

# 天然胶乳中尿素的快速检测方法

杨映华,刀建华,郑向前,魏用林,李保卫

(西双版纳州质量技术监督综合检测中心,云南 景洪 666100)

**摘要:**建立了两种胶乳中尿素的快速检测方法,并分别确定了最佳试验条件。对二甲氨基苯甲醛显色法:显色剂中二甲氨基苯甲醛质量浓度  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,盐酸浓度  $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,方法检测下限  $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;亚硝酸盐-格里斯试剂显色法:亚硝酸盐溶液质量浓度  $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,介质盐酸/水体积比 1:4,反应时间 10 min,方法检测下限  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。两种方法简单、快速,适用于胶乳中尿素的实时检测。

**关键词:**胶乳;尿素;快速检测;对二甲氨基苯甲醛;格里斯试剂

**中图分类号:**TQ331.2;O656.22 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2016)05-0312-04

目前天然胶乳收购多以干胶含量作为质量标准 and 交易议价指标。近年来一些产胶区出现了胶乳掺杂现象,通过掺入尿素、蔗糖、淀粉、腻子粉和滑石粉等物质,提高干胶含量测定值,从中谋取暴利。以掺杂胶乳为原料加工而得的天然橡胶可能出现夹生、发粘、杂质和灰分含量高、塑性值和塑性保持率偏低、机械强度差以及加工难度大等现象,给生产企业造成巨大的经济损失,甚至影响下游橡胶制品的生产质量。

尿素又称碳酰胺,是一种简单的有机小分子化合物。尿素可作为保存剂添加至胶乳中<sup>[1]</sup>,质量分数通常低于0.02。尿素因价格便宜、溶解度大,掺入后胶乳性状稳定,短时间内不发生凝固、沉降、变色等现象,是最常见的胶乳掺杂物质之一,危害性较大。因此,建立鲜胶乳或氨保存胶乳中掺入尿素的快速检测方法,对于在胶乳收购环节有效识别掺杂胶乳具有重要意义。

尿素的快速检测多采用可见分光光度法,基于显色剂与尿素反应生成有色化合物,根据颜色深浅进行尿素的检测。采用较多的有丁二酮肟或二乙酰一肟显色法<sup>[2]</sup>、亚硝酸盐-格里斯试剂显色法<sup>[3-5]</sup>和对二甲氨基苯甲醛(PDAB)显色法<sup>[6-8]</sup>等。丁二酮肟或二乙酰一肟显色法需在强酸条件下沸水浴加热,操作繁琐、耗时较长,难以满足胶

乳快速检测的需要。本工作对亚硝酸盐-格里斯试剂显色法和PDAB显色法的影响因素进行探讨,优选操作条件,建立简便、灵敏的胶乳中尿素的快速检测方法。

## 1 实验

### 1.1 原料及试剂

鲜胶乳及测试样品由橡胶加工企业提供;尿素为优级纯,PDAB、亚硝酸钠、对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺、浓盐酸和无水乙醇均为分析纯,市售;试验用水为去离子水。

PDAB显色剂:称取4.0 g PDAB溶于50 mL无水乙醇和40 mL盐酸混合溶液中,用去离子水定容至100 mL。

质量浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸钠-盐酸溶液:准确称取50 mg亚硝酸钠,用盐酸溶液(盐酸/水体积比为1:4,下同)溶解并定容至100 mL,吸取10 mL用盐酸溶液稀释10倍,使用时临时配制。

格里斯试剂:A液(质量浓度为 $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对氨基苯磺酸溶液),准确称取对氨基苯磺酸400 mg,用盐酸溶液溶解并定容至100 mL;B液(质量浓度为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸萘乙二胺溶液),准确称取盐酸萘乙二胺200 mg,用去离子水溶解并定容至100 mL。溶液均保存于棕色滴瓶中。

### 1.2 原理

#### 1.2.1 PDAB显色法

酸性条件下,PDAB与尿素反应生成黄色物质

**作者简介:**杨映华(1985—),男,云南永平人,西双版纳州质量技术监督综合检测中心工程师,硕士,主要从事橡胶及橡胶制品检测技术开发研究工作。

对二甲氨基苯甲醛脲。以空白胶乳为参照,根据颜色变化可定性检测胶乳中是否掺入尿素。在一定浓度范围内,随尿素含量的增大,颜色随之变深,根据颜色的深浅可半定量检测掺入尿素的含量。

