

ICS  
GCS

CNIPPA

团 体 标 准

T/CNPPA XXXX-20XX

## 药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶

Yaoyong Jiaosaiyong Hecheng Juyidingxilei Xiangjiao

Polyisobutylene-based polymers for medicinal rubber stopper

(征求意见稿)

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XXX 实施

中国医药包装协会 发布

## 目次

前	言	11
1	主题内容与范围	1
2	规范性引用文件	1
3	术语和定义	1
4	技术标准	2
5	试验方法	7
6	检验规则	8
7	标志、包装、运输和贮存	10
8	质量保证期	10
附录 A(规范性附录)	金属元素的测定(电感耦合等离子体原子发射光谱法)	11
附录 B(规范性附录)	低聚物含量的测定(气相色谱法)	12
附录 C(规范性附录)A 仲裁法:	环氧大豆油(ESB0)含量的测定(气相色谱法)	14
附录 C(规范性附录)B 可参考法:	环氧大豆油(ESB0)含量的测定(电位滴定法)	16
附录 D(规范性附录)	抗氧化剂含量的测定(高效液相色谱法)	19
附录 E(规范性附录)	不饱和度的测定	22
附录 F(规范性附录)A 仲裁法:	硬脂酸钙含量的测定(气相色谱法)	25
附录 F(规范性附录)B 可参考法:	硬脂酸钙含量的测定(滴定法)	28
附录 G(规范性附录)	卤素含量的测定(X射线荧光光谱法)	30

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本标准代替 YBX 2004-2014 《药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶》。与 YBX 2004-2014 相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

- 更改了要素“规范性引用文件”的引导语（见第2章）；
- 更新了要素“规范性引用文件”中引用的中华人民共和国药典版本，从2010版一部附录VID、VIE、XIE 更换至中华人民共和国药典2020版四部0512 高效液相色谱法，0521 气相色谱法以及0411 电感耦合等离子体原子发射光谱法（见第2章）；
- 增加了术语与定义（见3.1至3.9）
- 增加了新型抗氧化剂应用于药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶的相关要求（见4.1）
- 更改了溴化丁基橡胶中的溴含量项目标准（见4.2）
- 更改了丁基橡胶中的不饱和度项目标准（见4.2）
- 增加了部分技术要求项目对药用胶塞生产、应用方面影响的描述（见4.3）
- 更改了橡胶鉴定（红外光谱法）的测试方法（见5.2）
- 更新了灰分测试方法中的灼烧温度（见5.5）
- 增加了环氧大豆油（ESBO）含量的测定可参考法电位滴定法（见附录C）
- 增加了丁基橡胶中硬脂酸钙的测定的可参考法滴定法（见附录F）

本标准由中国医药包装协会提出。

本标准由中国医药包装协会归口。

本标准主要起草单位：河北橡一医药科技股份有限公司、上海市食品药品包装材料测试所。

本标准参与起草单位：湖北华强科技有限责任公司、山东省药用玻璃股份有限公司、江苏博生医用新材料股份有限公司、江苏华兰药用新材料股份有限公司、盘锦信汇新材料有限公司。

本标准主要起草人：秦洪玉 徐俊 徐世伦 刘武杰 施万臣 孙建荣 吴震

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- YBX 2004-2014

# 药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶

## 1 主题内容与范围

本文件规定了药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶的检验方法和性能指标。

本标准适用于药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶。药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶是指用于生产加工药用胶塞等医药包装材料的聚异丁烯类弹性体，按产品结构分为四种，分别为：以异丁烯或和异戊二烯为原料、经聚合而成的异丁烯-异戊二烯共聚物，简称为丁基橡胶，英文缩写为 IIR；异丁烯-异戊二烯共聚物经氯化工艺制得的氯化异丁烯-异戊二烯共聚物，简称为氯化丁基橡胶，英文缩写为 CIIR；异丁烯-异戊二烯共聚物经溴化工艺制得的溴化异丁烯-异戊二烯共聚物，简称为溴化丁基橡胶，英文缩写为 BIIR；以异丁烯和对甲基苯乙烯为原料、经聚合和溴化而成的溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶，简称为 BIMSM 橡胶。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 1.1 标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写；  
GB/T 528 硫化橡胶和热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定；  
GB/T 1232.1 未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第一部分：门尼粘度的测定；  
GB/T 4498 橡胶 灰分含量的测定方法 A；  
GB/T 6038 橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化设备及操作程序；  
GB 6682 分析实验室用水规格和试验方法；  
GB/T 7764 橡胶鉴定 红外光谱法；  
GB/T 15340 天然、合成生胶取样及制样方法；  
GB/T 24131 生橡胶 挥发分含量的测定；  
中华人民共和国药典 2020 版四部 0411 电感耦合等离子体原子发射光谱法；  
中华人民共和国药典 2020 版四部 0512 高效液相色谱法；  
中华人民共和国药典 2020 版四部 0521 气相色谱法。

## 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1 门尼粘度

用门尼剪切圆盘粘度计测得的生胶或混炼胶的粘度。

### 3.2 挥发分

材料在规定温度下热烘烤而失去的质量。

### 3.3 灰分

材料在规定条件下灰化后的残留物。

### 3.4 金属元素

具有金属通性的元素。

### 3.5 低聚物

由较少的重复单元所组成的聚合物。

### 3.6 抗氧化剂

用来延缓氧化变质的配合剂。

### 3.7 不饱和度

是有机物分子不饱和程度的量化标志。

### 3.8 拉伸强度

试样拉伸至断裂过程的最大拉伸应力。

### 3.9 拉断伸长率

试样在拉断时的百分伸长率。

## 4 技术标准

4.1 药用胶塞用合成聚异丁烯类橡胶中只允许含有抗氧化剂1010、抗氧化剂1076或抗氧化剂BHT。对于含有其他种类抗氧化剂的合成聚异丁烯类橡胶,在用于药用胶塞生产前需针对抗氧化剂的变化按照国家药包材与药品关联审评审批、药品一致性评价等相关法规要求进行相关的研究试验并按规定审评审批。

4.2 产品应按品种分别符合表1~表4的要求。

表1 丁基橡胶要求

检验项目		项目指标	检验方法
外观		白色到淡黄色胶块, 色泽均匀, 无明显色斑、污点。	目测
鉴别(红外光谱法)		与标准红外图谱基本一致	GB/T 7764
生胶门尼粘度, ML (1+4) 100℃ (或 ML (1+8) 125℃)		标称值±5	GB/T 1232.1
挥发分, %		≤0.3	GB/T 24131
灰分, %		≤0.3	GB/T 4498
金属元素	**锡, %	≤0.0003	附录 A
	**铅, %	≤0.0003	
	**铜, %	≤0.0003	
	**镉, %	≤0.0003	
	**铬, %	≤0.0003	
	***钡, %	≤0.0003	
***低聚物含量		低聚物色谱峰总面积与二苯甲酮色谱峰面积的比值不得过 2	附录 B
*抗氧化剂含量, %		≤0.10	附录 D
**不饱和度, mol%		标称值±0.2	附录 E
*硬脂酸钙含量, %		≤1.0	附录 F
*物理机械性能 (150℃, 40min)	拉伸强度, MPa	≥10.0	GB/T 528
	扯断伸长率, %	≥400	

表2 氯化丁基橡胶要求

检验项目		项目指标	检验方法
外观		白色到淡黄色胶块，色泽均匀，无明显色斑、污点。	目测
鉴别(红外光谱法)		与红外标准图谱基本一致	GB/T 7764
生胶门尼粘度，ML (1+8) 125℃		标称值±5	GB/T 1232.1
挥发分，%		≤0.5	GB/T 24131
灰分，%		≤0.5	GB/T 4498
金属元素	**锡，%	≤0.0003	附录 A
	**铅，%	≤0.0003	
	**铜，%	≤0.0003	
	**镉，%	≤0.0003	
	**铬，%	≤0.0003	
	***钡，%	≤0.0003	
***低聚物含量（参考项目）		低聚物色谱峰总面积与二苯甲酮色谱峰面积的比值不得过2	附录 B
*抗氧化剂含量，%		≤0.12	附录 D
*硬脂酸钙含量，%		≤2.0	附录 F
氯含量，wt%		1.25±0.10	附录 G
*物理机械性能 (150℃, 40min)	拉伸强度，MPa	≥10.0	GB/T 528
	扯断伸长率，%	≥400	

