

天然橡胶中 Cu 和 Mn 的火焰原子吸收法测定

潘延弟 吴建国

(辽宁进出口商品检验局·大连 116001)

目前天然橡胶(NR)中 Cu 和 Mn 的测定,一般是采用 ISO 标准——二乙基二硫代氨基甲酸锌光度法^[1]及高碘酸钠光度法^[2],这些方法测定步骤繁琐,实验条件要求苛刻。本文探讨采用干法灰化样品、火焰原子吸收法进行测定。

1 实验

1.1 主要仪器和试剂

P-E3030B 原子吸收分光光度计;

铜、锰空心阴极灯;

铜标准储备液:1mg·(mL)⁻¹,溶解 1.0000g 高纯金属铜于少量(1+1)HNO₃ 中,用 1%(V/V)HNO₃ 稀释至 1L;

锰标准储备液:1mg·(mL)⁻¹,溶解 1.0000g 高纯金属锰于少量(1+1)HNO₃ 中,用 1%(V/V)HNO₃ 稀释至 1L。

1.2 仪器工作条件

元素	Cu	Mn
波长,nm	324.8	279.5
光谱通带,nm	0.7	0.2
灯电流,mA	10	15
乙炔量,L·min ⁻¹	2.5	2.5
空气量,L·min ⁻¹	15	14

1.3 工作曲线

由 1mg·(mL)⁻¹的 Cu(Mn)标准储备液稀释配制成含 Cu(Mn)浓度为 0.0.5,1.0,1.5 和 2.0mg·(mL)⁻¹的标准系列溶液,按 1.2 仪器工作条件进行测定,绘制工作曲线。

1.4 样品分析

将天然橡胶剪碎,称取 10g(精确到 0.01g)样品置于瓷坩锅中,放进高温炉,先在 250℃下碳化 1h,然后升温至 550℃,加热 1h 完全灰化(注意开始灰化时不得打开炉门,以免易挥发组分燃烧)。取出冷却后,用 10% HNO₃ 3mL+10% HCl 15mL 加热溶解,并把 NO₂ 赶尽。冷却后移入 50mL 容量瓶中以去离子水定容(试液如有不溶物,应进行过滤)。同时做空白液。

将样品液及空白液按 1.2 条件与标准系列溶液同时测量。

2 结果与讨论

2.1 干扰元素

天然橡胶中金属元素含量都较低,本文就常见的 Zn,Pb,Mg,Fe 和 Ca 5 种元素^[3-5]进行试验,加入 500 倍的干扰元素,对 Cu 和 Mn 的测定结果无影响,结果见表 1。

表 1 干扰元素的影响

干扰元素	Cu		Mn	
	加入量(Me/Cu)	回收率, %	加入量(Me/Mn)	回收率, %
Zn	500	98.5	500	102.5
Pb	500	96.3	500	101.6
Mg	500	104.3	500	96.8
Fe	500	103.8	500	98.2
Ca	500	99.2	500	100.8

2.2 方法的精密度与准确度

对含 Cu 0.629 和 $1.20\mu\text{g} \cdot (\text{mL})^{-1}$, 含 Mn 0.369 和 $0.740\mu\text{g} \cdot (\text{mL})^{-1}$ 的样品液进行 11 次测量, 结果如表 2 所示。铜的变动系数(CV)为 1.3% 和 3.8% , 锰的为 2.4% 和

1.2% 。

向样品液中加入一定量的标准溶液, 测定回收率, 结果见表 3。从表中数据得出, 本方法的回收率为 $98\%—102\%$ 。

表 2 方法精度

样品	测量值, $\mu\text{g} \cdot (\text{mL})^{-1}$			平均值, $\mu\text{g} \cdot (\text{mL})^{-1}$		标准偏差	变动系数, %
Cu							
1	0.627	0.630	0.636	0.629	0.629	0.008	1.3
	0.618	0.645	0.625	0.634			
	0.620	0.623	0.633				
2	1.15	1.17	1.18	1.23	1.20	0.046	3.8
	1.16	1.25	1.25	1.21			
	1.13	1.27	1.19				
Mn							
1	0.354	0.368	0.382	0.375	0.369	0.009	2.4
	0.382	0.370	0.363	0.358			
	0.373	0.365	0.367				
2	0.750	0.743	0.736	0.750	0.740	0.009	1.2
	0.722	0.728	0.733	0.738			
	0.745	0.748	0.743				

