

ICS 71.080.99

G 15

备案号:38617—2013

HG

# 中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4366—2012

## 稳定性同位素<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 双标记-氨基脲

Stable isotope <sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N labelled semicarbazide

2012-12-28 发布

2013-06-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

## 前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第一部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国肥料和土壤调理剂标准化技术委员会(SAC/TC105)归口。

本标准负责起草单位：上海化工研究院。

本标准主要起草人：宋明鸣、杜晓宁、李美华、刘卫霞。

本标准为首次发布。

稳定性同位素<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 双标记-氨基脲

1 范围

本标准规定了稳定性同位素<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 双标记-氨基脲(<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N-SEM)的要求、试验方法、检验规则、包装、标识、运输和贮存。

本标准适用于以全<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 双标记的联氨(水合肼)和尿素为原料,通过有机合成法制备的全<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N双标记的稳定性同位素氨基脲产品。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 20622—2006 稳定性同位素<sup>15</sup>N 无机标记化合物
- HG/T 3789—2005 稳定性同位素 氦气

3 符号与缩略语

3.1

同位素原子的表示:<sup>m</sup>A

其中 A 表示元素符号,<sup>m</sup>表示该元素的同位素的原子质量数。例如:<sup>15</sup>N 表示氮元素中质量数为 15 的同位素氮原子。

3.2

同位素丰度的单位表示:atom%<sup>m</sup>A

表示 A 元素的质量数为 <sup>m</sup> 的原子占 A 元素的原子百分数。例如:atom%<sup>15</sup>N 表示质量数为 15 的同位素氮原子在氮元素中所占的原子百分数。atom%<sup>m</sup>A 可用缩略形式 at.%<sup>m</sup>A 表示。

4 要求

4.1 外观

白色粉末。

4.2 技术指标

产品的技术指标应符合表 1 的要求。

表 1 产品技术指标

项 目	指 标	
	优级品	合格品
纯度(质量分数)/%	≥ 98.5	97.5
<sup>13</sup> C 同位素丰度/(at.% <sup>13</sup> C)	≥ 98.0	95.0
<sup>15</sup> N 同位素丰度/(at.% <sup>15</sup> N)	≥ 99.0	97.0

## 5 试验方法

本试验方法所用试剂、溶液除另有规定外,高效液相色谱分析用水应符合 GB/T 6682 中一级水规格,其余实验室用水应符合 GB/T 6682 中三级水规格。

### 5.1 外观

目视检验。

### 5.2 纯度 高效液相色谱法

#### 5.2.1 方法原理

采用高效液相色谱法,以天然丰度氨基脲标准品作为外标,建立标准工作曲线,测定稳定性同位素<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 双标记-氨基脲的纯度。

#### 5.2.2 试剂和材料

5.2.2.1 乙腈:色谱纯;

5.2.2.2 乙酸铵:分析纯;

5.2.2.3 乙酸:分析纯;

5.2.2.4 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液:称取 0.385 g 乙酸铵,用水溶解,定容至 1 000 mL。在 pH 计的指示下用乙酸调节溶液的 pH 值至 5.5。

5.2.2.5 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液(pH=5.5)/乙腈=50/50 的混合溶液:将 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液(pH=5.5)与乙腈按 50/50 的体积比混合均匀得到。

5.2.2.6 氨基脲标准品:氨基脲纯度 $\geq 99\%$ 。

#### 5.2.3 仪器和设备

5.2.3.1 通常实验室用玻璃仪器及设备。

5.2.3.2 涡旋混合器。

5.2.3.3 高效液相色谱仪,配紫外检测器或二极管阵列检测器。

5.2.3.4 微量进样器:25  $\mu$ L。

5.2.3.5 分析天平:精度十万分之一。

5.2.3.6 微孔滤膜:孔径 0.45  $\mu$ m。

5.2.3.7 超声波脱气仪。

#### 5.2.4 色谱条件

色谱柱:HILIC(150 mm $\times$ 4.6 mm,5  $\mu$ m)液相色谱柱或相当者;

柱温:30  $^{\circ}$ C;

进样量:5  $\mu$ L;

检测波长:210 nm;

流速:1.0 mL/min;

流动相:A:0.005 mol/L 乙酸铵水溶液(pH=5.5);B:乙腈;

洗脱条件:A/B=50/50,等度洗脱;

推荐的色谱条件或其他达到同等分离效果的条件均可。

#### 5.2.5 分析步骤

##### 5.2.5.1 外标标准储备溶液的制备

称量 1.0 mg $\sim$ 1.5 mg 氨基脲标准品,精确到 0.01 mg。将标准品置于 10 mL 容量瓶中,用 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液(pH=5.5)/乙腈=50/50 的混合溶液(5.2.2.5)溶解,定容至 10 mL,作为标准储备溶液,避光保存于冰箱中,可使用三个月。

