ICS 83.040.10
B 72

# 中华人民共和国国家标准

GB/T 8088—1999
eqv ISO 1656:1996

# 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**

1999-08-11 发布　　2000-02-01 实施

国家质量技术监督局 发布

# 前　言

本标准等效采用 ISO 1656:1996《天然生胶和天然胶乳　氮含量的测定》。

本标准与 ISO 1656:1996 的差异：删除了 ISO 1656:1996 中关于精密度的“概述”和“精密度细节”两条。

本标准与 GB/T 8088—1987 的技术内容基本一致，差异主要在于：

——引用标准中直接引用了 ISO 9272:1986；

——规定了半微量法定氮的消化和蒸馏装置的技术要求；

——删去了用红色氧化汞作催化剂的消化方法；

——增加了常量法和用硫酸作吸收液的半微量法。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由中华人民共和国农业部提出。

本标准由全国橡胶和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：华南热带农产品加工设计研究所。

本标准主要起草人：邓亦峰、梁雪梅、彭政。

本标准委托全国橡胶和橡胶制品标准化技术委员会天然橡胶分技术委员会负责解释。

# ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国家标准团体(ISO 的成员团体)组成的世界性联合机构。制定国际标准的工作通常由 ISO 各技术委员会进行。凡对已建立技术委员会项目感兴趣的成员团体均有权参加该委员会。与 ISO 有联系的政府和非政府的国际组织也可参加此项工作。在电工技术标准化的所有方面,ISO 与国际电工技术委员会(IEC)的合作紧密。

技术委员会采纳的国际标准草案,要发给成员团体进行投票。作为国际标准发布时,要求至少有75%投票的成员团体投赞成票。

国际标准 ISO 1656 是由 ISO/TC 45 橡胶与橡胶制品技术委员会制定的。

本标准第三版对第二版(ISO 1656:1988)做了技术性的修订,取消和替代第二版。

本国际标准附录 A 仅是提示的附录。

中华人民共和国国家标准

# 天然生胶和天然胶乳 氮含量的测定

GB/T 8088—1999
eqv ISO 1656:1996

代替 GB/T 8088—1987

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

**警告：使用本标准的人员应该熟悉正规实验室的操作规程。本标准无意涉及因使用本标准可能出现的所有安全问题。制定相应的安全和健康制度，并确保符合国家有关法规是使用者的责任。**

## 1 范围

本标准规定了用改进的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 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时，所示版本均为有效。所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

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

GB/T 8298—1987 天然浓缩胶乳 总固体含量的测定(neq ISO 124:1985)

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

ISO/TR 9272:1986 橡胶与橡胶制品 试验方法标准精密度的确定

## 3 原理

将已知质量的样品同硫酸、硫酸钾以及硫酸铜和硒粉或硒酸钠所组成的催化剂一起进行消化，在这个过程中，氮化合物转化成硫酸氢铵。加碱使消化液呈碱性，然后蒸馏出氨。

蒸馏出的氨可以用下列两种方法吸收：

——用硫酸标准滴定溶液吸收，然后用碱标准滴定溶液滴定过量的酸；

——用硼酸溶液吸收，然后用酸标准滴定溶液滴定(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，在分析中只能使用确认的分析纯以上的试剂，而且只能用蒸馏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

国家质量技术监督局 1999-08-11 批准　　2000-02-01 实施

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

4.1.1.1 催化剂混合物

制备一种由下列物质组成的分散细密而均匀的混合物：30 质量份的无水硫酸钾($K_2SO_4$)，4 质量份的五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)，以及 1 质量份的硒粉或 2 质量份的十水合硒酸钠($Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$)。

4.1.1.2 催化剂溶液

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

4.1.2 硫酸：密度 $\rho=1.84$ g/mL。

4.1.3 硫酸标准滴定溶液：浓度 $c(H_2SO_4)=0.05$ mol/L。

4.1.4 氢氧化钠标准滴定溶液：浓度 $c(NaOH)=0.1$ mol/L。

4.1.5 氢氧化钠溶液：浓度 $c(NaOH)\approx10$ mol/L，配制方法是称取 400 g 固体氢氧化钠溶于 600 mL 水中。

4.1.6 硼酸溶液：浓度 $c(H_3BO_3)\approx0.17$ mol/L，配制方法是称取 10 g 固体硼酸溶于 1 L 水中[1]，必要时加热，然后让溶液冷却至室温。