表3 溴化丁基橡胶要求

检验项目		项目指标	检验方法
外观		白色到淡黄色胶块，色泽均匀，无明显色斑、污点。	目测
鉴别(红外光谱法)		与红外标准图谱基本一致	GB/T 7764
生胶门尼粘度，ML(1+8) 125℃		标称值±5	GB/T 1232.1
挥发分，%		≤0.5	GB/T 24131
灰分，%		≤0.5	GB/T 4498
金属元素	**锡，%	≤0.0003	附录A
	**铅，%	≤0.0003	
	**铜，%	≤0.0003	
	**镉，%	≤0.0003	
	**铬，%	≤0.0003	
	***钡，%**	≤0.0003	
***低聚物含量		低聚物色谱峰总面积与二苯甲酮色谱峰面积的比值 不得过2	附录B
*环氧大豆油(ESBO)含量，%		≤1.6	附录C
*抗氧化剂含量，%		≤0.12	附录D
*硬脂酸钙含量，%		≤2.5	附录F
溴含量，wt%		标称值±0.2	附录G
*物理机械性能 (150℃， 40min)	拉伸强度，MPa	≥10.0	GB/T 528
	扯断伸长率，%	≥400	



表4 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶要求

检验项目		项目指标			检验方法
外观		白色到淡黄色胶块, 色泽均匀, 无明显色斑、污点。			目测
鉴别(红外光谱法)		与红外标准图谱基本一致			GB/T 7764
生胶门尼粘度, ML (1+8) 125℃		标称值±5			GB/T 1232.1
溴含量, mol%		0.75±0.07 (3433)	0.47± 0.10(3035)	1.20± 0.10(3745)	附录 G
挥发分, %		≤0.5			GB/T 24131
灰分, %		≤0.3			GB/T 4498
金属元素	**锡, %	≤0.0003			附录 A
	**铅, %	≤0.0003			
	**铜, %	≤0.0003			
	**镉, %	≤0.0003			
	**铬, %	≤0.0003			
	***钡, %	≤0.0003			
*硬脂酸钙含量, %		≤1.5			附录 F
*物理机械性能 (150℃, 40min)	拉伸强度, MPa	≥7.0			GB/T 528
	扯断伸长率, %	≥400			

注: 检验项目中带“\*\*\*”的钡元素和低聚物含量项目, 仅作参考, 不作为控制指标。

#### 4.3 部分技术要求项目对药用胶塞生产、应用方面影响的描述

##### 4.3.1 门尼粘度

橡胶的门尼粘度对药用胶塞的混炼工艺、硫化工艺及产品的硬度等方面有影响。

##### 4.3.2 挥发分

橡胶的挥发分包括水分和低分子有机物,可能会对药用胶塞与所包装药品的相容性有影响。

#### 4.3.3 灰分

橡胶的灰分会对药用胶塞的灰分指标有影响。

#### 4.3.4 金属

橡胶中的金属元素特别是重金属类元素可能会对药用胶塞所包装的药品有影响。

#### 4.3.5 低聚物

橡胶中的低聚物可能会对药用胶塞与所包装药品的相容性有影响。

#### 4.3.6 抗氧化剂

橡胶中的抗氧化剂可能会对药用胶塞与所包装药品的相容性有影响。

#### 4.3.7 不饱和度

橡胶的不饱和度对药用胶塞的硫化工艺及产品的硬度等方面有影响。

### 5 试验方法

除特殊规定外,本标准中所用的试剂均为分析纯试剂,所用实验用水符合分析实验室用水规格和试验方法(GB 6682)规定的三级水。

#### 5.1 外观

取本品适量,除去样品包装,在自然光线明亮处,正视目测。

#### 5.2 鉴别(红外光谱法)

按照橡胶鉴定红外光谱法(GB/T 7764)中反射分析法(衰减全反射 ATR)或透射分析法(薄膜)进行橡胶的红外光谱鉴别。溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶(BIMSM)的红外标准图谱,由 EXXONMOBIL 公司提供。

#### 5.3 门尼粘度

按照未硫化橡胶用圆盘剪切粘度计进行测定 第一部分:门尼粘度的测定(GB/T 1232.1)检验生胶的门尼粘度。

#### 5.4 挥发分

按照生橡胶挥发分含量的测定 烘箱法 B(GB/T 24131)检验生胶的挥发分。

#### 5.5 灰分

按照橡胶灰分含量的测定方法 方法 A(GB/T 4498)检验生胶的灰分(灼烧温度  $800^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ )。

#### 5.6 金属元素

按照附录 A 中规定的方法进行检验。

#### 5.7 低聚物含量

按照附录 B 中规定的方法进行检验。

#### 5.8 环氧大豆油 (ESBO) 含量

按照附录 C 中规定的方法进行检验。

#### 5.9 抗氧化剂含量

按照附录 D 中规定的方法进行检验。

#### 5.10 不饱和度

按照附录 E 中规定的方法进行检验。

#### 5.11 硬脂酸钙含量

按照附录 F 中规定的方法进行检验。

#### 5.12 卤素含量

按照附录 G 中规定的方法进行检验。

#### 5.13 物理机械性能

##### 5.13.1 橡胶鉴定配方 (单位: 克)

###### 5.13.1.1 丁基橡胶鉴定配方

丁基橡胶 100.00, 高耐磨炭黑 50.00, 氧化锌 3.00, 硬脂酸 1.00, 促进剂 TMTD1.00, 硫黄 1.75, 合计 156.75。

###### 5.13.1.2 氯化丁基橡胶标准检验配方

氯化丁基橡胶 100.00, 通用炭黑 40.00, 氧化锌 5.00, 硬脂酸 1.00, 合计 146.00。

###### 5.13.1.3 溴化丁基橡胶标准检验配方

溴化丁基橡胶 100.00, 通用炭黑 40.00, 氧化锌 5.00, 硬脂酸 1.00, 合计 146.00。

###### 5.13.1.4 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶标准检验配方

溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶 100.00, 通用炭黑 50.00, 氧化锌 1.00, 硬脂酸 1.00, 促进剂 DM1.00, 硫黄 0.50, 合计 153.50。

5.13.2 按照橡胶试验胶料 配料、混炼和硫化设备及操作程序 (GB/T 6038) 进行橡胶的配料、混炼和硫化操作。

5.13.3 按照硫化橡胶和热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定 (GB/T 528) 进行橡胶物理机械性能的测定。

## 6 检验规则

### 6.1 检验分类

6.1.1 产品检验分为全项检验和部分检验。

6.1.2 不带“\*”项目为橡胶常规批检项目, 橡胶生产厂商和使用厂商均需检验。

6.1.3 带“\*”项目为橡胶生产厂商出厂检验项目 (不带“\*”项目同时进行)。使用厂商可

不进行该类项目的检验，以橡胶生产厂商出厂检验报告为使用依据。

6.1.4 带“\*\*”项目为型式检验项目，在检验规则中规定的条件下与不带“\*”项目和带“\*”项目同时检验。使用厂商可不进行该类项目的检验。

6.1.5 带“\*\*\*”项目为参考项目，产品检验时的全项检验和部分检验均可不包括该类项目。由于该类指标对胶塞的影响暂不明确，之前在行业内也未普遍检验，不作为控制指标。橡胶生产厂商应积极开展该类项目的检验，积累检验数据，必要时在标准修订时调整为检验项目。

