



中华人民共和国出入境检验检疫行业标准

SN/T 3470.2—2013/ISO 24698-2:2008

生橡胶 丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合 丙烯腈含量的测定 第2部分:凯氏定氮法

Rubber, raw—Determination of bound acrylonitrile content in
acrylonitrile-butadiene rubber(NBR)—Part 2: Kjeldahl method

(ISO 24698-2:2008, IDT)

2013-03-01 发布

2013-09-16 实施

中 华 人 民 共 和 国
国家质量监督检验检疫总局 发 布

前 言

SN/T 3470《生橡胶 丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈含量的测定》共分为 2 部分:

——第 1 部分:燃烧法;

——第 2 部分:凯氏定氮法。

本部分为 SN/T 3470 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分等同采用国际标准 ISO 24698-2:2008(E)。

本部分在采用 ISO 24698-2:2008(E)时进行了编辑性修改,主要差异如下:

——格式采用 GB/T 1.1—2009 的规定;

——标点符号按汉语习惯编辑;

——用小数点符号“.”代替小数点符号“,”;

——用“本部分”代替“本国际标准”;

——删除国际标准的前言、目次及报告部分。

本部分由国家认证认可监督管理委员会提出并归口。

本部分起草单位:中华人民共和国广东出入境检验检疫局。

本部分主要起草人:陈谷峰、刘能盛、杨蓓、钱俊妃、方永康、李政军、翟翠萍、郑建国。

生橡胶 丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合 丙烯腈含量的测定 第2部分:凯氏定氮法

警告:本部分的使用者应熟悉常规实验室操作。本部分不涉及与使用有关的所有安全问题的解决办法。本部分的使用者有责任在使用前规定适当地保证人身安全的措施并确定这些规章制度的适用性。

注意:本部分某些步骤可能涉及使用或产生导致危害环境的物质或废物。应参考有关安全操作及使用后处置的适当的文件。

1 范围

SN/T 3470 的本部分规定了采用自动分析仪测定丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈含量的方法,即凯氏定氮法。

本部分适用于采用自动分析仪测定丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)中结合丙烯腈的含量。

注:本标准的第1部分和第2部分对于任一给定的橡胶样品不一定给出相同的结果。

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 3516—2006 橡胶 溶剂抽出物的测定(ISO 1407:1992,MOD)

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及其制样方法(GB/T 15340—2008,ISO 1795:2000,IDT)

3 原理

生橡胶试样中的氮在硫酸钾、硫酸和硫酸铜混合催化剂作用下消解转化为铵盐,加入强碱后分解成氨,再经水蒸气蒸出并为硼酸溶液所吸收,最后用酸标准滴定溶液滴定。

4 试剂和材料

除非另有说明,所用试剂均为分析纯。

4.1 标准物质:硫酸铵,纯度 $\geq 99.5\%$ 。

4.2 酸标准滴定溶液

4.2.1 硫酸标准滴定溶液:0.05 mol/L。

4.2.2 盐酸标准滴定溶液:0.05 mol/L。

4.3 硫酸: $\rho=1.84$ g/mL。

4.4 氢氧化钠溶液:10 mol/L。

4.5 硫酸钾(K_2SO_4)。

4.6 五水硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)。

4.7 指示剂,根据仪器说明书来选择:

- a) 甲基红；
- b) 亚甲基蓝；
- c) 溴酚蓝。

4.8 硼酸溶液,根据仪器说明书来选择(一般采用3%或4%溶液)。

4.9 乙醇:纯度 $\geq 95\%$ (体积分数)。

4.10 甲醇:纯度 $\geq 99.8\%$ (体积分数)。

5 仪器

5.1 自动分析仪要求如下:

- a) 仪器由以下部分组成,示例参见附录 A:
 - 1) 消化装置,能根据仪器说明书维持样品消化的最小操作温度;
 - 2) 消化管,能在消化和蒸馏中使用;
 - 3) 蒸馏装置,能将固定体积的氢氧化钠溶液注入到该装置上的消化管,进行水蒸气蒸馏一定时间,将释放的氨气冷凝吸收到滴定容器里体积确定的氨吸收剂硼酸溶液之中;
 - 4) 滴定装置,能在蒸馏前将硼酸溶液注入滴定容器,然后用酸标准滴定溶液对蒸馏液进行光度或电位滴定;
 - 5) 微型处理器,能通过标准物质对仪器进行校准,能将滴定结果转化为样品中氮的质量分数。
- b) 性能要求:系统的精确度应采用标准物质(如:硫酸铵)进行连续10次的测定来加以证实。这10次测定的平均值与该标准物质的理论值的差值应在 $\pm 0.2\%$ 之内,相对标准偏差应在标准物质氮元素的质量分数的0.5%之内。