### 1.2.2 亚硝酸盐-格里斯试剂显色法

尿素与亚硝酸盐在酸性条件下能发生反应生成氮气和二氧化碳,而格里斯试剂能与亚硝酸盐发生偶氮反应,形成紫红色偶氮染料。以空白胶乳为参照,掺入尿素的胶乳由于亚硝酸盐的消耗而不会显色,空白胶乳则显紫红色。

## 1.3 测定方法

### 1.3.1 PDAB显色法

取待检测胶乳样品和空白胶乳各2 mL于试管中,分别加入PDAB显色剂1 mL,充分振摇,观察乳清层的显色情况。

### 1.3.2 亚硝酸盐-格里斯试剂显色法

取待检测胶乳样品和空白胶乳各2 mL于试管中,分别加入质量浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的亚硝酸钠-盐酸溶液1 mL,振摇10 min后加入格里斯试剂A液2滴,摇匀后加入格里斯试剂B液5滴,观察乳清层的显色情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PDAB显色法条件确定

#### 2.1.1 显色剂中PDAB的质量浓度

以尿素质量浓度为1和 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的胶乳和空白胶乳为试验对象,考察显色剂中PDAB质量浓度对显色结果的影响,控制显色剂中盐酸浓度为 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,选择不同PDAB质量浓度的显色剂进行试验,结果见表1。

加入显色剂后,含尿素胶乳乳清层发生显色,

表1 不同PDAB质量浓度显色剂乳清层显色情况

PDAB质量浓度/ ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	尿素质量浓度/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )		
	0(空白)	1	10
0	白	白	白
5	白	浅黄	浅黄
10	稍显浅黄	浅黄	黄
20	稍显浅黄	黄	黄
30	稍显浅黄	深黄	深黄
40	稍显浅黄	深黄	深黄
50	浅黄	深黄	深黄
75	浅黄	深黄	深黄
100	浅黄	深黄	深黄

随着显色剂中PDAB含量的增大,颜色呈逐渐加深趋势。由于PDAB显色剂本身为浅黄色,随着PDAB含量的增大显色剂本底颜色亦加深。PDAB质量浓度为 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,含尿素胶乳与空白胶乳颜色差别明显,因此本试验确定显色剂中PDAB的质量浓度为 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

#### 2.1.2 显色剂中盐酸浓度

酸性条件有利于PDAB与尿素反应,控制显色剂中PDAB质量浓度为 $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,以尿素质量浓度为1和 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的胶乳和空白胶乳为试验对象,考察显色剂中盐酸浓度对显色结果的影响,结果见表2。

表2 不同盐酸浓度PDAB显色剂乳清层显色情况

盐酸浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	尿素质量浓度/( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )		
	0(空白)	1	10
0.6	稍显浅黄	黄	黄
1.2	稍显浅黄	黄	黄
2.4	稍显浅黄	黄	黄
3.6	稍显浅黄	黄	黄
4.8	稍显浅黄	黄	黄
6.0	稍显浅黄	黄	黄

加入显色剂后,含尿素胶乳均迅速变色。由于胶乳保存过程中可能加入一定量的氨,消耗显色剂中的盐酸,使乳清酸度较低,因此本试验选择较大的盐酸用量,确定显色剂中盐酸浓度为 $4.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

#### 2.1.3 胶乳中氨含量

胶乳采收后为防止自然凝固,通常需加氨保鲜。以氨质量分数为0,0.001,0.002,0.005,0.008和0.01的空白胶乳和掺尿素胶乳(尿素质量浓度为1和 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )为试验对象,考察胶乳中氨含量对显色的影响。结果表明,氨质量分数为0~0.01时掺尿素胶乳正常显色。

#### 2.1.4 检测下限

考察掺入尿素胶乳在尿素质量浓度为0.05,0.10,0.25,0.40,0.50,0.75和 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的显色情况。结果表明,随尿素含量增大,显色呈渐深趋势,与空白胶乳对照,胶乳中尿素质量浓度达到 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 显色明显易辨。

