农业行业标准

《天然生胶 水溶物含量的测定》

（征求意见稿）

编

制

说

明

《天然生胶 水溶物含量的测定》起草组

2023年08月

一、工作简况

**（一）任务来源**

**1. 任务来源**

2023年3月16日，农业农村部农产品质量安全监管司发布的《关于下达 2023 年农业国家和行业标准制修订项目计划的通知》（农质标函〔2023〕51-142号），由中国热带农业科学院农产品加工研究所承担《天然生胶 水溶物含量的测定》（项目编号：NYB-23040）标准的修订工作。

**2.本标准修订的意义**

根据“十四五”热带作物标准体系规划对天然橡胶、热带经济作物及其加工机械的具体要求，结合相关领域国内外技术现状和未来发展方向，为满足政府部门监管、产业发展和贸易需要，提出了修订NY/T 1527-2007《天然生胶 水溶物含量的测定》的计划，其中修订的项目是为了优化测试方法以满足行业对高性能天然橡胶的需求和国家安全发展战略。

水溶物是天然橡胶重要的组成成分之一，与天然橡胶的质量和使用性能均有密切关系。据资料显示，水溶物极性较大，易吸潮，导致天然橡胶发霉，降低天然橡胶的电绝缘性；水溶物含量高的天然橡胶的模量和拉伸强度比水溶物含量低的大。然而，根据GB/T 24131.1-2018 《生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分：热辊法和烘箱法》方法A可知高温匀化处理时会导致天然橡胶中部分挥发分损失，从而影响着水溶物萃取前的天然橡胶原始重量，导致水溶物含量出现偏差；同时，天然生胶中水溶物含量通常只有0.1%~0.4%，在萃取时会因人为或仪器的微小误差导致实验结果出现较大的偏差，从而影响实验结果的重复性和平行性。因此，修订NY/T 1527-2007《天然生胶 水溶物含量的测定》势在必行，精准检测天然生胶中水溶物含量既可为未来深入开展天然橡胶结构-性能研究，也可促进国产高性能天然橡胶的研发提供技术支持。

1. **起草单位**

本标准的起草单位：中国热带农业科学院农产品加工研究所、海南省天然橡胶质量检验站。

中国热带农业科学院农产品加工研究所是本项目的承担单位，是我国最早系统建立天然橡胶加工基础理论和应用技术研究体系的科研机构，拥有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秘书处、海南省天然橡胶加工重点实验室、广东省天然橡胶加工重点实验室等18个部省级以上科研平台。先后获科技成果180多项，获国家和省部级科技奖励近60项。建有高性能天然橡胶柔性研发车间、高性能天然橡胶加工基地、高性能天然橡胶加工技术试验基地3个。近年来在天然橡胶领域承担国家自然科学基金、国防科工局配套科研等35项，授权发明专利61项，制订标准22项。

海南省天然橡胶质量检验站作为本项目的参与单位，隶属海南省农业农村厅，是厅直属正处级事业单位（海南省机构编制委员办公室关于印发海南省天然橡胶质量检验站机构编制方案的通知，琼编办〔2016〕379号）。主要承担农产品（含农业投入品、农业生产环境，下同）质量监督检验，国家和各地、各部门下达的农产品质量安全例行监测、监督抽查、质量普查及产品质量认证和市场准入等检验工作和农产品质量安全重大事故、纠纷的调查、鉴定和评价，承担委托、仲裁等检验工作，主要从事检测技术、质量安全及风险评估等研究，国家、行业和地方标准制定、修订及验证工作和国内外农产品质量安全技术交流、培训、指导、服务及咨询等。