##### 5.2.5.2 外标标准工作溶液的制备

分别移取 200  $\mu$ L、400  $\mu$ L、600  $\mu$ L、800  $\mu$ L、1000  $\mu$ L 外标标准储备溶液(5.2.5.1)至多个 1.5 mL 具

塞离心管中,用 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液(pH=5.5)/乙腈=50/50 的混合溶液(5.2.2.5)分别稀释至 1 mL,作为标准工作溶液,避光保存于冰箱中,可使用一个月。

#### 5.2.5.3 待测产品的溶解

称量 1.0 mg~1.5 mg 待测产品,精确到 0.01 mg。将样品置于 10 mL 容量瓶中,用 0.005 mol/L 乙酸铵水溶液(pH=5.5)/乙腈=50/50 的混合溶液(5.2.2.5)溶解,定容至 10 mL。

#### 5.2.5.4 标准工作曲线的建立

待高效液相色谱仪稳定后,将 5.2.5.2 处理得到的系列标准工作溶液用孔径 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后,用微量进样器分别注入色谱仪,每个浓度的标准工作溶液均平行测定三次,以标准工作溶液的浓度为横坐标,以三次平行测定得到的外标物峰面积平均值为纵坐标,绘制标准工作曲线。

#### 5.2.5.5 待测产品的测定

将 5.2.5.3 处理得到的溶液用孔径 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后,用微量进样器注入色谱仪,平行测定三次,计算得出三次平行测定的待测产品峰面积平均值,该平均值应在标准工作曲线范围内。

#### 5.2.6 分析结果的计算与表述

##### 5.2.6.1 产品的纯度

产品的纯度按式(1)计算:

$$X = \frac{cVX_{ST}}{m} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$X$ —— $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$  双标记-氨基脒产品纯度的数值,以质量分数(%)表示;

$c$ ——待测产品峰面积平均值在标准工作曲线上对应的产品溶液浓度的数值,单位为毫克每毫升(mg/mL);

$V$ ——待测产品溶液的定容体积的数值,单位为毫升(mL);

$X_{ST}$ ——氨基脒标准品标注纯度的数值,以质量分数(%)表示;

$m$ ——待测产品的称样量的数值,单位为毫克(mg)。

##### 5.2.6.2 允许差

三次平行测定结果的相对偏差绝对值 $\leq 0.5\%$ 。

#### 5.3 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 同位素丰度 气体同位素质谱法

##### 5.3.1 样品制备的方法及原理

利用氧化铜作为供氧剂,使 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$  双标记-氨基脒样品在高温下发生氧化反应,产生 $^{13}\text{C}$  标记的二氧化碳气及 $^{15}\text{N}$  标记的氮气。将 $^{13}\text{CO}_2$  及 $^{15}\text{N}_2$  两种气体分别引入气体同位素质谱计,用质谱法测定待测氨基脒样品的 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$  同位素丰度值。

##### 5.3.2 试剂和材料

###### 5.3.2.1 氧化铜:分析纯;

###### 5.3.2.2 液氮;

###### 5.3.2.3 无水乙醇:化学纯。

##### 5.3.3 仪器和设备

###### 5.3.3.1 通常实验室用玻璃仪器及设备。

###### 5.3.3.2 气体同位素质谱计。

###### 5.3.3.3 样品转化真空系统。

该系统由玻璃制成,配置机械真空泵及油扩散泵,系统真空度可达  $10^{-2}\text{Pa}$  或更高,具体规格参见 GB/T 20622—2006。

###### 5.3.3.4 玻璃样品转化管:

其具体规格见 HG/T 3789—2005。



5.3.3.5 煤气喷灯；

5.3.3.6 马弗炉。

5.3.4 分析步骤

5.3.4.1 样品转化

称量 1.0 mg~1.5 mg 试样置于玻璃样品转化管中,精确到 0.1 mg。同时加入 10 mg~20 mg 氧化铜,将样品管接入样品转化真空系统,利用机械真空泵及油扩散泵抽除空气,同时以煤气喷灯烘烤样品管壁去除吸附的水汽及其他杂气。待系统真空度小于  $1\times 10^{-2}$  Pa 时熔封样品管。将样品管放入马弗炉中,530 ℃灼烧 3 h,冷却至室温后取出样品管待用。

5.3.4.2 样品测定

对气体同位素质谱计进行必要的参数校正和本底测定后接入经 5.3.4.1 处理得到的样品管,利用质谱计的进样系统抽真空。待真空度低于  $2\times 10^{-5}$  Pa 后将连接样品管与质谱计进样系统的阀门关闭;同时打破样品管的毛细部分,用液氮冷冻 3 min,将样品管内的<sup>15</sup>N<sub>2</sub>引入质谱计,按照电脑设定的程序自动测定,打印输出相应的信号峰强度数据。通过公式计算得到待测样品的<sup>15</sup>N 丰度值。完成<sup>15</sup>N 丰度值的测定后在液氮冷冻状态下利用质谱计的进样系统将样品管内的残余<sup>15</sup>N<sub>2</sub>抽走,再次关闭连接样品管与质谱计进样系统的阀门,移除液氮。待样品管温度恢复至室温后利用液氮/无水乙醇混合液冷冻 3 min,将样品管内的<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>引入质谱计,按照电脑设定的程序自动测定,打印输出相应的信号峰强度数据。通过公式计算得到待测样品的<sup>13</sup>C 丰度值。

