



中华人民共和国国家标准

GB/T 30919—2014

苯乙烯-丁二烯生橡胶 *N*-亚硝基胺化合物的测定 气相色谱-热能分析法

Styrene-butadiene rubber, raw—Determination of *N*-nitrosamines content
by gas chromatography—Thermo energy analyzer method

2014-07-08 发布

2014-12-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油化工集团公司提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会合成橡胶分技术委员会(SAC/TC 35/SC 6)归口。

本标准起草单位:中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院。

本标准主要起草人:薛慧峰、龚光碧、耿占杰、秦鹏、范国宁、孙丽君、翟月勤、吴毅、王芳、高冬梅、王学丽。

苯乙烯-丁二烯生橡胶 N-亚硝基胺化合物的测定 气相色谱-热能分析法

警告:使用本标准的人员应熟悉正规实验室操作规程。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全与健康制度并确保符合国家法规是使用者的责任。

本标准中规定的某些分析方法可能会涉及使用物质或生成物质或产生废物,这些可能造成当地的环境危害。在试验之后应参考适当的安全操作文件进行处理。

1 范围

本标准规定了采用气相色谱-热能分析仪(GC-TEA)测定苯乙烯-丁二烯橡胶中 N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基甲乙胺、N-亚硝基二乙胺、N-亚硝基二丙胺、N-亚硝基二丁胺、N-亚硝基哌啶、N-亚硝基吡咯烷、N-亚硝基吗啉、N-亚硝基甲基苯胺、N-亚硝基乙基苯胺等 10 种 N-亚硝基胺含量的方法。

本标准适用于非充油乳液聚合苯乙烯-丁二烯生橡胶。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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、合成生胶取样及制样方法(GB/T 15340—2008,ISO 1795:2000,IDT)

3 方法概要

将样品粉碎,用溶剂萃取出橡胶中的 N-亚硝基胺化合物,去除干扰物后,将溶液浓缩,用 GC-TEA 进行测定。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 甲醇。

4.2 二氯甲烷。

4.3 亚硝胺标准物质:纯度>98%,或有准确浓度的标准溶液。

4.4 氯化钠溶液:质量分数为 2%。

4.5 甲醇-氯化钠溶液:甲醇与氯化钠溶液(4.4)的混合溶液(体积比为 2:3)。

4.6 标准储备液 A:取约 100 mL 甲醇加入到 500 mL 的棕色容量瓶中,再加入 10 种亚硝胺标准物质(每种约 50 mg,精确至 0.1 mg),用甲醇稀释至刻度线,摇匀后密封,低于 5℃环境中避光保存,有效期以标准物质证书为准。也可以用有准确浓度的标准溶液直接稀释配制。标准储备液 A 中各亚硝胺的浓度约为 100 µg/mL。

GB/T 30919—2014

4.7 标准储备液 B:准确量取 10 mL 标准储备液 A(4.6),加入 250 mL 棕色容量瓶中,用甲醇稀释至刻度线,摇匀后密封,低于 5 ℃环境中避光保存。

4.8 标准工作溶液:用甲醇将标准储备液 B(4.7)稀释成与样品溶液浓度接近的溶液,至少配制两个浓度水平。使用时配制。

4.9 定量滤纸:中速型。

5 仪器

5.1 天平:精度为 0.01 g。

5.2 气相色谱仪:配有不分流进样口和自动进样器。

5.3 热能分析仪:氮元素的检测限低于 10^{-11} g/s(信噪比 $S/N=3:1$)。

5.4 旋转蒸发器:水浴温度可控制在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.5 真空泵:真空度在 30 kPa~50 kPa 的范围内可调,控制精度 $\pm 1\text{ kPa}$ 。

5.6 氮吹仪:流量可调。

5.7 锥形瓶:棕色、磨口、150 mL。

5.8 锥形分液漏斗:棕色、125 mL。

5.9 梨形浓缩瓶:棕色、磨口(与旋转蒸发器配套使用)、250 mL。

5.10 K-D 浓缩瓶:棕色、球形、带 1 mL 尾管(最小分度 0.1 mL)。

6 试样制备

按 GB/T 15340 的规定取样,将样品去掉至少 2 cm 厚的表皮后剪成不大于 $2\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的小颗粒,称取 $5\text{ g}\pm 0.1\text{ g}$ 试样,准确至 0.01 g。

7 分析步骤

7.1 萃取

将试样放入锥形瓶(5.7)中,依次加入 40 mL 甲醇(4.1)和 10 mL 二氯甲烷(4.2),摇动锥形瓶使试样在瓶底散开。在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下静置 24 h。然后收集萃取液于梨形浓缩瓶(5.9)中,并用 10 mL 甲醇清洗试样和锥形瓶,清洗液倒入梨形浓缩瓶。