本标准主要完成人

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **姓名** | **性别** | **工作单位** | **职称** | **项目分工** |
| 王兵兵 | 男 | 中国热带农业科学院农产品加工研究所 | 助理研究员 | 项目负责人，起草并撰写标准文本及其编制说明 |
| 邓珍达 | 女 | 中国热带农业科学院农产品加工研究所 | 实验员 | 优化测试条件和实验 |
| 李 乐 | 女 | 海南省天然橡胶质量检验站 | 助理工程师 | 优化测试条件和实验 |
| 彭文凤 | 女 | 中国热带农业科学院农产品加工研究所 | 研究实习员 | 优化测试条件和实验 |
| 刘 慧 | 女 | 海南省天然橡胶质量检验站 | 农艺师 | 优化测试条件和实验 |
| 张福全 | 男 | 中国热带农业科学院农产品加工研究所 | 副研究员 | 调研、召开研讨会 |
| 廖禄生 | 男 | 中国热带农业科学院农产品加工研究所 | 研究员 | 首席专家，对技术内容负责 |
| 邓 辉 | 女 | 海南省天然橡胶质量检验站 | 高级工程师 | 资料收集和文献调研 |
| 李一民 | 女 | 中国热带农业科学院农产品加工研究所 | 助理研究员 | 标准文稿的审核 |
| 卢光 | 男 | 中国热带农业科学院农产品加工研究所 | 研究员 | 标准文稿的审核 |

**（三）主要工作过程**

1. **起草阶段**

2022年07月-2022年11月，起草组积极查阅相关国际标准、国家标准和试验方法，在NY/T 1527-2007《天然生胶 水溶物含量的测定》的基础上，开展初步验证试验，验证了用于样品测试的重量影响、萃取时间和浸泡时间的影响，以及水溶物含量计算方法的确定等试验；于2022年11月起草了标准初稿，在此基础上进行了多次讨论，一致认为，天然生胶中水溶物含量是影响天然橡胶产品质量和使用性能的的重要内容，并申报了农业行业标准项目。

2023年03月，在行业标准修订项目计划下达后，成立了标准修订小组，按照项目任务拟定了工作大纲，进行了项目各参与成员的任务分工，并确定了标准所需的技术内容。

2023年07月⁓8月，标准起草小组组织开展了方法验证试验，参与单位有广州华晰检测技术中心（实验室A）、上海微谱化工技术有限公司（实验室B）和农业农村部热带作物产品加工重点实验室（实验室C）。按照《天然生胶 水溶物含量的测定》征求意见稿的技术内容进行三方试验，通过采用三方实验室比对实验，发现样品检测方法、检测结果的重复性和实验室间再现性亦可满足标准要求。

二、标准编制原则和确定标准主要内容的依据

**（一）编制原则**

2.1.1本文件按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》给出的规则编制，使标准在结构、语言表述和编排格式上符合标准的要求。

2.1.2根据天然橡胶检验方法的技术要求以及当前技术水平，遵循科学性、合理性、经济性和可操作性的原则，修订本文件的技术内容。

2.1.3在标准的名称、技术要求结构和内容、用语等方面与天然橡胶系列标准及相关标准保持一致。

1. **主要内容的依据**

**1.使用范围**

本标准适用于天然生胶、混炼胶料等未硫化橡胶的水溶物含量的测定。

**2.分技术要求进行逐条进行说明**

2.2.1关于更改规范性引用文件的说明

规范性引用文件中减少了GB/T 15340《天然、合成生胶取样及制样方法》，增加了ISO 1795:2017《天然、合成生胶取样及制样方法》以规范天然生胶取样和制样方法和GB/T 24131一2009 《生橡胶 挥发分含量的测定》。

2.2.2关于更改了天然生胶中水溶物含量的原理和计算方法

水溶物通常是指天然橡胶中可以溶于水的物质的总称，在以水为溶剂的前提下，将已知质量且除去挥发分的天然生胶在水中煮沸萃取，然后过滤并对对已除去水溶物的试样进行干燥、称量、恒重，采用试样萃取前后的重量差求出水溶物含量。