表 3 回收率实验数据

样品含量, $\mu\text{g} \cdot (\text{mL})^{-1}$	加入量, $\mu\text{g} \cdot (\text{mL})^{-1}$	测量值, $\mu\text{g} \cdot (\text{mL})^{-1}$					回收率(平均), %
Cu 0.6	0.3	0.93	0.89	0.92	0.91	0.88	102
	0.5	1.08	1.13	1.07	1.05	1.11	98
Mn 0.4	0.3	0.71	0.68	0.72	0.69	0.73	102
	0.5	0.87	0.90	0.88	0.89	0.91	98

2.3 方法比较

表 4 列出了本法与文献 1 和 2 法的检测数据, 表 5 列出以上两种方法的 F 检验和 t 检验数据。从表中数据可以看出, 本法与化学法的测定结果无显著差异, 且测定精度较高, 而化学法的测定步骤繁琐, 精度也不理想, Mn 的相对标准偏差为 6.7% , 显然比本法差。

2.4 实样分析结果

在两个不同实验室对泰国胶和马来西亚胶的 8 种样品用本法进行检测。实测数据见表 6, 表 7 列出了两个不同实验室数据的 F 检验及 t 检验数据。从表中数据可以看出, 两个不同实验室的测定误差在允许范围内。

表 4 本法与文献 1 和 2 法的比较 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

次 数	Cu		Mn	
	本法	文献 1 法	本法	文献 2 法
1	2.62	2.53	1.62	1.61
2	2.44	2.37	1.56	1.77
3	2.45	2.45	1.58	1.50
4	2.44	2.50	1.63	1.66
5	2.45	2.47	1.52	1.76
平均	2.48	2.46	1.58	1.66
相对标准 偏差, %	3.2	2.5	2.8	6.7

3 结语

从本方法的精密度、回收率与文献方法的比较结果以及 F 和 t 检验数据看, 本方法

表 5 本法及文献 1 和 2 法的 F 及 t 检验数据

Cu		Mn	
本法	文献 1 法	本法	文献 2 法
方差 $S^2_{[本]}=0.00615$	$S^2_{[1]}=0.0037$	$S^2_{[本]}=0.0020$	$S^2_{[2]}=0.0126$
$F=\frac{S^2_{[本]}}{S^2_{[1]}}=1.66$		$F=\frac{S^2_{[2]}}{S^2_{[本]}}=6.30$	
查 F 分布表: $F_{0.05,4,4}=6.39$		$F<F_{0.05,4,4}$	
$F<F_{0.05,4,4}$		$F<F_{0.05,4,4}$	
两组数据共同标准差: $S=0.07 \quad t=0.40$		两组数据共同标准差: $S=0.085 \quad t=-1.33$	
查 t 分布表: $t_{0.05,8}=2.31$			
$t<t_{0.05,8}$		$ t <t_{0.05,8}$	

表 6 实测数据

表 6 实测数据					$\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$				
样品编号	Cu		Mn		样品编号	Cu		Mn	
	I	II	I	II		I	II	I	II
泰国					马来西亚				
1	2.62	2.67	1.12	1.16	5	2.45	2.54	2.25	2.32
2	2.44	2.54	1.10	1.14	6	2.30	2.39	2.20	2.26
3	2.44	2.56	1.22	1.28	7	2.30	2.22	2.18	2.25
4	2.45	2.56	1.11	1.16	8	2.29	2.22	2.28	2.33