4.1.7 混合指示剂溶液：称取 0.1 g 甲基红和 0.05 g 亚甲蓝溶于 100 mL 的 96%($V/V$)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

普通的实验室仪器以及备有容量为 800 mL 的消化烧瓶的凯氏定氮仪。

4.3 取样和试料的制备

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试片，再从均匀化试片中取出试料。

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料(约含2 g总固体)，再按 GB/T 8298 规定的方法干燥至恒重。

4.4 操作程序

4.4.1 称取大约 2 g 橡胶或已干的胶乳，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，直至溶液变为清澈，再继续沸腾 1 h。让消化烧瓶及其内盛物冷却至室温，小心加入 200 mL 水，并转动使之混匀。

将盛有吸收溶液的接收瓶放好，再将蒸馏装置连接起来，然后用滴液漏斗慢慢加入 150 mL 氢氧化钠溶液(4.1.5)到消化烧瓶中。

4.4.2 按 4.4.2.1 或 4.4.2.2 的操作程序吸收及滴定释出的氨。接收瓶的温度应保持在 30℃以下，以防止氨的损失。

4.4.2.1 用吸管吸取 75 mL 水和 25 mL 硫酸标准滴定溶液(4.1.3)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)。放好接收瓶，使冷凝器导出管的末端能浸没在吸收溶液液面以下。用手按住消化烧瓶的瓶塞，转动烧瓶使其内盛物充分混匀。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，表明吸收溶液已呈碱性，停止测定。应使用较多的硫酸或较少的试料重复操作。蒸馏完毕后(通常接收瓶内溶液体积约达 300 mL)，用氢氧化钠溶液(4.1.4)滴定接收瓶内溶液，读取滴定管读数，精确至 0.02 mL。

4.4.2.2 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)。

采用说明：

1] ISO 1656:1996 中是称取 40 g 固体硼酸溶于 1 L 水中，与标称浓度不符。

按 4.4.2.1 所述的操作进行蒸馏，用硫酸(4.1.3)滴定馏出液，读取滴定管读数，精确至 0.02 mL。

4.5 空白试验

在测定样品的同时，以同等数量的试剂和在相同的试验条件下，只是不用试料进行空白试验。

4.6 结果的表示[1)]

4.6.1 当按 4.4.2.1 规定用硫酸作吸收溶液时，橡胶的氮含量(以质量百分数表示)按式(1)计算：

$$\text{氮含量} = \frac{0.14(V_2 - V_1)}{m} \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：$V_1$——滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液(4.1.4)的体积，mL；

$V_2$——空白试验滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液(4.1.4)的体积，mL；

$m$——试料的质量，g。

分析结果应精确至 0.01%。

4.6.2 当按 4.4.2.2 规定用硼酸作吸收溶液时，橡胶的氮含量(以质量百分数表示)按式(2)计算：

$$\text{氮含量} = \frac{0.14(V_3 - V_4)}{m} \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：$V_3$——滴定时所需硫酸标准滴定溶液(4.1.3)的体积，mL；

$V_4$——空白试验滴定时所需硫酸标准滴定溶液(4.1.3)的体积，mL；

$m$——试料的质量，g。

分析结果应精确至 0.01%。

## 5 半微量法

5.1 试剂

除非另有说明，在分析中只能使用确认的分析纯以上的试剂，而且只能用蒸馏水或纯度与之相当的水。

5.1.1 催化剂混合物

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

制备一种由下列物质组成的分散细密而均匀的混合物：30 质量份无水硫酸钾($K_2SO_4$)，4 质量份的五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)，以及 1 质量份的硒粉或 2 质量份的十水合硒酸钠($Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$)。

5.1.2 硫酸：密度 $\rho = 1.84$ g/mL。

5.1.3 硫酸标准滴定溶液：浓度 $c(H_2SO_4) = 0.01$ mol/L。

5.1.4 氢氧化钠溶液：浓度 $c(NaOH) \approx 10$ mol/L，配制方法是称取 400 g 固体氢氧化钠溶于 600 mL 水中。

5.1.5 氢氧化钠标准滴定溶液：浓度 $c(NaOH) = 0.02$ mol/L，不含碳酸盐。

5.1.6 硼酸溶液：浓度 $c(H_3BO_3) \approx 0.17$ mol/L，配制方法是称取 10 g 固体硼酸溶于 1 L 水中[1]，必要时加热，然后让溶液冷却至室温。