2.2.3关于更改操作程序的说明

天然生胶中水溶物含量较低，通常只有0.1%~0.4%，萃取后的水溶物溶液需要经过多次转移、过滤、蒸馏、干燥，易发生损耗导致结果出现较大的偏差。同时，天然生胶在高温匀化处理前后有较大的质量损失（其损失部分为挥发分），使得最终测定的水溶物含量偏大，从而对实验数据的精密度产生影响。为了使标准的操作更加统一，减少人为误差，我们采用低温冷辊匀化处理天然生胶降低匀化处理对天然生胶萃取前质量的影响，然后对天然生胶萃取前后开展挥发分测定实验来排除天然生胶中挥发分的影响来保证获得的水溶物含量的结果的准确性和科学性。

2.2.4关于精密度的说明

因为本标准上一版本是参照ISO/TR 9272的规定而确定的，而ISO/TR 9272的最新版本ISO/TR 9272:2005已经废止，并被ISO 19983:2022代替，因此，工作组通过多次讨论，决定采用现行的ISO 19983:2022《橡胶 试验方法精密度的确定》的规定重新确定本标准的精密度。全国橡标委天然橡胶分会秘书处根据ISO 19983:2022的6.7.1中方法A的要求, 组织制定了本标准的实验室间试验方案（ITP），邀请3间实验室进行了实验室间比对试验，确定了本标准中的精密度。

1. **主要技术内容**
2. **匀化处理方式的选择**

由表1和表2可知，参照GB/T 15340-2008《天然、合成生胶取样及制样方法》高温匀化处理后样品质量损失高达0.18%，而采用冷辊匀化处理的样品损失较小，最高只有0.03%。再结合最新国际标准ISO 1795:2017 Rubber, raw natural and raw synthetic — Sampling and further preparative procedures中天然生胶匀化处理方法，因此本标准采用冷辊匀化处理6次的方式来制备样品。

**表1 匀化处理方式对天然生胶质量损耗的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **处理方法**  **样品名称** | **天然生胶匀化处理前后重量差 (wt%)** | |
| **2016-19** | **20220623** |
| **冷辊匀化处理** | 0.03% | 0.03% |
| **高温匀化处理** | 0.18% | 0.19% |

**表2室温匀化处理次数对天然生胶质量损耗的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **样品名称**  **处理方法** | **天然生胶匀化处理前后重量差 (wt%)** | |
| **2016-19** | **20220623** |
| **1次** | 0 | 0 |
| **4次** | 0.01% | 0.01% |
| **6次** | 0.02% | 0.02% |
| **8次** | 0.03% | 0.03% |
| **10次** | 0.03% | 0.03% |

1. **挥发分除去与否的选择**

直接法测定天然橡胶中水溶物含量时，通常采用GB/T 15340-2008高温匀化处理试样，并从中称取5g样品作为实验样品，忽略了样品在高温匀化过程中因挥发分损失导致的重量差，从而影响样品水溶物含量的测定结果。由表3可知，通过对比两个试样在萃取前后挥发分去除与否对水溶物含量的影响，可以发现除去挥发分后测定的水溶物含量结果比不除去时低，且除去挥发分后测定的结果平行性更好；还发现采用萃取液蒸干法测定的水溶物含量结果中每组平行样中均会有异常值，这可能是因萃取水溶物溶液在转移、浓缩、蒸干过程中微小误差造成的。因此，本标准选择对试样除去挥发分来降低对水溶物测试结果的影响。

**表3.试样萃取前挥发分去除与否对NR中水溶物含量的影响**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **处理方法**  **日间重复** | **水溶物含量 (wt%/干胶)** | | | |
| **试样萃取前去除挥发分** | | **试样萃取前不去除挥发分** | |
| **20220623** | **2016-19** | **20220623** | **2016-19** |
| **第一周** | 0.315 | 0.174 | 0.362 | 0.206 |
| 0.322 | 0.180 | 0.327 | 0.209 |
| 0.310 | 0.182 | 0.354 | 0.184 |
| **第二周** | 0.311 | 0.184 | 0.325 | 0.224 |
| 0.307 | 0.175 | 0.329 | 0.202 |
| 0.314 | 0.180 | 0.343 | 0.188 |

