ICS 83.040 10

B 72



中华人民共和国国家标准

GB/T 8297—XXXX

|  |
| --- |
| 代替 GB/T 8297-2008 |

浓缩天然胶乳 氢氧化钾（KOH）值的测定

Natural rubber latex concentrate—Determination of KOH number

(ISO 127:2012,IDT)

|  |
| --- |
|  |
| （本稿完成日期：2016-8-12） |

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施



前  言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准代替GB/T 8297-2008《浓缩天然胶乳　氢氧化钾（KOH）值的测定》。与GB/T 8297-2008相比，除编辑性修改外，主要技术变化如下：

——第2章规范性引用文件中的ISO/TR 9272《橡胶与橡胶制品试验方法标准 精密度的确定》改为参考文献。同时，增加了ISO 1382：2002作为参考文献；

——将第5章关于自动滴定仪的注改为标准的条文（见第5章，2008年版的第5章）；

——将精密度的条文改为资料性附录C“精密度”（见第9章，2008年版的第9章）；

本标准采用翻译法等同采用ISO 127：2012《浓缩天然胶乳 氢氧化钾值（KOH）的测定》（英文版）。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

1. GB/T 8290-2008 浓缩天然胶乳 取样（ISO 123：2001，MOD)；

——GB/T 8294-2008浓缩天然胶乳—硼酸含量的测定 (ISO 1802：1992，IDT）；

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

——GB/T 8300-20XX 浓缩天然胶乳—碱度的测定 (ISO 125：2011，IDT）；

——GB/T 18012-2008 天然胶乳—pH值的测定 (ISO 976：1996，MOD)；

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国橡胶与橡胶标准化技术委员会天然橡胶分技术委员会（SAC/TC 35/SC 8）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、海南天然橡胶产业集团股份有限公司、广东省广垦橡胶集团有限公司茂名分公司、农业部天然橡胶质量监督检验测试中心。

本标准主要起草人：

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

GB/T 8297-1987、GB/T 8297-2001、GB/T 8297-2008。

浓缩天然胶乳 氢氧化钾（KOH）值的测定

**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卫生措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1. 范围

本标准规定了全部或部分用氨保存的浓缩天然胶乳氢氧化钾（KOH）值的测定方法。

本标准适用于含硼酸的胶乳。

本标准不适用于用氢氧化钾保存的胶乳。

本标准并不一定适用于非巴西三叶橡胶树生产的天然胶乳，也不一定适用于合成胶乳、配合胶乳、硫化胶乳以及乳化胶乳。

1. 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，仅所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。

ISO 123 胶乳—取样 (Rubber latex*—*Sampling)

ISO 124 浓缩天然胶乳—总固体含量的测定（Latex, rubber*—* Determination of total solids content）

ISO 125 浓缩天然胶乳—碱度的测定 (Natural rubber latex concentrate*—* Determination of alkalinity)

ISO 976 橡胶和塑料—聚合物分散体和胶乳—pH值的测定（Rubber and plastics*—*Polymer dispersions and rubber latices*—* Determination of pH)

ISO 1802 浓缩天然胶乳—硼酸含量的测定 (Natural rubber latex concentrate*—* Determination of boric acid content)

1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

胶乳的KOH值 KOH number（of latex）

 含100 g总固体浓缩胶乳中与氨结合的酸根所相当的氢氧化钾（KOH）的量，以克表示。

[ISO 1382:2008]

1. 试剂

本标准仅使用确认的分析纯试剂以及不含二氧化碳的蒸馏水或纯度与之相当的水。

* 1. 氢氧化钾，标准滴定溶液，*c* (KOH)=0.1 mol/ L，不含碳酸盐。
	2. 氢氧化钾，标准滴定溶液，*c* (KOH)=0.5 mol/ L，不含碳酸盐。
	3. 甲醛，45g/L~50g/L的无酸甲醛溶液[*c* (HCHO)=1.5 mol/L~1.67 mol/L]，配制方法是用水稀释浓甲醛，再用0.1 mol/ L的氢氧化钾溶液(4.1)中和，用酚酞作指示剂，淡粉红色即为终点。

按附录A所述的方法测定甲醛的浓度。

注：放置太久的甲醛溶液可能会吸收二氧化碳，而影响测定结果。应尽量使用新鲜的甲醛溶液。

1. 仪器

实验室常规玻璃器皿，以及：

* 1. pH计，符合ISO 976的规定，但精度为0.01个pH单位。
	2. 玻璃电极，适用于在pH值高达12.0的溶液中使用。
	3. 机械搅拌器，配备接地马达和玻璃桨叶，或磁力搅拌器。