5.1.7 混合指示剂溶液：称取 0.1 g 甲基红和 0.05 g 亚甲蓝溶于 100 mL 的 96%(V/V)乙醇中。此指示剂在存放过程中可能变质，应随用随配制。

5.2 仪器

普通的实验室仪器以及以下仪器。

5.2.1 半微量凯氏消化仪器：配有容量为 30 mL 和 10 mL 的消化烧瓶(见图 1、图 2、图 3)。

1) 如果所用标准滴定溶液的浓度不完全符合所列试剂规定的浓度，则应作适当的修正。

采用说明：

1] ISO 1656:1996 中是称取 40 g 固体硼酸溶于 1 L 水中，与标称浓度不符。

单位：mm[1)]

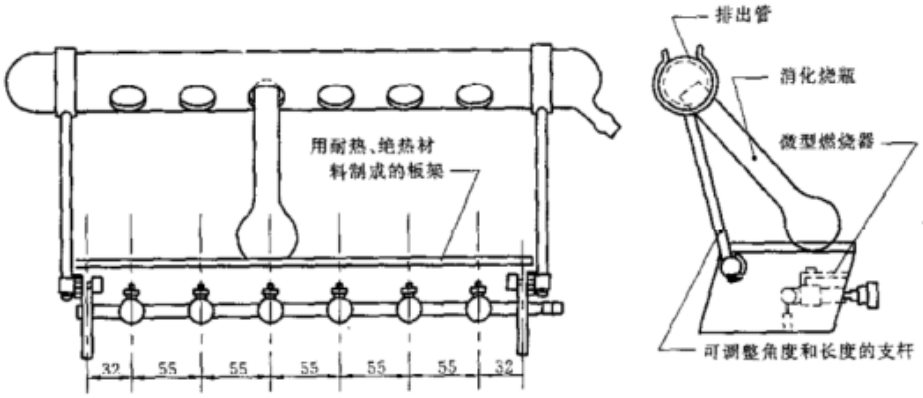



图 1　半微量法消化设备装置

单位：mm

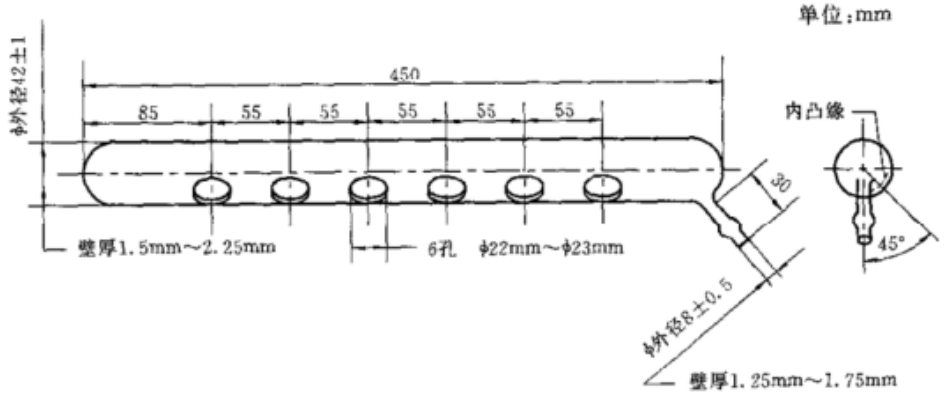
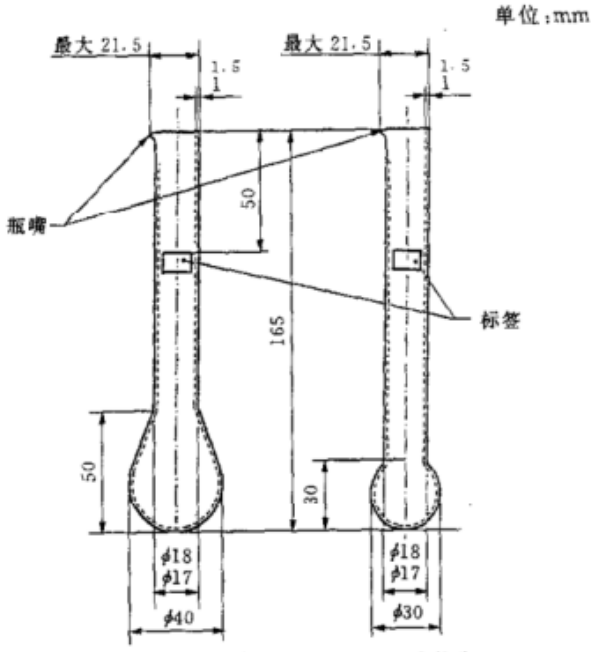



