

热导法测定天然胶乳中的氮含量

王 堃,王海仙,姚毅荣,侯英涛,严 莎

(化矿金属材料检测中心,天津 300456)

摘要:研究热导法测定天然胶乳中的氮含量。结果表明:热导法测定天然胶乳中氮含量的标准曲线线性拟合良好,相关因数为1.000 0,燃烧阶段一、阶段二、阶段三的氧气流量分别为4,1和4 L·min⁻¹,适宜进样量为90 mg;热导法与凯氏定氮法测定结果的显著性检验表明两种测定方法间无显著性差异。热导法具有操作简单快速、精密度高和绿色环保的优点。

关键词:热导法;天然胶乳;氮含量

中图分类号:TQ331.2;TQ330.7⁺2

文献标志码:B

文章编号:1000-890X(2018)-0000-03

天然胶乳是橡胶树割开时流出的液体,呈乳白色。新鲜的天然乳胶蛋白质质量分数为0.002~0.045。天然胶乳主要用于制作橡胶制品、发泡乳胶制品和海绵等,乳胶医用耗材在全球一次性医疗用品中也占有很大市场份额。天然胶乳因具有一系列优良的物理和化学特性,在生产 and 生活中具有广泛的用途^[1-4]。蛋白质对天然胶乳的生物合成必不可少,它可以提高天然胶乳的力学性能和耐老化性能等^[5],但其过敏问题又限制了天然胶乳在生物学上的应用^[6-7]。因此,天然胶乳中氮含量的测定具有十分重要的意义。

目前我国文献及现行国家和行业标准对天然胶乳中氮含量的检测主要采用凯氏定氮法^[8-9]。凯氏定氮法是氮含量测定的经典方法,但其检测过程繁琐、周期长,且前处理过程在强酸、高温条件下进行,对试验人员安全存在潜在威胁。

本工作采用热导法测定天然胶乳中的氮含量,并结合天然胶乳的特点对试验条件进行优化,同时将其测定结果与凯氏定氮法测定结果进行对比^[10],以验证方法的可行性。

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2016IK258);化矿金属材料检测中心科技计划项目(2017 HKJ05)

作者简介:王堃(1985—),女,山东泰安人,化矿金属材料检测中心工程师,硕士,主要从事橡胶产品分析检测工作。

E-mail:wangk3@tjciq.gov.cn

1 实验

1.1 样品和试剂

标准物质:高纯度乙二胺四乙酸(EDTA),氮质量分数为0.095 6。

样品:一定氮含量的天然胶乳。

1.2 仪器及条件

CHN628型元素分析仪,载气为纯度99.99%的氮气,燃烧气为纯度99.50%的氧气,动力气为压缩空气,必须无水无油;工作条件:燃烧炉温度950℃,排气后燃气温度850℃,分析时间4.5 min,美国力可公司产品。5E-MIN6150型干燥箱,长沙开元仪器有限公司产品。

1.3 试验原理

试样预处理后放入燃烧炉中,在氧气气氛下完全燃烧。试样中的碳、氢、氮分别被氧化成二氧化碳、水和氮氧化物。燃烧气体进入次燃烧炉进行氧化和颗粒去除,随后燃烧气体在储气罐中混匀,通过载气(氮气)带出。用独立的非色散红外池对水和二氧化碳进行检测。氮氧化物通过填充铜丝的加热还原管还原成氮气,净化后进入热导池检测。

1.4 测试分析

按照GB/T 8290—2008规定的方法之一称取试样^[11]并按GB/T 8298—2001规定的方法干燥至质量恒定^[12]。

进行1—2次空白分析,使用凯氏定氮法定值

后的天然胶乳标准样品对曲线进行漂移校正。称取一定质量的干燥后试样于无氮锡箔纸内,将试样包裹成球状,放入元素分析仪内进行测试。

2 结果与讨论

2.1 试验条件的选择

2.1.1 标准曲线的确定

天然胶乳的氮质量分数主要分布在0.001 5~0.006 0之间,而常用的氮标准物质氮含量均较高,因此选择称取一系列质量的EDTA建立标准曲线。由于大部分样品氮含量较低,因此需要选择“1/认证值”质量选项,此类型的质量可以在曲线拟合过程中弥补高含量标样的偏移。在已确定的仪器条件下,以氮质量分数($\times 10^2$)为纵坐标、试样质量(mg)为横坐标(分别取20,40,50,60和70 mg的EDTA),拟合出的标准曲线方程为: $y=0.001x^2+0.935\ 6x+0.004\ 6$ 。该方程均方根误差为0.007 504 1,相关因数为1.000 0。

2.1.2 燃烧模式的定义

天然胶乳属于快速易燃性材料,应采取高氧气起始流量以避免不完全燃烧。定义燃烧模式如下:阶段一(0~30 s)、阶段二(31~60 s)、阶段三(61~90 s)的氧气流量分别为4,1和4 L $\cdot$ min⁻¹。

2.1.3 进样量

元素分析仪说明书中建议样品单次检测量为100 mg。在试验过程中发现,干燥处理后的天然胶乳具有密度小、弹性好等特点,100 mg的天然

胶乳用无氮锡箔纸包裹成球状后直径较大,容易在进样时发生卡样。因此选取不同进样量进行测试,结果见表1。

表1 不同进样量氮质量分数($\times 10^2$)测定结果

进样量/mg	样品编号				
	A	B	C	D	E
60	0.147	0.198	0.259	0.337	0.418
70	0.169	0.197	0.268	0.376	0.423
80	0.171	0.196	0.286	0.386	0.442
90	0.185	0.217	0.297	0.396	0.459
100	0.187	0.219	0.294	0.399	0.462

