|  |  |
| --- | --- |
| ICS | 83.040.10 |
| CCS | B 72 |

中华人民共和国国家标准

GB/T 8297—202X

代替 GB/T 8297—2017



浓缩天然胶乳 氢氧化钾（KOH）值的测定

Natural rubber latex concentrate—Determination of KOH number

(ISO 127:2018，MOD)

（本草案完成时间：2022-07-06）

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

`

目次

[前言 II](#_Toc108029186)

[1 范围 1](#_Toc108029187)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc108029188)

[3 术语和定义 1](#_Toc108029189)

[4 试剂 1](#_Toc108029191)

[5 仪器 2](#_Toc108029195)

[6 取样 2](#_Toc108029199)

[7 试验步骤](#_Toc108029200) 2

[8 结果表示 3](#_Toc108029201)

[9 精密度 3](#_Toc108029202)

[10 试验报告 3](#_Toc108029203)

[附录A（资料性） 甲醛的测定 5](#_Toc108029204)

[附录B（资料性） 滴定和终点计算范例 6](#_Toc108029209)

[附录C（资料性） 精密度 7](#_Toc108029210)

[参考文献 8](#_Toc108029213)

1. 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。

本文件代替GB/T 8297—2017《浓缩天然胶乳　氢氧化钾值（KOH）的测定》。与GB/T 8297—2017相比，主要技术变化如下：

——增加了稀释胶乳用水的计算（见第7章）；

——更改了精密度（见附录C）。

本文件采用重新起草法修改采用ISO 127：2018《浓缩天然胶乳 氢氧化钾值（KOH）的测定》。

本文件与ISO 127：2018的技术差异及其原因如下：

——关于规范性引用文件，本文件做了具有技术差异的调整，以适应我国的技术条件。调整的情况集中反映在第2章“规范性引用文件”中，具体调整如下：

* 1. 用修改采用国际标准的GB/T 8290代替了ISO 123；
  2. 用等同采用国际标准的GB/T 8294代替了ISO 1802；
  3. 用修改采用国际标准的GB/T 8298代替了ISO 124；
  4. 用等同采用国际标准的GB/T 8300代替了ISO 125；
  5. 用修改采用国际标准的GB/T 18012代替了ISO 976；

——增加了关于去除溶液或蒸馏水中二氧化碳的两个注 (见4.3）；

——将“双份测定结果的绝对差值不得大于算术平均值的5%（以质量计）”（见ISO 127：2018第7章）调整至第8章，并增加了“试验结果以双份平行测定结果的平均值表示”（见第8章），以方便本标准的使用；

——增加了“进行双份平行测定，结果取平均值”（见附录A）；

——更改了精密度（见附录C）。

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这些专利的责任

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天然橡胶分技术委员会（SAC/TC 35/SC 8）归口。

本文件起草单位：中国热带农业科学院农产品加工研究所。

本文件主要起草人：

本文件于1987年首次发布，2001年、2008年和2017年分别进行了三次修订，本次为第四次修订

浓缩天然胶乳 氢氧化钾（KOH）值的测定

警告：使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适应的安全和卫生措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

* 1. 范围

本文件规定了全部或用一部分氨保存的浓缩天然胶乳氢氧化钾（KOH）值的测定方法。

本文件适用于含硼酸的胶乳。

本文件不适用于用氢氧化钾保存的胶乳。

本文件不一定适用于除巴西三叶橡胶树外其它来源的天然胶乳，也不一定适用于合成胶乳、配合胶乳、硫化胶乳以及橡胶水分散体。

* 1. 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 8290胶乳 取样 （GB/T 8290-2021， ISO 123:2001，MOD）

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

GB/T 8298 浓缩天然胶乳 总固体含量的测定（GB/T 8298-2017，ISO 124：2014，MOD）

GB/T 8300 浓缩天然胶乳 碱度的测定（GB/T 8300-2016，ISO 125：2011，IDT）

GB/T 18012 胶乳 pH值的测定（GB/T 18012-2021，ISO 976：2013，MOD）

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

ISO和IEC设立术语数据库，以供标准化之用，网站如下：

——IEC电工百科（Electropedia）：见http://www.electropedia.org/

——ISO 在线浏览平台（ISO online browsing platform）：见http://www.iso.org/obp



**KOH值 KOH number**

总固体为100 g的胶乳中与氨结合的酸根等当量的氢氧化钾（KOH）的克数。

[ISO 1382:2012]