6.2 有下列情况之一时，应按标准的要求，进行全项检验。

6.2.1 产品注册或申请生产许可时。

6.2.2 产品出现重大质量事故后，重新生产。

6.3.3 产品生产中原料、工艺、设备发生重大变化时。

6.3 部分检验

6.3.1 产品生产单位在日常检验时，如原料产地、添加剂、生产工艺等没有变更，应按标准的要求，进行除带“\*\*”外项目检验，并将检验报告提供给使用单位。

6.3.2 产品使用单位在日常检验时，可按标准对除带“\*”和“\*\*”外的项目进行检验。

6.4 产品抽样

6.4.1 产品组批原则

以相同原材料、相同工艺、同一时间段内连续生产的质量稳定均一的相同规格品种橡胶为一批。

6.4.2 抽样方案

按批抽样。从整批胶包中随机选取一组橡胶，其数量（胶包数）应符合表5的规定。

表5 批胶选取样品数的规定

整批标准胶的包数	选取样品的包数
<40	4
40~100	7
>100	10

6.4.3 取样方法

将样品胶包平放在清洁的平台上，去掉其内外层的包装材料。用不带润滑剂的干燥、清洁的刀切透两刀，切割方向垂直于胶包表面，从胶包中部取出一整块胶。做仲裁检验应按此法取样。实验室样品也可从胶包任何方便部位选取。

6.4.4 抽样数量

根据所要测试的项目，样品总重量为 600g~1500g。

如不立即进行测试，应将其放入容积不超过样品体积两倍的密封容器或包装袋中备用。

6.5 结果判定

检验结果中若有一项指标不符合本标准要求时，则按两倍量重新采样复验不合格项目。复验项目指标符合本标准要求时，判定为合格；复验结果即使有一项指标不符合本标准要求时，则判整批产品不合格。

## 7 标志、包装、运输和贮存

### 7.1 标志

包装好的产品应清晰的注明产品名称、规格、批号、生产日期、商标、净含量、执行标准以及生产单位名称、地址等内容。

### 7.2 包装

产品应选用两层以上合适的包装材料。内包装宜采用易于剥落，或使用可熔性但不会对产品造成污染的材料；外包装应坚实耐用，用于产品在储存、运输、搬运过程的防护。

### 7.3 运输

运输时应用干燥、清洁的车厢装运，盖好篷布，以防阳光照晒或雨水淋湿导致橡胶变质。

### 7.4 贮存

应贮存在常温、通风、清洁干燥的仓库内，整齐堆放，并保持一定间距。严禁露天堆放和日光直接照射。

## 8 质量保证期

产品自生产日期起，质量保证期为2年。



附录 A  
(规范性附录)  
金属元素的测定（电感耦合等离子体原子发射光谱法）

### A.1 原理

将橡胶灼烧，加酸溶解，用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定其中的金属元素，根据元素特征谱线及其强度可定量测定该元素的含量。

### A.2 仪器

A.2.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

A.2.2 天平，马弗炉，坩埚，水浴锅

A.2.3 移液管（5mL，10mL，20mL），容量瓶（50mL，100mL）

### A.3 试剂

除特殊规定外，本标准中所用的试剂均为分析纯试剂，所用实验用水为蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。

A.3.1 盐酸（1+3）溶液

### A.4 操作步骤

#### A.4.1 样品溶液的制备

取样品 5.0g，剪碎，置坩埚中，于马弗炉中 350℃加热样品至无烟产生（约 6h，应避免火焰产生），再升温至 550℃继续灼灼 30min。将坩埚放冷至室温，加入盐酸（1+3）溶液 15mL，加坩埚盖，水浴加热 30 分钟，放冷至室温，转移至 50mL 容量瓶中。用盐酸（1+3）溶液洗涤坩埚，每次用 10mL，重复 3 次，合并洗涤液至容量瓶中，加盐酸（1+3）溶液至刻度，混匀，得到样品测试溶液。

#### A.4.2 金属元素锡、铅、铜、镉、铬和钡的测定

取样品测试溶液适量，分别测定锡（189.93nm）、铅（220.35nm）、铜（327.40nm）、镉（214.44nm）、铬（267.72nm）和钡（455.40nm）等金属元素。

### A.5 结果

按下式计算：

$$P_x = C_{\text{样}} \times 50\text{mL} / M_{\text{样}} / 1000000 \times 100$$

$P_x$  为各金属元素含量；

$C_{\text{样}}$  为从标准曲线上求得样品测试溶液各金属元素的浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）；

$M_{\text{样}}$  为样品称重（g）。

**附录 B**  
**(规范性附录)**  
**低聚物含量的测定 (气相色谱法)**

**B.1 原理**

用环己烷/二氯甲烷混合溶液溶解生胶，用甲醇沉降，低聚物及其卤代产物溶于甲醇/环己烷/二氯甲烷混合溶液中，用气相色谱-氢火焰离子化检测器 (GC-FID) 进行测定。用内标对照法进行定量分析。

**B.2 仪器**

B.2.1 气相色谱-氢火焰离子化检测器

B.2.2 分析天平

B.2.3 移液管 (5mL, 20mL), 容量瓶 (50mL, 200mL), 螺纹口样品管 (60mL), 注射器 (不带有橡胶密封件), 过滤器 (0.45 $\mu$ m 滤膜)

**B.3 试剂**

除特殊规定外，本标准中所用的试剂均为分析纯试剂。

B.3.1 二苯甲酮

B.3.2 环己烷

B.3.3 二氯甲烷

B.3.4 甲醇

**B.4 操作步骤**

**B.4.1 内标溶液的制备**

精密称取 400mg 二苯甲酮，置 50mL 容量瓶中，用二氯甲烷适量溶解，加二氯甲烷至刻度，摇匀，得到内标储备液。精密吸取内标储备液 5mL，至 200mL 容量瓶中，加二氯甲烷至刻度，摇匀，得到二苯甲酮浓度为 0.2mg/mL 的内标溶液。

**B.4.2 样品测试溶液的制备**

取生胶适量，剪成 1~2mm 的颗粒，精密称取 1g，置 60mL 螺纹口样品管中，精密加入内标溶液 5mL，加入环己烷 5mL (为提高溶解速度，可另加入 5mL 二氯甲烷)，旋紧拧盖，振摇约 3h 至完全溶解，加入甲醇 15mL，旋紧拧盖，剧烈振摇约 1min，用不带有橡胶密封件的注射器吸取部分溶液，经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤，得到样品测试溶液。

**B.4.3 色谱条件 (推荐条件，可根据实际情况进行适当调整)**

色谱柱为聚乙二醇毛细管色谱柱 (DB-WAX, 30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25  $\mu$ m); 升温程序: 起始温度 40 $^{\circ}$ C, 保持 2min, 以 25 $^{\circ}$ C/min 升温至 190 $^{\circ}$ C, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C, 最后以 5 $^{\circ}$ C/min 升温至 240 $^{\circ}$ C, 保持 7min; 载气为氮气, 流速为 2mL/min; 检测器为氢火焰离子化检测器 (FID), 检测器温度为 260 $^{\circ}$ C, 氢气流速为 40 mL/min, 空气流速为 400 mL/min,

尾吹流速为 20 mL/min；进样口温度为 260℃，分流比为 5:1；进样量为 1.0 μL。在上述色谱条件下，可测定 C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>、C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>、C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Cl、C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Br、C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>Cl 和 C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>Br。

#### B.4.4 测定

精密吸取样品测试溶液 1.0 μL，注入气相色谱仪，记录色谱图。

#### B.5 结果

计算相关低聚物及其卤代产物色谱峰总面积（BHT、BHT 氧化产物色谱峰面积不参与计算）与二苯甲酮色谱峰面积的比值。





附录 C  
(规范性附录)

A 仲裁法：环氧大豆油（ESBO）含量的测定（气相色谱法）

CA.1 原理

用环己烷/二氯甲烷混合溶液溶解生胶，生胶中的环氧大豆油（ESBO）与氢氧化钾甲醇溶液通过酯交换甲酯化，用丙酮沉降生胶，脂肪酸甲酯溶于丙酮/环己烷/二氯甲烷混合溶液中，用气相色谱-氢火焰离子化检测器（GC-FID）进行测定。用内标法进行定量分析。

CA.2 仪器

CA.2.1 气相色谱-氢火焰离子化检测器

CA.2.2 天平，分析天平

CA.2.3 移液管（5mL，20mL），容量瓶（25mL，50mL，200mL），磨口平底烧瓶（150mL），磁力搅拌子，注射器（不带有橡胶密封件），过滤器（0.45 μm 滤膜）