## 2.2 亚硝酸盐-格里斯试剂显色法条件确定

### 2.2.1 酸用量

酸性条件有利于亚硝酸钠与尿素快速反应,

也利于格里斯试剂与残留亚硝酸盐的显色反应。使用盐酸调节酸度,为简化操作步骤,将盐酸与亚硝酸钠配制在一起同时加入。以掺尿素胶乳(尿素质量浓度为 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )和空白胶乳为试验对象,固定亚硝酸钠质量浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,反应时间为10 min,考察以不同浓度盐酸为介质的显色情况,结果见表3。

表3 不同盐酸浓度亚硝酸盐-格里斯试剂显色剂乳清显色情况

盐酸/水体积比	尿素质量浓度/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
	0(空白)	5
1:19	红	浅红
1:9	红	无变色
3:17	红	无变色
1:4	红	无变色
3:7	红	无变色
2:3	红	无变色

从表3可以看出,盐酸/水体积比为1:9时,尿素与亚硝酸钠即可反应完全,考虑到胶乳保存过程中可能加入氨,会消耗一定量盐酸,因此本试验选择盐酸/水体积比为1:4的盐酸溶液为酸度调节剂。

### 2.2.2 亚硝酸钠用量

试验时样品中的尿素先与亚硝酸盐反应,如反应完全,亚硝酸盐被完全消耗,滴加格里斯试剂后样品不显色;如样品中尿素含量过低,加入的亚硝酸盐未被完全消耗,可与格里斯试剂发生显色反应,使乳清层显紫红色。因此亚硝酸盐加入量决定了方法检测下限和灵敏度。在2 mL空白胶乳中加入质量浓度为 $0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 1.0, 1.6$ 和 $2.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚硝酸钠溶液(介质为盐酸/水体积比为1:4的盐酸溶液)1 mL,空白胶乳乳清层均显紫红色,表明亚硝酸钠质量浓度为 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 即可明显显色,因此确定此浓度为亚硝酸钠-盐酸溶液的使用浓度。

### 2.2.3 反应时间

在2 mL掺尿素胶乳(尿素质量浓度为1和 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )中加入质量浓度为 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚硝酸钠-盐酸溶液1 mL,摇匀,放置若干分钟后滴加格里斯试剂,现象见表4。通过对反应时间的考察,选择反应时间为10 min。

表4 反应时间对乳清层显色的影响

反应时间/min	尿素质量浓度/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	
	1	5
2	紫红	浅紫红
5	浅紫红	无变色
10	无变色	无变色
15	无变色	无变色
20	无变色	无变色
25	无变色	无变色
30	无变色	无变色

### 2.2.4 胶乳中氨含量

以氨质量分数为0, 0.001, 0.002, 0.005, 0.008和0.01的空白胶乳和掺尿素胶乳(尿素质量浓度为1和 $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )为试验对象,考察胶乳中氨含量对显色的影响。结果表明,空白胶乳组均显紫红色,掺尿素胶乳均未显色,说明氨质量分数为0~0.01对本方法无干扰。

### 2.2.5 检测下限

本方法的检测下限取决于亚硝酸盐加入量,当亚硝酸钠质量浓度为 $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,方法检测下限为 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

### 2.3 方法实用性试验

#### 2.3.1 错检率及漏检率

分别以上述两种方法测试空白胶乳样品和尿素质量分数为0.005~0.15的胶乳样品。结果显示:30个空白胶乳样品均未检出尿素,无错检;30个添加尿素胶乳样品均检出尿素,该浓度水平的尿素无漏检。

#### 2.3.2 样品检测

取样品77个分别用两种方法测试,样品均来自西双版纳和红河地区,包括鲜胶乳样品(氨质量分数低于0.001 5)46个、浓缩天然胶乳样品7个、凝固过程产生的乳清样品24个。其中19个样品检出尿素,两种方法测试结果一致。

### 3 结论

通过对显色条件的考察,确定了定性检测胶乳中掺入尿素的最好条件。PDAB显色法:显色剂中PDAB质量浓度  $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,盐酸浓度  $4.8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,方法检测下限  $0.25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ;亚硝酸盐-格里斯试剂显色法:亚硝酸盐溶液质量浓度  $0.05\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,介质 盐酸/水体积比为1:4的盐酸溶液,反应时间 10 min,方法检测下限 1

