

中华人民共和国国家标准

GB/T 8088—2008
代替 GB/T 8088—1999

天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定

Rubber, raw natural and rubber latex, natural—
Determination of nitrogen content

(ISO 1656:1996, MOD)

2008-05-15 发布

2008-11-01 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

本标准修改采用 ISO 1656:1996《天然生胶和天然胶乳——氮含量的测定》(英文版)。

本标准根据 ISO 1656:1996 重新起草。

本标准与 ISO 1656:1996 相比主要差异如下：

- 将 4.1.5 和 5.1.5“氢氧化钠溶液：浓度 $c(\text{NaOH}) \approx 10 \text{ mol/L}$, 配制方法是称取 400 g 固体氢氧化钠溶于 600 mL 水中。”改为“氢氧化钠溶液： $c(\text{NaOH}) \approx 10 \text{ mol/L}$, 配制方法是称取 400 g 固体氢氧化钠溶于水中并稀释至 1 000 mL。”，使之更易操作；
- 将 4.1.6 和 5.1.6“硼酸溶液：浓度 $c(\text{H}_3\text{BO}_3) \approx 0.17 \text{ mol/L}$, 配制方法是称取 40 g 固体硼酸溶于 1 L 水中，必要时加热，然后让溶液冷却到室温。”改为“硼酸溶液： $c(\text{H}_3\text{BO}_3) \approx 0.17 \text{ mol/L}$, 配制方法是称取 10 g 固体硼酸溶于水中，必要时加热，然后让溶液冷却到室温并稀释至 1 000 mL”，使之与标称浓度 0.17 mol/L 相符；
- 将 4.1.3“硫酸标准滴定溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/L}$ 。”改为“硫酸标准滴定溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0500 \text{ mol/L}$ 。”，5.1.3“硫酸标准滴定溶液： $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.01 \text{ mol/L}$ 。”改为“硫酸标准滴定溶液： $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.0100 \text{ mol/L}$ 。”，使之更易操作；
- 将 4.4.2.1“用吸管吸取 75 mL 水和 25 mL 硫酸标准滴定溶液”改为“用吸管吸取 50 mL 水和 50 mL 硫酸标准滴定溶液”，5.4.2.1“准确加入已知的硫酸标准滴定溶液至少 5 mL 到经吹洗过的蒸馏的接收瓶中，并加入 2 滴混合指示剂溶液和大约 5 mL 水”改为“准确加入已知的硫酸标准滴定溶液至少 10 mL 到经吹洗过的蒸馏的接收瓶中，并加入 2 滴混合指示剂溶液”，使之更易操作；
- 将 4.6.1、4.6.2、5.6.1 和 5.6.2 中公式改为 $w = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.0140}{m} \times 100$ 或 $w = \frac{(V_3 - V_4) \times c \times 0.0140}{m} \times 100$ ，使之更易操作；

本标准代替 GB/T 8088—1999《天然生胶和天然胶乳氮含量的测定》。

本标准与 GB/T 8088—1999 相比主要差异如下：

- 对 4.1.5、5.1.5、4.1.6、5.1.6、4.1.3、5.1.3、4.4.2.1、5.4.2.1、4.6.1、4.6.2、5.6.1、5.6.2 进行了修改，详见本标准前言“本标准与 ISO 1656:1996 的差异”。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会天然橡胶分技术委员会归口。

本标准起草单位：中国热带农业科学院农产品加工研究所，农业部食品质量监督检验测试中心（湛江）。

本标准主要起草人：杨春亮、查玉兵、杜海群、刘丽丽、黎珍连。

本标准于 1987 年 7 月首次发布，1999 年 8 月第一次修订。

天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定

警告: 使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了用凯氏定氮法测定天然生胶和天然胶乳中氮含量的常量法和半微量法。

本标准适用于天然生胶和天然胶乳中氮含量的测定。

注: 测定天然橡胶中的氮含量是为了对橡胶中的蛋白质含量作出估计。然而,天然橡胶中也存在少量非蛋白质的含氮组分,这些非蛋白质含氮组分在以天然胶乳制得的干固体的总氮含量中占有相当大的比例。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 8290 天然浓缩胶乳 取样(GB/T 8290—1987,neq ISO 123:1985)

GB/T 8298 浓缩天然胶乳 总固体含量的测定(GB/T 8298—2008,ISO 124:1997,MOD)

GB/T 15340 天然、合成生胶取样及制样方法(GB/T 15340—1994,idt ISO 1795:1992)

ISO/TR 9272 橡胶与橡胶制品试验方法标准——精密度的确定(ISO/TR 9272:2004,rubber and rubber products—Determination of precision for test method standards)

3 原理

以硫酸钾、硫酸铜和硒粉为催化剂,用浓硫酸消化试样,使有机氮分解,转化为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。蒸馏出的氨可用下列两种方法吸收:

——用硫酸标准滴定溶液吸收,然后用碱标准溶液滴定过量的酸;

——用硼酸溶液吸收,然后用酸标准滴定溶液滴定过量的酸。

注: 由于硼酸是一种弱酸,它不会影响滴定所用的指示剂。

4 常量法

4.1 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和蒸馏水或去离子水或纯度与之相当的水。

4.1.1 催化剂混合物或催化剂溶液

4.1.1.1 催化剂混合物

制备一种由下列物质组成的粒度较细且分散均匀的混合物:30 质量份的无水硫酸钾(K_2SO_4)、4 质量份的五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)和 1 质量份的硒粉或 2 质量份的十水合硒酸钠($Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$)。在研钵中研细,充分混合均匀。

注: 使用硒粉时,应避免吸入其蒸汽以及防止皮肤和衣服接触到硒粉,应在充分通风的条件下进行操作。

4.1.1.2 催化剂溶液

将 110 g 无水硫酸钾、14.7 g 五水硫酸铜以及 3.7 g 硒粉或 7.49 g 十水合硒酸钠加热溶解于 600 mL 硫酸(4.1.2)中。

4.1.2 硫酸: $\rho=1.84\text{ g/mL}$

4.1.3 硫酸标准滴定溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.0500 \text{ mol/L}$ 。

4.1.4 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.1000 \text{ mol/L}$

4.1.5 氢氧化钠溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 10 \text{ mol/L}$, 配制方法是称取 400 g 固体氢氧化钠溶于水中并稀释至 1 000 mL。

4.1.6 硼酸溶液: $c(H_3BO_3) \approx 0.17 \text{ mol/L}$, 配制方法是称取 10 g 固体硼酸溶于水中, 必要时加热, 然后让溶液冷却到室温并稀释至 1 000 mL。

4.1.7 混合指示剂溶液:称取 0.1 g 甲基红和 0.05 g 亚甲基蓝溶于 100 mL 95% (体积分数) 乙醇中。此指示剂在存放过程中可能变质,应随用随配制。

4.2 仪器

实验室常规仪器以及备有容量为 800 mL 的消化瓶的凯氏定氮仪。

4.3 取样和试样的制备

测定生胶的氮含量时,应按 GB/T 15340 规定的方法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。