CA.3 试剂

除特殊规定外，本标准中所用的试剂均为分析纯试剂。

CA.3.1 二苯甲酮

CA.3.2 环己烷

CA.3.3 二氯甲烷

CA.3.4 丙酮

CA.3.5 环氧大豆油（ESBO）

CA.3.6 氢氧化钾甲醇溶液：将 1.36g 氢氧化钾溶于 1000mL 甲醇中制得。

CA.3.7 硫酸氢钾

CA.4 操作步骤

CA.4.1 内标溶液的制备

精密称取 400mg 二苯甲酮，置 50mL 容量瓶中，用二氯甲烷适量溶解，加二氯甲烷至刻度，摇匀，得到内标储备液。精密吸取内标储备液 5mL，至 200mL 容量瓶中，加二氯甲烷至刻度，摇匀，得到二苯甲酮浓度为 0.2mg/mL 的内标溶液。

CA.4.2 标准测试溶液的制备

吸取环氧大豆油约 1.25 g，至已装有适量环己烷的 50mL 容量瓶中，精密称定，加环己烷至刻度，混匀，得到浓度为 25mg/mL 的环氧大豆油储备溶液。分别精密吸取环氧大豆油储备溶液 5mL、4mL、3mL、2mL、1mL，分别至不同 25mL 容量瓶中，加环己烷至刻度，混匀，得到浓度分别为 5、4、3、2、1 mg/mL 的环氧大豆油标准溶液。精密吸取系列浓度的环氧大豆油标准溶液各 5mL，置已放有磁力搅拌子的 150mL 磨口平底烧瓶中，精密加入内标溶液 5mL，加入二氯甲烷 5mL，搅拌混匀。在搅拌状态下，缓慢滴加氢氧化钾甲醇溶液 0.2mL，继续搅拌 10min 后，搅拌状态下加入硫酸氢钾 0.5g，继续搅拌 15min，搅拌状态下加入丙酮 15mL，继续搅拌约 1~2min 后，停止搅拌，用不带有

橡胶密封件的注射器吸取部分溶液，经  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤，得到含量（以环氧大豆油计）为 25、20、15、10、5mg 的系列标准测试溶液。

#### CA. 4. 3 样品测试溶液的制备

取生胶适量，剪成 1~2mm 的颗粒，精密称取 1g，置已放有磁力搅拌子的 150mL 磨口平底烧瓶中，精密加入内标溶液 5mL，加入环己烷 5mL，加入二氯甲烷 5mL，加塞，振摇或磁力搅拌约 2~3h 至完全溶解。移去瓶塞，在搅拌状态下，缓慢滴加氢氧化钾甲醇溶液 0.2mL，继续搅拌 10min 后，搅拌状态下加入硫酸氢钾 0.5g，继续搅拌 15min，搅拌状态下加入丙酮 15mL，继续搅拌约 1~2min 后，停止搅拌，用不带有橡胶密封件的注射器吸取部分溶液，经  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜过滤，得到样品测试溶液。

#### CA. 4. 4 色谱条件（推荐条件，可根据实际情况进行适当调整）

色谱柱为聚乙二醇毛细管色谱柱(DC-WAX,  $30\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$ )；升温程序：起始温度  $150^\circ\text{C}$ ，以  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $200^\circ\text{C}$ ，再以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $230^\circ\text{C}$ ，最后以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $240^\circ\text{C}$ ，保持 12min；载气为氮气，流速为  $2\text{mL}/\text{min}$ ；检测器为氢火焰离子化检测器 (FID)，检测器温度为  $260^\circ\text{C}$ ，氢气流速为  $40\ \text{mL}/\text{min}$ ，空气流速为  $400\ \text{mL}/\text{min}$ ，尾吹流速为  $20\ \text{mL}/\text{min}$ ；进样口温度为  $260^\circ\text{C}$ ，分流比为 5:1；进样量为  $1\ \mu\text{L}$ 。在上述色谱条件下，可测得棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯 (18:1 E)、二环氧亚油酸甲酯 (18:2 2E)、二环氧亚油酸甲酯(18:2 2E)等 5 种物质。

#### CA. 4. 5 测定 除另有规定外，一般采用第一法。

##### CA. 4. 5. 1 第一法（对照法）

根据生胶中环氧大豆油的含量制备相应标准测试溶液（一般使用环氧大豆油含量为 10 mg 的标准测试溶液），分别精密吸取标准测试溶液和样品测试溶液各  $1.0\ \mu\text{L}$ ，注入气相色谱仪，记录色谱图，分别记录棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯 (18:1 E)、二环氧亚油酸甲酯 (18:2 2E)、二环氧亚油酸甲酯(18:2 2E)色谱峰面积和内标色谱峰面积。

##### CA. 4. 5. 2 第二法（标准曲线法）

分别精密吸取不同含量的标准测试溶液各  $1.0\ \mu\text{L}$ ，注入气相色谱仪，记录色谱图，分别记录棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯 (18:1 E)、二环氧亚油酸甲酯 (18:2 2E)、二环氧亚油酸甲酯(18:2 2E)色谱峰面积和内标色谱峰面积，并计算棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯 (18:1 E)、二环氧亚油酸甲酯 (18:2 2E)、二环氧亚油酸甲酯(18:2 2E)等 5 种环氧大豆油相关物质的色谱峰总面积，以 5 种环氧大豆油相关物质色谱峰总面积与内标色谱峰面积的比值  $A_{\text{标}}/A_{\text{内标}}$  为 X 轴，以环氧大豆油含量 (mg) 为 Y 轴，绘制标准曲线。

精密吸取样品测试溶液  $1.0\ \mu\text{L}$ ，注入气相色谱仪，记录色谱图，分别记录棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯 (18:1 E)、二环氧亚油酸甲酯 (18:2 2E)、二环氧亚油酸甲酯(18:2 2E)色谱峰面积和内标色谱峰面积，并计算棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯 (18:1 E)、二环氧亚油酸甲酯 (18:2 2E)、二环氧亚油酸甲酯(18:2 2E)等 5 种环氧大豆油相关物质的色谱峰总面积与内标色谱峰面积的比值  $A_{\text{样}}/A_{\text{内标}}$ ，从标准曲线上求得样品溶液中环氧大豆油含量 (mg)。

#### CA. 5 结果

##### CA. 5. 1 第一法结果

按下式计算环氧大豆油相对百分含量：

$$P = (W_{\text{标}} \times R_{\text{样}} / R_{\text{标}}) / 1000 / M_{\text{样}} \times 100$$

式中：P 为环氧大豆油相对百分含量（%）； $W_{\text{标}}$  为标准溶液中环氧大豆油的含量（mg）；

$M_{\text{样}}$  为样品称重（g）；

$R_{\text{标}} = A_{\text{标}} / A_{\text{内标}}$ ， $A_{\text{标}}$  为标准溶液棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯（18:1 E）、二环氧亚油酸甲酯（18:2 2E）、二环氧亚油酸甲酯（18:2 2E）等 5 种环氧大豆油相关物质的色谱峰总面积， $A_{\text{内标}}$  为标准溶液内标色谱峰面积；

$R_{\text{样}} = A_{\text{样}} / A_{\text{内标}}$ ， $A_{\text{样}}$  为样品溶液棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、环氧油酸甲酯（18:1 E）、二环氧亚油酸甲酯（18:2 2E）、二环氧亚油酸甲酯（18:2 2E）等 5 种环氧大豆油相关物质的色谱峰总面积， $A_{\text{内标}}$  为样品溶液内标色谱峰面积。

### CA. 5.2 第二法结果

按下式计算环氧大豆油相对百分含量：

$$P = W_{\text{样}} / 1000 / M_{\text{样}} \times 100$$

式中：P 为环氧大豆油相对百分含量（%）； $W_{\text{样}}$  为标准曲线上求得样品溶液中环氧大豆油含量（mg）； $M_{\text{样}}$  为样品称重（g）

