.

1 см^3 такого раствора содержит 0,01 мг меди, и его следует каждый раз готовить вновь из основного раствора, если он потребуется.

4.12. Оксид магния.

4.13. Лакмусовая бумага.

4.14. Фильтровальная бумага (плотная бумага, стойкая к воздействию кислот).

5. АППАРАТУРА

Используют обычную лабораторную аппаратуру и указанную в пп. 5.1—5.8.

5.1. Фотометр или спектрофотометр, позволяющий измерять поглощение в области 435 нм, снабженные кюветами, с толщиной колориметрируемого слоя 10 мм.

5.2. Колба Къельдаля вместимостью 100 см^3 из кварцевого или боросиликатного стекла.

5.3. Тигли или чаши из фарфора, кварцевого стекла или платины вместимостью 50 см^3 для небольших образцов и несколько более крупные для больших образцов.

Фарфоровая или кварцевая посуда, особенно протравленная, должна быть покрыта 0,1 г окиси магния, нанесенного на основание и частично на боковые стороны. Это снижает возможность того,

что медь будет адсорбироваться на протравленных стенках или на наполнителях (если таковые присутствуют) и вместо этого медь будет направленно адсорбироваться на окиси магния. Нет необходимости в обработке окисью магния посуды из платины.

5.4. Пипетка по НТД вместимостью 25 $см^3$.

5.5. Весы с точностью измерений до 0,1 мг.

5.6. Мерные колбы по ГОСТ 25336 вместимостью 100 и 1000 $см^3$.

5.7. Электронагреваемая плита или газовая горелка с песочной баней.

5.8. Платиновый стержень, используемый в качестве мешалки.

6. ОТБОР ПРОБ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦА И ОТБОР ПРОБЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ

6.1. Отбор проб каучука и приготовление образца по ГОСТ ИСО 1795.

6.2. Из резиновых смесей отбирают образец, характерный для смеси (см. ГОСТ 28588.2).

6.3. Пробу латекса отбирают по одному из методов, описанных в ГОСТ 24920, образец приготовляется согласно ГОСТ 28862.

6.4. Взвешивают испытуемый образец в количестве 2—10 г, с точностью до 0,001 г; операцию выполняют согласно пп. 6.1, 6.2 или 6.3.

Примечание. Размер испытуемого образца зависит от количества присутствующей меди. Он должен быть отобран таким образом, чтобы дать поглощение от 0,3 до 0,8 единицы оптической плотности; при очень низких содержаниях меди показатель поглощения должен не менее чем в 10 раз превышать показатель холостой пробы. Соответствующий размер испытуемого образца в значительной степени зависит от накопленного опыта.

7. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Определение проводят дважды.

7.1. Испытуемый образец можно приготовлять вальцеванием (п. 7.1.1) и (или) дроблением (п. 7.1.2).

7.1.1. Вальцуют образец, пропуская его шесть раз между холодными валками лабораторных вальцев с зазором 0,5 мм, после каждого пропускания скатывают резину, придавая ей форму цилиндра, и помещают «цилиндр» на вальцы для следующего пропускания.

7.1.2. Нарезают образец на кусочки весом не более 0,1 г.

7.2. Разложение испытуемого образца для определения меди может быть проведено либо озолением (п. 7.2.1), либо обработкой кислотами (п. 7.2.2). Если каучук содержит хлор, следует использовать метод кислотной обработки.

7.2.1. Озоляют испытуемый образец в соответствии с методами А или Б ГОСТ 19816.4. После прокаливания увлажняют содержимое тигля 0,5—1 $см^3$ воды, затем добавляют 10 $см^3$ кислотной смеси (п. 4.4), покрывают часовым стеклом и нагревают примерно до 100 °С в течение 30—60 мин. Если зола полностью растворилась, переносят раствор частями в небольшую коническую колбу и продолжают испытание в соответствии с п. 7.3.

Если зола не полностью растворилась или если известно, что присутствуют силикаты, повторяют прокаливание по ГОСТ 19816.4, пользуясь новым испытуемым образцом и платиновым тиглем. После прокаливания добавляют несколько капель серной кислоты (п. 4.2) и нагревают до появления паров. Охлаждают и добавляют еще 3 капли серной кислоты (п. 4.2) и 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты (п. 4.8). Нагревают на электрической плите или песчаной бане (п. 5.7) и выпаривают до исчезновения следов влаги, перемешивая платиновым стерженьком (п. 5.8). Повторяют эту операцию дважды или до тех пор, пока не будут удалены все силикаты, о чем свидетельствует отсутствие белого дыма тетрафторида кремния.