测定胶乳的氮含量时,应按 GB/T 8290 规定的方法取一个有代表性的经充分混合的胶乳试样(约含 2 g 总固体),再按 GB/T 8298 规定的方法干燥至恒重。

4.4 操作步骤

4.4.1 消化

称取约 2 g 生胶或已干的胶乳, 精确至 0.5 mg, 剪成小块后置于消化烧瓶(4.2)中, 加入约 13 g 催化剂混合物(4.1.1.1)和 60 mL 硫酸(4.1.2), 也可以加入 65 mL 的催化剂溶液(4.1.1.2)。转动烧瓶使其内盛物混匀, 然后慢慢加热至沸腾, 直至消化液变为清澈, 再继续沸腾 1 h。让消化液冷却至室温, 小心加入 200 mL 水, 并转动使之混匀。

4.4.2 蒸馏、吸收和滴定

将蒸馏装置连接起来,按 4.4.2.1 或 4.4.2.2 的操作程序蒸馏、吸收及滴定释放出的氨。接收瓶的温度应保持在 30℃以下,以防止氨的损失。

4.4.2.1 硫酸标准溶液吸收

用移液管吸取 50 mL 水和 50 mL 硫酸标准滴定溶液(4.1.3)放入接收瓶中,再加 2 滴混合指示剂溶液(4.1.7),混合后,将接收瓶置于蒸馏装置的冷凝管下,使冷凝器导出管的末端能浸没在吸收溶液液面以下。用滴定漏斗慢慢加入 150 mL 氢氧化钠溶液(4.1.5)到消化烧瓶中,用手按住消化瓶的瓶塞,转动烧瓶使消化液充分混匀,立即开始蒸馏,并在稳定的馏出速率下继续进行,直至收集到 200 mL 馏出液为止。如果指示剂颜色改变,表明吸收液已呈碱性,停止测定,应使用较多的硫酸或较少的试样重复操作。蒸馏完毕后(通常接收瓶内溶液体积约达 300 mL),用氢氧化钠标准溶液(4.1.4)滴定,读取滴定管读数,精确到 0.02 mL。

4.4.2.2 硼酸溶液吸收

将 100 mL 硼酸溶液(4.1.6)放入蒸馏装置的接收瓶内,再加 2 滴混合指示剂溶液(4.1.7)。按 4.4.2.1 所述的操作进行蒸馏,用硫酸标准滴定溶液(4.1.3)滴定馏出液,读取滴定管读数,精确到 0.02 mL。

4.5 空自试验

在测定样品的同时，进行空白试验。

4.6 結果的表示

4.6.1 当按 4.4.2.1 规定用硫酸作吸收溶液时,试样中的氮含量以质量分数 w 计,单位以克每百克 (g/100 g) 表示,按式(1)计算:

单位为毫米

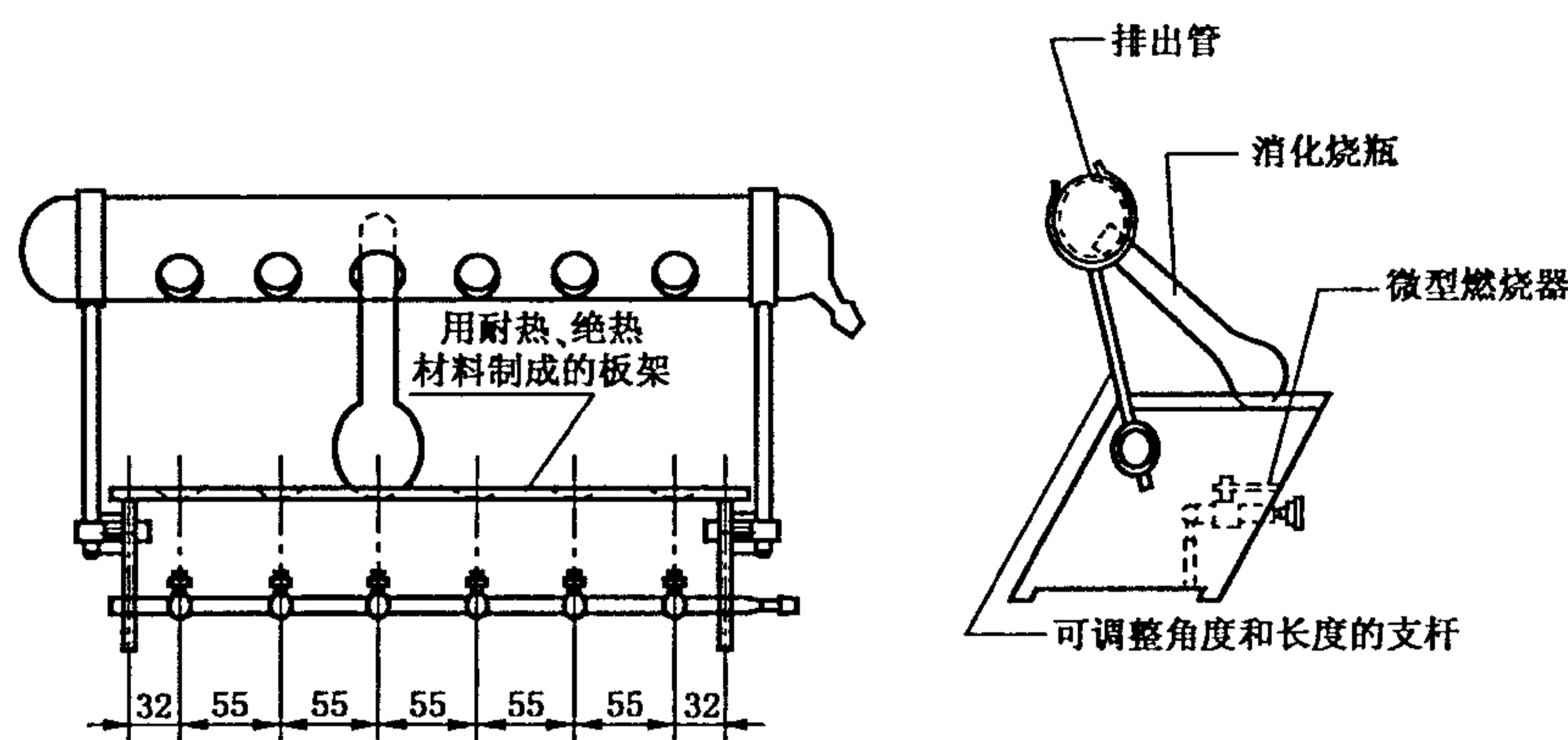


图 1 半微量法消化设备装置

单位为毫米

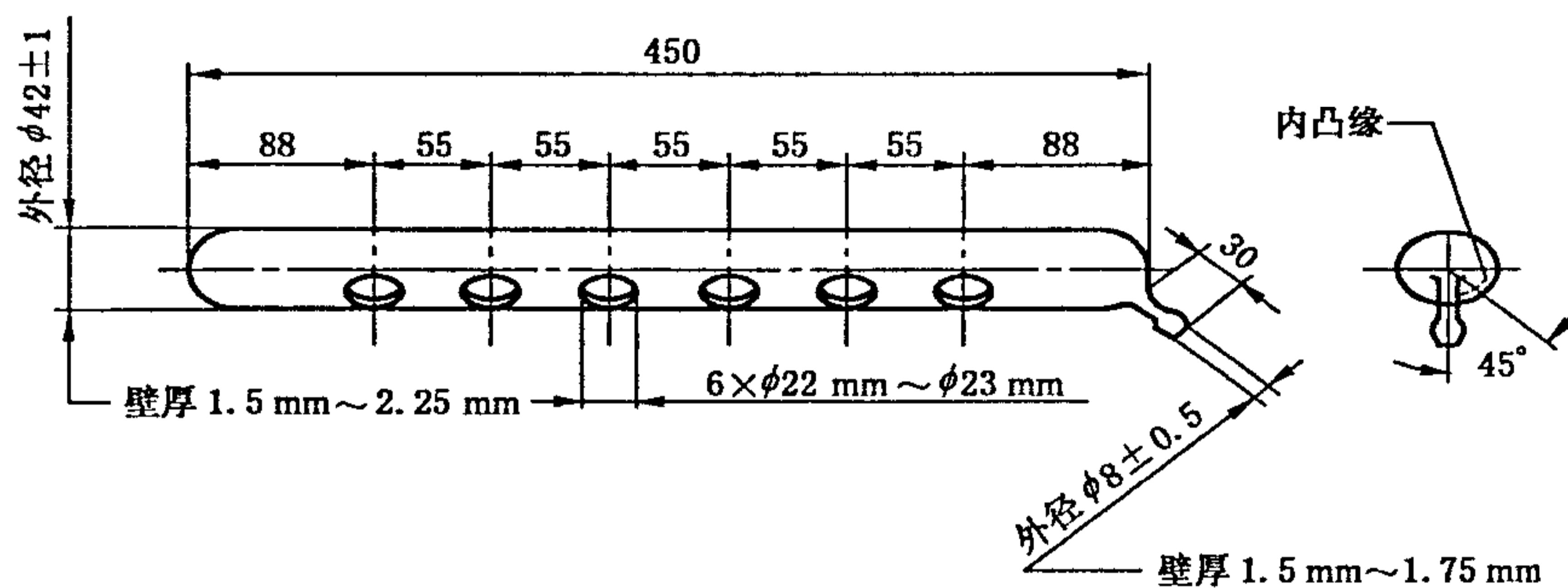
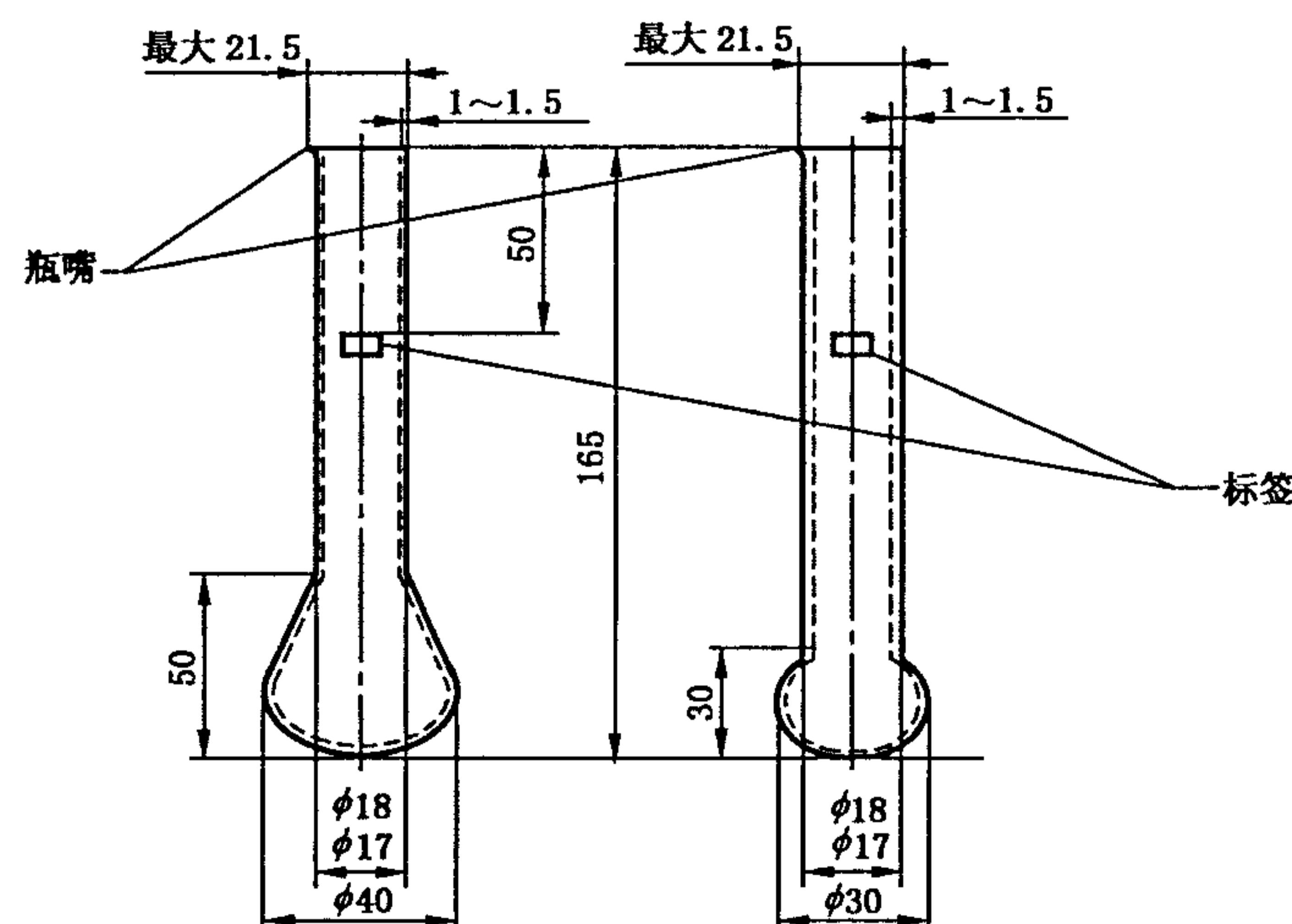


