|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 83.040.10 |
| CCS | B 72 |

中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX/ISO 19051:2015



天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定 微杜马斯燃烧法

Rubber, raw natural, and rubber latex, natural―Determination of nitrogen content by Micro Dumas combustion method

(ISO 19051:2015，IDT)

（本草案完成时间：2021-09-17）

XXXX-XX-XX发布

XXXX-XX-XX实施

`

目次

[前言 II](#_Toc60842418)

[引言 III](#_Toc60842419)

[1 范围 1](#_Toc60842420)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc60842421)

[3 术语和定义 1](#_Toc60842422)

[4 原理 1](#_Toc60842423)

[5 试剂 2](#_Toc60842424)

[6 仪器设备 2](#_Toc60842425)

[7 校准 3](#_Toc60842426)

[8 取样和试样制备 3](#_Toc60842427)

[9 试验步骤 4](#_Toc60842428)

[10 试验报告 5](#_Toc60842429)

[附录A（规范性） 校准安排 6](#_Toc60842430)

[附录B（资料性） 微杜马斯燃烧方法的技术合理性 7](#_Toc60842431)

1. 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。

本文件等同采用19051:2015《天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定 微杜马斯燃烧法》。

本文件增加了“术语和定义”一章。

请注意本文件的某些内容有可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会天然橡胶分技术委员会（SAC/TC 35/SC 8）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

1. 引言

杜马斯（Dumas）燃烧法以成为全世界准确和快速测定氮的最常用的方法。与湿化学凯氏（Kjeldahl）法相比，其优点为快速、安全和环境友好。天然产品的代表性分析需要较大的样品大小即多达1 g或更多。

天然橡胶的氮含量与蛋白质水平有关。天然橡胶的蛋白质含量随其来源和所用的加工方法而异。总的来说，天然生胶的氮含量范围为0.3 %～0.6 %。胶乳的氮含量通常低于“干”橡胶，其值为0.2 %左右。然而，对于“胶清”橡胶，由于蛋白质含量高，其氮含量之值也相当高，在1.5 %～2.5 %的范围之间。

本试验方法将有助于在尽可能最短的时间内测定出氮含量，对于实验室质量控制试验也将起到帮助作用。

天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定 微杜马斯燃烧法

警示1——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

警示2——本文件规定的某些步骤可能会涉及或产生对本地环境造成危害的物质或废料。宜参考合适的安全操作和用后处置文件。

* 1. 范围

本文件描述了一种使用微杜马斯燃烧法测定天然生胶氮含量的试验方法。

本方法也适用于天然胶乳。

* 1. 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。

ISO 123 胶乳 取样（Rubber—Sampling）

1. GB/T 8290 胶乳 取样（GB/T 8290—XXXX,ISO 123:2001,MOD）

ISO 124:2014 胶乳 总固体含量的测定（Latex, rubber—Determination of total solids content）

1. GB/T 8298—2017 胶乳 总固体含量的测定（GB/T 8298—2017,ISO 124:2014,MOD）

ISO 1795 天然、合成生胶取样及其制样方法（Rubber, raw natural and raw synthetic—Sampling and further preparative procedures）

1. 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）

ISO 18899:2013 橡胶 试验设备校准指南（Rubber—Guide to the calibration of test equipment）

1. GB/T 25269—2010 橡胶 试验设备校准指南（GB/T 25269—2010,ISO 18899:2004,IDT）
   1. 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

* 1. 原理

在燃烧过程中（炉温约1000 ℃），氮被转化为氮气/二氧化物。如果存在其它元素，这些元素也被转化为不同的燃烧产物。使用一系列的吸收剂以除去这些额外的燃烧产物。

使用惰性载气如氦气将燃烧产物从燃烧室带出，然后经过已加热（约600 ℃）的高纯度铜之上。可将铜置于燃烧室的底部或在另一个炉中。铜的功能是去除在初始燃烧阶段未消耗的任何氧气并将所有氮氧化物都转化为氮气。这些气体然后通过吸收阱中。