7.2 预浓缩

将装有萃取液的梨形浓缩瓶(7.1)接在旋转蒸发器(5.4)上,水浴温度设定为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,真空泵(5.5)的终点压力设定为 40 kPa,浓缩 10 min。再将真空泵的终点压力设定为 30 kPa,使萃取液浓缩至 $20\text{ mL}\pm 5\text{ mL}$ 。

7.3 分离非目标物

将浓缩液(7.2)转移至分液漏斗(5.8)中,用 2 mL 甲醇清洗梨形浓缩瓶,将清洗液倒入分液漏斗。向分液漏斗中加入 30 mL 氯化钠溶液(4.4),静置 5 min 后转移至放好滤纸(4.9)的玻璃漏斗中,进行缓慢抽滤。收集过滤液并转移至干净分液漏斗,再用 10 mL 甲醇-氯化钠溶液(4.5)清洗漏斗中的沉淀物和收滤瓶,并将清洗液倒入分液漏斗。向分液漏斗中加入 20 mL 二氯甲烷,振荡 2 min,静置 5 min 后,将下层溶液收集到梨形浓缩瓶中。再以同样的方式重复萃取 2 次,合并 3 次的萃取液于梨形浓缩瓶中。

7.4 浓缩

将装有萃取液的梨形浓缩瓶(7.3)接在旋转蒸发仪上,水浴温度设定为 40 ℃,常压下浓缩至 3 mL~5 mL。然后将浓缩液转移至 K-D 浓缩瓶(5.10)中,并用 2 mL 二氯甲烷清洗梨形浓缩瓶,清洗液合并入 K-D 浓缩瓶。在大气环境下,用氮吹仪(5.6)吹扫浓缩至 1.0 mL(试液体积 V),氮气流量应使液面出现明显的漩涡,但不造成液体飞溅。

7.5 测定

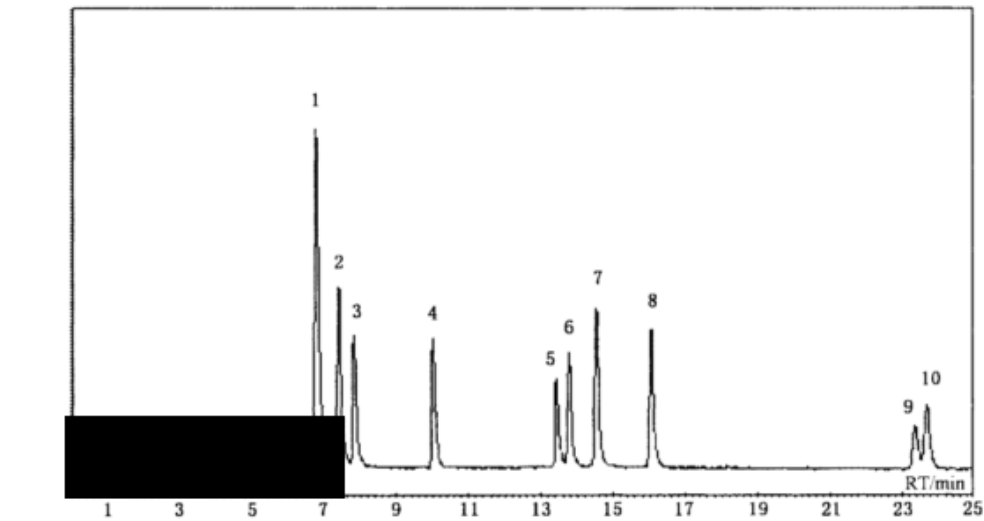
7.5.1 气相色谱仪测试条件

测试条件包括:

- a) 毛细管色谱柱:FFAP 30 m×0.25 mm×0.5 μm;
- b) 进样口温度:110 ℃;
- c) 柱温:初始温度 40 ℃,以 10 ℃/min 的速率升至 110 ℃,再以 5 ℃/min 的速率升至 140 ℃,保留 20 min。
- d) 热能分析仪接口温度:150 ℃;
- e) 热能分析仪裂解温度:500 ℃;
- f) 载气:氦气(纯度≥99.999%),流量:2.0 mL/min;
- g) 进样方式:不分流自动进样;
- h) 进样量:1 μL。

7.5.2 N-亚硝基胺的定性

按照 7.5.1 规定的试验条件,对标准工作溶液和试液进行测定,比对色谱图,利用保留时间定性。图 1 为上述测试条件下标准工作溶液的典型色谱图。



- 说明:
- | | |
|----------------|------------------|
| 1 —— N-亚硝基二甲胺; | 6 —— N-亚硝基哌啶; |
| 2 —— N-亚硝基甲乙胺; | 7 —— N-亚硝基吡咯烷; |
| 3 —— N-亚硝基二乙胺; | 8 —— N-亚硝基吗啉; |
| 4 —— N-亚硝基二丙胺; | 9 —— N-亚硝基乙基苯胺; |
| 5 —— N-亚硝基二丁胺; | 10 —— N-亚硝基甲基苯胺。 |