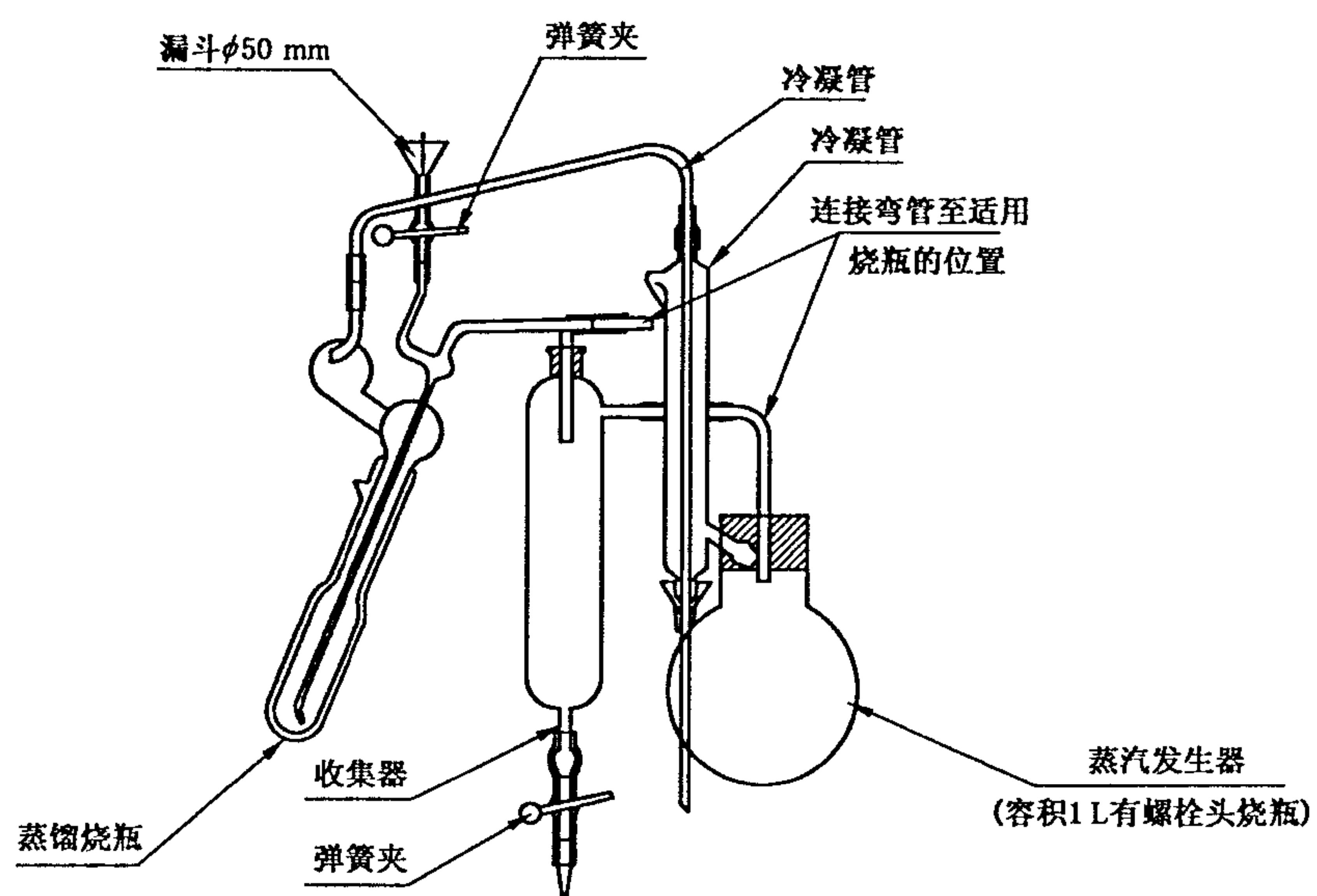
图 2 半微量法排出管

单位为毫米

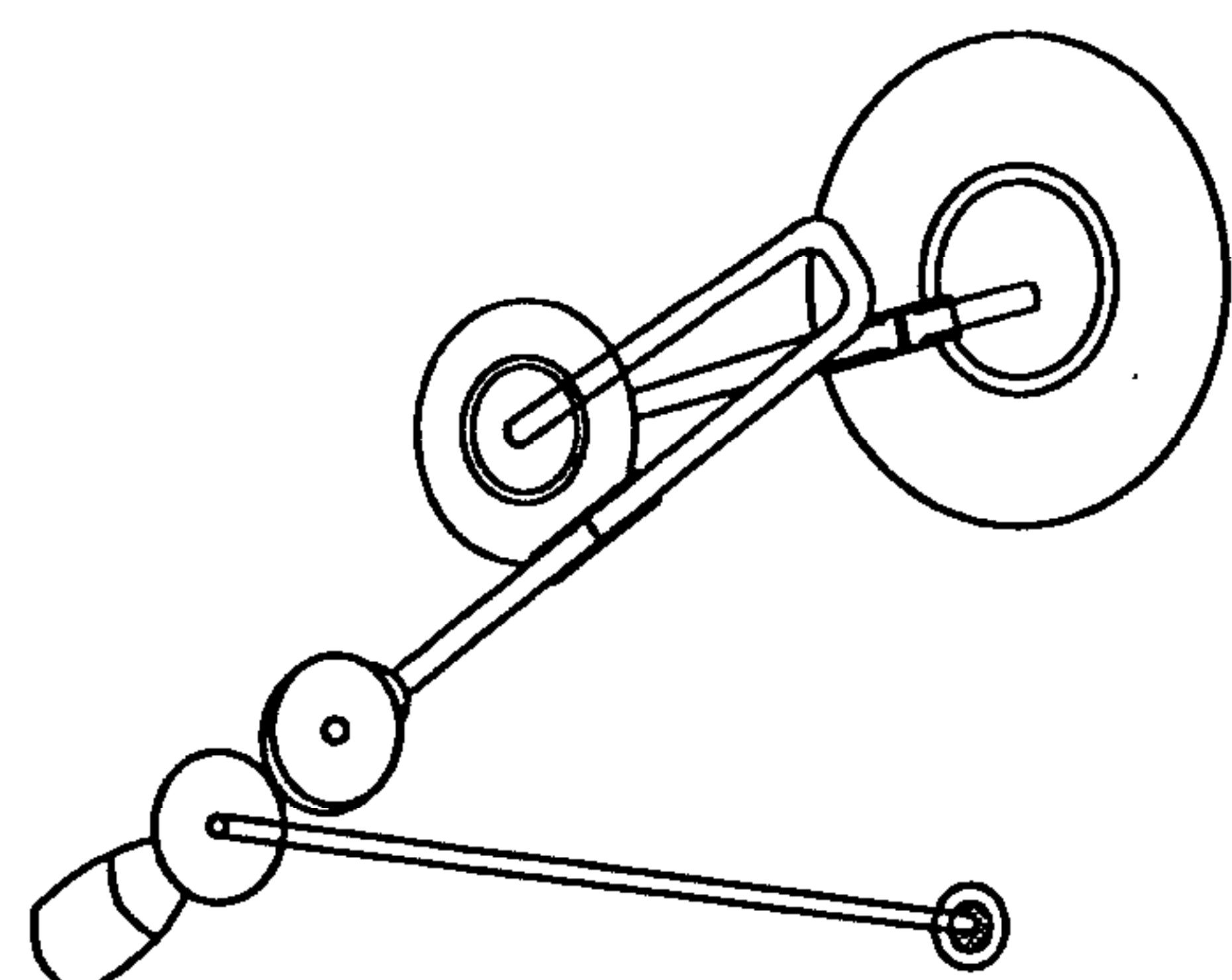


a) 30 cm³ 烧瓶 b) 10 cm³ 烧瓶

图 3 半微量法消化烧瓶



正视图(三视图用下面的平面表示)