可通过一系列的方法对这些气体进行检测，包括下列方法：

a）先使用GC（气相色谱）分离，然后使用热导检测定量；

b）使用GC部分分离（“前端色谱法”），然后使用热导检测；

c）一系列单独的红外系列和热导池用于检测单一化合物。

氮的定量需使用已知氮含量的高纯度“微-分析标准”标准参比物进行校正。

在燃烧过程中，有机化合物在高温下被氧化为二氧化碳、水和氮氧化物：



氮氧化物然后在金属铜的存在下被转化为氮气：



* 1. 试剂
     1. 氦气（99.99%），作为载气；高纯度（99.99%）氧气，作为燃烧气体。
     2. 分析标准，见表1。

1. 标准样品

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 分子式 | 理论%C | 理论%H | 理论%N | 理论%S |
| 色氨酸 | C11H12N2O2 | 64.69% | 5.92% | 13.72% | 0% |
| 咪唑 | C3H4N2 | 52.93% | 5.92% | 41.15% | 0% |
| 靛红(2，3-吲哚醌) | C8H5NO2 | 65.31% | 3.43% | 9.52% | 0% |
| 丙氨酸 | C3H7NO2 | 40.44% | 7.92% | 15.72% | 0% |
| 烟酰胺 | C6H6N2O | 59.01% | 4.95% | 22.94% | 0% |
| 赖氨酸 | C6H14N2O2 | 49.30% | 9.65% | 19.16% | 0% |
| 环己酮 | C6H10O | 73.43% | 10.27% | 0% | 0% |
| 乙酰苯胺 | C8H9NO | 71.09% | 6.71% | 10.36% | 0% |
| 尿素 | CH4N2O | 20.00% | 6.71% | 46.65% | 0% |
| 阿托品 | C17H23NO3 | 70.56% | 8.01% | 4.84% | 0% |
| 胱氨酸 | C6H12N2O4S2 | 29.99% | 5.03% | 11.66% | 26.69% |
| 磺胺 | C6H8N2O2S | 41.84% | 4.68% | 16.27% | 18.62% |
| BBOT（双叔丁基苯甲噻吩） | C26H26N2O2S | 72.53% | 6.09% | 6.51% | 7.44% |

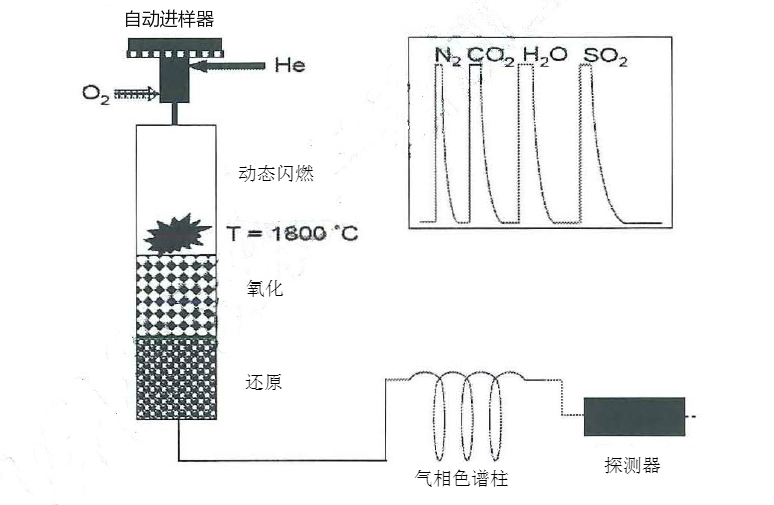
* 1. 仪器设备
     1. 燃烧元素分析仪具有多种配置以适合特定的用途，而其选择取决于感兴趣的元素、样品类型和大小以及分析物的浓度。

所有的仪器均需要两种气体供应：一种惰性气体（推荐氦气）和高纯度氧气（最少99.99 %）。对氧气和载气的严格规格，以将氮“空白”的影响降低至一个不显著的水平。另外，通常也配备有GC型气体过滤器，以防微量有机物和水进入燃烧系统。

样品导入系统的选择取决于应用和材料的性质。对于固体和黏性液体，将试样称量于锡囊中；对于液体，则可将试样密封于单独的铝瓶或通过液体自动进样器导入。锡囊和铝瓶两者均预先清洁和干燥以避免在其制造过程中带来的油和水的微量污染。市场销售的仪器带着简单的“一次性”导入界面或者旋转式自动进样器。在某些情况下，将一台微量天平直接与分析器连接,以便自动记录每一样品的重量。

