

氧弹燃烧-离子色谱法测定天然橡胶中的氮含量

邓江华, 谭帅霞, 昌慧娟, 杨宗瑜, 陈燕文, 王 进

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南 株洲 412007)

摘要:建立氧弹燃烧-离子色谱法测定天然橡胶(NR)中氮含量的方法。NR样品经氧弹燃烧分解,将总氮转化为二氧化氮,经吸收液转化为硝酸根离子,采用离子色谱外标法测定溶液中硝酸根离子的浓度,最后计算氮含量。试验条件:氧气压力 2~3 MPa,充氧时间 3~4 min,吸收液 20 mL 0.1 mol·L⁻¹的氢氧化钾水溶液。色谱工作条件:淋洗液 4.5 mmol·L⁻¹碳酸钠/1.4 mmol·L⁻¹碳酸氢钠混合液,流速 1.0 mL·min⁻¹,进样量 10 μL。标准曲线线性相关因数为 0.999 9,测定结果的相对标准偏差小于 0.5%。

关键词:NR;氮含量;氧弹燃烧;离子色谱

中图分类号:TQ330.7+2;O657.7 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2014)03-0184-03

天然橡胶(NR)由橡胶树采集胶乳制成,是一种以聚异戊二烯为主要成分的天然高分子化合物,含有蛋白质、脂肪酸、糖分和灰分等。NR 因具有优良的回弹性、绝缘性、隔水性和可塑性等特性,广泛应用于轮胎、胶带、胶管和减震件生产。NR 中含有一定量的蛋白质,可使其具有耐老化性能,但蛋白质有吸湿性,不利于橡胶的绝缘性能。通过测定橡胶中的氮含量,可间接测定 NR 中蛋白质含量。

常用的有机物氮含量测定方法为凯氏定氮法^[1],但试验过程复杂,操作时间长,精度差,试剂有腐蚀性,且对试验人员的操作技能要求高。

本工作研究氧弹燃烧-离子色谱外标法测定 NR 中氮含量。

1 实验

1.1 试剂

质量浓度为 1 000 mg·L⁻¹的 NO₃⁻标准物质,中国计量科学研究院提供;氢氧化钾(优级纯)和高纯氧气(纯度大于 99.995%),市售品;试验用水采用实验室级专用超纯水机(电阻率为 18.2 MΩ·cm)纯化。

1.2 仪器及测试条件

Dionex ICS-900 型离子色谱仪,戴安中国有

限公司产品;氧弹燃烧装置,南京大展有限公司产品;AL240 型电子分析天平,瑞士梅特勒-托利多公司产品。

色谱测试条件:色谱柱 Dionex Ionpac AS22 阴离子分析柱,柱温 常温,抑制器 电解自动再生离子交换抑制器,检测器 数字式信号输出电导检测器,淋洗液 4.5 mmol·L⁻¹碳酸钠/1.4 mmol·L⁻¹碳酸氢钠混合溶液,流速 1.0 mL·min⁻¹,进样量 10 μL。

1.3 试验方法

1.3.1 标准溶液配制

将 NO₃⁻标准物质用超纯水配制成质量浓度为 100 mg·L⁻¹的标准储备液。分别准确移取 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 和 15.0 mL 的标准储备液于 50 mL 容量瓶中,以超纯水定容至刻度,则得质量浓度分别为 5, 10, 15, 20 和 25 mg·L⁻¹的系列混合标准溶液。

1.3.2 试样制备

测定 NR 的氮含量时,按 GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及其制样方法》规定取样和制备均匀化实验室样品,再从均匀化实验室样品中取出试样。

1.3.3 试样的分解

称取剪碎成体积约 1 mm³ 的试样 0.2~0.3 g(质量精确至 0.000 1 g)于定量滤纸中,将试样包裹好,放入燃烧皿中;装入已准确加入 20 mL

0.1 mol · L⁻¹ 氢氧化钾吸收液的氧弹内;使镍铬点火丝与试样保持良好接触,并连接到两个电极柱。小心拧紧氧弹盖,向氧弹内缓慢充入氧气,切勿使气流将试样从燃烧皿中吹起,直至压力达到 2.0 MPa,继续保持充氧 3~4 min。将氧弹浸入冷却水中,连接点火电极,通电点火,燃烧;燃烧结束后,氧弹在冷水中冷却,直至可溶气体吸收完全。将氧弹从水中取出,轻微摇动瓶身,使可溶气体充分吸收,用减压阀缓慢、均匀减至常压,打开氧弹筒(检查氧弹筒和燃烧皿内部,如果有试样燃烧不完全的迹象,重做试验),用约 100 mL 纯水清洗氧弹筒内壁和燃烧皿,收集试液于定容瓶中,定容至 250 mL,混匀;用定性滤纸过滤试液,弃去最初滤液后收集滤液备用。按常规取样 10 μL 进行离子色谱分析,以外标法峰面积定量测定 NO₃⁻ 含量。同时,用空白定量滤纸做空白试验。