* 1. 试剂

应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，45 g/L～50 g/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。

可按附录A所述的方法测定甲醛的浓度。

1. 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；
2. 可以将蒸馏水煮沸，以去除二氧化碳。
   1. 仪器

实验室常规玻璃器皿，以及：

* + 1. pH计，符合GB/T 18012的规定，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其效果与标准方法相同，也可以使用。

* 1. 取样

按照GB/T 8290 规定的方法取样。

* 1. 试验步骤

按照GB/T 18012 规定的方法校准pH计。如果胶乳的总固体含量（WTS）和碱度(A)未知，应分别采用GB/T 8298和GB/T 8300规定的方法进行测定。如果胶乳中含有硼酸，而且未知其含量，应采用GB/T 8294规定的方法进行测定。

进行双份平行测定。

称取约含50 g总固体的胶乳样品，加入400 mL的烧杯中作为试样（质量m），精确至0.1 g。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，*Vf*（ml）：

 ………………………（1）

式中：

m——试样质量，g；

*wTS——*浓缩天然胶乳总固体含量，%（质量分数）；

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 %。

采用式（2）计算将胶乳总固体含量稀释至30%所需要的水的体积，*Vw*：

*Vw* =166.7-（m+*Vf*） ………………………（2）

式中：

m——试样质量，g；

*Vf——*甲醛溶液的体积，ml；

*VW*——所需水的体积，ml.

将pH计的电极（5.1）插入稀释后的胶乳中，读取pH值。

a）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。

b）如果起始pH值等于10.3或高于10.3，以每一固定时间间隔滴加1 mL 的频率，滴加0.5 mol/L氢氧化钾溶液（4.2）。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。

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。在拐点，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。

* 1. 结果表示

按式（3）计算（浓缩天然胶乳的）氢氧化钾（KOH）值K：

 ……………………………………………（3）

式中：

*c*——氢氧化钾溶液（4.2）的实际浓度，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，mL；

*WTS* ——浓缩天然胶乳的总固体含量，%（质量分数）；

*m*——试样的质量，g。

如果浓缩天然胶乳中含有硼酸，则应将式（3）中得到的氢氧化钾（KOH）值减去与硼酸含量等当量的氢氧化钾（KOH）值。按式（4）计算与硼酸含量等当量的KOH值：

 ……………………………………………（4）

式中：

*wBA*——硼酸含量，%（质量分数）；

*wTS* ——浓缩天然胶乳的总固体含量，%（质量分数）

双份平行测定结果的绝对差值不得大于算术平均值的5 ％（以质量计）。

试验结果以双份平行测定结果的平均值表示。

* 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. 本文件的编号；
2. 识别样品所需的全部细节；
3. 识别所用pH计的全部细节；
4. 试验结果；
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. 试验日期。
9. （资料性）  
   甲醛的测定
   1. 总则

由于认为氨水并不是一种令人满意的标准溶液，本文件第一、第二版规定的采用氨水标准溶液测定甲醛溶液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的质量一致性，大多数分析人员普遍直接采用高浓度分析纯甲醛溶液配制甲醛标准溶液。

测定稀释的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，标准体积溶液，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.2.1)溶于500 mL水中，稀释至1 L。吸取100 mL加入500 mL的锥形瓶中。

准确称取6. 0 g～8. 0 g标称浓度为50 g/L的甲醛溶液(4.3)1)加入该锥形瓶中，旋转锥形瓶，使溶液混合均匀。

1. 分析浓甲醛溶液时，甲醛溶液的适宜用量为1.8 g～2.0 g。

放置5 min，然后以百里酚酞为指示剂，用0.25 mol/L的硫酸(A.2.2)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