将分析器的燃烧部分设计成使试样达到完全燃烧和将氮氧化物转化为氮气（N2）。虽然不同制造商采用不同方法，但在还原阶段普遍使用高纯度铜。对于一些仪器，燃烧阶段和还原阶段设置于单独的炉中。对于另一些仪器，反应结合在单一的两段式炉中进行。通常将催化剂加入燃烧部分以助完全燃烧，配合以吸收剂去除潜在的污染物。催化剂/吸收剂和铜金属两者均包装进容易更换的陶瓷或高质量石英制试管中。

分析仪内的检测系统可以有几种形式，这取决于燃烧方式和样品大小。对于小试样，燃烧气体可以在GC柱（气相色谱柱）上分离，然后使用热导检测器定量。该系统的示意图参见图1。如果需要较大的样品，可选择采用“前端”色谱法的仪器。后一方法采用带有热导检测的一个GC柱，但按步进式分布以便进行积分。其它检测方法不需要一个分离步骤，但使用独立的红外和热导池以对独特的元素产生反应。



1. 元素分析器的不同部件（微杜马斯法）
   * 1. 分析天平，能精确至0.000 01 g。
     2. 微型注射器，已校准。
     3. 试样支架，通常为锡囊。
   1. 校准

应按附录A给出的安排进行仪器校准。

* 1. 取样和试样制备
     1. 对于固体天然生胶氮含量的测定，根据ISO 1795规定的方法抽取实验室样品，再使用实验室样品制备试样。使用合适的工具如剪子或刀具将试样剪成小薄片。
     2. 对于生胶乳氮含量的测定，根据ISO 123抽取实验室样品。

使用一个已准确称量的清洁和干燥的铝箔碟子，以制备干胶乳试片。量取10 mL实验室样品加入铝箔碟中。将铝箔碟置于110  ℃真空干燥箱中加热15 min直至完全干燥。将铝碟从烘箱取出并置于干燥器中冷却。如果已干燥的样品过粘，可将样品于70 ℃±2 ℃干燥。

也可根据ISO 124:2014的6.2制备干燥的胶乳试样。

* + 1. 使用微量分析天平称取试样0.50 mg～1.50 mg，精确至1.00 mg±0.01 mg。
    2. 使所有已称量的试样和微量分析天平在室温平衡最少30 min。
    3. 使用镊子将一个空锡囊置于天平上并减去其重量。
    4. 使用镊子将锡囊取出并置于金属样品准备区域。
    5. 将所需的试样（通常0.50 mg～1.50 mg）装进锡囊中并确保试样被完全封装起来。
    6. 将已封装好的试样在一个干净的表面上轻敲，以除去已封装试样外表面的任何残留物。
    7. 将已封装的试样用天平称量并记录其重量。
    8. 将已封装的试样置于已编号的样品盘中。
  1. 试验步骤
     1. 总则

根据仪器制造商的使用说明接通至仪器的电源。

* + 1. 设备检查
       1. 空白运行

1. 该运行是为了确立仪器对碳、氢、氮和硫的读数，以便在实际试验运行时作必要校正。它也显示系统的稳定性；
2. 根据制造商的说明使用空的锡囊运行。
   * + 1. K-因子运行
3. K-因子是将电信号转化为重量百分结果所需的灵敏度因子；
4. 根据制造商的说明书，使用列于试剂表中的已知成分的分析标准样品运行。
   * + 1. 试验运行

根据制造商的说明书设置好（调整好、准备好）仪器。一般性的仪器设置可按下列方法进行。

1. 典型的仪器条件

|  |  |
| --- | --- |
| 载流（mL/min） | ～115 |
| 载体（kPa） | 80 |
| 吹扫（mL/min） | 80 |
| 氧气（mL） | 20 |
| ΔPO2（kPa） | 35 |
| 采样延迟（s） | 10 |
| 运行时间（s）（CHN） | 180 |
| TCD（基线） | 1 mV |
| TCD 极性 | （+） |
| TCD 增益 | 10 或（1 灵敏度较低） |
| 前炉温度（℃） | 1000 |
| 后炉温度（℃） | 600～1000 |
| GC 烘箱温度（℃） | 85 |