图 2　半微量法排出管

单位：mm



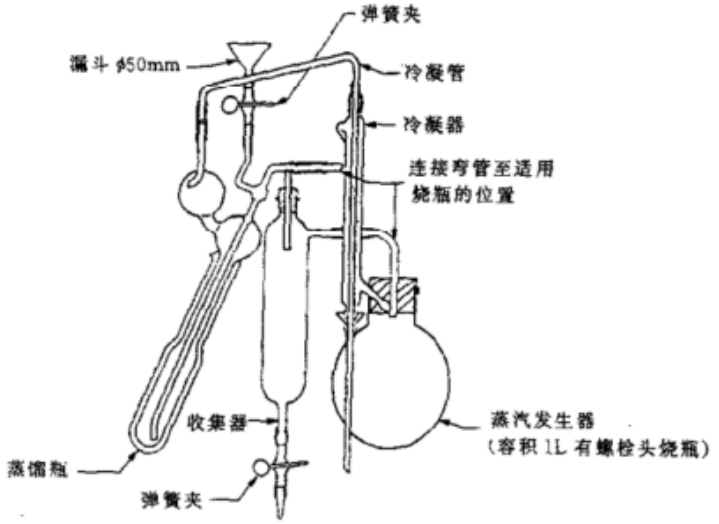

a) 30 cm³ 烧瓶　　b) 10 cm³ 烧瓶

图 3　半微量法消化烧瓶

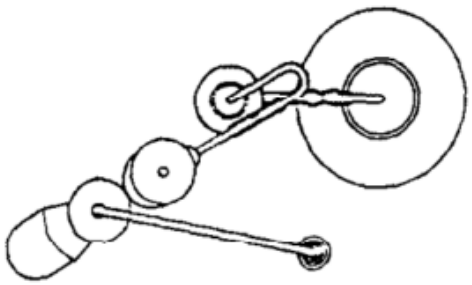
1) 凡未出示公差的地方，允许采用正常的工作公差。

5.2.2 半微量凯氏蒸馏装置：配有银、硼-硅玻璃或锡制的冷凝管(见图 4～图 9)。

5.2.3 半微量滴定管：容量为 5 mL 或 10 mL，分度为 0.02 mL。




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

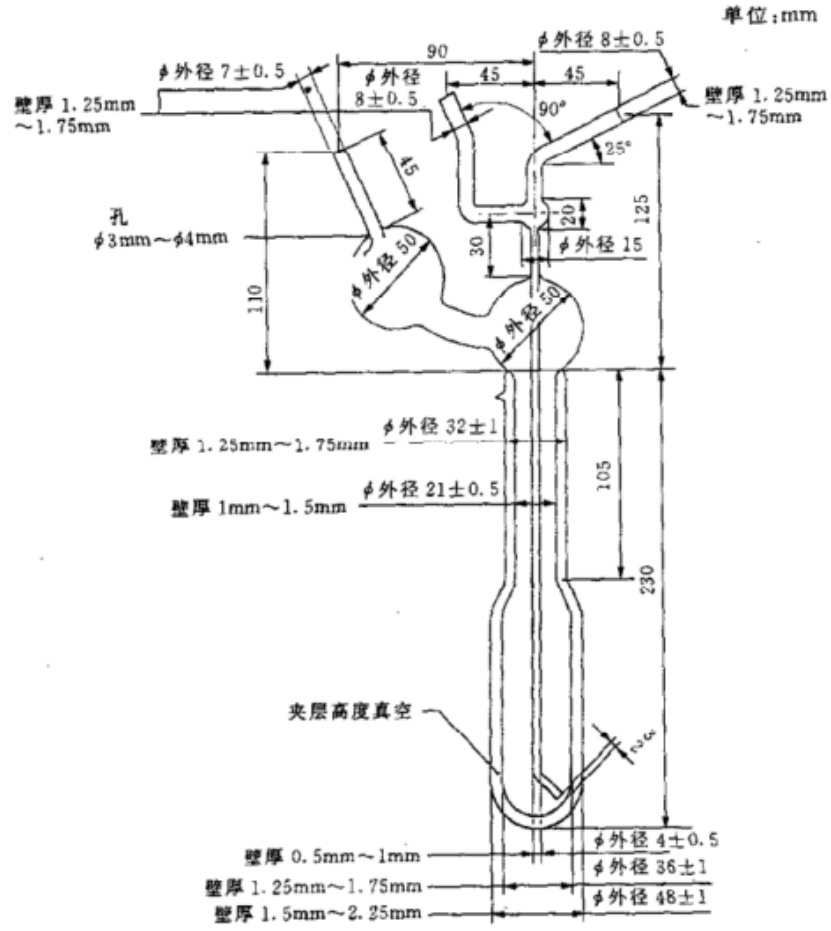



图 5 半微量法蒸馏瓶