注: 相对标准偏差 $= \frac{s}{w_N} \times 100\%$

式中:

s ——标准偏差;

w_N ——氮含量的平均值(质量分数),%。

5.2 天平:感量0.1 mg。

5.3 提取装置:由 GB/T 3516—2006 中方法 B 详细规定。

5.4 烧杯:300 mL。

5.5 搅拌器。

5.6 筛:孔径150 μm 。

5.7 吸收纸。

5.8 干燥烘箱:温度保持在 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.9 开练机:滚轴温度保持在 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6 取样,试样和试剂的制备

6.1 取样及试样的制备

6.1.1 按 GB/T 15340 取 10 g~50 g 样品,将其放在开练机的双辊之间通过。开练机双辊的狭缝设定为 $0.2\text{ mm} \pm 0.05\text{ mm}$,双辊的表面温度设定为 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

6.1.2 取上述样品中的 3 g~5 g,按 GB/T 3516—2006 中方法 B 用乙醇提取这部分样品,再用少量新鲜乙醇洗涤提取物两次,将样品倒入孔径为 150 μm 的筛中得到提取物。用吸收纸轻轻地

多余的溶剂吸干,使橡胶颗粒彼此分离,并在 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中进行干燥,直到样品的重量在 10 min 内变化不超过 0.1 mg。

6.2 试剂配制

6.2.1 催化剂混合液:按照仪器说明书配制一定比例的混合硫酸钾和硫酸铜溶液。

6.2.2 指示剂溶液:按照仪器说明书配制指示剂的乙醇溶液。

6.2.3 硼酸溶液:按照仪器说明书配制由硼酸和指示剂组成的氨吸收液。

7 分析步骤

7.1 按照仪器说明书操作仪器。常规分析步骤详见 7.2~7.12。

7.2 取 6.1 制备的提取物试样 50 mg~500 mg,准确称量到 0.1 mg。试样量应保证其总氮含量在 5 mg~15 mg。将试样质量输入微型处理器。

7.3 将试样和一定量的催化剂混合液倒入消化管,加入一定量的硫酸。

7.4 将消化管放到消化器上,在设定温度开始消化,持续消化直到管中的溶液由黄色变成明亮的蓝绿色,然后再消化 30 min(在分析前可以先确定消化时间)。

7.5 完成消化后,让消化管冷却至室温,然后用一定量的水稀释。

7.6 将消化管放到蒸馏装置上。

7.7 将一定量的氢氧化钠溶液和水倒入消化管,进行一定时间的水蒸气蒸馏或蒸馏得到一定量的蒸馏物。

7.8 蒸馏物在滴定容器中用硼酸吸收。

7.9 收集的蒸馏物用酸标准滴定溶液进行滴定,可采用光电池的光度滴定或电位滴定。

7.10 滴定完成后,滴定管中的溶液被自动排尽。

7.11 以相同的方式进行空白试验。

7.12 微型处理器将滴定结果转化为试样的氮总量,以质量分数(%)表示。

8 结果计算

8.1 使用硫酸(0.05 mol/L)作为标准滴定溶液

使用式(1)计算样品的结合丙烯腈含量 w_A ,以质量分数(%)表示:

$$w_A = \frac{10.61 \times c_s (V_1 - V_2)}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

c_s —— 硫酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1 —— 试样所消耗硫酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

V_2 —— 空白试验所消耗硫酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m —— 试样的质量,单位为克(g)。

测试结果为单次测定结合丙烯腈含量的值。结果保留两位小数。

8.2 使用盐酸(0.05 mol/L)作为标准滴定溶液

使用式(2)计算样品的结合丙烯腈含量 w_A ,以质量分数(%)表示:

$$w_A = \frac{5.306 \times c_H (V'_1 - V'_2)}{m} \dots\dots\dots (2)$$

SN/T 3470.2—2013/ISO 24698-2:2008

式中:

c_H ——盐酸溶液的准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V_1' ——测试样使用的盐酸滴定体积,单位为毫升(mL);

V_2' ——空白溶液所消耗盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

测试结果为单次测定结合丙烯腈含量的值。结果保留两位小数。

9 精密度

精密度参见附录 B。

附录 A
(资料性附录)

基于凯氏定氮法的自动分析仪示例

A.1 概述

不同型号的自动分析仪在消化条件(包括消化温度)和催化剂方面存在差别。在氨的蒸馏、吸收和滴定方面也存在差别。然而,所有基于凯氏定氮法的自动分析仪只要满足本部分 5.1. b)规定的性能要求,都适用于按本部分的方法测定 NBR 中结合丙烯腈的含量。

A.2 相匹配的自动分析仪的举例

方法 A,由一个 QDS-10M 消化装置和 KJEL-AUTO DTP-3S 蒸馏和滴定装置(Nakayama Rika Seisakusho Inc.)组成。

方法 B,由一个 K-435 消化装置,一个 B-324 蒸馏装置(Shibata Scientific Technology Ltd.)和一个 COM-1500 蒸馏装置(Hiranuma Sangyo Co.,Ltd.)组成。