5.3.5 质谱条件

- 离子源发射电流:0.040 mA
- 电子能量:98.60 eV
- 阱电压:133.15 V
- 离子源温度:160 ℃
- 高压:10 kV
- 接收器:法拉第筒

5.3.6 分析结果的计算与表述

5.3.6.1 <sup>15</sup>N 丰度值

<sup>15</sup>N 同位素丰度值以  $E_1$  计,数值以 at. %<sup>15</sup>N 表示,按式(2)计算:

$$E_1 = \frac{2}{I_{29}/I_{30} + 2} \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- $E_1$ ——待测样品的<sup>15</sup>N 同位素丰度值,单位为 at. %<sup>15</sup>N;
- $I_{29}$ ——质量数为 29 的电信号强度值,单位为毫伏(mV);
- $I_{30}$ ——质量数为 30 的电信号强度值,单位为毫伏(mV)。

5.3.6.2 <sup>13</sup>C 丰度值

<sup>13</sup>C 同位素丰度值以  $E_2$  计,数值以 at. %<sup>13</sup>C 表示,按式(3)计算:

$$E_2 = \frac{I_{45}}{I_{44} + I_{45}} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

式中:

- $E_2$ ——待测样品的<sup>13</sup>C 同位素丰度值,单位为 at. %<sup>13</sup>C;
- $I_{44}$ ——质量数为 44 的电信号强度值,单位为毫伏(mV);
- $I_{45}$ ——质量数为 45 的电信号强度值,单位为毫伏(mV)。

5.3.7 允许差

平行测定结果的绝对差值不大于 0.10at. %。

不同实验室测定结果的绝对差值不大于0.20at. %。

## 6 检验规则

### 6.1 检验类别及检验项目

产品检验类别为出厂检验,项目包括产品的纯度及<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N同位素丰度值。

### 6.2 组批与采样

6.2.1 以每次投料反应最终得到的结晶产品为一批。

6.2.2 每批样品的采样,应用清洁干燥的匙勺从容器的四个不同部位等量采样。采样量约为0.1 g,混合均匀后等量装入两个清洁干燥且密封良好的塑料瓶中,并在瓶上粘贴标签,其内容包括生产厂名、产品名称、批号批量、采样量、采样日期和采样人姓名。一瓶作产品质量分析,另一瓶作为留样,留样应保存6个月。

### 6.3 结果判定

6.3.1 本标准中产品质量指标合格判定,采用GB/T 8170—2008中的“修约值比较法”。

6.3.2 产品检验部门按本标准规定进行检验,所有出厂产品都应符合本标准要求。如果检验结果不符合本标准要求,应重新自该批产品中取双倍样进行检验。重新检验结果中即使有一项指标不符合本标准要求则判该批产品为不合格。

## 7 标识

7.1 每批出厂产品应附有质量证明书,内容有:生产厂名、厂址、产品名称、<sup>13</sup>C和<sup>15</sup>N的丰度值、生产批号、产品等级、日期、产品检验结果、本标准号和检验员签字。

7.2 每个内包装单元上应有标签,内容有:生产厂名、产品名称、产品纯度值、<sup>13</sup>C和<sup>15</sup>N的丰度值、净含量、生产日期、有效期。

7.3 外包装上应有生产厂名、厂址、产品名称、批号、<sup>13</sup>C和<sup>15</sup>N的丰度值、净含量。

## 8 包装、运输和贮存

### 8.1 包装

#### 8.1.1 内包装

采用医用塑料瓶,瓶口用铝塑膜封口,瓶盖带有一次性封边,瓶子的规格由供需双方商定。

#### 8.1.2 外包装

在塑料瓶外用0.3 mm~0.5 mm PVC塑料膜密封,再用钙塑箱包装。

### 8.2 运输和贮存

本产品在运输与贮存时,应通风干燥、防止雨淋和受潮受热。

中 华 人 民 共 和 国  
化 工 行 业 标 准  
稳定性同位素<sup>13</sup>C、<sup>15</sup>N 双标记-氨基脒  
HG/T 4366—2012  
出版发行:化学工业出版社  
(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
化学工业出版社印刷厂  
880mm×1230mm 1/16 印张 1/2 字数 11 千字  
2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷  
书号:155025·1496

购书咨询:010-64518888  
售后服务:010-64518899  
网址:<http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换

定价:10.00 元 版权所有 违者必究