平面图

图 4 半微量法蒸馏设备装置

单位为毫米

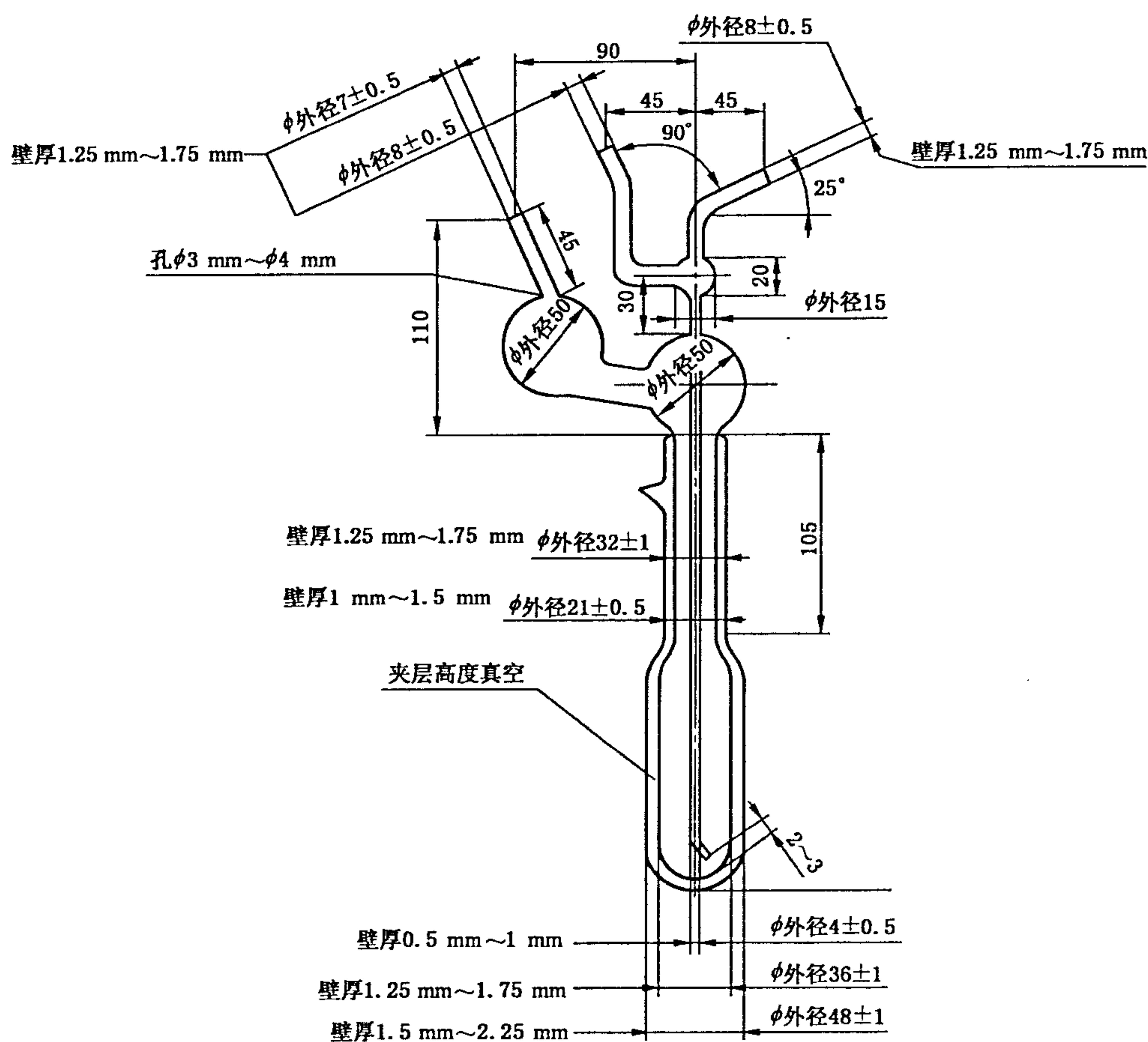


图 5 半微量法蒸馏瓶

单位为毫米

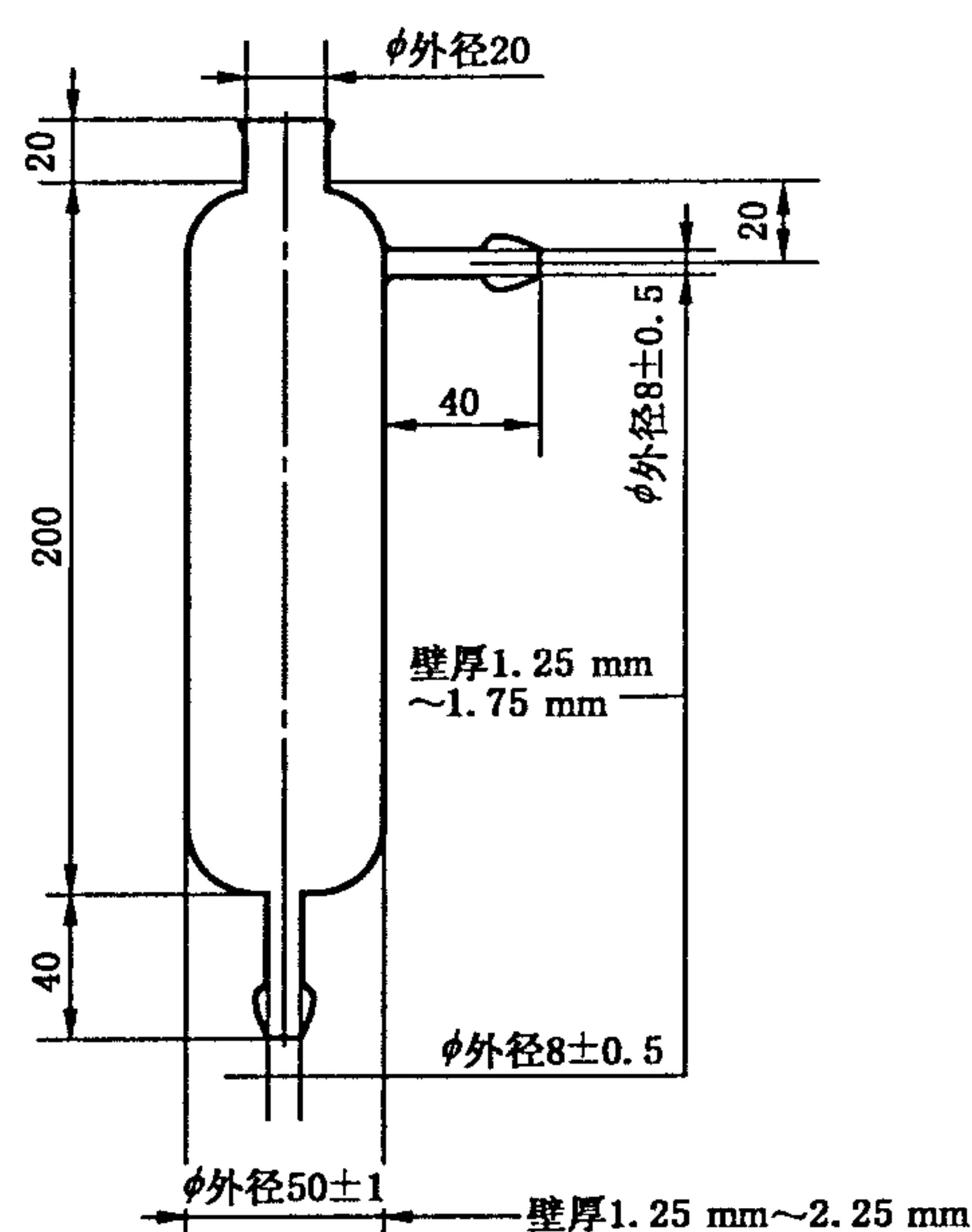


图 6 半微量收集器

单位为毫米

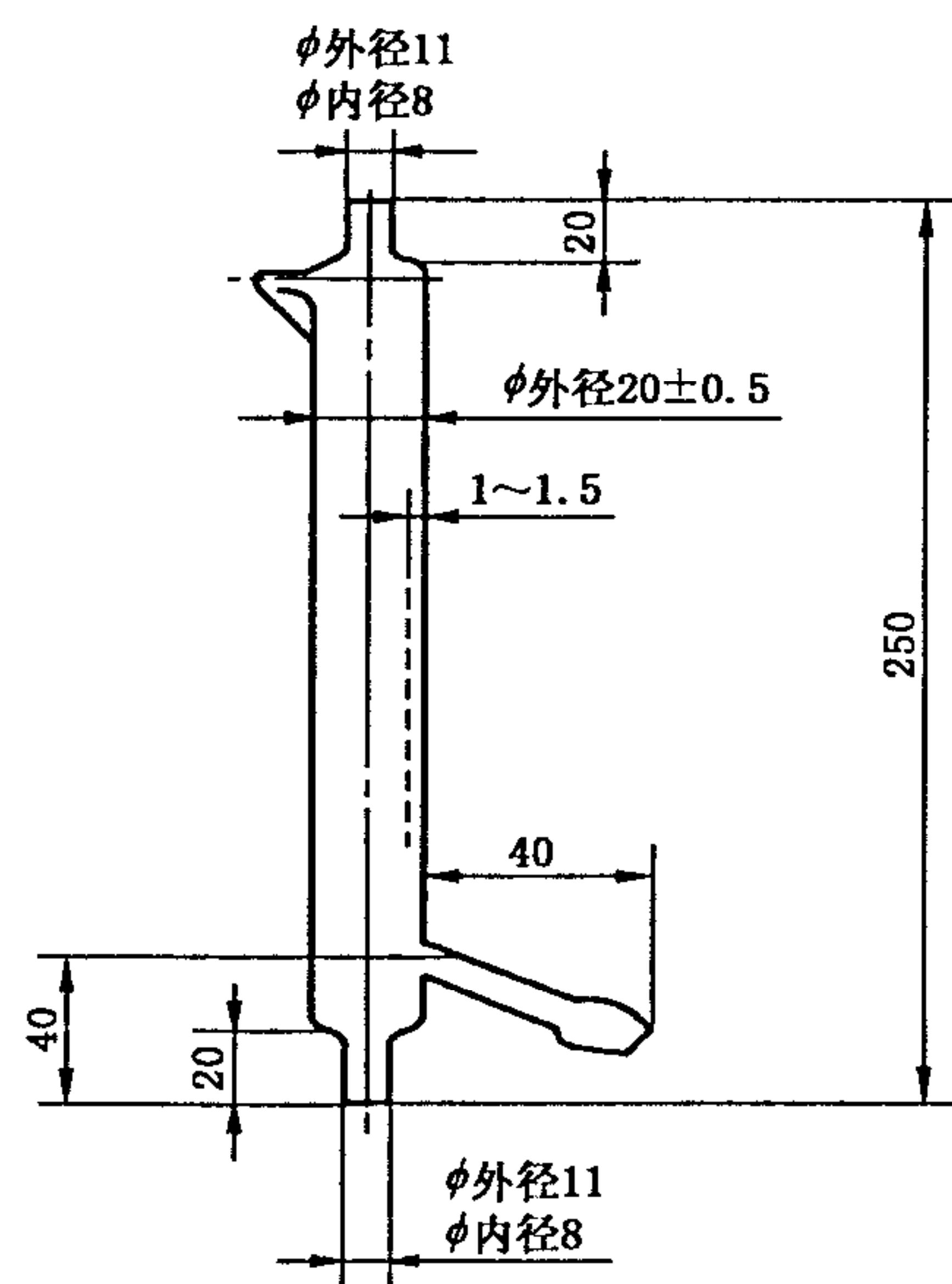


图 7 半微量法冷凝器夹套

单位为毫米

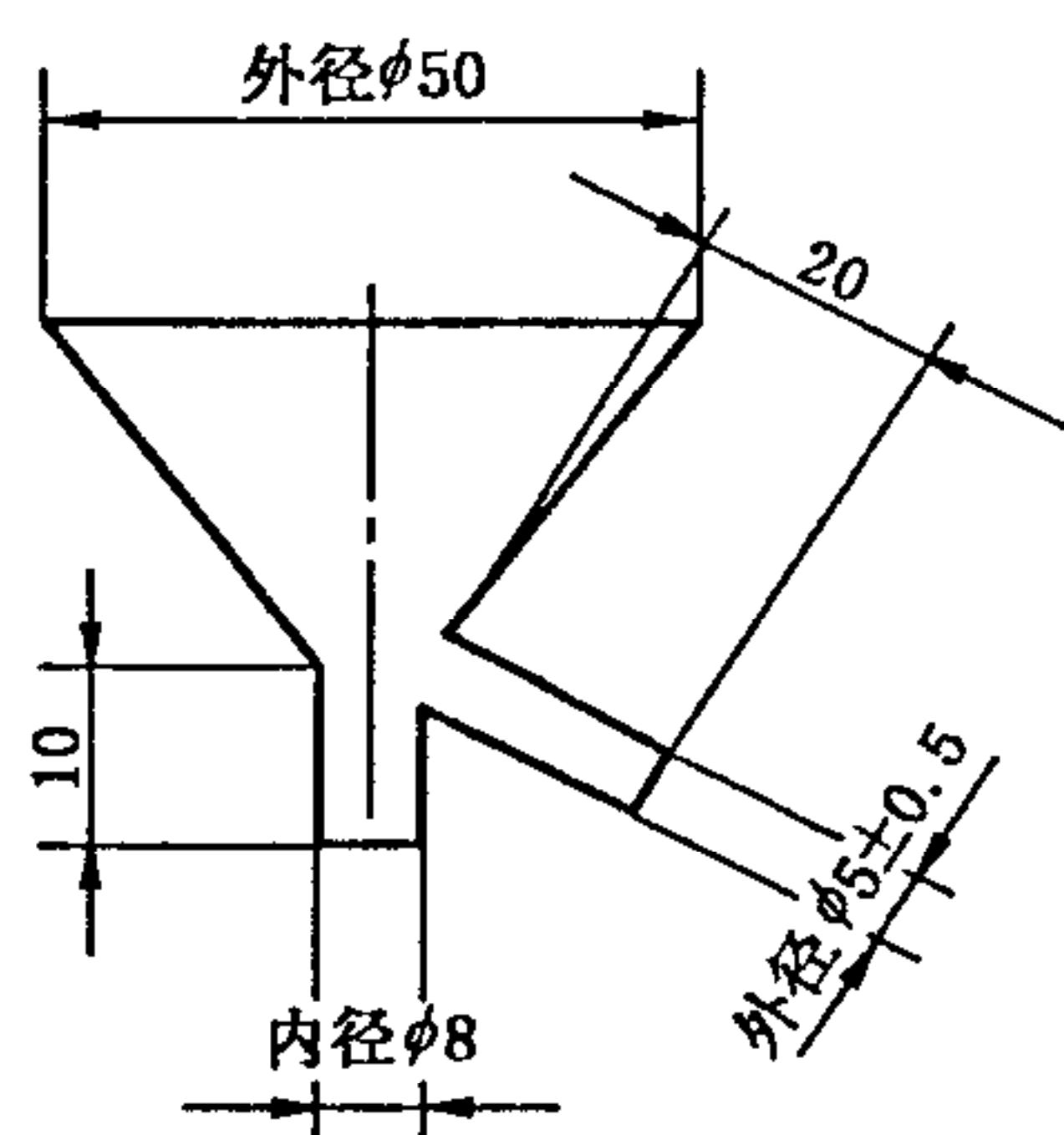


图 8 半微量法解扣漏斗

单位为毫米

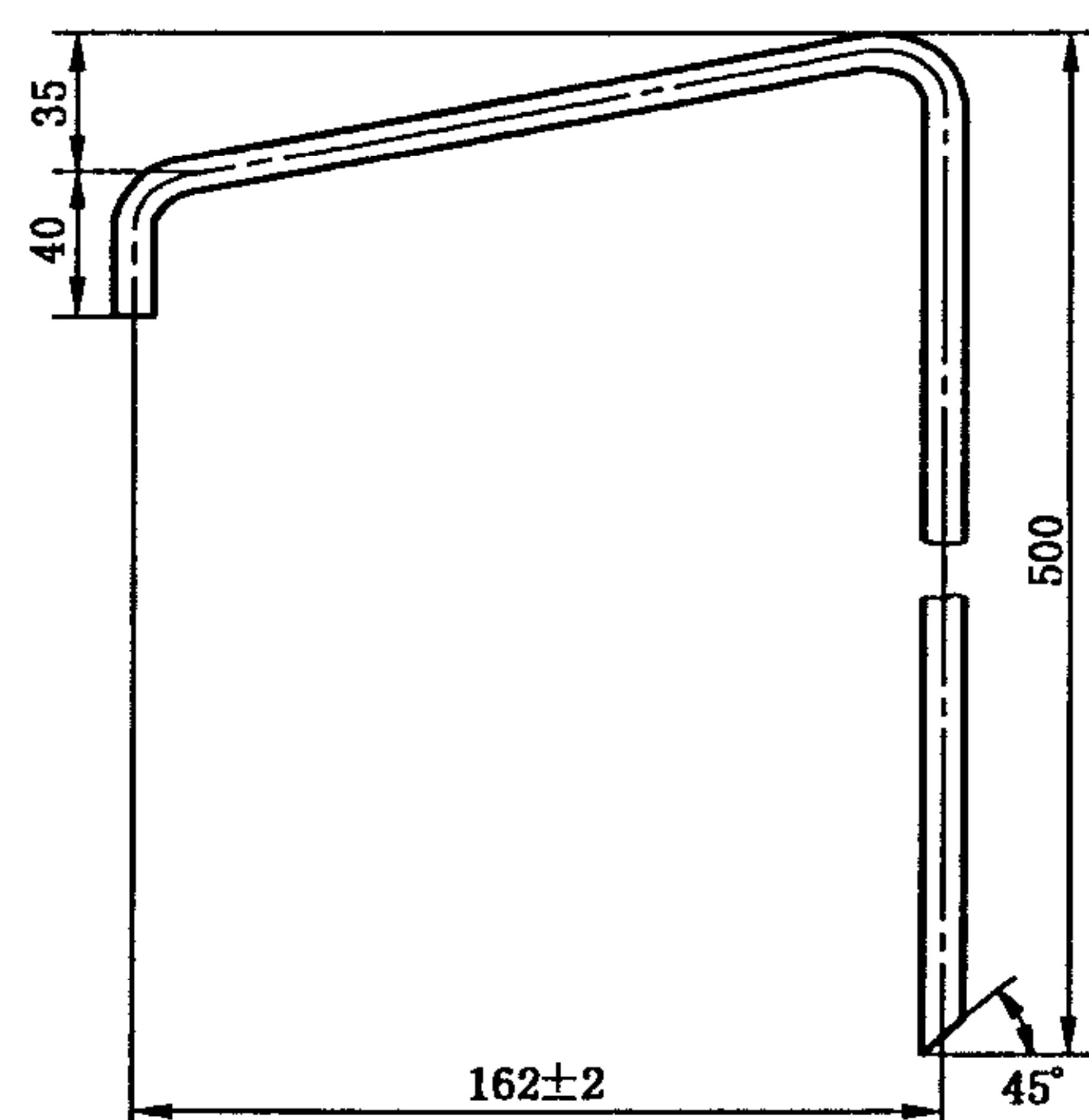


