

全自动凯氏定氮仪测定天然橡胶氮含量

丁兆娟, 吕延延, 张清智, 刘爱芹
(怡维怡橡胶研究院, 山东 青岛 266042)

摘要: 研究全自动凯氏定氮仪测定天然橡胶(NR)的氮含量。确定全自动凯氏定氮仪测定NR氮含量的优化消化过程试验条件为: 试样1.0 g, 浓硫酸20 mL, 催化剂10 g, 420 ℃消化60 min。全自动凯氏定氮仪测定NR氮含量具有操作简便、快速、仪器精密度高和测定值准确度高等特点。

关键词: 全自动凯氏定氮仪; 天然橡胶; 氮含量

天然橡胶(NR)中的蛋白质对其性能有很大影响: 蛋白质的分解产物有促进NR硫化和提高NR抗氧化性能的作用; 蛋白质吸水性和导电性较强, 蛋白质含量高的NR生热性大, 动态性能差, 且容易吸收水分而发霉, 不宜用于电子行业。NR中的氮主要存在于蛋白质结构中, 一般蛋白质的含氮量为16%。通过测定NR的氮含量可间接得知其蛋白质含量。因此, 测定NR的氮含量具有重要意义^[1-5]。

目前氮含量的测定方法主要有凯氏定氮法、光度法(如双缩脲法、紫外吸收法)和滴定法等。在现行的天然橡胶和天然胶乳氮含量测定标准GB/T 8088—2008及ISO 1656: 1996中均采用凯氏定氮法。

全自动凯氏定氮仪采用高精度颜色传感器判断终点, 智能化控制程序, 可自动完成加水、加酸、加碱、蒸馏、滴定、滴定杯自动排液清洗、消化管排空和结果计算, 全程无需人为干预, 具有操作简便、快速、准确等特点, 但用其对NR进行氮含量的测定报道较少。

本课题根据GB/T 8088—2008要求及仪器特点, 优化消化方法, 对全自动凯氏定氮仪测定NR氮含量进行研究。

1 实验

1.1 试验原理

在催化剂作用下, 用浓硫酸消化NR, 使有机

氮分解转化为氨, 氨进入溶液与硫酸结合生成硫酸氢铵, 然后用氢氧化钠碱化, 加热蒸馏出氨。用硼酸溶液吸收, 然后用硫酸标准溶液滴定过量的硼酸。

试样中的氮含量 ω (质量分数) [单位 $\text{g} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$], 按下式计算:

$$\omega = \frac{(V_1 - V_0) \times C \times 0.0140}{m} \times 100$$

式中, V_1 为试样试验滴定用硫酸标准溶液体积, mL; V_0 为空白试验滴定用硫酸标准溶液体积, mL; C 为硫酸标准溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 0.0140为1.0 mL硫酸标准溶液相当的氮的质量, g; m 为试样质量, g。

1.2 试剂及溶液配制

催化剂(混合物): 将9质量份的无水硫酸钾(K_2SO_4 , 分析纯)和1质量份的五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)在研钵中研细, 充分混合均匀。

浓硫酸, 密度 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 分析纯; 硫酸标准溶液, 浓度 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 按GB/T 601—2002《化学试剂标准滴定溶液的制备》配制及标定。

氢氧化钠溶液, 质量浓度 $400 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

含溴甲酚绿和甲基红指示剂的1%硼酸吸收溶液: 取100 g硼酸溶于10 L水中, 添加100 mL溴甲酚绿溶液(100 mg溴甲酚绿溶于100 mL乙醇溶液)和70 mL甲基红溶液(100 mg甲基红溶于100 mL乙醇

溶液)。

氮标准溶液(质量浓度 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$): 将氯化铵(含量 $\geq 99.5\%$, 分析纯)在 105°C 条件下烘至恒质量, 称取 0.382 g 氯化铵溶于水中, 移入 1 L 容量瓶中, 稀释至标线。

1.3 仪器

Kjeltec 8400全自动凯氏定氮仪和TecatorTM消化系统, 瑞典福斯公司产品。

1.4 试样制备

选取3种氮含量的NR, 分别按GB/T 15340—2008《天然、合成生胶取样及其制样方法》取样和制备均匀化, 再从中取出试样, 用剪刀剪成小块。3种氮含量试样标识为1[#]试样、2[#]试样、3[#]试样。

1.5 试验方法

将试样置于 250 mL 消化管中, 加入催化剂和

浓硫酸, 置于消化炉上慢慢加热至 420°C , 再继续煮沸, 至消化液变为澄清的绿色, 消化液冷却至室温。将消化管放入全自动凯氏定氮仪中, 仪器自动蒸馏、滴定并计算结果。

