



中华人民共和国国家标准

GB/T 40723—2021

橡胶 总硫、总氮含量的测定 自动分析仪法

Rubber—Determination the contents of total sulfur and total nitrogen—
Automatic analyser method

(ISO 15671:2000, Rubber and rubber additives—Determination of total sulfur
content using an automatic analyser; ISO 15672:2000, Rubber and rubber
additives—Determination of total nitrogen content using an automatic
analyser, MOD)

2021-10-11 发布

2022-05-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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。

本文件使用重新起草法修改采用 ISO 15671:2000《橡胶和橡胶助剂 用自动分析仪测定总硫含量》和 ISO 15672:2000《橡胶和橡胶助剂 用自动分析仪测定总氮含量》。

本文件与 ISO 15671:2000 和 ISO 15672:2000 相比在结构上有较多调整,附录 A 列出了本文件与 ISO 15671:2000 和 ISO 15672:2000 的章条编号对照一览表。

本文件与 ISO 15671:2000 和 ISO 15672:2000 的主要技术差异及原因如下:

- 增加了“规范性引用文件”一章(见第 2 章),以方便使用;
- 增加了试样制备方法,以完善操作步骤(见 4.4,5.4);
- 更改了“总硫含量精密度数据”为附录 B,以方便使用(见附录 B);
- 更改了“总氮含量精密度数据”为附录 C,以方便使用(见附录 C)。

本文件做了下列编辑性修改:

- 更改了标准名称,文件名称统一为《橡胶 总硫、总氮含量的测定 自动分析仪法》。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。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通用试验方法分技术委员会(SAC/TC 35/SC 2)归口。

本文件起草单位:双钱集团上海轮胎研究所有限公司、赛轮集团股份有限公司、贵州轮胎股份有限公司、山东玲珑轮胎股份有限公司、双星集团有限责任公司、怡维怡橡胶研究院有限公司、三角轮胎股份有限公司、山东华盛橡胶科技有限公司、风神轮胎股份有限公司、北京橡院橡胶轮胎检测技术服务有限公司、北京橡胶工业研究设计院有限公司。

本文件主要起草人:董文武、黄中瑛、侯晓倩、王丹、贾爱瑞、张丽杰、郭菲、张艳玲、丁兆娟、徐艺、严文利、徐凯、张玉亮、狄升、赵晶、苍飞飞、牛聃葳、丁晓英。

橡胶 总硫、总氮含量的测定

自动分析仪法

警示：使用本文件的试验人员应熟悉正规的实验室操作规程。本文件无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。使用者有责任制定相应的安全和健康制度并确保符合国家法规的规定。

注意：使用文件规定的程序有可能涉及一些物质的使用或产生，可能产生一些废物。这有可能导致本地环境危害，应在使用后参照相应的文件进行安全处理和处置。

1 范围

本文件描述了使用自动分析仪法测定橡胶中总硫含量(方法 A)、总氮含量(方法 B)的方法。

本文件适用于橡胶中总硫、总氮含量的测定。

注：测定橡胶中的总硫含量时会受促进剂、防老剂等助剂中本身含硫量的影响，最终测定结果比实际添加的硫磺含量偏高。

2 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。

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)

GB/T 17783 硫化橡胶或热塑性橡胶 化学试验 样品和试样的制备(GB/T 17783—2019,ISO 4661-2:2018,MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

样品 sample

选取代表整个材料进行分析的部分。

3.2

试样 test portion

用作分析的实际材料。

3.3

对照试样 control sample

已知总氮或总硫含量的样品。

注：与试样同时分析。

4 方法 A:总硫含量的测定

4.1 概述

本文件描述了使用自动分析仪法测定橡胶中总硫含量的方法。该程序包括称量、测试和数据分析过程。数据由仪器自动采集和分析计算,尽可能减少人工干预。

4.2 原理

称取适量的试样置于仪器内,试样中的含硫组分在氧气流中燃烧后完全转化成二氧化硫。二氧化硫可用以下三种方法进行测定:

- a) 过氧化氢法:用过氧化氢吸收二氧化硫,形成硫酸,然后用碱标准溶液滴定,计算总硫含量。
- b) 碘溶液法:用碘标准溶液吸收二氧化硫,生成碘化物,然后用极化双铂电极系统测量生成的碘化物,计算总硫含量。
- c) 二氧化硫法:二氧化硫全部通过红外吸收测试仪或热导(TCD)检测仪并使用二氧化硫校准曲线测定,计算总硫含量。

注:实际测试过程因仪器不同而不同,可采用很多种方式来满足测试方法的基本要求。

4.3 仪器要求

自动分析仪,应满足以下功能要求:

- 过氧化钠法中,当有氯存在时,在溶液中易形成氯化物。应进行酸度修正,通过从总酸度中扣除盐酸含量进行计算;
- 碘溶液法和二氧化硫法中,硫含量检测系统应不受干扰,并且该检测系统应用一组不同含量的硫标准物质获得理想线性关系;
- 三种检测方法系统应包括适当的非线性响应评价处理方式,使非线性响应可准确地对应出相应的浓度。该方式可由仪器或通过计算机系统进行处理;
- 除了这些硫含量直接输出系统外,仪器应包括检测响应读出装置;
- 应满足将试样所含的硫完全转化成二氧化硫的条件,影响完全转化的因素包括使用的氧化剂、温度和时间等。

4.4 试样制备

对于生橡胶按照 GB/T 15340 规定在实验室开炼机上过辊使之均匀后取样测试。对于混炼胶和硫化橡胶按照 GB/T 17783 制样。

5 方法 B:总氮含量的测定

5.1 概述

本文件描述了使用自动分析仪法测定橡胶中总氮含量的方法。该程序包括称量、测试和数据分析过程。数据由仪器自动采集和分析计算,尽可能减少人工干预。

5.2 原理

称取适量的试样置于仪器内,试样中的含氮组分在氧气流中燃烧后完全转化成氮氧化物,然后还原为氮气。氮气可用以下三种方法进行测定:

- a) 热导检测法:试样燃烧后的气体通过一系列的热导检测装置和气体吸收装置。首先试样燃烧后的气体通过样品侧的水蒸气检测器、水蒸气吸收器和基准侧的检测器;随后通过样品侧的二氧化碳检测器、二氧化碳吸收器和基准侧的检测器;最后,流出的气体只含有氮气和载气,并通过样品侧的氮气吸收装置后排放。本检测器应用高纯度载气。这种方式下,检测器可单独测定已知组分的热导率。
- b) 红外-热导检测法:试样燃烧后的气体进入两个管路系统。一个管路是已去除卤化物和硫的氧化物的气体,用红外检测器测定二氧化碳和水蒸气。检测器在精确的波长下只测定相关气体的红外吸收,因此能准确测定待测组分的吸收。另一个管路是将氮氧化物转化为氮气且去除残余的氧气、二氧化碳和水蒸气的气体,用热导检测器测定氮气。
- c) 改进的色谱检测法:主要采用改进的色谱检测设备,最常见的是改进型气相色谱系统。将燃烧处理过的氮气、二氧化碳和水蒸气通过色谱柱进行分离,根据氮气的保留时间,然后用热导检测器测定。

5.3 仪器要求

自动分析仪,应满足以下功能要求:

- 热导检测法中,在水、二氧化碳和氮气被依次测定前,应确保卤化物,氮氧化物和残余氧气能被除去;
- 红外-热导检测法中,在氮气测定前,应确保水、二氧化碳和残余氧气能被除去;
- 改进的色谱检测法中,在氮气测定前,应确保卤化物和氮氧化物能被除去;
- 检测系统应不受干扰,并且该检测系统应用一组不同含量的氮标样获得理想线性关系;
- 三种检测方法系统应包括非线性响应评价的处理方式,使非线性响应可准确地对应出相应的浓度。该方式可由仪器或通过计算机系统进行处理;
- 除了这些总氮含量直接输出系统外,仪器应包括检测响应读出装置;
- 应满足将试样所含的总氮完全转化成氮气的条件,影响完全转化的因素包括使用的氧化剂、温度和时间等。