图 9 半微量法冷凝器导出管

5.3 取样和试样的制备

测定生胶的氮含量时,应按 GB/T 15340 规定的方法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试样。

测定胶乳的氮含量时,应按 GB/T 8290 规定的方法取一个有代表性的混匀的并经充分混匀的胶乳试样(约含 0.1 g 总固体),再按 GB/T 8298 规定的方法干燥至恒重。

5.4 操作步骤

5.4.1 消化

称取 0.1 g ~ 0.2 g(精确至 0.1 mg)生胶或已干的胶乳试样, 剪成小块后置于消化烧瓶(5.2.1)中, 加入约 0.65 g 催化剂混合物(5.1.1)和 3.0 mL 硫酸(5.1.2), 然后慢慢加热至沸, 待消化液变为清澈的绿色而不带淡黄色后, 继续沸腾 30 min, 消化完毕, 冷却, 待蒸馏。

注：消化液过度沸腾会使其中在冷却时易于固化，应避免这种现象发生导致氮的损失。

5.4.2 蒸馏、吸收和滴定

将蒸汽发生器内的水加热至沸腾，并将蒸汽通入蒸馏装置(5.2.2)和接收瓶，通蒸汽时间至少2 min。当通蒸汽吹洗时，应把冷凝器内的水排空。与此同时，让消化瓶冷却至室温或更低的温度，将10 mL水加入消化瓶，当吹洗过程结束时，立即将消化液移入蒸馏瓶。为了使消化液完全移入整流瓶，应把消化烧瓶洗涤3次，每次用3 mL水，每次的洗涤水应完全倒入蒸馏瓶。