1. **水溶物含量计算方法的选择**

在溶剂抽提物的测定过程中，通常有两种方法：一种是直接法，即将溶剂抽提/萃取出的物质溶液采用浓缩、蒸干/烘干、称量的方式直接获得水溶物含量的方法；另一种是重量差法，即将溶剂萃取前的试样重量减去溶剂萃取后试样的重量，即可得到溶剂抽提/萃取出的物质重量。

**表4计算方法对天然生胶中水溶物测定结果的影响**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **计算方法**  **日间重复** | | **水溶物含量 (wt%)** | |
| **直接法** | **重量差法** |
| **第一周** | 1 | 0.12% | 0.26% |
| 2 | 0.10% | 0.27% |
| 3 | 0.12% | 0.26% |
| **第二周** | 1 | -0.03% | 0.25% |
| 2 | 0.01% | 0.25% |
| 3 | -0.01% | 0.23% |
| **第三周** | 1 | 0.20% | 0.25% |
| 2 | 0.23% | 0.25% |
| 3 | 0.22% | 0.26% |

由表4可知，采用直接法时，可以看出试样的日间重复性差异大，测定结果甚至出现负值，完全不符合测试原理，这可能是因为在实验过程中认为因素造成的，通常会应水溶剂萃取液在转移、过滤、浓缩、蒸发、干燥过程中细微的差别，从而影响实验结果。而采用重量差法，因在实验前后先排除了挥发分的影响，在水溶剂萃取过程中发生的质量损失只能是水溶物含量，因此其实验平行性和日间重复性均良好。因此，本标准采用重量差法来计算水溶物含量。

1. **样品重量的选择**

**表5样品重量对试样中水溶物含量测定结果的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **样品名称**  **处理方法** | **水溶物含量 (wt%)** | |
| **2016-19** | **20220623** |
| **5g** | 0.27% | 0.36% |
| **10g** | 0.28% | 0.35% |
| **20g** | 0.26% | 0.36% |

本实验采用萃取前后天然生胶重量差法计算水溶物含量，讨论了两种样品在三个不同重量下对水溶物含量结果的影响。由表5可知，试样中水溶物含量随着试样用量的增加而几乎不变，均在误差范围以内，考虑到GB/T 24131《生橡胶 挥发分含量的测定》中规定测定天然生胶中挥发分含量时所用的试样用量为10g。因此本标准建议采用10g样品作为实验样品重量。

1. **萃取时间的选择**

在采取冷辊匀化处理、萃取前后除去挥发分中挥发分、重量差法计算水溶物含量探讨不同萃取时间对测定结果的影响，由表6可知，采用水溶剂萃取2h时获得的结果的日间重复性略高于采用水溶剂萃取1h获得的结果。因此本标准选择萃取2h。

**表6萃取时间对天然生胶中水溶物测定结果的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **萃取时间**  **日间重复性** | **水溶物含量 (wt%)** | |
| **1h** | **2h** |
| **第一次** | 0.28% | 0.26% |
| **第二次** | 0.27% | 0.26% |
| **第三次** | 0.26% | 0.26% |
| **第四次** | 0.28% | 0.25% |

1. **冷浸时间的选择**

**表7冷浸时间对天然生胶中水溶物含量测定的影响**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **冷浸时间**  **试样用量** | **水溶物含量 (wt%)** | |
| **冷浸24h** | **冷浸48h** |
| **5g** | 0.25% | 0.25% |
| 0.25% | 0.26% |
| **10g** | 0.26% | 0.25% |
| 0.25% | 0.25% |

由表7可知，在采用冷辊匀化处理、萃取前后除去试样中挥发分、重量差法计算水溶物含量时来探讨不同冷浸时间对水溶物测定结果的影响时发现，冷浸时间24h的测定结果与冷浸时间48h的测定结果基本一致。因此，为了节约实验时间成本，本标准选择采用冷浸24h。