1. 称取最少五个不同重量的校准标准样品，范围为0.5 mg、0.7 mg、1.0 mg、1.3 mg和1.5 mg，以便将样品之间的差异考虑在内；
2. 从实验室样品称取最少三个不同重量的试样，重量范围为0.5 mg～1.5 mg；
3. 通常，试样的重量宜足以产生一个位于标准曲线中央或在K-因子范围内的N区域；
4. 按下列顺序进行试验运行：
   1. 空白（只是将锡囊揉成团），不应使用必要的之外的空白试样，因其消耗铜还原型催化剂较快；
   2. 设置好校准标准样品；
   3. 试样；
   4. 空白（上一次空白试验后，进行15次～20次试验）；
   5. 重复步骤1）～ 5），直至完成全部分析。
   6. 试验报告

试验报告应包括下列信息：

1. 样品详情：
   1. 样品及其来源的完整说明；
   2. 使用实验室样品制备试样的方法；
2. 试验方法：
   1. 本文件编号以及所使用的试验方法的完整说明；
   2. 所使用的试验步骤；
   3. 所使用的试样种类；
3. 本文件没规定的任何步骤的详情；
4. 试验结果：
   1. 所使用的试样数量；
   2. 试验结果平均值；
5. 试验日期。
7. （规范性）  
   校准安排
   1. 检查

在进行任何校准之前，待校准项的状态应通过检查得到确认，并记录于任何校准报告或证明上。应报告校准是按“接收时”的状态进行的，还是在对任何异常或错误重新矫正之后进行的。

应确认仪器总的来说符合预期目的，包括任何规定的参数处于大约值，仪器因而无需正式校准。如果这些参数易变，则应将需要进行定期检查写入详细的校准程序中。

* 1. 安排

试验仪器的验证和校准为本文件的规范性内容。除非另有说明，校准频率及所用程序应以ISO 18899:2013作为指南，由每一实验室做决定。

表A.1给出的校准安排列明了试验方法中规定的所有参数，以及规定的要求。一个参数和要求可与主试验仪器有关，也可与该仪器的部件或试验所需的辅助仪器有关。

对于每一参数的校准程序，通过参考ISO 18899:2013或参考另一出版物，或参考特别针对试验方法而详细列明的程序，获得校准程序（一旦有比ISO 18899:2013更特定或更详细的校准程序，则应优先使用该程序）。

每一参数的验证频率以代码字母表示。

校准安排中使用的代码字母为：

1. R：使用经认证的标准样品，和
2. U：在用。
   1. 校准频率安排

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 要求 | ISO 18899:2013中的条 | 验证频率指南 | 注 |
| 分析天平 | 精确至±0.01 mg | 22.2 | R | 校准砝码 |
| 标准样品 | 不同分析标准样品（见表1） |  | U |  |

除了表中列出的项目，根据ISO 18899:2013, 使用下列物品也意味着需要校准。

1. 监控调节和试验温度的温度计。
2. （资料性）  
   微杜马斯燃烧方法的技术合理性

对于总氮和总碳分析，处于其自然存在的固态或液态的样品材料宜被转化为简单的N2和O2气体。

对于氮（N），凯氏-李氏法（Kjeldahl-Rittenberg）为一种众所周知的分析技术。在这一湿化学方法中，使用酸消化产生铵盐，然后使用次溴酸盐将其氧化为N2。该程序耗时费力且涉及一定的危险性，例如热的酸性烟气。该方法也需要小心避免在各试验步骤之间试样转移而引起的氮损失。

备选的干微杜马斯燃烧分析法，基于极快和完全闪蒸燃烧而将样品转变为气体来实现固态样品中总碳和总氮的测定。

CHNS元素分析仪提供了快速测定有机质和其它种类的材料中碳、氢、氮和硫的方法。该分析仪能处理各种类型的样品,包括固体、液体、挥发性和黏性样品。元素分析仪以模块化制造以便其能根据应用而设置为许多不同的配置，例如测定CHN、CHNS、CNS或N。这一适用性不仅具有操作灵活性，而且可使用范围广泛的样品重量，从零点几毫克至几克。