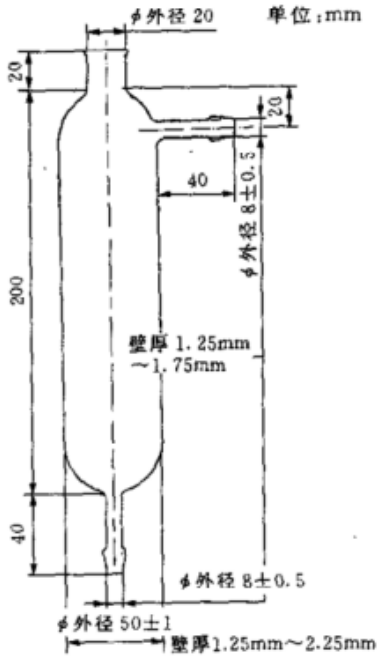



图 6 半微量收集器

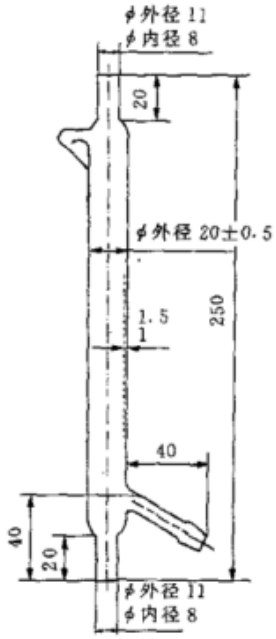



图 7　半微量法冷凝器夹套

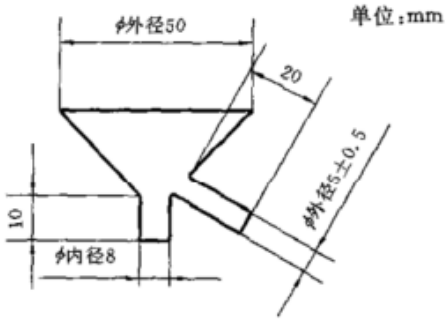



图 8　半微量法解扣漏斗

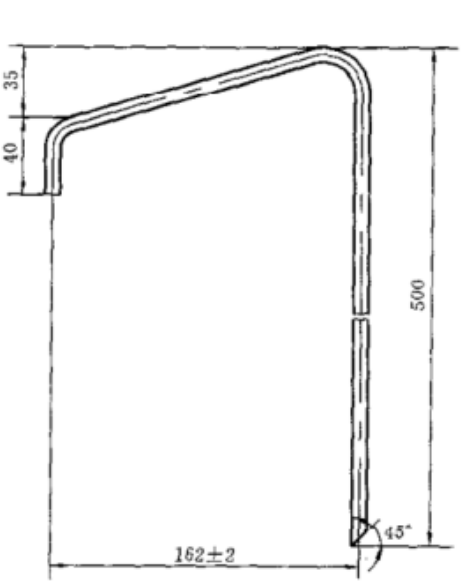



图 9　半微量法冷凝器导出管

5.3　取样和试料的制备

测定生胶氮含量时，应按 GB/T 15340 规定的取样和制备均匀化试片，再从均匀化试片中取试料。

测定胶乳氮含量时，应按 GB/T 8290 规定的方法制备有代表性的混匀的试料（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 操作程序