2 结果与讨论

2.1 消化过程优化

2.1.1 试样及浓硫酸用量

试样及硫酸用量不同的NR消化过程对比如表1所示。由于消化管容积为 250 mL , 最终溶液的体积不能超过其 $2/3$, 且酸碱比例为 $1:4$, 故浓硫酸用量最大为 20 mL 。

从表1可以看出: 试样用量为 2.0 g , 浓硫酸用量分别为 10 mL , 15 mL , 20 mL 时, 消化液均变干, 消化不完全; 试样用量为 1.0 g 、浓硫酸用量为

表1 试样及浓硫酸用量不同的NR消化过程对比

试样用量/g	浓硫酸用量/mL	消化过程
2.0	10	消化近 20 min 后, 消化液变干, 大部分固体残渣残留
2.0	15	消化近 30 min 后, 消化液变干, 大部分固体残渣残留
2.0	20	消化近 60 min 后, 消化液变干, 大部分固体残渣残留
1.0	10	消化近 60 min 后, 消化液变干
1.0	15	消化近 60 min 后, 消化液变为绿色, 但有较多的黑色物质粘附在消化管管壁上; 120 min 后, 消化液几乎变为膏状, 管壁仍有黑色物质
1.0	20	消化近 40 min 后, 消化液变为澄清的绿色, 且消化管管壁很干净

注: 2[#]试样, 催化剂 10 g 。

20 mL 时消化时间最短, 且消化完全, 浓硫酸用量为 10 mL 和 15 mL 时均消化不完全, 故浓硫酸用量取 20 mL , 试样用量取 1.0 g 。

2.1.2 催化剂用量

催化剂用量不同的NR消化过程对比如表2所示。从表2可以看出: 随着催化剂用量增大, 消化时间呈先缩短后延长的趋势; 当催化剂用量为 10 g 时, 消化时间最短。为了节省试验时间, 提高试验效率, 催化剂用量取 10 g 。

2.1.3 消化时间

消化时间对试样氮含量测定结果的影响如表3所示。从表3可以看出: 消化时间从 40 min 延长到 120 min , 氮含量测定值无明显差异; 消化 40 min 时

消化液刚变为澄清的绿色, 为保证消化完全及检测结果准确, 消化时间取 60 min 。

表2 催化剂用量不同的NR消化过程对比

催化剂用量/g	消化过程
2.5	消化 270 min 后, 消化液变为澄清的绿色
5.0	消化 120 min 后, 消化液变为澄清的绿色
7.5	消化 90 min 后, 消化液变为澄清的绿色
10.0	消化 40 min 后, 消化液变为澄清的绿色
12.5	消化 100 min 后, 消化液变为澄清的绿色
15.0	消化 40 min 后, 消化液变绿, 但上部有大量泡沫; 60 min 后, 泡沫减少但消化液变浑浊; 150 min 后, 消化液变为澄清的绿色, 但消化管管壁上有黑色残渣

注: 2[#]试样 1.0 g , 浓硫酸 20 mL 。

表3 消化时间对试样氮含量测定值的影响

消化时间/min	氮含量/[g·(100 g) ⁻¹]
40	0.34
60	0.35
90	0.35
120	0.36

注：2[#]试样1.0 g，浓硫酸20 mL，催化剂10 g。

最终确定全自动凯氏定氮仪测定NR氮含量的优化消化过程试验条件为：试样1.0 g，浓硫酸20 mL，催化剂10 g，420 ℃消化60 min。以下试验均采用此优化条件。

2.2 精密度试验

分别测定3种试样的氮含量，每种试样平行测定8次，结果如表4所示。从表4可以看出，3种试样氮含量的相对标准偏差均小于3%，表明全自动凯氏定氮仪的精密度高。

2.3 准确度实验

取20 mL 0.1 mg·mL⁻¹氮标准溶液，分别加入到待消化的3种试样中，进行回收试验，结果如表5所示。从表5可以看出，氮标准溶液的回收率均在

表4 3种试样的氮含量

检测次数	氮含量/[g·(100 g) ⁻¹]		
	1 [#] 试样	2 [#] 试样	3 [#] 试样
1	0.28	0.32	0.50
2	0.27	0.31	0.52
3	0.26	0.32	0.52
4	0.27	0.32	0.50
5	0.28	0.31	0.49
6	0.28	0.32	0.52
7	0.27	0.32	0.48
8	0.27	0.32	0.49
平均值	0.27	0.32	0.50
相对标准偏差RSD/%	2.42	1.36	2.94

99.5%以上，表明全自动凯氏定氮仪测试值的准确度高。

2.4 不同测定方法对比

分别用全自动凯氏定氮仪测试法（仪器法）和GB/T 8088—2008中的半微量法（手工法），测定2[#]试样的氮含量，结果见表6。从表6可以看出，仪器法与手工法测定的氮含量结果差异不显著，仪器法符合国家标准的要求。