Охлаждают, увлажняют содержимое тигля 0,5—1 $см^3$ воды, добавляют 10 $см^3$ кислотной смеси (п. 4.4), покрывают часовым стеклом и нагревают примерно до 100 °С в течение 30—60 мин.

Переносят раствор частями в небольшую коническую колбу и продолжают испытание в соответствии с п. 7.3.

7.2.2. Обрабатывают испытуемый образец 4 $см^3$ серной кислоты (п. 4.2) и 3 $см^3$ азотной кислоты (п. 4.3) в колбе Къельдаля (п. 5.2). Для того, чтобы началась реакция, колбу необходимо нагреть.

Примечание. Количества реагентов в п. 7.2.2 приведены в расчете на 2 г испытуемого образца. Если используют больший испытуемый образец, соответственно потребуются большие порции кислоты.

7.2.2.1. Если реакция протекает очень интенсивно, охлаждают колбу в стакане с холодной водой. Как только начальная реакция ослабевает, смесь слегка нагревают до тех пор, пока не

прекратится быстрая реакция, а затем нагревают значительно сильнее до тех пор, пока смесь не потемнеет. Добавляют азотную кислоту порциями по 1 $см^3$, нагревая после каждого введения кислоты до потемнения смеси. Продолжают такую обработку до тех пор, пока раствор не станет прозрачным или светло-желтым и не потемнеет при последующем нагревании.

Если такая обработка занимает много времени, необходимо добавить около 1 $см^3$ серной кислоты (п. 4.2) для предупреждения затвердевания содержимого колбы. Для разрушения последних следов органических веществ охлаждают смесь и добавляют 0,5 $см^3$ перекиси водорода (п. 4.5) и 2 капли азотной кислоты (п. 4.3). Затем нагревают раствор до появления паров, последние операции повторяют до тех пор, пока не прекратится дальнейшее изменение цвета раствора. Охлаждают раствор, разбавляют 10 $см^3$ воды и выпаривают до появления паров. Затем охлаждают раствор и добавляют 5 $см^3$ воды.

7.2.2.2. Если испытуемый раствор на этой стадии не содержит нерастворимое вещество, сливают кислотный состав в коническую колбу и промывают колбу Къельдаля тремя порциями воды по 5 $см^3$, которые также вводят в коническую колбу. Однако если испытуемый раствор содержит нерастворимое вещество, отфильтровывают жидкость через маленький фильтр в коническую колбу, оставив в колбе Къельдаля как можно большее количество нерастворимого осадка. Добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты (п. 4.7) в колбу Къельдаля, нагревают раствор, чтобы началось кипение, и тщательно перемешивают для промывки стенок колбы. Затем сливают содержимое колбы на фильтр и собирают фильтрат в коническую колбу. Промывают колбу Къельдаля тремя порциями воды по 5 $см^3$, которые также сливают в колбу.

7.3. Добавляют 5 $см^3$ раствора лимонной кислоты (п. 4.9) к содержимому конической колбы. Если раствор при охлаждении остается прозрачным, нейтрализуют его, добавляя по каплям раствор аммиака (п. 4.6), используя в качестве индикатора небольшой кусочек лакмусовой бумаги. Если при охлаждении из раствора выкристаллизовывается сульфат кальция, перед нейтрализацией раствором аммиака поступают следующим образом: охлаждают колбу с ее содержимым примерно до 10 °С, отфильтровывают во вторую коническую колбу, промывают тремя порциями по 2 $см^3$ ледяной воды и отфильтровывают.

Охлаждают раствор, например, погружением в проточную воду, переносят в делительную воронку, добавляют еще 2 $см^3$ раствора аммиака и затем разбавляют примерно до 40 $см^3$ водой. К раствору добавляют пипеткой 25 $см^3$ диэтилдитиокарбамата цинка (п. 4.10) и встряхивают воронку в течение 2 мин. Сразу же после разделения слоев жидкости в воронке переносят слой 1,1,1-трихлорэтана (хлороформа) в колбу с притертой пробкой, содержащую около 0,1 г безводного сульфата натрия (п. 4.1). Если мутность раствора сохраняется после выдержки в течение 30 мин, добавляют еще немного безводного сульфата натрия до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

7.4. Фильтруют раствор 1,1,1-трихлорэтана (хлороформа) через стекловату или небольшой бумажный фильтр в кювету фотометра или спектрофотометра (п. 5.1) и измеряют оптическую плотность при той же длине волны, при которой измерялась оптическая плотность растворов при построении калибровочной кривой (разд. 8), пользуясь 1,1,1-трихлорэтаном (хлороформом) в кювете сравнения. Вносят поправки вычитанием оптической плотности холостого раствора.