按以下公式计算甲醛溶液中的甲醛含量，%（质量分数）：



式中：

*V1* ——滴定甲醛溶液试样所消耗硫酸(A.2.2)的体积，mL；

*V2* ——滴定空白溶液消耗硫酸(A.2.2)的体积，mL；

*c(H2S04)* ——硫酸溶液的实际浓度，mol/L；

*m1* ——甲醛溶液试样的质量，g。

进行双份平行测定，结果取平均值。

1. （资料性）  
   滴定和终点计算范例

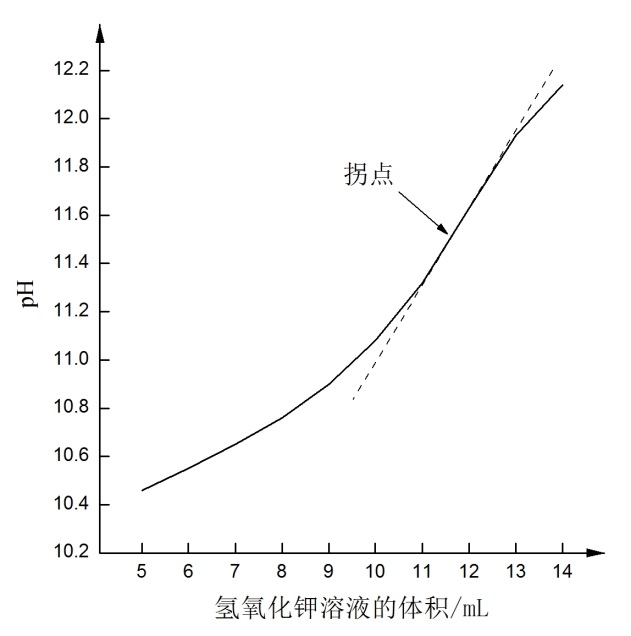
滴定过程pH变化的范例见表B.1。

* 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  ５  ６  ７  8  9  10  11  12  13  14 | 10.09  10.46  10.55  10.65  10.76  10.90  11.08  11.32  11.63  11.93  12.14 | 0.09  0.10  0.11  0.14  0.18  0.24  0.31  0.30  0.21 | 0.01  0.01  0.03  0.04  0.06  0.07  -0.01  -0.09 |

在表B.1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。精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。



* 1. 滴定过程中pH值的变化曲线图

1. （资料性）  
   精密度
   1. 总则

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于2022年按ISO 19983:2017的6.7.1中方法A组织了实验室间试验方案（ITP），评估了1型精密度。共有5个国内实验室参加了ITP，采用了不同氢氧化钾值的两种浓缩天然胶乳样品（样品A和样品B）。这些实验室在两天一组试验的每天进行了三次重复测定。每一试验天相隔一周。

* 1. 精密度结果

表A.1列出了精密度结果。采用ISO 19983所述的离群值剔除程序获得这些结果。

1. 重复性：在正常和正确地操作本试验方法下，用标称相同材料的样品得到的两次试验平均值之差，平均每20 次不多于1 次超过表列的日内重复性。
2. 日间重复性：在正常和正确地操作本试验方法下，用标称相同材料的样品得到的两次试验平均值之差，平均每20次不多于1次超过表列的日间重复性。
3. 再现性：在正常和正确地操作本试验方法下，用标称相同材料的样品在两个实验室得到的两次独立测定的试验平均值之差，平均每20次不多于1次超过表列的再现性。
   1. 精密度数据

| 材料 | 平均值 | 实验室内，  日内 | | | 实验室内，  日间 | | | 实验室间 | | | 实验室 数量a |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *s*r | *r* | (*r*) | *s*rD | *r*D | (*r*D) | *S*R | *R* | （*R*） |
| 样品A | 0.59 | 0.006 | 0.018 | 3.04 | 0.007 | 0.019 | 3.15 | 0.016 | 0.046 | 7.88 | 5 |
| 样品B | 0.67 | 0.008 | 0.022 | 3.28 | 0.014 | 0.038 | 5.73 | 0.015 | 0.044 | 6.53 | 5 |
| a ——剔除离群值后的实验室最终数量。  *s*r ——日内重复性标准差；  *r* ——日内重复性，以测定单位表示；  （*r*） ——相对日内重复性，以百分数表示；  *s*rD ——日间重复性标准差；  *r*D ——日间重复性，以测定单位表示；  （*r*D）——相对日间重复性，以百分数表示；  *S*R ——再现性标准差；  *R* ——再现性，以测定单位表示；  （*R*）——相对再现性，以百分数表示。 | | | | | | | | | | | |

参考文献

[1] ISO 1382:2012 Rubber — Vocabulary

[2] ISO 19983:2017 Rubber — Determination of precision for test methods