1.3.4 氮含量计算

NR 中的氮质量分数(w)按下式计算:

$$w = \frac{V(C_1 - C_0) \times 0.2258}{G} \times 10^{-6}$$

式中 C_1 ——试样溶液中 NO₃⁻ 的质量浓度, mg · L⁻¹;

C_0 ——空白试液中 NO₃⁻ 的质量浓度, mg · L⁻¹;

V ——定容体积, mL;

0.2258——NO₃⁻ 含量换算成氮含量的系数;

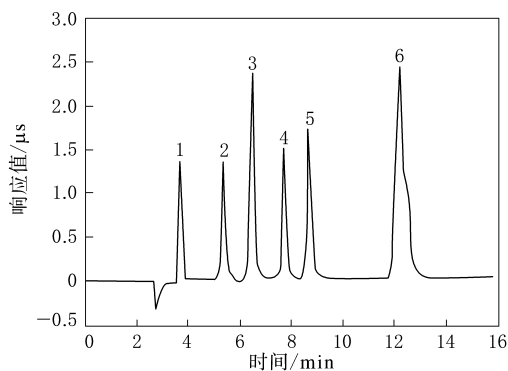
G ——试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 离子色谱工作条件

测定溶液中 NO₃⁻ 含量,需将 NO₃⁻ 与其他阴离子分离,淋洗液的选择是最重要的因素之一。试样溶液中同时存在一价和二价阴离子,因此同时含有一价和二价淋洗液离子的碳酸钠/碳酸氢钠混合淋洗液是最佳选择。为了提高各组分的分离度,降低输液泵操作压力,综合考虑峰形、分析速度和保留时间等因素,试验选定淋洗液的流速为 1 mL · min⁻¹。为使各离子峰在基线分离且分析时间适宜,试验选用 4.5 mmol · L⁻¹ 碳酸钠/1.4 mmol · L⁻¹ 碳酸氢钠混合液为淋洗液。在选

定的色谱条件下,6 种阴离子标准溶液色谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,NO₃⁻ 峰尖锐,对称性好,与相邻阴离子的分离效果好,分析时间较短。



1—氟离子;2—氯离子;3—亚硝酸根离子;4—溴离子;
5—硝酸根离子;6—硫酸根离子。

图 1 6 种阴离子标准样品色谱

2.2 试样分解条件

氧弹中必须存在过量氧气以保证试样充分燃烧,使燃烧释放物以易溶于水的二氧化氮形式存在。为了确定最佳的充氧时间,选用同一试样通过不同的充氧时间,测定 NO₃⁻ 浓度,计算其氮含量。当充氧时间为 1,2,3,4 和 5 min 时,氮质量分数分别为 0.002 0,0.003 2,0.003 5,0.003 6 和 0.003 5,表明充氧时间达到 3 min 后,继续充氧,结果基本保持恒定。因此,试验选定试验氧气压力为 2~3 MPa,充氧时间为 3~4 min。

2.3 背景值及过滤膜

试验过程中检验超纯水数次,均未检测出 NO₃⁻,表明超纯水不会引起杂质背景。离子色谱进样测定需用一次性注射器及微孔过滤头过滤待测试样溶液。为避免注射器及过滤头内残留微量 NO₃⁻,每次试验进样前用 30 mL 以上超纯水清洗注射器及过滤头,并进行超纯水空白检测,直至获得满意的空白试验结果。

充氧过程中,由于氧气纯度问题可能带入微量氮,因此在试验过程中均需同时进行空白试验。

2.4 标准曲线的测定

准确移取 10 μL NO₃⁻ 质量浓度为 5,10,15,20 和 25 mg · L⁻¹ 的系列标准溶液,在色谱条件下,依次进样,以峰面积(Y)为纵坐标、NO₃⁻ 标准溶液的质量浓度(X)为横坐标进行线性回归,标