表5 加标回收检测结果

试样编号	试样氮含量/[g·(100 g) ⁻¹]	加标量/[g·(100 g) ⁻¹]	总氮含量/[g·(100 g) ⁻¹]	测定总氮含量/[g·(100 g) ⁻¹]	回收率/%
1 [#]	0.274	0.20	0.474	0.472	99.58
2 [#]	0.318	0.20	0.518	0.520	100.39
3 [#]	0.502	0.20	0.702	0.701	99.86

表6 不同方法试样氮含量测定结果对比

检测次数	氮含量/[g·(100 g) ⁻¹]	
	仪器法	手工法
1	0.32	0.32
2	0.31	0.33
3	0.32	0.31
4	0.32	0.33
5	0.31	0.32
6	0.32	0.32
7	0.32	0.33
8	0.32	0.31
平均值	0.32	0.32
相对标准偏差RSD/%	1.36	2.43

3 结论

（1）全自动凯氏定氮仪测定NR氮含量的优化消化过程试验条件为：试样1.0 g，浓硫酸20 mL，催化剂10 g，420 ℃消化60 min。

（2）与GB/T 8088—2008中的手工法测定NR氮含量相比，全自动凯氏定氮仪测试法操作简便快捷，检测时间大大缩短，且减少了人为操作误差，仪器精密度和测定值准确度高。

参考文献：

- [1] 闵良，姚文华，徐国良，等. 全自动凯氏定氮仪测定复合肥料中的总氮含量[J]. 湖北农业科学，2012，51（1）：175-176.

- [2] 蒋江虹, 革丽亚, 麦琦. 全自动凯氏定氮仪测定食品中蛋白质[J]. 光谱仪器与分析, 2006 (Z1): 258-259.
- [3] 于雯, 吕玉琼. 全自动凯氏定氮仪测定食品中蛋白质[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11 (5): 610.
- [4] 田翔, 王海岗, 曹晓宁, 等. 全自动凯氏定氮仪在农作物粗蛋白检测中的应用[J]. 山西农业科学, 2014, 42 (3): 233-235.
- [5] 谭杰, 罗蜀云. 全自动凯氏定氮仪测定天然橡胶氮含量试验[J]. 中国热带农业, 2008, 5 (4): 30-31.

Determination of Nitrogen Content in NR by Kjeltex Automatic System

Ding Zhaojuan, Lv Yanyan, Zhang Qingzhi, Liu Aiqin
(EVE Rubber Institute, Qingdao 266042, China)

Abstract: The study aimed to investigate the determination of nitrogen content in NR by Kjeltex 8400 automatic system. The optimal experimental conditions for sample preparation were as follows: 1.0 g of NR sample, 20 mL of concentrated sulfuric acid, 10 g of catalyst, and treatment at 420 °C for 60 min. Compared with the manual method, full automatic system has the advantages of simple operation, short process, high accuracy and high precision.

Keywords: Kjeltex automatic system; NR; nitrogen content



国内首个轮胎花纹专利数据库开始运营

2014年11月17日, 橡胶谷集团有限公司与国家知识产权出版社合作开发的国内首个轮胎花纹数据库开始运营, 开启了橡胶行业大数据应用先河。

轮胎花纹一直都是各大轮胎巨头的商业秘密。轮胎花纹在轮胎结构设计中最复杂, 也是重中之重, 决定了轮胎的路面抓着力、排水性以及噪声等一系列性能。我国已经成为世界轮胎第一生产大国, 轮胎花纹专利侵权问题屡见不鲜。国外轮胎公司和跨国轮胎企业已经将轮胎花纹专利作为打压竞争对手的常用手段, 对我国轮胎企业频频发难。

该轮胎花纹专利数据库是用于轮胎花纹专利的查新、侵权检索, 规避潜在专利侵权风险的专题数据库。该库包含中国、日本、韩国、

美国及欧洲共同体8万件轮胎花纹方面的外观专利, 共计52万张图片, 并定期更新, 最新公开、最新授权的专利都会收录到数据库中。据介绍, 整个轮胎花纹数据库利用了2个核心技术, 一是搜索引擎, 一是图像对比。不仅可以实现轮胎花纹的检索, 而且通过后端大数据运算, 可以智能化地将相似度最高的花纹图片展现出来, 同时提供相似度数据, 为轮胎花纹设计者和律师评测研发成果在国外是否可能构成侵权提供有力支持。

数据库收录了国内外主要轮胎生产企业的轮胎数据, 并实时更新, 企业可以通过数据库了解轮胎领域最新的技术进展和发展方向, 了解最新的专利情况, 有利于企业确定研发重点。

钱伯章