

测试·分析

掺杂天然胶乳的鉴别及分析方法研究

林卓远^{1,2}, 邓珍达¹, 王兵兵¹, 李高荣¹, 廖禄生^{1,3}, 林宏图^{1,3*}

(1. 中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业农村部热带作物产品加工重点实验室, 广东 湛江 524001; 2. 华中科技大学, 湖北 武汉 430074; 3. 海南省天然橡胶加工重点实验室, 广东 湛江 524001)

摘要: 研究影响天然胶乳干胶含量测量值的白糖、食盐、淀粉、尿素、氯化铵、硫酸铵、碳酸氢钠、碳酸钙、滑石粉、高岭土和石灰粉11种可能的天然胶乳掺杂物检测, 重点讨论掺入高岭土、碳酸钙、滑石粉和淀粉的天然胶乳的定性及定量分析方法, 旨在建立一套简单、快速、准确、可行的掺杂天然胶乳检测方法, 以利于收胶站及橡胶加工企业评价天然胶乳质量。

关键词: 天然胶乳; 掺杂物; 高岭土; 碳酸钙; 滑石粉; 淀粉; 定性分析; 定量分析

中图分类号: TQ331.2; TQ330.7⁺²

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)12-0947-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.12.0947



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

目前天然胶乳的收购多以干胶含量作为质量评价和交易议价指标。近年来一些产胶地区出现了天然胶乳掺杂现象, 目的是增大干胶含量测定值, 从而牟取暴利。杨映华等^[1-2]认为天然胶乳中主要掺入了尿素、蔗糖、淀粉、腻子粉和滑石粉等物质。李宁宁^[3]考察了在新鲜天然胶乳中掺入淀粉、小苏打(碳酸氢钠)、明胶、食盐(氯化钠)、底漆等物质的检测方法。周聪等^[4]研究了分别掺入淀粉、双灰粉、石灰粉、尿素、蔗糖的天然胶乳在高温烘烤后的外观及气味特征。经过走访调查得知, 天然胶乳中常用的掺杂物除了上述物质外, 还有氯化铵、硫酸铵、碳酸钙、高岭土等。

测定天然胶乳干胶含量的方法很多, 包括标准法、快速总固体法、相对密度法等, 目前被广泛使用的还有微波法, 而通常会采用化学凝固法(标准法)作对检和鉴定^[5]。

本工作研究影响天然胶乳干胶含量测量值的白糖、食盐、淀粉、尿素、氯化铵、硫酸铵、碳酸氢

钠、碳酸钙、滑石粉、高岭土和石灰粉11种可能的天然胶乳掺杂物检测, 重点讨论掺入高岭土、碳酸钙、滑石粉和淀粉的天然胶乳的定性及定量分析方法, 以利于收胶站及橡胶加工企业对天然胶乳的质量进行评定。

1 实验

1.1 主要原材料

天然胶乳, 广东农垦胜利农场有限公司产品; 白糖、食盐、淀粉、尿素、氯化铵、硫酸铵、碳酸氢钠、碳酸钙、滑石粉、高岭土和石灰粉, 市售品; 铬天青S、铬黑T和镁试剂, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司产品; 钙试剂, 分析纯, 上海科拉曼试剂有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

DH925D型微波胶乳测试仪, 北京大华无线电仪器有限责任公司产品; SN-LSC-40S型离心机, 上海尚普仪器设备有限公司产品; SMR-640H型精

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项资金资助项目(CARS-33-JG2); 海南省自然科学基金资助项目(519QN298); 广东省天然橡胶加工重点实验室资助项目(2019B121203004); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金资助项目(1630122017008)

作者简介: 林卓远(2000—), 男, 广东湛江人, 中国热带农业科学院农产品加工研究所试验助理, 华中科技大学在读本科生, 主要进行橡胶质量分析的学习与研究。

*通信联系人(4344714@qq.com)

引用本文: 林卓远, 邓珍达, 王兵兵, 等. 掺杂天然胶乳的鉴别及分析方法研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(12): 947-951.

Citation: LIN Zhuoyuan, DENG Zhenda, WANG Bingbing, et al. Research on identification and analysis methods of doped natural latex[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(12): 947-951.