5.4 试样制备

对于生橡胶按照 GB/T 15340 规定在实验室开炼机上过辊使之均匀后取样测试。对于混炼胶和硫化橡胶按照 GB/T 17783 制样。

6 试剂

除非另有说明,所有试剂为分析纯或以上级别。

- 6.1 氮气,载气,按照仪器制造商规定。
- 6.2 氧气,按照仪器制造商规定。
- 6.3 仪器制造商规定的其他试剂。

7 试验步骤

7.1 仪器准备

- 7.1.1 按照仪器说明书装配仪器。

7.1.2 仪器响应漂移的调整:按仪器说明书要求称量并分析合适的硫、氮标准物质。重复该步骤,按仪器说明书的要求调整仪器的响应,直到消除漂移。

7.2 仪器校正

7.2.1 按规定选择已知硫、氮含量在所测试样的总硫、总氮含量范围内的校准试剂和材料。其中一个校准试剂与待测样品氮、硫含量保持一致。每个总硫、总氮浓度范围宜至少用 3 个校准试剂来确定。也可用其中 2 个校准试剂确定总硫、总氮含量范围,第 3 个校准试剂应在此范围内。

7.2.2 对与待测试样总硫、总氮含量保持一致的校准试剂,进行校准测试。持续分析,直至连续的 5 个测定值均落在本测试方法的重复性(见附录 B、附录 C)范围内。否则应重新进行校准。

7.2.3 对于周期性校准核实以及再校准,周期性对对照试样进行分析。对照试验的结果应在已有的规定范围内。如果不在,则所有最近一次的成功对照检测结果都应该废除,并且重新进行校准操作。

7.3 试样测定

按照仪器说明书要求测定试样。平行重复两次。

8 计算过程和结果表示

8.1 总硫含量

总硫含量以质量分数 S 计,数值以%表示,按公式(1)计算:

$$S = \frac{B_1 \times C_1}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

B_1 ——样品中硫的检测响应值;

C_1 ——校准过程中每单位检测响应值所对应的硫质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

8.2 总氮含量

总氮含量以质量分数 N 计,数值以%表示,按公式(2)计算:

$$N = \frac{B_2 \times C_2}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

B_2 ——样品中氮的检测响应值;

C_2 ——校准过程中每单位检测响应值所对应的氮质量,单位为克(g);

m ——试样的质量,单位为克(g)。

8.3 结果表示

计算两次试验结果的算术平均值,结果保留两位有效数字。

9 精密度

总硫含量精密度数据见附录 B,总氮含量精密度数据见附录 C。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 有关样品的详细说明；
- b) 测试方法：
 - 1) 本文件编号；
 - 2) 仪器和操作条件(型号、设备主要参数)。
- c) 总硫、总氮含量测定采用的程序；
- d) 总硫、总氮含量结果；
- e) 仪器(自动分析仪)制造商及型号；
- f) 总硫、总氮含量样品制备方法；
- g) 任何偏离方法规定的步骤；
- h) 测试日期。

附 录 A

(资料性)

本文件与 ISO 15671:2000 和 ISO 15672:2000 相比的结构变化情况

本文件与 ISO 15671:2000 和 ISO 15672:2000 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本文件与 ISO 15671:2000 和 ISO 15672:2000 的章条编号对照情况