三、主要试验或验证的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

**（一）主要试验或验证的分析、综述报告**

针对《天然生胶 水溶物含量的测定》行业标准的内容，标准起草小组组织开展了验证试验，参与单位有广州华晰检测技术中心（实验室A）、上海微谱化工技术有限公司（实验室B）和农业农村部热带作物产品加工重点实验室（实验室C）。按照标准要求规定，对编号样品1的天然生胶中水溶物含量进行测定，每个实验室被要求由同一实验员在两试验天的每一试验天内进行三次测量，使用ISO 19983：2022的进行精密度分析，ITP结果及补充统计数据见表8。

**表8 样品WM-1的ITP结果及补充统计数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **实验室p,p=3** | **天q，q=2** | **测量n,n=3** | | | **平均值yij.** | **天平均值yi.** | **天标准差Si** |
| A | 1 | 0.25 | 0.24 | 0.26 | 0.250 | 0.247 | 0.0047 |
| 2 | 0.24 | 0.25 | 0.24 | 0.243 |
| B | 1 | 0.25 | 0.25 | 0.26 | 0.253 | 0.250 | 0.0047 |
| 2 | 0.24 | 0.25 | 0.25 | 0.247 |
| C | 1 | 0.24 | 0.26 | 0.26 | 0.253 | 0.250 | 0.0047 |
| 2 | 0.23 | 0.26 | 0.25 | 0.247 |

评价离群值时，使用孟德尔*h*统计量和*k*统计量这两种度量。模型的*h*和*k*统计量是通过当天重复测试数据的平均值计算出来的。使用表8中的数据，实验室离散度之间的*h*值和实验室离散度之间的*k*值由以下公式确定。

得到的*h*值和*k*值见表11和表12。

**表9 获得的*h*值和K值**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **实验室** | ***hi*** | ***k*i** |
| 1 | -1.15 | 1.00 |
| 2 | 0.58 | 1.00 |
| 3 | 0.58 | 1.00 |

根据ISO 19983：2022，当p为3时，临界*h*值为1.15，临界*k*值为1.65。将表9中*h*和*k*值与相应的临界值进行比较。没有一个超过临界值，因此得出结论，结果中没有异常值，所有数据都是有效的。

采用ISO 19983：2022的方法A对ITP结果进行精密度分析，需要来自两天试验[以*j* (*j* = 1, 2, …, *q*) 表示]的数据[以*k* (*k* = 1, 2, …, *n*) 表示] 以产生精密度表（见表13）；本文件中*q* = 2，因此在*p*间实验室[以 *i* (*i* =1, 2, ..., *p*) 表示]中(*j* = 1, 2)进行的。表10显示了样品使用方法A进行精度评价所需的补充统计数据。

**表10 三个样品的补充统计数据**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **实验室p,p=3** | **天q，q=2** | **样品1** | |
| **数据总和Tij** | **天总和Ti** |
| A | 1 | 0.75 | 1.48 |
| 2 | 0.73 |
| B | 1 | 0.76 | 1.50 |
| 2 | 0.74 |
| C | 1 | 0.76 | 1.50 |
| 2 | 0.74 |

将表8~表10的这些值分别应用于方差分析表（例如表11），以生成各个样品的方差分析表（见表12）。

**表11 得到的样品的方差分析表**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **来源** | **平方和** | **自由度** | **均方** | **预期平均值** |
| 实验室 | *S*L | *p*-1 | *V*L= *S*L/(*p*–1) | *σ*M2+3*σ*D2+6*σ*L2 |
| 天 | *S*D | *p* | *V*D= *S*D/ *p* | *σ*M2+3*σ*D2 |
| 测量 | *S*M | 2*p*(*n*-1) | *V*M= *S*M/2*p*(*n*-1) | *σ*M2 |
| 总和 | *S*T | 2*pn*-1 |  |  |
| **注：** | | | | |

**表12 得到的样品1的方差分析表**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **来源** | **平方和** | **自由度** | **均方** | **预期平均值** |
| 实验室 | 0.000044444 | 2 | 0.00002222 | 0.000079 |
| 天 | 0.000200000 | 3 | 0.00006667 | 0.000121 |
| 测量 | 0.001133333 | 12 | 0.00009444 | 0.000094 |
| 总和 | 0.001377778 | 17 |  |  |