密恒温干燥箱,无锡施耐尔电子设备有限公司产品;722S型可见分光光度计,上海仪电科学仪器股份有限公司产品。

1.3 样品制备

取白糖、食盐、淀粉、尿素、氯化铵、硫酸铵、碳酸氢钠、碳酸钙、滑石粉、高岭土和石灰粉各2 g,分别加入到11份100 g的新鲜天然胶乳中,搅拌均匀后得到11个掺杂天然胶乳样品,立即使用微波法、快速总固法和标准法^[6-7]测干胶含量。

取上述样品,按照GB/T 8293—2019^[8],通过离心法获得橡胶非胶组分及不溶掺杂物的混合沉渣,用于后续的检测;除去沉渣的掺杂天然胶乳样品采用酸凝、烘干制成生胶样品。

1.4 测试分析

掺杂天然胶乳定性及定量分析:(1)掺入高岭土的天然胶乳采用铬天青S溶液显色法定性分析,采用分光光度法^[9]定量分析;(2)掺入碳酸钙的天然胶乳采用盐酸反应法定性分析,采用滴定法^[10]定量分析;(3)掺入滑石粉的天然胶乳采用镁试剂显色法定性分析,采用滴定法^[11]定量分析;(4)掺入淀粉定性的天然胶乳采用碘试剂法定性分析。

2 结果与讨论

2.1 天然胶乳的干胶含量测定

不同掺杂物天然胶乳样品的干胶含量(质量分数)检测结果如表1所示。

从表1可以看出:掺入食盐、氯化铵的天然胶

乳样品未能使得微波法干胶含量测定值增大;掺入白糖、尿素、硫酸铵和碳酸氢钠的天然胶乳样品虽然使微波法干胶含量测定值增大,但由于掺杂物的水溶性较好,当使用标准法检测干胶含量时由于掺杂物溶解于水中,不能增大标准法干胶含量测定值,表明收胶站及橡胶加工企业如果严格执行微波法与标准法对检是可以鉴别大部分掺杂天然胶乳的;掺入石灰粉会使新鲜天然胶乳迅速凝固,无法采用这3种方法检测干胶含量,这是由于钙离子作用的结果。排除以上掺杂物,本工作主要讨论影响天然胶乳干胶含量测量值的掺杂物淀粉、碳酸钙、滑石粉和高岭土的检测,定性及定量分析掺杂天然胶乳。

2.2 掺入高岭土的天然胶乳的定性及定量分析

2.2.1 试验原理

高岭土的主要成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,属于不溶于水的铝盐,其酸溶解物能与铬天青S形成呈紫色至玫瑰红色的配合物,根据铝离子的浓度不同,配合物溶液的颜色深浅有明显梯度变化,因此本试验采用显色法定性分析以及分光光度法定量分析。

2.2.2 试剂配制

质量浓度为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的铬天青S溶液:取0.5 g铬天青S,用50 mL 1/1的乙醇/水溶液溶解。

铝离子标准溶液:准确称取十二水硫酸铝钾0.467 6 g加入容量瓶中,定容至250 mL。

pH值为6的醋酸-醋酸铵缓冲液:取100 g醋酸铵溶于300 mL去离子水中,再加8 mL醋酸制备得到。

2.2.3 定性分析

检测天然胶乳离心沉渣中是否有铝盐存在,从而鉴别天然胶乳中是否掺入高岭土。试验方法:取天然胶乳离心沉渣,向沉渣中加入少许体积比为1/3的盐酸/水溶液进行浸泡溶解,于电炉上煮沸3 min,过滤,再向滤液中加入物质的量浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液中和至pH值为6,滴入质量浓度为 $0.01 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 铬天青S溶液,溶液呈现紫色到玫瑰红色,表明天然胶乳中掺入高岭土。在实际工作中,只要收胶站及橡胶加工企业的实验室预先配制试剂,便可实现天然胶乳中是否掺入高岭土的快速检测。

表1 天然胶乳样品的干胶含量
Tab. 1 Dry rubber contents of natural latex samples

序号	样品名称	微波法干胶含量/%	快速总固体法干胶含量/%	标准法干胶含量/%
1	空白	31.71	33.6	31.8
2	白糖	36.40	36.8	31.1
3	食盐	30.47	35.5	31.9
4	淀粉	37.87	35.6	32.9
5	尿素	35.80	34.8	30.9
6	氯化铵	30.79	35.0	30.5
7	硫酸铵	34.76	33.6	31.5
8	碳酸钙	37.35	34.0	32.6
9	碳酸氢钠	36.33	35.4	31.3
10	滑石粉	37.32	35.6	33.3
11	高岭土	37.85	35.8	33.2
12	石灰粉	—	—	—