本文件章条编号	对应的 ISO 15671:2000 章条编号	对应的 ISO 15672:2000 章条编号
警示	—	—
前言	—	—
第 1 章	第 1 章	第 1 章
第 2 章	—	—
第 3 章	第 2 章	第 2 章
4.1	3.1	—
4.2	3.2~3.5	—
4.3	第 4 章	—
4.4	—	—
第 5 章	—	第 3 章~第 4 章
5.1	—	3.1
5.2	—	3.2~3.5
5.3	—	第 4 章
5.4	—	—
第 6 章	第 5 章	第 5 章
7.1	6.1~6.2	6.1~6.2
7.2	6.3~6.5	6.3~6.5
7.3	第 7 章	第 7 章
第 8 章	第 8 章	第 8 章
第 9 章	—	—
第 10 章	第 10 章	第 10 章
附录 A	—	—
附录 B	第 9 章	—
附录 C	—	第 9 章

附录 B
(资料性)
总硫含量的精密度

总硫含量的精密度比对试验(ITP)于2020年7月组织。精密度结果计算根据ISO 19983:2017的方法A,评估的精密度为1类精密度。

9个实验室参加了ITP,并使用了3种不同的材料。试验在规定的日期内一天完成。

表B.1中给出了总硫含量的精密度结果。这些结果是使用ISO 19983:2017中所述的异常删除程序获得的。

重复性:在此测试方法的正确操作下,相同的材料样品测试(值)平均值之间的差异,在20种情况中的平均值超过列表每日平均重复性的次数不超过一次。

再现性:在两个实验室中,使用正确操作该测试方法测试相同的材料样品,在两个实验室中发现的两个独立测量的测试(值)平均值之间的差异,在20种情况下列表重现性不超过一次。

表 B.1 总硫含量的精密度结果

样品	均值 %	实验室内			实验室之间			实验室数量
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)	
A	0.88	0.01	0.03	3.4	0.03	0.10	11.4	9
B	1.52	0.02	0.06	3.9	0.05	0.13	8.2	9
C	2.20	0.04	0.11	5.0	0.07	0.19	8.6	9

表中符号的定义如下:

S_r —— 重复性标准差;

r —— 重复性,测量单位;

(r) —— 相对重复性,(相对)百分比;

S_R —— 再现性标准差;

R —— 再现性,测量单位;

(R) —— 相对再现性,(相对)百分比。

附 录 C
(资料性)
总氮含量的精密度

总氮含量的精密度比对试验(ITP)于2020年7月组织。精密度结果计算根据ISO 19983:2017的方法A,评估的精密度为1类精密度。

7个实验室参加了ITP,并使用了2种不同的材料。试验在规定的日期内一天完成。

表C.1中给出了总氮含量的精密度结果。这些结果是使用ISO 19983:2017中所述的异常删除程序获得的。

重复性:在此测试方法的正确操作下,相同的材料样品测试(值)平均值之间的差异,在20种情况中的平均值超过列表每日平均重复性的次数不超过一次。

再现性:在两个实验室中,使用正确操作该测试方法测试相同的材料样品,在两个实验室中发现的两个独立测量的测试(值)平均值之间的差异,在20种情况下列表重现性不超过一次。

表 C.1 总氮含量分析精密度数据

样品	均值 %	实验室内			实验室之间			实验室数量
		S_r	r	(r)	S_R	R	(R)	
D	0.37	0.02	0.05	13.5	0.03	0.08	21.6	5
E	0.56	0.04	0.11	17.8	0.06	0.17	29.8	5

表中符号的定义如下:
 S_r ——重复性标准差;
 r ——重复性,测量单位;
(r) ——相对重复性,(相对)百分比;
 S_R ——再现性标准差;
 R ——再现性,测量单位;
(R) ——相对再现性,(相对)百分比。

参 考 文 献

- [1] ISO 19983:2017 Rubber—Determination of precision of test methods
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
橡 胶 总 硫、总 氮 含 量 的 测 定
自 动 分 析 仪 法

GB/T 40723—2021

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址: www.spc.org.cn

服务热线: 400-168-0010

2021年10月第一版

*

书号: 155066 · 1-68569

版权专有 侵权必究



GB/T 40723-2021