如果自动滴定仪经校准后其效果与标准方法相同，也可以使用。

1. 取样

按照ISO 123 规定的方法取样。

1. 操作程序

按ISO 976中规定的方法校准pH计。如果胶乳的总固体含量（*w*TS）和碱度(*A*)未知，应分别采用ISO 124和ISO 125进行测定。如果胶乳中含有硼酸，而且未知其含量，应采用ISO 1802进行测定。

进行双份平行测定。

称取约含50 g总固体的胶乳样品放人400 mL的烧杯中作为试样（质量*m*），精确至0.1g。必要时可边搅拌边加入需要量的甲醛溶液（4.3），将碱度调节到氨含量（0.5士0.1）% （按水相计）。

采用式（1）计算需加入的甲醛溶液体积*V*f，以毫升（mL）表示：

 ………………………（1）

式中：

*m*——试样质量，单位为克（g）；

*w*TS*——*浓缩胶乳总固体含量，以质量分数表示；

*A*——碱度；

*c*(HCHO)——甲醛溶液(4.3)的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/L）。

用水将胶乳的总固体含量稀释到约30%。

将pH计（5.1）的电极插入到稀释的胶乳中，并记录pH值。

如果起始pH值低于10.3，在玻璃桨叶或磁力搅拌装置（5.3）缓慢搅拌的条件下，缓慢地加入5 mL浓度为0.5 mol/L的氢氧化钾溶液（4.2）。记录达到平衡时的pH读数。继续搅拌，同时以固定时间间隔（如15s）加入0.5 mol/L氢氧化钾溶液（4.2），每次1 mL。记下每次加入氢氧化钾溶液达到平衡时的pH值，直到超过终点为止。

如果起始pH值是10.3或高于10.3，可省去最初一次加入5 mL（氢氧化钾溶液的步骤），直接按上述操作步骤，以每一时间间隔滴加1 mL 的频率，滴加0.5 mol/ L氢氧化钾溶液（4.2）。

滴定终点是pH值对氢氧化钾溶液滴定体积（以mL计）的滴定曲线的拐点。在这一点上，曲线的斜率（即一阶微分）达到最大值，而二阶微分则由正值变为负值。假定二阶微分由正值变为负值与每次加入1 mL氢氧化钾之间呈线形关系，那么终点应按照二阶微分进行计算。

附录 B给出了一个滴定和计算终点的范例。

双份平行测定结果之差不应大于5％(质量分数)。

1. 结果表示

按式（2）计算浓缩天然胶乳的氢氧化钾（KOH）值*K*：

 ……………………………………………（2）

式中：

*c*——氢氧化钾溶液（4.2）的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/ L）；

*Ｖ*——达到终点所需的0.5 mol/L氢氧化钾溶液（4.2）的体积，单位为毫升（mL）；

*w*TS ——浓缩胶乳的总固体含量，以质量分数表示；

*m*——试样的质量，单位为克（g）。

如果浓缩天然胶乳中含有硼酸，则应将式（2）中得到的氢氧化钾（KOH）值减去相当于硼酸含量的氢氧化钾（KOH）值。相当于硼酸含量的KOH值KBA按式（3）计算：

 ……………………………………………（3）

式中：

*w*BA——硼酸含量，以质量分数表示；

*w*TS——浓缩胶乳的总固体含量，以质量分数表示；

1. 精密度

见附录C。

1. 试验报告

试验报告至少应包括以下内容：

1. 本标准的编号；
2. 识别样品所需的全部细节；
3. 标记所用的pH计的全部细节；
4. 测定结果；
5. 如果含有硼酸，对硼酸的校正；
6. 在本标准中未包括的，而被认为是可以采用的任何操作；
7. 实验日期。
8. （资料性附录）
甲醛的测定

由于认为氨水并不是一种令人满意的标准溶液，本标准第一、第二版规定的采用氨水标准溶液测定甲醛溶液的浓度的方法似乎并未广泛使用。鉴于高浓度分析纯甲醛溶液具有质量一致性，大多数分析人员直接采用高浓度分析纯甲醛溶液配制甲醛标准溶液。

测定甲醛溶液浓度的方法很多，具体可参考Interscience 出版社1971年出版的《工业化学分析百科全书》第13卷。本资料性附录给出的测定方法仅供参考。

* 1. 试剂
		1. 无水亚硫酸钠，分析纯。
		2. 硫酸，标准滴定溶液，*c*(H2SO4)=0.25 mol/L。
		3. 百里酚酞，指示剂溶液。

将80 mg百里酚酞溶解于100 mL乙醇中，然后用100 mL蒸馏水稀释。

* 1. 操作步骤

将125 g无水亚硫酸钠(A.l.1)溶于500 mL水中，然后稀释至1 L。取该溶液100 mL加入一个500 mL的锥形烧杯中，再精确称取6. 0 g~8. 0 g标称浓度为50 g/ L的甲醛溶液((4.3)1)加入该烧杯中，充分摇匀，放置5 min，然后以百里酚酞为指示剂，用0.25 mol/L的硫酸(A.l.2)滴定至第一次出现无色为终点。用亚硫酸钠溶液作空白测定。