2.2.4 定量分析

2.2.4.1 样品处理

取烘干的天然胶乳离心沉渣3.782 1 g,研磨成粉末或碎屑状,用1/3的盐酸/水溶液进行浸泡溶解,于电炉上小火加热处理1 h,过滤,再向滤液中加入物质的量浓度为4 mol·L⁻¹的氢氧化钠溶液中和至pH值为6,再加2 mL质量浓度为0.01 g·mL⁻¹的铬天青S溶液以及5 mL pH值为6的醋酸-醋酸铵缓冲液,定容至50 mL。

取生胶样品4.955 7 g于电炉上加热碳化,再于马弗炉中600 ℃灼烧2 h,灰分溶于稀盐酸/水溶液中,溶液于电炉上小火加热处理11 h,过滤,按上述方法定容至50 mL。

2.2.4.2 建立标准工作曲线

取铝离子标准溶液0,1.0,2.5,5.0,8.0和10.0 mL,加入醋酸-醋酸铵缓冲液,定容至50 mL,在波长为561 nm下测定铝离子标准溶液的吸光度,结果如表2所示。

表2 铝离子标准溶液的吸光度

Tab.2 Absorbances of aluminum standard solutions

铝离子标准溶液 体积/mL	铝离子标准溶液离子 质量浓度/(g·L ⁻¹)	吸光度A
0	0	0
1.0	0.002 128	0.031
2.5	0.005 319	0.053
5.0	0.010 640	0.102
8.0	0.017 020	0.157
10.0	0.021 280	0.182

根据表2绘制的铝离子溶液的标准吸光度曲线的线性方程为 $y=8.976\ 6x$,相关因数(R^2)=0.989。

2.2.4.3 样品检测

分别测定生胶灰分溶解液和离心沉渣溶解液的吸光度,结果如表3所示。

通过表3可计算得到,生胶灰分溶解液和沉渣溶解液中铝离子的质量浓度分别为0.003 565和0.013 81 g·L⁻¹。换算为高岭土在生胶成品中和沉

表3 样品溶液的吸光度

Tab.3 Absorbances of sample solutions

样品名称	吸光度A
生胶灰分溶解样	0.032
离心沉渣溶解样	0.124

渣中的含量分别为0.172和0.873 mg·g⁻¹。说明掺入高岭土的天然胶乳可通过离心沉降法除去大部分掺杂物,但仍有部分掺杂物存在于生胶成品中无法除去。

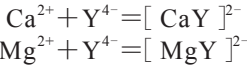
由于检测掺杂高岭土天然胶乳的定量分析方法比定性方法复杂,检测需要一定时间,因此定量分析方法更适合后续的检测及研究。

2.3 掺入碳酸钙和滑石粉的天然胶乳的定性及定量分析

2.3.1 试验原理

碳酸钙是一种难溶于水的钙盐,为双飞粉、腻子粉的主要成分;滑石粉的主要成分为Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂,也不溶于水。针对钙盐和镁盐一般可溶于强酸的特点,本试验选择对掺杂天然胶乳中的钙离子和镁离子同时进行检测。掺入碳酸钙的天然胶乳离心沉渣遇到盐酸后会释出大量二氧化碳,掺入滑石粉的天然胶乳离心沉渣遇到镁试剂时先呈深绿色,最后生成天蓝色或者深蓝色的絮状沉淀物。虽然文献[5]认为天然胶乳中自然存在着微量的钙离子和镁离子,但是通过试验证明无人掺杂钙离子和镁离子的天然胶乳离心沉渣不会有上述表现。

本试验采用配位滴定法,用已标定浓度的乙二胺四乙酸二钠溶液(EDTA)测定沉渣溶解液中钙离子(Ca²⁺)和镁离子(Mg²⁺)的含量,反应式如下:



式中,Y为配位的EDTA。

本试验使用的显色剂为钙试剂和铬黑T。钙试剂与钙离子结合时,呈现紫红色;当EDTA夺取钙试剂中钙离子后,溶液显蓝色;当EDTA夺取铬黑T中与其结合的离子时,溶液由酒红色变为纯蓝色。

2.3.2 试剂配制

pH值为10的氯化铵-氨水缓冲溶液:取13.5 g氯化铵,溶于少许去离子水中,再加入87.5 mL浓氨水,定容至250 mL。

质量浓度为0.01 g·mL⁻¹的镁试剂和铬黑T试剂:取0.5 g镁试剂和铬黑T,分别溶于50 mL去离子水中。

物质的量浓度为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的EDTA滴定溶液:取 0.93 g EDTA溶于水,定容至 250 mL ,其标定后的物质的量浓度为 $0.010\,17\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3.3 定性分析