$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

这两种方法具有灵敏度高、检测下限低、速度快和操作简便等特点,可应用于胶乳验收及加工过程中掺入尿素的快速检测和实时监控。

#### 参考文献:

- [1] John C K. 使胶乳保持稳定的一种新方法[J]. 尤承霖,译. 世界热带农业信息,1976(2):14-16.
- [2] 杜彦山,张志国,贾云虹,等. 牛奶中尿素含量的测定[J]. 食品研究与开发,2008,29(10):90-92.
- [3] 孙鹏,王俊,王加启. 牛乳掺假物质及其快速检测方法研究[J]. 中国奶牛,2009(9):48-51.
- [4] 朱秀高,朱静,梁娟,等. 改良格里斯试剂法快速定性检测生鲜牛乳中外源尿素[J]. 中国奶牛,2010(5):43-44.
- [5] 买热木尼沙·吾甫尔,秦菊,张晓红,等. 乳中掺尿素快速检测方法影响因素的探索[J]. 新疆农业科学,2012,49(7):1315-1320.
- [6] 姚俊卿,丁伟. 牛奶中掺入尿素、白明胶等非电解质及病理乳的检验方法[J]. 中国畜牧兽医,2005,32(7):19-20.
- [7] 黄报亮,吴清平,邓金花,等. 尿素检测方法的研究进展及其快速检测产品现状[J]. 光谱实验室,2013,30(5):2565-2571.
- [8] 魏峰,马振山,贾中辉. 牛奶中掺入尿素的两种快速检测方法[J]. 河北化工,2006(1):58-60.

收稿日期:2015-11-27

### 住友推出4款轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年3月10日报道:

在2015年10月经销商大会上,福肯轮胎公司4款新轮胎让一些经销商先睹为快。5个月后,这些轮胎已经准备上市。

自2016年1月1日起更名为住友橡胶北美公司的该公司参与面向美国全国轮胎经销商在亚利桑那州凤凰城举行的为期数周的试驾活动。即将推出的4款新轮胎分别为:WildPeak A/T3W(见图1),WildPeak M/T,Sincera SN250 A/S(高性能旅行轮胎)和Azenis FK450 A/S(超高性能全天候轮胎)。



图1 WildPeak A/T3W轮胎

住友声称,WildPeak A/T3W轮胎是一款全地形轮胎,是为冒险、任意时间和天气设计的,它紧随Wildpeak A/T01和A/T02轮胎之后推出,但不是下一代轮胎,因此没有命名为A/T03。WildPeak A/T3W是一款全新的轮胎产品。

受益于优化的胎面设计和白炭黑填充胎面胶,A/T3W轮胎在磨损、冬季和湿路面性能3个方

面比较优异。此外,该款轮胎还具有三峰雪花标志,采用具有专利的3D Canyon刀槽花纹和新式独家专有的较低胎侧。

A/T3W轮胎有54个轻型载重和公制规格,涵盖了381,406.4,431.8,457.2和508 mm(15,16,17,18和20英寸)产品。

上述所有规格轮胎均实行88 550 km(55 000英里)胎面磨损质保。

(赵敏摘译 吴秀兰校)

### 一种基于废纸的纳米微晶纤维素及其橡胶复合材料的制备方法

中图分类号:TQ330.38<sup>+</sup>3;TQ331.2 文献标志码:D

由华南理工大学申请的专利(公开号 CN 104530496A,公开日期 2015-04-22)“一种基于废纸的纳米微晶纤维素及其橡胶复合材料的制备方法”,提供了一种基于废纸的纳米微晶纤维素及其橡胶复合材料的制备方法:搅拌天然胶乳;将废纸纳米微晶纤维素加入到天然胶乳中,搅拌混合得到废纸纳米微晶纤维素/天然橡胶(NR)混合物;加入质量分数为0.08~0.12的氯化钙溶液破乳、共沉,洗涤沉淀物,烘干至恒质量,即得到固体废纸纳米微晶纤维素/NR混合物;将该混合物与炭黑混炼即制得产品。该发明采用废纸纳米微晶纤维素部分替代炭黑,能够基本保持仅由炭黑补强的NR的性能,实现了采取传统的橡胶加工工艺制备废纸纳米微晶纤维素/炭黑/NR复合材料,该复合材料可应用于制造胶管和轮胎等橡胶产品。

(本刊编辑部 赵敏)