准曲线如图 2 所示。由图 2 可见,回归曲线呈良好的线性关系,标准曲线方程为 $Y=0.045\ 6X-0.017\ 7$,相关因数为 0.999 9。

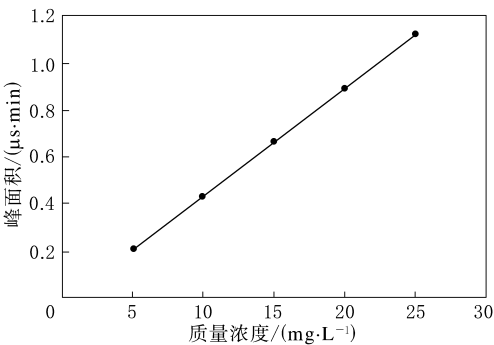


图 2 NO₃⁻测定的标准曲线

2.5 精密度和检出限

采用外标法,以 NO₃⁻的保留时间定性、峰面积定量,测定质量浓度为 23 mg · L⁻¹的 NO₃⁻标准溶液 8 次,结果见表 1。由表 1 可见,试验结果的相对标准偏差为 0.49%,表明方法的重复性好,精密度高。

在与试样测定完全相同的条件下,重复 10 次空白试验,其结果的3倍标准偏差相对应的被测

表 1 方法精密度试验结果

项 目	NO ₃ ⁻ 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)	项 目	NO ₃ ⁻ 质量浓度/ (mg · L ⁻¹)
测定结果		6	23.61
1	23.57	7	23.41
2	23.46	8	23.50
3	23.47	平均值	23.46
4	23.41	标准偏差	0.116
5	23.26	相对标准 偏差/%	0.49

组分的量即为该方法的检出限。本方法 NO₃⁻的检出限为 0.06 mg · L⁻¹。

2.6 对比试验

为验证氧弹燃烧-离子色谱法测定 NR 中氮含量的效果,与国家标准^[1]规定的凯氏定氮法进行了对比试验,结果见表 2。由表 2 可见,氧弹燃烧-离子色谱法测定 NR 中氮含量与凯氏定氮法测定结果基本一致。

表 2 比对试验 NR 中氮质量分数测定结果

样 品	氧弹燃烧-离子色谱法	凯氏定氮法
烟胶片 1	0.35	0.30
烟胶片 2	0.37	0.40
标准胶	0.08	0.10

3 结语

采用氧弹燃烧-离子色谱法对 NR 中氮含量进行了测定,优化试验条件如下:充氧压力 2.0 MPa,充氧时间 3~4 min,吸收液 20 mL 0.1 mol · L⁻¹的氢氧化钾水溶液。色谱工作条件如下:淋洗液 4.5 mmol · L⁻¹碳酸钠/1.4 mmol · L⁻¹碳酸氢钠混合溶液,流速 1.0 mL · min⁻¹;进样量 10 μL。在此条件下所得色谱标准曲线线性相关因数为 0.999 9;测定结果的相对标准偏差小于 0.5%。该方法具有较高的灵敏度和精确度,而且具有选择性好、操作简单、对环境友好等特点。

参考文献:

[1] GB/T 8088—2008,天然生胶和天然乳胶 氮含量的测定[S].

收稿日期:2013-09-02

改性天然橡胶的制造方法

中图分类号:TQ332.5 文献标志码:D

由日本丰田合成株式会社申请的专利(公开号 CN 102858805A,公开日期 2013-01-02)“改性天然橡胶的制造方法”,涉及的改性天然橡胶的制造方法包括环氧化工序、除去工序和还原开环工序。在环氧化工序中,通过将主链上具有多个不饱和双键的衍生自植物的橡胶状聚合物分散于水中形成胶乳,然后加入有机过氧酸,有机过氧酸与橡胶状聚合物反应使其一部分不饱和双键

发生环氧化,从而得到环氧化橡胶状聚合物。在除去工序中,从胶乳中除去在环氧化工序中由有机过氧酸生成的衍生自有机过氧酸的物质,使胶乳中衍生自有机过氧酸的物质与环氧化橡胶状聚合物的质量比小于 35 : 100。在还原开环工序中,在 pH 值为 7~8 的条件下,并且在有机酸盐的存在下,使胶乳中环氧化橡胶状聚合物中残留的不饱和双键的一部分或全部还原,同时使环氧化橡胶状聚合物的环氧基部分或全部开环。

(本刊编辑部 赵 敏)