检测天然胶乳离心沉渣中是否有碳酸钙和滑石粉的存在,从而鉴别掺杂天然胶乳。试验方法:取天然胶乳离心沉渣,加入体积比为1/3的盐酸/水溶液进行浸泡溶解,沉渣中产生大量气泡表明掺有碳酸钙;过滤沉渣,向滤液中加入物质的量浓度为 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液中和至中性或弱碱性,逐滴滴加质量浓度为 $0.01\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的镁试剂,溶液产生深蓝色的絮状沉淀物,即证明掺有滑石粉。收胶站及橡胶加工企业的实验室也可以通过预先配制试剂,实现天然胶乳中是否掺入碳酸钙和滑石粉的快速检测。

2.3.4 定量分析

若样品中同时含有钙离子和镁离子时,钙离子和镁离子将被同时滴定测出,此处以掺入碳酸钙的天然胶乳样品作为样例说明。

2.3.4.1 样品处理

取烘干的天然胶乳离心沉渣 $2.971\,7\text{ g}$,研磨成粉末或碎屑状,用 10 mL 体积比为1/3的盐酸/水溶液溶解,小火加热浸煮 1 h ,加入物质的量浓度为 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液中和至中性,定容至 100 mL 。

取生胶样品 $5.076\,6\text{ g}$,于电炉上加热碳化,再放入马弗炉中 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 2 h ,使之完全转化为灰分。用少量稀盐酸/水溶液溶解灰分,再加入氢氧化钠溶液中和至中性,定容至 100 mL 。

2.3.4.2 样品检测

分别取一定量的天然胶乳离心沉渣溶解液和生胶灰分溶解液,加入 5 mL pH值为10的氯化铵-氨水缓冲溶液、2滴质量浓度为 $0.01\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的铬黑T,用已标定的EDTA溶液滴定至体系由酒红色变为纯蓝色即为终点。各组试验平行滴定3次,试验数据如表4和5所示。

由表4计算可知,沉渣溶解液中钙离子和镁离子的总物质的量浓度为 $0.098\,22\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,相对平均偏差为 0.1% ,换算为碳酸钙在沉渣中的含量为 $3.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

由表5计算可知,灰分溶解液中钙离子和镁离

表4 滴定天然胶乳离心沉渣溶解液消耗的EDTA溶液体积

Tab. 4 EDTA solution volumes consumed for titration of natural latex centrifuge sediment solution

滴定次数	沉渣溶解液体积/mL	消耗的EDTA溶液体积/mL
1	2	19.30
2	2	19.35
3	2	19.30

表5 滴定生胶灰分溶解液消耗的EDTA溶液体积
Tab. 5 EDTA solution volumes consumed for titration of raw rubber ash solution

滴定次数	灰分溶解液体积/mL	消耗的EDTA溶液体积/mL
1	20	3.60
2	20	3.60
3	20	3.60

子的总物质的量浓度为 $0.018\,31\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,相对平均偏差为 1.2% ,换算为碳酸钙在生胶中的含量为 $0.36\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

由两种样品的检测数据比较可以看出,掺入碳酸钙的天然胶乳采用离心沉降工艺能除去大部分的掺杂物。若要精确滴定生胶中碳酸钙和滑石粉含量,可以配置浓度更低的EDTA溶液。

2.4 掺入淀粉的天然胶乳的定性分析

2.4.1 试验原理

根据淀粉遇碘可形成蓝色化合物的原理,可用碘化钾试剂快速检测新鲜天然胶乳中是否掺有淀粉,但未能找到定量检测掺入淀粉的天然胶乳的合适方法。掺入淀粉的天然胶乳在经过离心沉降、酸凝固、压绉等加工环节后,淀粉可能会分布在离心沉渣及成品生胶中。因此,本试验同样检测离心沉渣及生胶样品中是否含有淀粉。

2.4.2 样品检测

取一定量天然胶乳离心沉渣,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中加热 1 h ,过滤,得到离心沉渣浸出液;取一定量生胶样品,在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴中加热 1 h ,过滤,得到生胶样品浸出液。样品浸出液滴加碘化钾的现象如表6所示。

表6 样品浸出液滴加碘化钾的现象
Tab. 6 Phenomenon of dripping potassium iodide to sample leaching liquids