## 附录 C (规范性附录)

### B 可参考法：环氧大豆油（ESBO）含量的测定（电位滴定法）

#### CB. 1 原理

本方法适用于溴化丁基橡胶中稳定剂含量的测定。

稳定剂（环氧大豆油）用丙酮和氯仿从橡胶中抽提出来，在溴化四乙铵存在的情况下，通过用电位滴定法滴定环氧大豆油中环氧乙烷氧的方式来测定，滴定使用的标准溶液为溶解在乙酸中 0.02 mol/L 的高氯酸溶液。

#### CB. 2 仪器

CB. 2.1 自动滴定仪，备有：玻璃电极（非水电极）；Ag/AgCl 参比电极：内外部充满饱和氯化锂乙醇溶液。

CB. 2.2 电子天平，精度为 0.01 g；

CB. 2.3 电子天平，精度为 0.1 mg；

CB. 2.4 磁力搅拌器；

CB. 2.5 高型烧杯：100 mL；

CB. 2.6 容量瓶：500 mL，1000 mL；

CB. 2.7 移液管：10 mL，25 mL；

CB. 2.8 量筒：100 mL；

CB. 2.9 锥形瓶：50mL

#### CB. 3 试剂

所用试剂均为分析纯试剂

CB. 3.1 70%高氯酸水溶液；

CB. 3.2 乙酸酐；

CB. 3. 3 冰乙酸;

CB. 3. 4 邻苯二甲酸氢钾;

CB. 3. 5 20%溴化四乙铵乙酸溶液: 称取 2g 溴化四乙铵乙酸溶解于 10 mL 冰醋酸、摇匀;

CB. 3. 6 丙酮;

CB. 3. 7 氯仿;

CB. 3. 8 无水乙醇, 分析纯。

#### CB. 4 溶液配制

##### CB. 4. 1 当量 0. 1 mol/L 的高氯酸乙酸溶液:

用移液管取 8. 7 mL HClO<sub>4</sub> 至 1000 mL 容量瓶中, 用量筒加入 500 mL 冰醋酸, 再加入 20 mL 无水乙酸酐, 摇匀并用乙酸稀释至刻度;

此溶液使用前至少应放置 24 h。

##### CB. 4. 2 高氯酸乙酸溶液浓度的标定:

用邻苯二甲酸氢钾作为标准物进行电位滴定测定:

称取 0. 1~0. 2 g (精确至 0. 1 mg) 105~110 °C 恒重的基准试剂邻苯二甲酸氢钾, 将全部样品转移至装有磁力搅拌器的滴定烧杯, 加入 60 mL 乙酸搅拌至标准物完全溶解。

在溶解好的溶液中浸入电极, 用大约为 0. 1 mol/L 的高氯酸溶液进行滴定。

高氯酸标准溶液的浓度按下式进行计算:

$$c = \frac{m \times 1000}{V \times 204.22}$$

式中:

c: 高氯酸标准溶液的浓度。

m: 使用的邻苯二甲酸氢钾标准物质的量

V: 滴定时使用的高氯酸标准溶液的体积 mL

204. 22: 邻苯二甲酸氢钾的分子量 (当量)

#### CB. 5 操作步骤

##### A) 分析

先称取 50 mL 锥形瓶的质量 (精确至 0. 1 mg), 然后称取 1~1. 5 g 切成细粒的干橡胶 (精确至 0. 1 mg), 放入 50 mL 锥形瓶中, 用量筒加入 15 mL 氯仿, 震荡至胶完全溶解。

在溶解完全后, 用量筒加入 10 mL 丙酮和 10 mL 溴化四乙铵溶液, 称取混合液的质量, 加入搅拌子搅拌或震荡, 使胶全部析出, 然后用减量法称取出 30 g 左右的样品于小烧杯中, 浸入电极, 用标定好的高氯酸标准溶液进行滴定。

##### B) 空白试验

将 15 mL 氯仿, 10 mL 丙酮和 10 mL 溴化四乙铵溶液等体积混合, 按上述相同的方法进行电位滴定。

溴化四乙铵溶液滴定分析前开始配制。

注意: 聚合物溶解和电位滴定都必须在通风橱内进行。

## CB.6 计算

溴化丁基橡胶中稳定剂的百分含量 w%按下式进行计算：

$$w = \frac{(V - V_0) \cdot N \times 16 \times 10}{W \cdot X}$$

式中：

V：滴定样品所用的高氯酸标准溶液的体积(mL)

V<sub>0</sub>：空白试验中所用的高氯酸标准溶液的体积(mL)

N：所用高氯酸标准溶液的当量浓度

16：氧当量

X：稳定剂中环氧化乙烷氧含量%，一般取 6.6

W：移取部分液体中胶样质量，按下式进行计算

$$W = \frac{m_2 \times m}{m_1 - m_0}$$

m：胶样的质量

m<sub>0</sub>：空锥形瓶的质量

m<sub>1</sub>：混合液+空瓶的质量

m<sub>2</sub>：移取部分液体的质量。

## CB.7 分析结果的表示

对于每一试样取两次测定结果的算术平均值为分析结果，分析结果保留至小数点后二位。两次测定的相对偏差不大于 5%

附录 D  
(规范性附录)  
抗氧化剂含量的测定 (高效液相色谱法)

### D.1 原理

用环己烷/二氯甲烷混合溶液溶解生胶,用甲醇沉降,橡胶中的抗氧化剂(抗氧化剂 BHT、抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 1076 等 3 种不同抗氧化剂)溶于甲醇/环己烷/二氯甲烷混合溶液中,用液相色谱(HPLC)进行测定,用内标法进行定量分析。

### D.2 仪器

#### D.2.1 液相色谱仪

#### D.2.2 分析天平

D.2.3 移液管(5mL, 20mL),容量瓶(50mL,100mL,200mL),螺纹口样品管(60mL),注射器(不带有橡胶密封件),过滤器(0.45 μm 滤膜)

### D.3 试剂

除特殊规定外,本标准中所用的试剂均为分析纯试剂,所用实验用水为蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。

#### D.3.1 甲醇

#### D.3.2 环己烷

#### D.3.3 二氯甲烷

#### D.3.4 抗氧化剂 BHT

#### D.3.5 抗氧化剂 1010

#### D.3.6 抗氧化剂 1076

#### D.3.7 抗氧化剂 3114

### D.4 操作步骤

#### D.4.1 内标溶液的制备

取 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰尿酸酯(抗氧化剂 3114)约 100mg,精密称定,置 50mL 容量瓶中,用二氯甲烷适量溶解,加二氯甲烷至刻度,摇匀,得到内标储备液。精密吸取内标储备液 5mL,至 200mL 容量瓶中,加二氯甲烷至刻度,摇匀,得到抗氧化剂 3114 浓度为 0.05 mg/mL 的内标溶液。

#### D.4.2 标准测试溶液的制备

分别取抗氧化剂 BHT、抗氧化剂 1010、抗氧化剂 1076 各 100mg,精密称定,至 100mL 容量瓶中,加二氯甲烷适量,振摇溶解后,加二氯甲烷至刻度,混匀,得到各抗氧化剂浓度均为 1 mg/mL 的混合标准储备溶液。分别精密吸取 1 mg/mL 混合标准储备溶液各 25mL、10mL、5mL、2.5mL、1 mL,分别至 50mL 容量瓶中,用二氯甲烷稀释至刻度,混匀,得到浓度分别为 0.5、0.2、0.1、0.05、0.02mg/mL 的混合标准溶液。精密吸取系列浓度的混合标准溶液各 1mL,置 60mL

螺纹口样品管中，精密加入内标溶液 5mL，加入环己烷 5mL，加入甲醇 15mL，旋紧拧盖，振摇混匀，用不带有橡胶密封件的注射器吸取部分溶液，经 0.45 μm 滤膜过滤，得到系列浓度标准测试溶液。

#### D. 4. 3 样品测试溶液的制备

取生胶适量，剪成 1~2mm 的颗粒，精密称取 1g，置 60mL 螺纹口样品管中，精密加入内标溶液 5mL，加入环己烷 5mL（为提高溶解速度，可另加入 5mL 二氯甲烷），旋紧拧盖，振摇约 3 小时至完全溶解，加入甲醇 15mL，旋紧拧盖，剧烈振摇约 1min，用不带有橡胶密封件的注射器吸取部分溶液，经 0.45 μm 滤膜过滤，得到样品测试溶液。