将已收集在接收瓶内的冷凝液倒掉,再按照 5.4.2.1 或 5.4.2.2 所述操作进行氨的蒸馏、吸收和滴定。

接收瓶的温度应保持在 30℃ 以下，以防氮的损失。

5.4.2.1 硫酸标准滴定溶液吸收

用半微量滴定管(5.2.3)准确加入已知的硫酸标准滴定溶液(5.1.3)至少10 mL(视估计的氮含量而定)到经吹洗过的蒸馏的接收瓶中,并加入2滴混合指示剂溶液(5.1.7)。接收瓶位置的高低,应使冷凝器导出管的末端浸入硫酸液面以下,宜将接收瓶稍微倾斜以增加液体的深度。

用量筒量取约 15 mL 氢氧化钠溶液(5.1.4)加入蒸馏瓶内, 将从蒸汽发生器发生的蒸汽通入蒸馏瓶 10 min~12 min, 在这段时间内, 以接收瓶收集到馏出液最终体积约为 70 mL 的蒸馏速度进行蒸馏。如果指示剂的颜色改变, 表明吸收液已呈碱性, 停止测定。应用较多的硫酸或较少的试样重复操作。

蒸馏到约定体积后，放低接收瓶，使冷凝管的下端处在酸液的上面，再继续蒸馏 1 min，然后用几毫升蒸馏水洗涤冷凝管的下端，洗涤液应一并收集于接收瓶中，立即用氢氧化钠标准溶液(5.1.5)滴定接收瓶内的馏出液，读取滴定管读数，精确到 0.02 mL。

5.4.2.2 硼酸溶液吸收

将约 10 mL 硼酸溶液(5.1.6)置于经过吹洗的接收瓶内,再加 2 滴混合指示剂溶液(5.1.7),按 5.4.2.1 所述的操作进行蒸馏。但应注意,在有硼酸存在时,氨一开始馏出指示剂颜色就应改变。用硫酸标准溶液(5.1.3)滴定馏出液,读取滴定管读数,精确到 0.02 mL。

5.5 空白试验

在测定样品的同时，进行空白试验。

5.6 结果的表示

5.6.1 当按 5.4.2.1 所规定的方法以硫酸作吸收溶液时,试样中的氮含量以质量分数 w 计,单位为克每百克($\text{g}/100\text{ g}$),按式(3)计算:

武由。

V_1 —滴定时所需氯化钠标准滴定溶液(5.1.4)的体积,单位为毫升(mL);

V_2 ——空白试验滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液(5.1.4)的体积,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.0140——1.0 mL 氢氧化钠[$c(\text{NaOH})=1.000 \text{ mol/L}$] 标准滴定溶液相当的氮的质量,单位为克(g);
 m ——试样质量,单位为克(g)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留至小数点后两位。

5.6.2 当按 5.4.2.2 规定用硼酸作吸收溶液时,试样中的氮含量以质量分数 w 计,单位以克每百克 (g/100 g) 表示,按式(2)计算:

式中：

V_3 ——滴定时所需硫酸标准滴定溶液(5.1.3)的体积,单位为毫升(mL);

V_4 ——空白试验滴定时所需硫酸标准滴定溶液(5.1.3)的体积,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

0.0140——1.0 mL 硫酸[$c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=1.000 \text{ mol/L}$] 标准滴定溶液相当的氮的质量, 单位为克(g);
 m ——试样质量, 单位为克(g)。

测定结果用平行测定的算术平均值表示,保留至小数点后两位。

6 精密度

用来表示重复性和再现性的精密度计算是按 ISO/TR 9272 进行的。

均匀化样品和未均匀化样品的 I 型精密度结果分别列于表 1 和表 2 中。其使用指南参见附录 A。

表 1 I型精密度——均匀化样品试验

橡胶样品	平均氮含量 (质量分数)/%	实验室内的重复性		实验室间的再现性	
		r	(r)	R	(R)
A	0.45	0.053	11.7	0.094	20.9
B	0.53	0.024	4.45	0.161	30.2
合并值	0.49	0.060	8.42	0.127	25.6

注： r ——重复性，质量分数；

(r) ——重复性，平均值的相对百分数；

R ——再现性，质量分数；

(R) ——再现性，平均值的相对百分数。

表 2 I型精密度——未均匀化样品试验

橡胶样品	平均氮含量 (质量分数)/%	实验室内的重复性		实验室间的再现性	
		r	(r)	R	(R)
A	0.36	0.021	5.83	0.189	52.7
B	0.36	0.038	10.82	0.185	51.9
合并值	0.36	0.031	8.67	0.187	52.4

7 试验报告

试验报告应包括下列内容：

- a) 本标准的编号和所使用方法；
- b) 样品标记的详细内容；
- c) 分析结果所用的表示方法；
- d) 对每一个试样所得的试验结果；
- e) 在测定时注意到的任何异常现象；
- f) 在本标准或本标准的引用的标准中不包括的而被认为可采用的任何操作；
- g) 测试日期。

附录 A
(资料性附录)
使用精密度结果的指南

- A.1 使用精密度结果的一般程序如下:用符号 $|x_1 - x_2|$ 表示任意两个测量值的绝对值(即不考虑正负号)。
- A.2 在最近似于所考虑“试验”数据平均值(测量参数)的平均值处,查(正在考虑的任意试验参数的)相应精密度表。该行就是给出用于判定过程相应的 r 、 (r) 、 R 或 (R) 。
- A.3 有了 r 和 (r) ,就可用下列一般重复性论点进行判定。
- A.3.1 对于绝对差:在正常和正确操作的试验程序下,用标称相同材料的样品得到的两次试验平均值之差 $x_1 - x_2$,平均每 20 次不多于 1 次超过表列的重复性 r 。
- A.3.2 对于两次试验平均值的百分差:在正常和正确操作的试验程序下,用标称相同材料的样品得到的两次试验值之间的百分差 $\{|x_1 - x_2| / [(x_1 + x_2)/2]\} \times 100$,平均每 20 次不多于 1 次超过表列的重复性 (r) 。
- A.4 有了 R 和 (R) 值,就可用下列一般再现性论点进行判定。
- A.4.1 对于绝对差:用正常和正确操作试验程序对标称相同材料的样品在两个实验室测得的两次独立测定试验平均值之间的绝对差 $|x_1 - x_2|$,每 20 次不多于 1 次超过表列的再现性 R 。
- A.4.2 对于两次试验平均值的百分差:用正常和正确操作试验程序对标称相同材料的样品在两个实验室测得的两次独立测定试验平均值之间的百分差 $\{|x_1 - x_2| / [(x_1 + x_2)/2]\} \times 100$,每 20 次不多于 1 次超过表列的再现性 R 。
-