根据各个样品的方差分析表（表12），得到样品的方差分量估计（见表13）。

**表13 样品的方差分量估计**

|  |  |
| --- | --- |
| **方差分量** | **样品1** |
| **实验室间方差分量，σL2** | -0.000007 |
| **日间方差分量，σD2** | 0.000009 |
| **重复性方差分量，σM2** | 0.000094 |
| **日间重复性方差，srD2** | 0.000104 |
| **再现性方差，sR2** | 0.000096 |
| **重复性，r** | 0.027503 |
| **日间重复性，rD** | 0.028819 |
| **再现性，R** | 0.027771 |

根据以上数据，确定精密度数据，见表14。

**表14 精密度数据**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **材料** | **平均值** | **在实验室内， 日内** | | | **在实验室内， 日间的** | | | **实验室间** | | | **实验室数量** |
| ***s*r** | ***r*** | **(*r*)** | ***s*rD** | ***r*D** | **(*r*D)** | ***s*R** | ***R*** | **(*R*)** |
| 样品1 | 0.249 | 0.005 | 0.027 | 11.04 | 5.51 | 0.029 | 11.57 | 0.0031 | 0.028 | 11.15 | 3 |
| *sr*——实验室内标准差；  *r* ——重复性（以测定单位表示）；  (*r*)——相对重复性；  *s*rD——日间重复性标准差；  *r*D——日间重复性；  (*r*D)——相对日间重复性；  *s*R——实验室间标准差；  *R*——再现性（以测定单位表示）；  (*R*)——相对再现性。 | | | | | | | | | | | |

**（二）技术经济论证、预期的经济效果**

通过修订NY/T 1527-2007《天然生胶 水溶物含量的测定》标准，探讨天然生胶样品前处理方法（均匀化方法）、测试用试样重量、萃取液处理方法和萃取前后试样重量差等问题对研究天然生胶水溶物含量测定的影响，确定天然生胶中水溶物含量测试的样品前处理制样方法；规范天然橡胶和除去挥发分过程；列出水溶物含量测试数据的计算方法。本标准的制定为高性能天然橡胶初加工企业制定严谨、规范、可操作的技术流程提供标准，为促进国产高性能天然橡胶的研发提供技术支持，提高初加工企业的产品质量，促进天然橡胶初加工可持续发展。

四、与国际、国外同类标准技术内容的对比情况，或者与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

1. 以国际标准为基础的起草情况，以及是否合规引用或者采用国际国外标准，并说明未采用国际标准的原因

本标准为我国自主制定的农业行业标准，无相关国际和国外先进标准，不存在采用国际国外标准情况。

本标准的规范性引用文件包括3项国家标准GB/T 1914《化学分析滤纸》、GB/T 6682《分析实验室用水规格和试验方法》、GB/T 24131.1《生橡胶 挥发分含量的测定 第1部分：热辊法和烘箱法》及1项国际标准ISO 1795《Rubber, raw natural and raw synthetic — Sampling and further preparative procedures》，引用国际标准属合规引用。

六、与有关法律、行政法规及相关标准的关系

本标准与有关现行的法律、法规和强制性标准没有冲突。

七、重大分歧意见的处理经过和依据

本标准（征求意见稿）在修订过程中尚未出现重大分歧意见。

八、涉及专利的有关说明

无。

九、实施标准的要求，以及组织措施、技术措施、过渡期和实施日期的建议等措施建议

（一）本标准宣贯时应包括下列内容：

1. 介绍本标准制定的原因、过程及意义；
2. 介绍和解释本标准的主要技术内容；
3. 本标准实施过程中可能遇到的问题及解决办法。

（二）本标准宣贯时建议采用下列形式：

1. 举办有关生产使用企业和检验机构的有关人员参加的标准宣贯培训班；

2. 由标准起草人员到有关企业和检验机构，对相关人员进行现场宣讲、示范操作。

（三）本标准建议的实施日期

本标准发布后半年实施。

十、其他应予说明的事项

无。