

SH

中华人民共和国石油化工有限公司

SH/T XXXXX—XXXX

溴化异丁烯-异戊二烯橡胶（BIIR）中溴含量的测定 X 荧光光谱法

Determination of bromine content of brominated isobutene-isoprene rubber —X  
fluorescence spectrometry

点击此处添加与国际标准一致性程度的标识

（报批稿）

（本稿完成日期：2022-03-11）

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本文件按照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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油化工集团有限公司提出。

本文件由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会合成橡胶分技术委员会（SAC/TC 35/SC 6）归口。

本文件起草单位：山东京博中聚新材料有限公司、中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司、中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院、浙江信汇新材料股份有限公司、镇江奇美化工有限公司、黄河三角洲京博化工研究院有限公司、厦门海关技术中心、国家石化有机原料合成树脂质检中心。

本文件主要起草人：李成、任学斌、于洪洸、曹庚振、吴星维、贾慧青、赵传华、肖彦亮、姜涛、朱桃红。

# 溴化异丁烯-异戊二烯橡胶（BIIR）中溴含量的测定 X 荧光光谱法

## 1 范围

本文件描述了采用X射线荧光光谱仪测定溴化异丁烯-异戊二烯橡胶（BIIR）中溴含量的方法。  
本文件适用于溴含量质量分数在1.00%~3.00%范围的BIIR。

## 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/T15340 天然、合成生胶取样及制样方法

## 3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

## 4 方法概要

将试样置于从X-射线源发射出来的射线束中，产生的特征X-射线经晶体分光后，通过探测器测量溴元素特征X-射线的波长（能量）强度。根据建立的标准曲线和测量的X-射线荧光强度，计算出样品中溴的质量分数。

## 5 试剂与材料

- 5.1 溴代十六烷，分析纯。
- 5.2 正己烷，分析纯。
- 5.3 异丁烯-异戊二烯橡胶，挥发分（质量分数）不大于0.3%。
- 5.4 聚四氟乙烯薄膜，厚度 $0.1\text{mm} \pm 0.01\text{mm}$ 。
- 5.5 注射器，1mL。
- 5.6 烧杯，1000mL。

## 6 仪器设备

### 6.1 X 射线荧光光谱仪

- 6.1.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪应配备以下部件：

- a) 分光晶体：标准样品和待测样品使用相同的晶体；
- b) 探测器：闪烁计数器；
- c) 光路：真空；
- d) X射线光管：铯靶或其他靶材。

#### 6.1.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪应配备以下部件：

- a) 探测器：半导体探测器；
- b) X射线光管：铯靶或其他靶材。

#### 6.2 热压机

- a) 温度可控制在 $125^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ；
- b) 压力不小于50kN；
- c) 压盘使用面积不小于 $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ 。

#### 6.3 分析天平

精度0.1mg。

#### 6.4 模具

尺寸 $100\text{mm} \times 96\text{mm} \times 7\text{mm}$ ，孔径 $38\text{mm} \pm 5\text{mm}$ ，也可按照X荧光光谱仪的样品架尺寸进行加工。模具的示意图见图1。

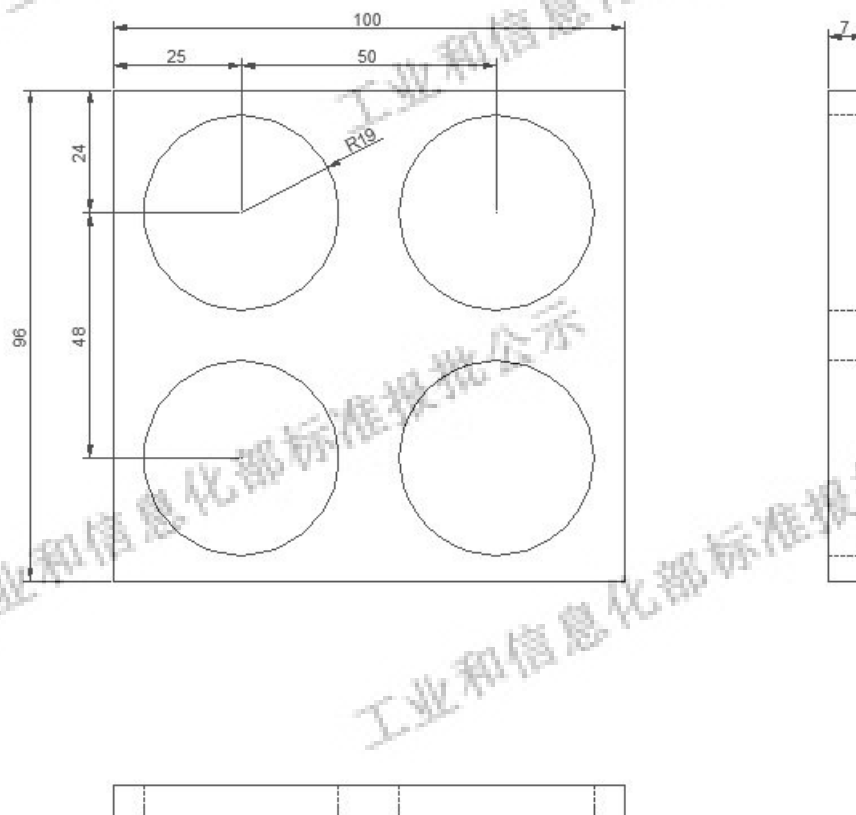


图1 模具的示意图

## 6.5 恒温水浴

温度可控制在95℃左右。

## 6.6 开炼机

辊距可控制在 $0.2\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ ，辊筒温度可控制在 $115^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。