* 1. 结果表示

由式(A.l)计算甲醛溶液中的甲醛含量，以质量分数表示：



式中：

*V*1 ——滴定甲醛溶液试样所消耗硫酸(A.1.2)的体积，单位为毫升（mL）；

*V*2 ——空白消耗硫酸(A.l.2)的体积，单位为毫升（mL）；

 *c*(H2S04) ——硫酸溶液的实际浓度，单位为摩尔每升（mol/ L）；

 *m*1 ——甲醛溶液试样的质量，单位为克（g）

1)分析浓甲醛溶液时，甲醛溶液的适宜用量为1.8克~2.0克。

1. （资料性附录）
滴定和终点计算范例
	1. 滴定过程pH变化的范例

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 加入KOH溶液的体积/mL | pH读数 | 一阶微分ΔpH/ mL | 二阶微分Δ2pH/ mL |
| 起始５６７891011121314 | 10.0910.4610.5510.6510.7610.9011.0811.3211.6311.9312.14 | 0.090.100.110.140.180.240.310.300.21 | 0.010.010.030.040.060.07-0.01-0.09 |

在该范例中，当加入的氢氧化钾溶液在11 mL~12 mL之间时，一阶微分达到最大值0.31。准确的拐点可从相邻的两个二阶微分之比来计算，如0.07/(0.07+0.01)=0.875是11 mL~12 mL之间的二阶微分之比，即拐点是11.875 mL。

图B.1以图例的形式表示以上数据的拐点。



图B.1 滴定过程中pH值的变化曲线图

1. （资料性附录）
精密度
	1. 背景
		1. 本方法的精密度按ISO/TR 9272的规定进行确定。术语和统计的定义可参考该标准。
		2. 本精密度给出了采用本测定方法按下述实验室间试验计划（ITP）测定具体材料的测定结果精密度的估算。所得到的精密度结果不应作为评判任何一组材料或产品接受或拒收的依据，除非有特别说明这些精密度参数适用于这些材料以及包含本测定方法的具体试验方案。
		3. 表C.1列出了精密度的结果。精密度以基于95％的置信水平所确定的重复性*r*和再现性*Ｒ*之值表示。
		4. 表C.1中的结果为平均值并给出了本试验方法的精密度统计值，这些数值是由2001年进行的一项实验室间试验计划（ITP）所确定的。13 间实验室对用高氨胶乳制备的A和B两个样品进行了重复三次的测定。在整批胶乳进一步取样并分别装入贴有Ａ和Ｂ标签的１Ｌ样品瓶之前，先将其过滤，再充分搅拌使其均匀化。这样，样品A和样品B本质上是相同的，并按相同样品进行统计分析。要求每个参与的实验室按ITP规定的日期，用这两个样品进行精密度验证试验。
		5. 根据本ITP所采用的制样方法确定了1型精密度。
	2. 重复性

表C.１给出了已确定的本试验方法较为适当的重复性*r*（以测定单位表示）。按正常的试验操作，同一实验室所得到的两个独立的试验结果之差大于表列的*r*值（对于任何给定的水平）应被视为来自不同的（即非同一的）样品群。

* 1. 再现性

表C.１给出了已确定的本试验方法较为合适的再现性*R*（按测定单位）。按正常的试验操作，两个不同的实验室所获得的两个独立的试验结果之差大于表列的*R* 值（对于任何给定的水平）应被视为来自不同的（即非同一的）样品群。

表C.1氢氧化钾测定方法的精密度估算

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 平均值 | 实验室内 | 实验室间 |
| *Sr* | *r* | *SR* | *R* |
| 0.57 | 0.007 | 0.02 | 0.027 | 0.08 |
| *r*=2.83×*Sr*式中：*r*——重复性；*Sr*——实验室内标准差。*R*=2.83×*SR*式中：*R*——再现性；*SR*——实验室间标准差。 |

* 1. 偏倚

在试验方法术语中，偏倚是指试验结果平均值与受测性能的参照值（即真值）之差。

本试验方法不存在参照值，因为受测性能的参照值只能通过试验方法确定，所以不能确定本具体试验方法的偏倚。

参 考 文 献

[1] ISO 1382:2008, *Rubber — Vocabulary；*

[2] ISO/TR 9272:1986, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards* [now withdrawn — the currently valid edition, which can be consulted for terminology and statistical concepts, is ISO/TR 9272:2005].

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_