图 1 亚硝胺标准工作溶液的色谱图

GB/T 30919—2014

7.5.3 N-亚硝基胺的定量

对标准工作溶液进行测定,建立亚硝胺浓度 c 对峰面积 A 的标准工作曲线,得到线性关系式 $c = f(A)$,用外标法进行定量。

注:如果试液中亚硝胺的响应值超出仪器检测的线性范围,可将试液适当稀释后再测定。

8 结果计算

试样中 N -亚硝基胺的含量 X_i 以微克每千克表示,按式(1)计算:

$$X_i = \frac{1\,000 \times c_i \times V}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V ——试液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样的质量,单位为克(g);

c_i ——试液中亚硝胺 i 的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$),按式(2)计算:

$$c_i = f(A_i) \dots\dots\dots (2)$$

式中:

A_i ——试液中亚硝胺 i 的峰面积。

所得结果保留至小数点后 1 位。

9 最低检测限

本方法的最低检测限见附录 A。

10 精密度

本方法的精密度参见附录 B。

11 试验报告

试验报告至少应给出以下内容:

- a) 本标准的编号;
- b) 关于样品的详细说明;
- c) 试验结果;
- d) 在试验过程中观察到的任何异常现象;
- e) 本标准或引用标准中未包括的任何自选操作;
- f) 试验日期。

附 录 A
(规范性附录)
方法的最低检测限

本方法的最低检测限见表 A.1。

表 A.1 10 种 N-亚硝基胺的最低检测限 单位为微克每千克

亚硝胺名称	分子式	CAS 号	最低检测限
N-亚硝基二甲胺	$C_2H_5N_2O$	62-75-9	7
N-亚硝基甲乙胺	$C_3H_7N_2O$	10595-95-6	6
N-亚硝基二乙胺	$C_4H_{10}N_2O$	55-18-5	8
N-亚硝基二丙胺	$C_6H_{11}N_2O$	621-64-7	11
N-亚硝基二丁胺	$C_8H_{18}N_2O$	924-16-3	11
N-亚硝基哌啶	$C_5H_{10}N_2O$	100-75-4	9
N-亚硝基吡咯烷	$C_4H_8N_2O$	930-55-2	9
N-亚硝基吗啉	$C_4H_8N_2O_2$	59-89-2	10
N-亚硝基甲基苯胺	$C_7H_9N_2O$	614-00-6	22
N-亚硝基乙基苯胺	$C_9H_{11}N_2O$	612-64-6	33

附录 B
(资料性附录)
方法的精密度

按照 GB/T 6379.3—2012 的规定,开展了实验室内精密度试验,在一周内,由 6 名实验人员对 SBR 1500E 样品重复测定 2 次,确定的精密度数值(95%置信概率)见表 B.1。

表 B.1 10 种 N-亚硝基胺的实验室内精密度

亚硝胺名称	含量 $\mu\text{g}/\text{kg}$	实验室内		
		S_r	r	(r)
N-亚硝基二甲胺	46.5	2.86	8.0	17.2
N-亚硝基甲乙胺	18.3	1.67	4.7	25.8
N-亚硝基二乙胺	24.3	1.95	5.5	22.6
N-亚硝基二丙胺	23.9	1.56	4.4	18.4
N-亚硝基二丁胺	26.9	1.80	5.1	19.0
N-亚硝基哌啶	29.0	2.11	5.9	20.3
N-亚硝基吡咯烷	30.6	2.16	6.1	19.9
N-亚硝基吗啉	24.5	1.77	5.0	20.4
N-亚硝基甲基苯胺	35.9	2.89	8.1	22.6
N-亚硝基乙基苯胺	35.4	2.78	7.8	22.0
表中所列符号定义如下: — S_r :实验室内标准偏差; — r :重复性,以测量单位表示; — (r) :相对重复性,用相对百分数表示。				

重复性:两个独立测试结果的绝对差不大于表中所列 r 值,相对差不大于 (r) 值。

注:由于没有进行实验室间试验,只给出重复性数据。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379.3—2012 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第3部分:标准测量方法精密度的中间度量
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
苯 乙 烯-丁 二 烯 生 橡 胶
N-亚 硝 基 胺 化 合 物 的 测 定
气 相 色 谱-热 能 分 析 法
GB/T 30919—2014

*

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.net.cn

总 编 室:(010)64275323 发 行 中 心:(010)51780235

读 者 服 务 部:(010)68523946

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷
各 地 新 华 书 店 经 销

*

开 本 880×1230 1/16 印 张 0.75 字 数 13 千 字
2014 年 12 月 第 一 版 2014 年 12 月 第 一 次 印 刷

*

书 号: 155066·1-50375 定 价 16.00 元

如 有 印 装 差 错 由 本 社 发 行 中 心 调 换
版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话:(010)68510107



GB/T 30919-2014