注: 这些例子都是可以通过商业购买到的相匹配的装置,这些信息是为了本部分使用者的方便使用,但不视为对仪器的认可。

A.3 测试条件的举例

相应的测试条件在表 A.1 中给出,需要注意以下几点:

- a) 需要额外的硫酸(消化过程中额外需要的量),这个量根据消化管的大小确定。
- b) 硫酸钾、五水硫酸铜的比例在 9 : 1 和 8 : 1 之间,确切的比例和混合催化剂的量应该预先根据仪器操作手册来确定。
- c) 消化的时间和温度根据仪器操作手册来确定。
- d) 额外的氢氧化钠(超出硫酸使用的量)应该在消化后再添加从而保证溶液的强碱性。
- e) 水蒸气蒸馏的时间应该根据蒸馏装置的蒸汽产生能力来确定。
- f) 硼酸铵盐吸收剂溶液的量应该进行选择以保证溶液在铵盐吸收过程中充分的酸度。
- g) 在方法 A 中,指示溶液的制备使用 0.1 g 的甲基红,0.05 g 亚甲基蓝和 100 mL 的乙醇。在方法 B 中,指示剂的制备使用 0.1 g 的溴苯酚蓝和 20 mL 的乙醇,用水稀释到 100 mL。
- h) 因为在系统 A 中的滴定过程检测颜色的变化很重要,包括使用光电光度滴定,指示剂溶液应该在使用前 48 h 进行配置,以保证它的再现性。

表 A.1 相应测试条件的举例

步骤条款	条件	方法 A	方法 B
7.3	测试样品大小	75 mg	100 mg
	催化剂		
	K ₂ SO ₄ CuSO ₄ · 5H ₂ O	9.0 g 1.0 g	2.4 g 0.3 g

SN/T 3470.2—2013/ISO 24698-2:2008

表 A.1 (续)

步骤条款	条件	方法 A	方法 B
7.4	消化温度 ^a	450 °C	750 °C
	消化时间(min)	140 min	70 min
7.5	水	50 mL	20 mL
7.7	氢氧化钠溶液	60 mL	30 mL
	水	15 mL	40 mL
	蒸馏时间 (蒸馏量)	270 s (150 mL)	360 s (125 mL)
7.8	硼酸浓度	3%	4%
	硼酸溶液的量	25 mL	20 mL
	指示剂	甲基红和亚甲基蓝的混合液	溴苯酚蓝
	指示剂溶液量	0.25 mL	0.01 mL
7.9	标准滴定体积酸溶液	0.05 mol/L 硫酸	0.05 mol/L 盐酸
	滴定方法	光电光度滴定法	电位滴定
^a 这个温度是输入微型处理器的温度,不代表实际的消化温度。			

附 录 B
(资料性附录)
精 密 度

B.1 概述

2006 年进行了一项实验室间的测试计划 (ITP), 用于确定自动分析仪凯氏定氮法在测定 NBR 中的精密度。所评估的精密度符合 GB/T 14838 中的 1 类精密度。

在 ITP 中有五个实验室参与并且用到两种不同的样品(NBR 胶),每个测试结果都对应着一个相应条件下的结合丙烯腈的含量,测试结果是从三次的测试综合得到的,三次测量的时间间隔都为 4 d(即三次测量每隔四天测一次)。

由 ITP 测定的精密度结果不能用于接受或者拒绝测试那些不符合条件的材料或产品,即这次得出的精度结果适用某些产品或材料。

B.2 精密度结果

精密度的确定是基于测试结果(上述定义的)并且已经在表 B. 1 中给出,这些结果是采用 GB/T 14838 中的离群删除程序得到的。

重复性:该测试方法对于每种材料的重复性值(r)已经列在表 B.1 中,两次平行测定的值相差大于这个值时,就要考虑相应的影响因素,并且采取相应措施。

再现性:该测试方法对于每种材料的再现性值(R)已经列在表 B.1 中,两次平行测定的结果相差大于表中值时,就要考虑相关影响因素,并采取合适的措施。

表 B.1 结合丙烯腈含量测定中相关精密度数据

样品名称	平均含量	同一实验室			实验室间			实验室数目 ^a
		s_r	r	(r)	s_R	R	(R)	
NBR 1	25.33	0.112	0.316	1.249	0.240	0.697	2.680	4
NBR2	33.35	0.082	0.231	0.693	0.413	1.168	3.502	5
汇总值	—	0.098	0.277	1.010	0.338	0.955	3.118	—

表中使用的符号表示如下：

s_r ——重复性标准偏差；

r ——重复性误差，%；

(r) ——相对重复性误差，%；

s_R ——再现性标准偏差；

R ——再现性误差，%；

(R) ——相对再现性误差，%。

^a 在 ITP 中(样品 NBR 1)删除异常值后的最终实验室数目。