注：I 和 II 分别代表两个不同实验室。

表 7 I 和 II 实验室的 F 及 t 检验值

橡胶产地	Cu		Mn	
	I	II	I	II
泰国	$S^2_1=0.008$	$S^2_1=0.004$	$S^2_1=0.003$	$S^2_1=0.004$
	$F=\frac{S^2_1}{S^2_1}=2.00$		$F=\frac{S^2_1}{S^2_1}=1.37$	
	查 F 分布表: $F_{0.05,3,3}=9.28$		$F<F_{0.05,3,3}$	
	$F<F_{0.05,3,3}$		$F<F_{0.05,3,3}$	
	两组数据共同标准差: $S=0.077 \quad t=-1.59$		两组数据共同标准差: $S=0.060 \quad t=-1.02$	
	查 t 分布表: $t_{0.05,6}=2.45$			
	$ t <t_{0.05,6}$		$ t <t_{0.05,6}$	
马来西亚	$S^2_1=0.06$	$S^2_1=0.024$	$S^2_1=0.0021$	$S^2_1=0.0017$
	$F=\frac{S^2_1}{S^2_1}=4.00$		$F=\frac{S^2_1}{S^2_1}=1.24$	
	查 F 分布表: $F_{0.05,3,3}=9.28$		$F<F_{0.05,3,3}$	
	$F<F_{0.05,3,3}$		$F<F_{0.05,3,3}$	
	两组数据共同标准差: $S=0.122 \quad t=-0.08$		两组数据共同标准差: $S=0.044 \quad t=-1.67$	
	查 t 分布表: $t_{0.05,6}=2.45$			
	$ t <t_{0.05,6}$		$ t <t_{0.05,6}$	

能够满足天然橡胶中 Cu 和 Mn 的测定,且本方法操作简便、快速、准确,是测定天然橡胶中 Cu 和 Mn 的较理想的方法。

参考文献

1 ISO/TR1654—1971

浅谈胶管配方设计

徐桃源

(上海橡胶制品公司上海橡胶总厂 200040)

摘要 综述了胶管配方设计中橡胶及其与其它高聚物的配用,以及不同用途胶管胶料的配方设计要点。列举出几种胶管的胶料配方实例。

关键词 胶管,配方设计

近几年来,随着科学技术的不断发展,胶管的使用条件(如使用环境、介质等)愈来愈苛刻;与此同时,许多新型原材料亦在不断出现。因此,胶管用胶料的配方设计已成为一项比较重要的技术工作。现就胶管配方设计中橡胶及其与其它高聚物的配用,以及不同用途胶管胶料的配方设计要点作一浅述。

1 橡胶及其与其它高聚物配用

制造胶管用的胶料,通常有单胶种配合、多胶种并用和橡胶与其它高聚物共混等。

1.1 单胶种配合

对于同品种胶管各部件的胶料,可以采用同一胶种。一般来说,采用单胶种配合具有管理方便、交叉因素少,以及有利于胶管的整体结构等优点。其缺点是对某些特殊性能要求的胶管往往难以适应。

1.2 多胶种并用和橡胶与其它高聚物共混

该配合方法可以起到“取长补短”及“综合特性”的良好效果,弥补了单胶种配合的缺陷。

在胶料配方中,不论是多胶种并用还是橡胶与其它高聚物共混,都应考虑到并用效果。一般地说,并用效果与分子结构、分子量大小和分布状况以及结晶性能等一系列高分

子物理学因素有关,这些因素影响到并用体系的“相容性”、“分散性”和“共硫化性”。

1.2.1 几种常用橡胶的并用比范围、特性及主要用途

较为常用的几种橡胶并用比范围、特性及主要用途见表1。

1.2.2 橡胶与其它高聚物共混

通过橡胶与其它高聚物的共混,可以改善胶料的加工性能,同时能提高硫化胶的某些物理机械性能和产品的使用性能。

现在在胶管胶料配方中较为常用的橡胶并用品种、特性和主要用途列于表2。

1.2.3 热塑性弹性体

近几年来,热塑性弹性体在胶管工业中也不断得到应用。目前,用于胶管的热塑性弹性体主要有SBS(苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)、聚氨酯系热塑性弹性体及改性聚氯乙烯(改性PVC)等。

2 配方设计要点

2.1 普通胶管

普通胶管主要是指在常温条件下输送空气(或其它惰性气体)和水(或其它中性液体)等一般用途的胶管,俗称“风、水胶管”。现按不同部件分别予以叙述。

2 ISO1397—1975

3 ASTM D4004—88

4 ISO1657—1975

5 ISO1655—1975

收稿日期 1995-06-05