#### D. 4. 4 色谱条件（推荐条件，可根据实际情况进行适当调整）

色谱柱为十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂（Agilent XDB C18, 5μm, 4.6 × 150mm）。流动相 A 相为水，B 相为异丙醇和乙腈体积比 1: 1 的混合溶液；流速为 1.5mL/min；洗脱梯度：B 相起始比例为 70%，保持 1min，至 7min 时 B 相比比例线性增加至 84%，至 18min 时 B 相比比例线性增加至 95%，至 24min 时 B 相比比例线性增加至 96%，至 25min 时 B 相比比例线性降低至 70%，保持 2min。进样体积为 20 μL。检测器为紫外检测器，检测波长为 280nm。样品储存温度为 5℃，柱温为室温。

在上述色谱条件下，可测定 3 种不同抗氧化剂：抗氧化剂 BHT、抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 1076。

#### D. 4. 5 测定法 除另有规定外，一般采用第一法。

##### D. 4. 5. 1 第一法（对照法）

根据生胶中抗氧化剂的种类和含量制备相应标准测试溶液，分别精密吸取标准测试溶液和样品测试溶液各 20 μL，注入液相色谱仪，记录色谱图，分别记录相关抗氧化剂色谱峰面积和内标色谱峰面积。

##### D. 4. 5. 2 第二法（标准曲线法）

分别精密吸取不同浓度对照测试溶液各 20 μL，注入液相色谱仪，记录色谱图，分别记录相关抗氧化剂色谱峰面积和内标色谱峰面积，以色谱峰面积比值  $A_{\text{标}x}/A_{\text{内标}}$  为 X 轴，以抗氧化剂不同含量（mg）为 Y 轴，绘制标准曲线。

精密吸取样品测试溶液 20 μL，注入液相色谱仪，记录色谱图，分别记录相关抗氧化剂色谱峰面积和内标色谱峰面积，并计算色谱峰面积比值  $A_{\text{样}x}/A_{\text{内标}}$ ，从标准曲线上求得样品溶液中相关抗氧化剂含量（mg）。

## D. 5 结果

### D. 5. 1 第一法结果

按下式计算相关抗氧化剂相对百分含量：

$$P_x = (W_{\text{标}x} \times R_{\text{样}} / R_{\text{标}}) / 1000 / M_{\text{样}} \times 100$$

式中： $P_x$  为相关抗氧化剂相对百分含量（%）

$W_{\text{标}x}$  为标准溶液中相关抗氧化剂的含量（mg）

$M_{\text{样}}$  为样品称重（g）

$R_{\text{标}x} = A_{\text{标}x} / A_{\text{内标}}$ ， $A_{\text{标}x}$  为标准溶液相关抗氧化剂色谱峰面积， $A_{\text{内标}}$  为标准溶液内标色

峰面积

$R_{\text{样}x} = A_{\text{样}x} / A_{\text{内标}}$ ， $A_{\text{样}x}$ 为样品溶液相关抗氧化剂色谱峰面积， $A_{\text{内标}}$ 为样品溶液内标色谱峰面积

#### D.5.2 第二法结果

按下式计算抗氧化剂相对百分含量：

$$P_x = W_{\text{样}} / 1000 / M_{\text{样}} \times 100$$

式中： $P_x$ 为相关抗氧化剂相对百分含量（%）

$W_{\text{样}}$ 为标准曲线上求得样品溶液中相关抗氧化剂含量（mg）

$M_{\text{样}}$ 为样品称重（g）





附录 E  
(规范性附录)  
不饱和度的测定

### E.1 方法原理

将一定量的生胶溶于四氯化碳溶液中，加入溴化碘溶液与其反应，加入过量的碘化钾溶液与剩余溴化碘反应生成碘，用硫代硫酸钠标准溶液滴定所生成的碘。做空白实验。计算。

### E.2 仪器

恒温水浴锅，恒温水浴振荡器，酸式滴定管（25mL），移液管（10mL），量筒（5、10、100mL），碘量瓶（250mL），烧杯（100、400mL），棕色试剂瓶（500mL、1000mL、5L），无色试剂瓶（500mL），玻璃棒，吸耳球

### E.3 试剂

除特殊规定外，本标准中所用的试剂均为分析纯试剂，所用实验用水为蒸馏水、去离子水或相当纯度的水。

#### E.3.1 溴化碘

#### E.3.2 硫代硫酸钠

#### E.3.3 四氯化碳

#### E.3.4 碘化钾

#### E.3.5 可溶性淀粉

### E.4 试剂的准备

#### E.4.1 溴化碘溶液（0.1mol/L）的配制

准备好洗净干燥的 5L 棕色试剂瓶，10 瓶 500mL 的四氯化碳溶液。先在棕色试剂瓶中加入 1000mL 四氯化碳，从冰箱中取出溴化碘，开瓶后直接倒入 5L 棕色试剂瓶中，溴化碘试剂瓶倒入适量的四氯化碳，溶解剩余的溴化碘，转移至 5L 棕色试剂瓶中，重复多次直到将试剂瓶中的溴化碘全部转移至 5L 棕色试剂瓶中，加入适量的四氯化碳，盖上瓶盖摇晃，待溴化碘全部溶解后，将剩余的四氯化碳加入 5L 棕色试剂瓶中，用玻璃棒搅拌均匀。避光静置一个月。待用。

#### E.4.2 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定

##### E.4.2.1 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的配制

称取 26g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) (或 16g 无水硫代硫酸钠)，溶于 1000mL 水中，缓缓煮沸 10min，冷却。放置两周后过滤备用。

##### E.4.2.2 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的标定

称取 0.18g 于  $120^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  烘至恒重的基准重铬酸钾，称准至 0.0001g。置于碘量瓶中，

溶于 25mL 水，加 2g 碘化钾及 20mL 硫酸溶液(20%)，摇匀，于暗处放置 10min。加 150mL 水，用配制好的硫代硫酸钠溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}]$ 滴定。近终点时加 2mL 淀粉指示液(10g/L)，继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色。同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液浓度按下式计算：

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{重铬酸钾}}}{(V - V_{\text{空白}}) \times 0.04903}$$

C 为硫代硫酸钠标准溶液浓度，单位 mol/L；m 为重铬酸钾质量，单位 g；V 为滴定重铬酸钾消耗的硫代硫酸钠标准溶液的量，单位 mL； $V_{\text{空白}}$  为滴定空白溶液消耗的硫代硫酸钠标准溶液的量，单位 mL；0.04903 为与 1.00mL 硫代硫酸钠标准溶液 $[c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000\text{mol/L}]$ 相当的以克表示的重铬酸钾的质量。

#### E. 4.3 碘化钾溶液（10%）的配制

用天平称取 50g 分析纯的碘化钾固体于 400mL 烧杯中，用量筒量取 450mL 蒸馏水，溶解并全部转移至 500mL 棕色试剂瓶中。待用。

#### E. 4.4 淀粉指示剂（0.5%）的配制

称取 2.5g 淀粉放入 50mL 烧杯，量取 500mL 蒸馏水，先用数滴把淀粉调至成糊状，再取约 400mL 水在电炉上加热至微沸时，倒入糊状淀粉，再用剩余蒸馏水冲洗 50mL 烧杯 3 次，洗液倒入烧杯，然后微沸 3 分钟。淀粉指示剂存放不能超过两周。

### E. 5 操作步骤

#### E. 5.1 称胶

称取 0.500 g 生胶，称准至 0.0001g，置于 250mL 碘量瓶中。

#### E. 5.2 溶胶

用量筒量取 50mL 四氯化碳溶液，加入碘量瓶中，放置于恒温水浴振荡器上，转速 100/min，温度 25℃，振荡 2h。

#### E. 5.3 加入溴化碘

用移液管准确移取 10mL 0.1mol/L 溴化碘溶液于已溶胶的碘量瓶中，摇匀，恒温水浴锅中 25℃ 避光放置 0.5h（反应时间严格控制在 0.5h，时间太短，加成不完全，时间太长，会发生取代等副反应）。