由表1可以看出,随着进样量的增大,同一样品氮含量的测定值逐渐增大,并在进样量为90 mg时趋于稳定,与进样量为100 mg时的测定值很接近,因此选用90 mg为本方法的进样量。

2.2 热导法与凯氏定氮法测定结果的对比

根据天然胶乳的氮质量分数的主要分布区间,选取氮质量分数在0.002~0.005之间的3个样品进行热导法与凯氏定氮法的显著性检验。对比结果见表2。

在显著水平 $\alpha=0.05$ 的情况下,分别对3个样品的试验数据进行 F 检验和 t 检验^[13]。查 F 分布表得到 $F_{0.05}(7,7)=3.79$ 。对照表2数据可知,3个样品的 F 值均小于3.79。即两种方法的精密度没有显著性差异,可进行 t 检验。

查 t 分布表(自由度为14)的 $t_{0.05}=2.145$,对照表2数据可以看出,3组比对数据的 t 值均小于2.145,说明两种方法的测定数据无显著性差异^[14]。

表2 热导法和凯氏定氮法测定的氮质量分数($\times 10^2$)对比

项 目	1号样品		2号样品		3号样品	
	热导法	凯氏定氮法	热导法	凯氏定氮法	热导法	凯氏定氮法
测定次数						
1	0.221	0.221	0.306	0.301	0.466	0.462
2	0.219	0.213	0.312	0.308	0.459	0.459
3	0.233	0.231	0.304	0.308	0.462	0.452
4	0.224	0.231	0.321	0.319	0.461	0.449
5	0.225	0.232	0.318	0.321	0.451	0.451
6	0.226	0.226	0.308	0.301	0.449	0.465
7	0.232	0.229	0.306	0.303	0.461	0.463
8	0.218	0.221	0.311	0.322	0.456	0.458
平均值	0.225	0.226	0.311	0.310	0.458	0.457
标准差	0.002 121	0.006 676	0.006 065	0.008 975	0.005 768	0.006 022
方差	0.000 031	0.000 045	0.000 037	0.000 081	0.000 033	0.000 036
F 值	1.45		2.19		1.09	
t 值	0.30		0.24		0.32	

3 结论

采用热导法测定天然胶乳中的氮含量,得到测定的标准曲线方程为 $y=0.001x^2+0.9356x+0.0046$;确定燃烧阶段一、阶段二、阶段三的氧气流量分别为4,1和4 L·min⁻¹;适宜进样量为90 mg。

热导法与凯氏定氮法测定结果的显著性检验表明,两种测定方法间无显著性差异。与凯氏定氮法相比,热导法操作简单快速,结果准确度高,远离强酸、高温等环境,不仅提高了检测效率,而且更加符合绿色环保型试验的要求。

参考文献:

- [1] 刘东辉,徐亚丽,孟丽丰. 天然胶乳改性研究进展[J]. 应用化工, 2012,41(1):158-163.
- [2] 刘通,李普旺,李思东,等. 天然乳胶制品性能的影响因素研究进展[J]. 材料导报,2016,30(28):353-356.
- [3] 王香爱,张洪利,王洋. 东南亚天然橡胶胶乳的研究进展[J]. 中国胶黏剂,2017,26(6):56-60.
- [4] 解冰,田晓慧,孙金煜,等. 天然胶乳/P(MMA-co-AM)乳液共混膜的制备及性能研究[J]. 橡胶工业,2016,63(2):69-73.
- [5] 杨姣,高天明,桂红星,等. 天然橡胶中蛋白质的研究进展[J]. 广东化工,2014,41(23):80-81.
- [6] 袁小龙,陈鹰. 低蛋白天然胶乳的制备及其性能研究[J]. 热带作物学报,2002,23(2):17-26.
- [7] Christian Galicia, Guillermo Mendoza, Adela Rodriguez Romero, et al. Impact of the Vulcanization Process on the Structural Characteristics and Recognition of Two Allergens, Hevb2 and Hevb6. 02, Extracted from Latex Surgical Gloves[J]. Mol Immunology, 2015,65(2):250-254.
- [8] GB/T 8088—2008,天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定[S].
- [9] SN/T 0541. 5—2009,进出口标准橡胶检验方法 氮含量的测定[S].
- [10] 李权斌,侯英涛. 自动定氮仪测定NR中氮含量[J]. 橡胶工业, 2007,54(1):52-53.
- [11] GB/T 8290—2008,浓缩天然胶乳 取样[S].
- [12] GB/T 8298—2001,浓缩天然胶乳 总固体含量的测定[S].
- [13] 刘崇华,董夫银. 化学检测实验室质量控制技术[M]. 北京:化学工业出版社,2013.
- [14] 郑用熙. 分析化学中的数理统计方法[M]. 北京:科学出版社, 1986.

收稿日期:2018-06-09

Determination of Nitrogen Content in Natural Latex by Thermal Conductivity Method

WANG Kun, WANG Haixian, YAO Yirong, HOU Yingtao, YAN Sha