## 7 取样和制样

### 7.1 取样

按照GB/T 15340取样。

### 7.2 制样

#### 7.2.1 胶液的配制

分别称取约50g的异丁烯-异戊二烯橡胶(5.3)，精确至0.1mg，将其剪成长约2mm、宽约1.5mm的小条，放置于七个烧杯(5.6)中，每个烧杯中加入约650mL正己烷(5.2)，使用聚四氟乙烯薄膜(5.4)密封，放到振荡器上振荡12h，直至样品完全溶解。

#### 7.2.2 标准样品的制备

##### 7.2.2.1 配制标准溶液

称取一定量的溴代十六烷(5.1)，精确至0.1mg，分别加入到按7.2.1配制的胶液中，搅拌使其混合均匀，配制成溴含量质量分数为1.00%、1.40%、1.70%、2.00%、2.30%、2.60%、3.00%的标准溶液。

标准溶液中溴含量以质量分数 $\omega_0$ 计，以%表示，按公式(1)计算：

$$\omega_0 = \frac{mM_1}{(m+m_0)M_2} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$m$  —— 溴代十六烷质量的数值，单位为克(g)；

$m_0$  —— 异丁烯-异戊二烯橡胶质量的数值，单位为克(g)；

$M_1$  —— 溴元素的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ( $M_1=79.90$ )；

$M_2$  —— 溴代十六烷的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔(g/mol) ( $M_2=305.35$ )。

##### 7.2.2.2 烘干

将按7.2.2.1配置的7个标准溶液分别置于约95℃的水浴中加热至胶液凝固，取出烧杯中的干胶。设定开炼机辊距为 $0.2\text{mm} \pm 0.05\text{mm}$ ，辊筒温度为 $115^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ，将干胶过辊3次。将干胶折叠，在辊距为 $2\text{mm} \pm 0.2\text{mm}$ 的条件下过辊下片。

##### 7.2.2.3 制片

将胶样裁切为质量约5g~6g的圆形胶片，放入模具(6.4)的圆孔中，模具上下两面盖上聚四氟乙烯薄膜(5.4)，将模具放入热压机(6.2)（推荐温度 $125^\circ\text{C}$ ，时间15min）中热压成型，热压过程中排气3次，热压后将模具夹至光滑的冷却板中冷却至室温，用镊子将胶片取出，得到表面光滑的测试试样。

## 8 试验步骤

### 8.1 准备仪器

打开X射线荧光光谱仪（6.1）主机及工作站，仪器稳定30min以上。

### 8.2 谱峰强度的测定

典型测定参数见表1，依次对7.2.2制备的标准样品试片进行扫描，每个标准试片重复扫描3次，记录谱峰强度，取其平均值作为该试片溴元素的谱峰强度。

表1 典型测定参数

项目	参数
温度	36.5℃±0.5℃
光路氛围	真空或空气
X射线	电压50kV, 电流4.00mA
探测时间	40s
溴的峰位置	Br-KA: 29.950度

### 8.3 标准曲线的绘制

以溴元素的谱峰强度为横坐标，溴含量为纵坐标绘制标准曲线，标准曲线线性相关系数不应低于0.99。

### 8.4 试样的测定

按照7.2.2.3制备测试试片，按照8.2规定进行X荧光光谱扫描，记录溴元素的谱峰强度。

注：为获得好的重复性，建议在45min内完成测定。

## 9 结果计算

样品中溴含量以质量分数 $\omega$ 计，以%表示，按公式（2）计算：

$$\omega = A \times I + B \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$A$  ——标准曲线回归方程中斜率；

$I$  ——溴元素谱峰强度的数值；

$B$  ——标准曲线回归方程中截距。

取两次重复测定结果的算术平均值作为试验结果，结果保留到小数点后两位。

## 10 精密度

参见附录A。

## 11 试验报告

试验报告应至少包括下列内容：

a) 本文件的编号；

- b) 关于样品的详细信息；
- c) 试验结果；
- d) 本文件未规定的任何自选操作；
- e) 试验中观察到的异常现象；
- f) 试验日期。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

## 附录 A

(资料性)

## 精密度

## A.1 总则

按照 GB/T 6379.2 的规定确定了方法的精密度。按照实验室间精密度试验方案 (ITP)，选择两个不同溴含量的样品，在七个不同实验室开展精密度试验，每个实验室在连续两周内的不同两天对样品进行测定，两次试验间隔为一周。每个样品每次重复测定两次。

本次精密度试验使用的溴含量标准样品由负责起草单位统一制备，分发至参加实验室，各实验室按照本方法的要求建立标准曲线。

## A.2 精密度结果

A.2.1 精密度数值 (95%置信水平) 见表 A.1。

A.2.2 重复性：在重复性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值或相对差值不大于表 A.1 中的  $r$  值或 ( $r$ ) 值。

A.2.3 再现性：在再现性条件下获得的两次独立测试结果的绝对差值或相对差值不大于表 A.1 中的  $R$  值或 ( $R$ ) 值。

表 A.1 精密度数值

材料	平均值/%	实验室内			实验室间			实验室数量
		$s_r$	$r$	( $r$ )	$s_R$	$R$	( $R$ )	
BIIR-1	1.75	0.0272	0.0769	4.39	0.0505	0.143	8.17	7
BIIR-2	2.14	0.0296	0.0837	3.91	0.0468	0.132	6.17	7

表中符号定义如下：  
 $s_r$ ：重复性标准差，用测量单位表示；  
 $r$ ：重复性，以测量值单位表示；  
( $r$ )：重复性，以相对百分数表示；  
 $s_R$ ：再现性标准差，用测量单位表示；  
 $R$ ：再现性，以测量值单位表示；  
( $R$ )：再现性，以相对百分数表示。



参 考 文 献

[1] GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

---