样品浸出液	滴加碘液	现象
离心沉渣浸出液	2滴	变蓝
生胶样品浸出液	2滴	不变蓝

从表6可以看出:掺入淀粉的天然胶乳离心沉渣浸出液滴加碘化钾后变蓝;生胶样品浸出液滴加碘化钾后不变蓝,其原因可能是淀粉被橡胶包裹,在80 ℃水中浸泡时淀粉难以析出,因此未能检测出。

3 结论

掺入高岭土的天然胶乳:向离心沉渣溶解液中滴入铬天青S溶液,溶液呈显紫色至玫瑰红色,证明高岭土的掺入;掺杂碳酸钙的天然胶乳:离心沉渣加入盐酸/水溶液溶解,离心沉渣中产生大量气泡,证明碳酸钙的掺入;掺杂滑石粉的天然胶乳:离心沉渣加入盐酸/水溶液溶解后滴加镁试剂,溶液产生深蓝色的絮状沉淀物,证明滑石粉的掺入;掺杂淀粉的天然胶乳:向离心沉渣浸出液滴加碘化钾,浸出液变蓝,证明淀粉的掺入。

在实际工作中,只要收胶站及橡胶加工企业的实验室预先配制相应的试剂,便可实现掺杂天然胶乳简单、快速、准确地检测。

参考文献:

- [1] 杨映华,魏用林,刀建华,等.天然胶乳中蔗糖的快速检测方法[J].橡胶工业,2016,63(8):498-501.
YANG Y H, WEI Y L, DAO J H, et al. Rapid detection method of

sucrose in natural rubber latex[J]. China Rubber Industry, 2016, 63(8):498-501.

- [2] 魏用林,郑向前,杨映华,等.橡胶胶乳中尿素的检验方法[P].中国:CN 108459016A,2018-08-28.
[3] 李宁宁.天然鲜胶乳掺假物的检测及其对橡胶性能的影响研究[D].海口:海南大学,2016.
[4] 周聪,赵敏,罗志辉,等.一种胶乳掺杂物质的定性分析方法[P].中国:CN 103293289A,2013-09-11.
[5] 何映平.天然橡胶加工学[M].海口:海南出版社,2007:39.
[6] 李志君.天然橡胶的分析与试验[M].北京:中国农业大学出版社,2007.
[7] 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.浓缩天然胶乳 干胶含量的测定:GB/T 8299—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
[8] 全国橡胶与橡胶制品标准化技术委员会.浓缩天然胶乳 残渣含量的测定方法:GB/T 8293—2019[S].北京:中国标准出版社,2019.
[9] 李晓青,沈新民,房中行,等.高岭土填料对橡胶力学性能的补强研究[J].热带农业科技,2021,44(4):21-24.
LI X Q, SHEN X M, FANG Z X, et al. Study on reinforcement of natural rubber by kaolin[J]. Tropical Agricultural Science & Technology, 2021, 44(4):21-24.
[10] 武一玄.滑石粉和重质碳酸钙在氯丁橡胶中的应用研究[J].橡胶科技,2019,17(7):414-416.
WU Y X. Research on the application of talcum powder and heavy calcium carbonate in neoprene rubber[J]. Rubber Science and Technology, 2019, 17(7):414-416.
[11] 全国非金属矿产品及制品标准化技术委员会.滑石化学分析方法:GB/T 15343—2012[S].北京:中国标准出版社,2012.

收稿日期:2022-08-16

Research on Identification and Analysis Methods of Doped Natural Latex

LIN Zhuoyuan^{1,2}, DENG Zhenda¹, WANG Bingbing¹, LI Gaorong¹, LIAO Lusheng^{1,3}, LIN Hongtu^{1,3}

(1. Agricultural Products Processing Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001, China; 2. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 3. Hainan Province Key Laboratory of Natural Rubber Processing, Zhanjiang 524001, China)

Abstract: Detection of 11 possible dopants of natural latex, including sugar, salt, starch, urea, ammonium chloride, ammonium sulfate, sodium bicarbonate, calcium carbonate, talc, kaolin, and lime powder, which affected the dry rubber content measurement of natural latex, was investigated. The qualitative and quantitative analysis methods for natural latex doped with kaolin, calcium carbonate, talc and starch were mainly discussed. The aim of this paper was to establish a set of simple, rapid, accurate and feasible detection methods for the doped natural latex, which was helpful for the evaluation of the quality of natural latex in rubber collection stations and rubber processing enterprises.

Key words: natural latex; dopants; kaolin; calcium carbonate; talc; starch; qualitative analysis; quantitative analysis