#### E. 5.4 加入碘化钾

用量筒量取 10mL 10%的碘化钾溶液，加入已到反应时间的碘量瓶中，摇匀。

#### E. 5.5 滴定

用 0.1mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定，临近终点时，溶液上层呈淡黄色，下层呈浅粉色，然后加入 5mL 0.5%的淀粉指示剂，继而滴定至蓝色消失即为终点。

#### E. 5.6 空白实验

用量筒量取 50mL 四氯化碳溶液与碘量瓶中，重复步骤 E. 5. 3 到 E. 5. 5 。

## E. 6 结果

$$I = \frac{c \cdot (V_0 - V) \times 12.69}{m}$$

### E. 6. 1 按下式计算生胶的碘值：

式中： I：生胶的碘值，g 碘/100g 胶；V<sub>0</sub>：滴定空白所需硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL； V：滴定样品所需硫代硫酸钠标准滴定溶液的体积，mL； c：硫代硫酸钠标准滴定溶液的物质的量浓度，mol/L； m：生胶样品质量，g 。

### E. 5. 2 不饱和度

按下式计算生胶不饱和度：

$$X = \frac{I \cdot M}{126.9 \times 3}$$

式中： X：生胶不饱和度； I：生胶样品碘值，g 碘/100g 胶； M：丁基橡胶单体的平均分子量，其典型值为 56. 393； 126. 9：碘原子量。

实验分析结果以两次重复测定的算术平均值为准。在重复性条件下两次测定结果的差值，碘值不应大于 0. 2gI/100g 胶，不饱和度不应大于 0. 02。



## 附录 F (规范性附录)

### A 仲裁法:硬脂酸钙含量的测定(气相色谱法)

#### FA.1 原理

用环己烷/二氯甲烷混合溶液溶解生胶,生胶中的棕榈酸钙和硬脂酸钙被硫酸酸化成棕榈酸和硬脂酸,甲醇沉降生胶后,棕榈酸和硬脂酸与甲醇在酸性条件下生成甲酯,棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯溶于甲醇/环己烷/二氯甲烷混合溶液中,用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)进行测定。用内标法进行定量分析。

#### FA.2 仪器

FA.2.1 气相色谱-氢火焰离子化检测器,烘箱

FA.2.2 分析天平

FA.2.3 移液管(5mL, 20mL),容量瓶(50mL, 200mL),螺纹口样品管(60mL),注射器(不带有橡胶密封件),过滤器(0.45 μm 滤膜)

#### FA.3 试剂

除特殊规定外,本标准中所用的试剂均为分析纯试剂。

FA.3.1 二苯甲酮

FA.3.2 环己烷

FA.3.3 二氯甲烷

FA.3.4 甲醇

FA.3.5 浓硫酸

FA.3.6 硬脂酸钙

FA.3.7 碳酸氢钠

#### FA.4 操作步骤

##### FA.4.1 10%硫酸甲醇溶液的配制

吸取浓硫酸 5mL,冷水浴条件下,缓慢滴加于已装有甲醇约 30mL 的 50mL 容量瓶中,滴加浓硫酸的同时轻轻振摇容量瓶,浓硫酸滴加完全后,待其温度降至室温,加甲醇至刻度,混匀。

##### FA.4.2 标准溶液稀释溶剂的配制

吸取 10%硫酸甲醇溶液 6mL,至 200mL 容量瓶中,加二氯甲烷至刻度,混匀,得到标准溶液稀释溶剂。

##### FA.4.3 二苯甲酮内标溶液的制备

精密称取 600mg 二苯甲酮,置于 50mL 容量瓶中,用二氯甲烷溶解并稀释至刻度,得到二苯甲酮储备液;精密量取二苯甲酮环己烷储备液 10mL,至 200mL 容量瓶中,加环己烷至

刻度，得到浓度为 0.6mg/mL 的二苯甲酮内标溶液。

#### FA. 4.4 标准测试溶液的制备

取硬脂酸钙约 50mg，精密称定，至 50mL 容量瓶中，用适量标准溶液稀释溶剂溶解，加标准溶液稀释溶剂至刻度，得到浓度约为 1 mg/mL（以硬脂酸钙计算）的硬脂酸标准溶液；分别精密吸取 1 mg/mL（以硬脂酸钙计算）硬脂酸标准溶液 25、10mL，至 50mL 容量瓶中，加标准溶液稀释溶剂至刻度，混匀得到浓度约为 0.5、0.2 mg/mL（以硬脂酸钙计算）的硬脂酸标准溶液。分别精密吸取硬脂酸溶液 1.0、0.5、0.2 mg/mL 各 10mL，置 60mL 螺纹口样品管中，精密加入内标溶液 5mL，滴加 10%硫酸甲醇溶液 0.3mL 后，加入甲醇 15mL，混匀，旋紧拧盖，置烘箱中，50℃放置 90min，取出样品管，待其温度降至室温，加入碳酸氢钠 0.8~1.0g，具塞密闭，激烈振摇约 30s，静置待其澄清，用不带有橡胶密封件的注射器吸取部分溶液，经 0.45 μm 滤膜过滤，得到含量（以硬脂酸钙计算）为 10、5、2、1mg 的系列浓度硬脂酸甲酯标准测试溶液。另分别取硬脂酸钙约 20、40mg，精密称定，按样品溶液制备方法进行操作，得到含量（以硬脂酸钙计算）为 20、40mg 的系列浓度硬脂酸甲酯标准测试溶液。

（注：用标准溶液稀释溶剂溶解法制得硬脂酸甲酯标准测试溶液含量一般不大于 20 mg（以硬脂酸钙计算），制备更高含量的标准测试溶液，可直接取适量硬脂酸钙精密称定，按“样品溶液的制备”项下方法进行操作）

#### FA. 4.5 样品溶液的制备

取生胶样品 1g，剪碎，精密称定，置 60mL 螺纹口样品管中，加二氯甲烷 10mL，精密加入内标溶液 5mL，旋紧拧盖，振摇至溶解，涡旋状态下滴加 10%硫酸甲醇溶液 0.6mL，加入甲醇 15mL，具塞密闭，激烈振摇约 30s，置烘箱中，50℃放置 90min，取出样品管，待其温度降至室温，加入碳酸氢钠 0.8~1.0g，旋紧拧盖，激烈振摇约 30s，静置待其澄清，用不带有橡胶密封件的注射器吸取部分溶液，经 0.45 μm 滤膜过滤，得到样品测试溶液。（注：本法测试硬脂酸钙的最高含量约为 50mg，如需测试更高含量的硬脂酸钙，应减小样品量，或适当增加硫酸用量）

#### FA. 4.6 色谱条件（推荐条件，可根据实际情况进行适当调整）

色谱柱为聚乙二醇毛细管色谱柱（DB-WAX，30m×0.25mm×0.25 μm）；升温程序：起始温度 150℃，以 25℃/min 升温至 200℃，再以 10℃/min 升温至 230℃，最后以 5℃/min 升温至 240℃，保持 5min；载气为氮气，流速为 2mL/min；检测器为氢火焰离子化检测器（FID），检测器温度为 260℃，氢气流速为 40 mL/min，空气流速为 400 mL/min，尾吹流速为 20 mL/min；进样口温度为 260℃，分流比为 5:1；进样量为 1 μL。在上述色谱条件下，可测得棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯和二苯甲酮色谱峰。

#### FA. 4.7 测定法 除另有规定外，一般采用第一法。

##### FA. 4.7.1 第一法（对照法）

根据生胶中硬脂酸钙不同含量制备相应含量标准测试溶液（溴化丁基橡胶测定可使用含量为 20 mg（以硬脂酸钙计算）的标准测试溶液，氯化丁基橡胶、丁基橡胶和溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶测定可使用含量为 10 mg（以硬脂酸钙计算）的标准测试溶液），分别精密吸取标准测试溶液和样品测试溶液各 1 μL，注入气相色谱仪，记录色谱图，分别记录棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯色谱峰面积和二苯甲酮色谱峰面积。