5.4.1 称取 0.1 g～0.2 g（精确至 0.1 mg）橡胶或已干的胶乳样品置于消化烧瓶（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），并小心加热内盛物至沸点。当消化液成为清澈的绿色而不带淡黄色后，继续沸腾 30 min。

消化液过度沸腾会使其在冷却时趋于固化，应避免这种现象发生，因为这将导致氮的损失。

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，要把冷凝器水套内的水排空。与此同时，让消化烧瓶冷却至室温或更低的温度，将 10 mL 水加入消化烧瓶，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蒸馏瓶，应把消化烧瓶洗涤 3 次，每次用 3 mL 水。每次的洗涤水必须完全倒入蒸馏瓶。

5.4.2 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和滴定。接收瓶的温度应保持在 30℃以下，以防氨的损失。

5.4.2.1 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 5 mL（视估计的氮含量而定）到经吹洗过的蒸馏装置的接收瓶中，并加入 2 滴混合指示剂溶液（5.1.7）和大约 5 mL 水。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，最好使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料重复操作。

蒸馏完毕后，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。立刻用氢氧化钠溶液（5.1.5）滴定接收瓶内的馏出液，读取滴定管读数，精确至 0.02 mL。

5.4.2.2 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。但要注意，在有硼酸存在时，氨一开始馏出指示剂颜色就应改变。用硫酸溶液（5.1.3）滴定馏出液，读取滴定管读数，精确至 0.02 mL。

5.5 空白试验

在进行测定的同时，用相同数量的试剂和在相同的试验条件下，只是不用试料进行空白试验。

5.6 结果的表示[1)]

5.6.1 当用 5.4.2.1 所规定的方法以硫酸作吸收溶液时，橡胶氮含量以质量百分数表示，并按式(3)计算：

$$\text{氮含量} = \frac{0.028(V_2 - V_1)}{m} \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：$V_1$——滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液（5.1.5）的体积，mL；

$V_2$——空白试验滴定时所需氢氧化钠标准滴定溶液（5.1.5）的体积，mL；

$m$——试料的质量，g。

分析结果应精确至 0.01%。

5.6.2 当用 5.4.2.2 所规定的方法以硼酸作吸收溶液时，橡胶氮含量以质量百分数表示，并按式(4)计算：

$$\text{氮含量} = \frac{0.028(V_3 - V_4)}{m} \quad \cdots\cdots(4)$$

式中：$V_3$——滴定时所需硫酸标准滴定溶液（5.1.5）的体积，mL；

1) 如果所用标准滴定溶液的浓度不完全符合所列试剂规定的浓度，则应作适当的修正。

$V_4$——空白试验滴定时所需硫酸标准滴定溶液(5.1.5)的体积,mL;

$m$——试样的质量,g。

分析结果应精确至0.01%。

## 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。

均匀化样品和未均匀化样品的1型精密度结果分别列于表1和表2中。其使用指南见附录A(提示的附录)。

表1 1型精密度——均匀化样品试验

| 橡胶样品 | 平均氮含量 %(m/m) | 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 | 0.042 | 8.42 | 0.127 | 25.6 |

注:$r$=重复性,质量百分数;

$(r)$=重复性,平均值的相对百分数;

$R$=再现性,质量百分数;

$(R)$=再现性,平均值的相对百分数。

表2 1型精密度——未均匀化样品试验

| 橡胶样品 | 平均氮含量 %(m/m) | 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 |

注:$r$=重复性,质量百分数;

$(r)$=重复性,平均值的相对百分数;

$R$=再现性,质量百分数;

$(R)$=再现性,平均值的相对百分数。

## 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) 对每一个试料所得的试验结果;

e) 在测定时注意到的任何不正常现象;

f) 不包括在本标准或本标准的引用的标准中的任何操作,以及被认为是可选择的任何操作;

g) 测试日期。

# 附 录 A
（提示的附录）
## 使用精密度结果的指南

A1 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差（即不考虑正负号）。

A2 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$(R)$。

A3 有了$r$和$(r)$值，就可用下列一般重复性论点进行判定。

A3.1 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$r$。

A3.2 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测定的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$(r)$。

A4 有了$R$和$(R)$值，就可用下列一般再现性论点进行判定。

A4.1 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试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$R$。

A4.2 对于两次试验平均值之间的百分差：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的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$(R)$。