7.5. Проводят определение холостого раствора, выполняя те же операции, и вводят то же количество реагентов, но без испытуемого образца (п. 7.4). Содержание меди в холостом растворе не должно превышать $2 \cdot 10^{-4}$%.

8. ПОДГОТОВКА КАЛИБРОВОЧНЫХ КРИВЫХ

8.1. Готовят серию стандартных растворов, каждый из которых содержит 5 $см^3$ серной кислоты (п. 4.2), разбавленной до 10 $см^3$ водой.

К этим растворам добавляют порции стандартного раствора меди (п. 4.11) в количестве от 0 до 10 $см^3$ и затем 5 $см^3$ раствора лимонной кислоты (п. 4.9). Добавляют по каплям раствор аммиака (п. 4.6) по щелочной реакции по лакмусовой бумаге. Охлаждают растворы, переливают каждый в делительную воронку и в каждую вводят еще 2 $см^3$ раствора аммиака. К каждому раствору при помощи пипетки (п. 5.4) добавляют 25 $см^3$ диэтилдитиокарбамата цинка (п. 4.10) и встряхивают 2 мин. Сразу же после разделения слоев жидкости в воронке переносят слой 1,1,1-трихлорэтана (хлороформа) в колбу с притертой пробкой, содержащую около 0,1 г безводного сульфата натрия (п. 4.1). Если мутность раствора сохраняется после выдержки в течение 30 мин, добавляют еще немного безводного сульфата натрия до тех пор, пока раствор не станет прозрачным.

Примечание. При использовании окиси магния для озоления испытуемого образца (п. 5.3) такое же количество его должно присутствовать в каждом стандартном образце.

8.2. Фильтруют каждый раствор 1,1,1-трихлорэтана (хлороформа) через стекловату или небольшой бумажный фильтр (п. 4.14) в кювету фотометра или спектрофотометра (п. 5.1) и измеряют оптическую плотность при длине волны максимальной оптической плотности (около 435 нм), используя 1,1,1-трихлорэтана (хлороформа) в эталонной кювете.

Вносят поправки вычитанием оптической плотности раствора, не содержащего меди.

8.3. По полученным значениям для каждого раствора и известным содержаниям меди строят градуировочный график, который периодически проверяют в соответствии с местными условиями и типом используемого прибора.

9. ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

9.1. Определяют при помощи калибровочной кривой концентрацию меди (с поправкой см. п. 8.2) и по ней рассчитывают содержание меди в испытуемом образце.

9.2. Выражают результаты в мг/кг.

9.3. Результат испытания представляет собой среднее арифметическое результатов двух определений.

10. ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕННЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Отчет о проведенных испытаниях должен включать следующую информацию:

а) ссылку на данный стандарт;

б) описание образца;

в) результаты и использованный метод выражения;

г) использованный метод озоления;

д) проводилась ли обработка фторидом водорода;

е) любые особенности, обнаруженные при проведении испытания;

ж) операции, не включенные в данный стандарт или стандарты, на которые даны ссылки.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН** Всесоюзным научно-исследовательским институтом синтетического каучука

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 18.07.91 № 1272

   Настоящий стандарт полностью подготовлен методом прямого применения международного стандарта ИСО 8053—86 «Каучук и латекс. Определение содержания меди. Фотометрический метод» и полностью ему соответствует

3. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение соответствующего стандарта	Раздел, в котором приведена ссылка
ГОСТ ИСО 1795—96	Разд. 2, 6.1
ГОСТ 19816.4—91	Разд. 2, 7.2.1
ГОСТ 24920—81	Разд. 2, 6.3
ГОСТ 25336—82	Разд. 2, 5.6
ГОСТ 28588.2—90	Разд. 2, 6.2
ГОСТ 28862—90	Разд. 2, 6.3

4. **ПЕРЕИЗДАНИЕ. Сентябрь 2004 г.**

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 13.07.2004. Подписано в печать 08.09.2004. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,65. Тираж 50 экз. С 3921. Зак. 322.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
e-mail: info@standards.ru
Набрано и отпечатано в ИПК Издательство стандартов

gost.e-ecolog.ru