#### FA. 4. 7. 2 第二法（标准曲线法）

分别精密吸取不同浓度标准测试溶液各  $1\mu\text{L}$ ，注入气相色谱仪，记录色谱图，分别记录棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯色谱峰面积和二苯甲酮色谱峰面积，以色谱峰面积比值  $(A_{\text{标}1}+A_{\text{标}2})/A_{\text{内标}}$  为 X 轴，以硬脂酸钙含量 (mg) 为 Y 轴，绘制标准曲线。

精密吸取样品测试溶液  $1\mu\text{L}$ ，注入气相色谱仪，记录色谱图，分别记录棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯色谱峰面积和二苯甲酮色谱峰面积，并计算色谱峰面积比值  $(A_{\text{样}1}+A_{\text{样}2})/A_{\text{内标}}$ ，从标准曲线上求得样品溶液中硬脂酸钙含量 (mg)。

### FA. 5 结果

#### FA. 5. 1 第一法结果

按下式计算硬脂酸钙相对百分含量：

$$P = (W_{\text{标}} \times R_{\text{样}} / R_{\text{标}}) / 1000 / M_{\text{样}} \times 100$$

式中：P 为硬脂酸钙相对百分含量（%）； $W_{\text{标}}$  为标准溶液中硬脂酸钙的含量 (mg)； $M_{\text{样}}$  为样品称重 (g)。

$R_{\text{标}} = (A_{\text{标}1} + A_{\text{标}2}) / A_{\text{内标}}$ ， $A_{\text{标}1}$  为标准溶液棕榈酸甲酯色谱峰面积， $A_{\text{标}2}$  为标准溶液硬脂酸甲酯色谱峰面积， $A_{\text{内标}}$  为标准溶液内标色谱峰面积。

$R_{\text{样}} = (A_{\text{样}1} + A_{\text{样}2}) / A_{\text{内标}}$ ， $A_{\text{样}1}$  为样品溶液棕榈酸甲酯色谱峰面积， $A_{\text{样}2}$  为样品溶液硬脂酸甲酯色谱峰面积， $A_{\text{内标}}$  为样品溶液内标色谱峰面积。

#### FA. 5. 2 第二法结果

按下式计算硬脂酸钙相对百分含量：

$$P = W_{\text{样}} / 1000 / M_{\text{样}} \times 100$$

式中：P 为硬脂酸钙相对百分含量（%）； $W_{\text{样}}$  为标准曲线上求得样品溶液中硬脂酸钙含量 (mg)； $M_{\text{样}}$  为样品称重 (g)。

附录 F  
(规范性附录)

B 可参考法:硬脂酸钙含量的测定 (滴定法)

FB. 1 原理

在橡胶样品进行灰分测定后,取其灰分用 1:1 盐酸溶解,用 1mol/L 的氢氧化钠溶液调节 pH 值为 10 左右,以铬黑 T 为指示剂,以三乙醇胺为掩蔽剂,用 EDTA 滴定丁基橡胶中的总硬脂酸钙含量。

FB. 2 试剂及材料

除特别注明外,所用的水均三级水,试剂均为分析纯。

FB. 2.1 三乙醇胺、盐酸、氯化钠、氢氧化钠、氨水、氯化铵

FB. 2.2 锥形瓶: 250mL

FB. 2.3 量筒: 10mL、25mL

FB. 2.4 滴定管: 2mL 微量滴定管,分度值为 0.02mL。

FB. 2.5 容量瓶: 250mL

FB. 2.6 EDTA 标准滴定溶液:  $C_{\text{EDTA}}=0.02 \text{ mol/L}$

FB. 2.7 1%铬黑 T 指示剂: 将 1g 铬黑 T 和 99g 氯化钠用玛瑙研钵研成细末,并混合均匀

FB. 2.8 1mol/L 氢氧化钠: 称取 4g 氢氧化钠溶于 100mL 蒸馏水中。

FB. 2.9 1:1 三乙醇胺: 1 体积的蒸馏水与 1 体积的三乙醇胺等体积混合。

FB. 2.10 1:1 盐酸: 1 体积的蒸馏水与 1 体积的盐酸等体积混合。

FB. 2.11 缓冲溶液: 在一个 1000mL 的容量瓶中将 67.5g 氯化铵溶解在 300mL 蒸馏水中,加入 570mL 氢氧化铵并用蒸馏水稀释至刻度。

FB. 3 仪器及设备

FB. 3.1 电子天平: 精确至 0.1mg

FB. 4 测试步骤

FB. 4.1 丁基橡胶中硬脂酸钙的测定

将进行橡胶灰分测试后得到的灰分用 5mL 1:1 盐酸溶解后,转移至 250mL 锥形瓶中,用 100mL 蒸馏水反复冲洗坩埚并全部转移至锥形瓶内,用 1mol/L 氢氧化钠调节 pH 值为 9~10,依次加入 10mL 缓冲溶液,1:1 三乙醇胺 25mL,1%铬黑 T 指示剂 0.095g,用 EDTA 标准溶液滴定至蓝色即为终点。

FB. 4.2 卤化丁基橡胶中硬脂酸钙的测定

将进行橡胶灰分测试后得到的灰分用 5mL 1:1 盐酸溶解后,转移至 250mL 容量瓶中,用蒸馏水反复冲洗坩埚,稀释至刻度,摇匀。用移液管移取样品 100mL 于 250 锥形瓶中,用

1mol/L 氢氧化钠调节 pH 值为 9~10，依次加入 10mL 缓冲溶液，1:1 三乙醇胺 25mL，1%铬黑 T 指示剂 0.095g，用 EDTA 标准溶液滴定至蓝色即为终点。

## FB.5 计算

FB.5.1 丁基橡胶中硬脂酸钙含量用下式计算：

$$W = \frac{C \cdot V \times 60.704}{m}$$

式中：

W: 样品中硬脂酸钙的质量分数, %;

C: EDTA 标准滴定溶液的物质的量浓度, mol/L;

V: 消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m: 测定灰分时橡胶的样品质量, g。

607.04: 硬脂酸钙的摩尔质量, g/mol。

5.2 卤化丁基橡胶中硬脂酸钙含量用下式计算：

$$W = \frac{C \cdot V \times 60.704}{m \times \frac{100}{250}}$$

式中：

W: 样品中硬脂酸钙的质量分数, %;

c: EDTA 标准滴定溶液的物质的量浓度, mol/L;

V: 消耗 EDTA 标准滴定溶液的体积, mL;

m: 测定灰分时丁基胶的样品质量, g。

607.04: 硬脂酸钙的摩尔质量, g/mol。

## FB.6 分析结果的表示

对于任何一样品，均需以两次重复测定的算术平均值表示分析结果，计算至小数点后第三位，报告至小数点后第二位。

## FB.7 重复性

同一操作人员，使用同一台仪器，对同一试样在相同的条件下，用正常正确的操作方法进行重复测定，其测定结果的差值，不应大于 0.02%。



附录 G  
(规范性附录)  
卤素含量的测定 (X 射线荧光光谱法)

G.1 原理

利用样品对 X 射线的吸收随样品中的成分及其多少而变化来定性或定量测定样品中的成分。采用 X-射线荧光光谱法测定橡胶中的卤素含量。

G.2 仪器或设备

X 射线荧光光谱仪, 平板硫化机 (10 吨), 镶样机

G.3 待检橡胶片的制作

取橡胶样品若干, 夹在两层聚酯薄膜之间, 放入与 X 射线荧光光谱仪样品杯相匹配的模具中, 在 120℃、10 吨的压力下压缩 5min, 然后在 10 吨的压力下冷却压缩 5min; 在镶样机上将压制好的橡胶片夹在两层聚酯薄膜之间, 在 130℃ 的温度下加热 8min, 然后冷却 7min, 备用。

G.4 氯和溴的测定

将制备好的橡胶片放入 X-射线荧光光谱仪的样品盒, 对橡胶进行氯和溴等卤素含量的测定。

G.5 试验结果

每次测定应做平行试验两次, 测试结果保留三位有效数字, 两次试验的结果误差不得超过 5%。以两次试验的平均数作为试验的最终检验结果。溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚橡胶溴含量的重量百分比结果乘以 0.675 即为其摩尔百分比结果。