

栲胶检验方法

1 主题内容与适用范围

本标准规定了各种栲胶和半成品(浸提液和浓胶)的分析方法。

本标准适用于各种栲胶和半成品的检验。

2 单宁分析

2.1 方法提要

分别测定铬皮粉吸除单宁前后同体积溶液所含干物重量。其差值为单宁。

2.2 仪器、设备

2.2.1 分析天平:可称准至 0.000 1 g。

2.2.2 快速天平:可称准至 0.01 g。

2.2.3 恒温干燥箱:可控制温度 126~128℃。

2.2.4 旋转式振荡器:转速 60 ± 2 r/min,轴的两侧可装 250 mL 广口瓶。

2.2.5 广口瓶:250 mL。

2.2.6 容量瓶:100 mL,1 000 mL。

2.2.7 移液管:25 mL(带刻度),50 mL,100 mL。

2.2.8 平底蒸发皿:内径 7 cm,高度 2.5 cm,由金属银或硬质玻璃制成。

2.2.9 滤布:白夏布或白尼龙布。

2.2.10 滤纸:中速定性滤纸,直径 15 cm。

2.2.11 漏斗:直径 9 cm,锥形,夹角 60°。

2.2.12 量筒:250mL。

2.2.13 波美计:一套,量程 0~30 波美度,可读准至 0.1 波美度。

2.3 试剂

2.3.1 铬皮粉:分析纯。纤维状粉末。铬皮粉应符合下述标准。

2.3.1.1 单宁吸收量

每 6.25 g 绝干铬皮粉在 10 min 内能吸收单宁 0.4 ± 0.025 g。

2.3.1.2 灰分

在 0.7% 以下。

2.3.1.3 pH 值

在 7 g 气干铬皮粉中加入 100 mL 0.1 N 氯化钾溶液,滤液的 pH 值为 5.0~5.5。

2.3.1.4 空白残渣

6.25 g 绝干铬皮粉加 120 mL 蒸馏水后振荡 10 min,用滤布过滤,取 50 mL 滤液烘干后的重量应在 0.006~0.013 g 之间。

2.3.2 高岭土:化学纯。

2.3.3 明胶:化学纯。

2.3.4 氯化钠(GB 1266-77):分析纯。

2.3.5 1%明胶氯化钠溶液

将1g明胶和10g氯化钠,溶于约50mL蒸馏水中(水温不超过60℃)。将溶液定量转移到100mL容量瓶内,稀释至刻度,摇匀。该溶液不宜久放,应在使用前新鲜配制。

2.4 测定步骤

2.4.1 分析液的配制

2.4.1.1 由半成品(浸提液或浓胶)制备分析液。

2.4.1.1.1 将浸提液或浓胶试样置于250mL量筒中,插入波美计测定该溶液波美度。从波美度与溶液浓度换算表中查出该溶液浓度。

2.4.1.1.2 在一烧杯中,称取相当每升中含单宁 4 ± 0.25 g的浓胶或浸提液试样,称准至0.01g。将称好的试样全部转入1000mL容量瓶中。用90℃蒸馏水反复洗涤烧杯并将洗涤液一同移入容量瓶中。轻轻摇动使溶液充分混合,继续加入90℃蒸馏水,使总体积接近1000mL刻度线,待冷却。

2.4.1.2 由成品(固体栲胶)制备分析液。

2.4.1.2.1 取粉状(如系块状先用研钵磨碎)栲胶放在干净光滑纸上迅速混合,用四分法取约50g试样装入棕色瓶中密封。

2.4.1.2.2 在一烧杯中称取相当于每升中含单宁 4 ± 0.25 g试样,称准至0.01g。将称好的试样全部转入500mL烧杯中,加入90℃蒸馏水,搅拌使其溶解。将溶液定量转入1000mL容量瓶中,继续加入90℃蒸馏水,使总体积接近1000mL刻度线,待冷却。

2.4.2 分析液的冷却

将容量瓶放在水槽中,用冷水冷却。水温保持 20 ± 2 ℃,不时摇动,待液温降至符合规定时,用蒸馏水稀释到刻度,摇匀。

为了防止局部过冷,冷却用水不要低于18℃,超过规定的冷却温度,要在报告中注明。

2.4.3 分析液重量参数的测定

2.4.3.1 总固物的测定

将分析液摇匀,在液温 20 ± 2 ℃下,用移液管吸取50mL,放入已称至恒重的平底蒸发皿中,置蒸发皿于水浴上将溶液蒸发至干。然后将皿放入干燥箱中,在 $126 \sim 128$ ℃干燥45min。取出,放入干燥器中,冷却30min在分析天平上精确称重,重复进行至恒量,其重量为 W_1 。

2.4.3.2 可溶物的测定

将直径15cm的中速定性滤纸折成32折放在漏斗上。

量取已搅拌均匀温度为 20 ± 2 ℃的分析液约75mL倒入预先放有1g高岭土的烧杯中,用玻棒搅匀,立即将该溶液全部倾注在已放好滤纸的漏斗上。收集约25mL滤液冲洗烧杯,将所有高岭土移于滤纸上,反复过滤约30min,用细胶管吸出漏斗中的溶液。将滤液及漏斗中的溶液弃去,重新量取约75mL分析液,徐徐倾入漏斗,反复过滤到滤液澄清后,改用洁净干燥的三角瓶收集滤液。

吸取滤液50mL,移入已称至恒重的平底蒸发皿中,按照总固物的测定法,进行蒸发干燥和称重,其重量为 W_2 。

2.4.3.3 非单宁的测定

称取相当于绝干铬皮粉6.25g的气干铬皮粉 $A(g)$,称准至0.01g。气干铬皮粉 A 按下式计算:

$$A = \frac{6.25}{1 - X_0} \dots\dots\dots(1)$$

式中: X_0 ——铬皮粉水分百分含量, %。

将称好的气干铬皮粉放入250mL广口瓶中,加入 $(26.25 - A)g$ 蒸馏水(可以用刻度移液管量取),盖上橡皮塞密封。

用移液管吸取已摇均匀,温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 的分析液 100 mL,注入盛铬皮粉的广口瓶中,塞紧瓶塞。用手振荡 5~6 次使试液与铬皮粉充分接触,立即将瓶放到振荡器上,准确振荡 10 min。

将铬皮粉及溶液自瓶中直接倒在洁净干燥的滤布上,滤布下放烧杯,杯内预先放有 1 g 高岭土。过滤完毕后,拧压滤布,使铬皮粉中吸附的液体拧入同一烧杯内。从溶液接触皮粉到脱离皮粉不得超过 15 min,用玻棒将杯内溶液与高岭土搅匀,倾入已放在漏斗中并已折成 32 折的中速定性滤纸上,反复过滤到滤液澄清透明为止。

取滤液 10 mL,加 1 mL 1% 明胶氯化钠溶液,加热到 60°C ,如明显浑浊或沉淀,表明分析液浓度已超过规定,应调整试样用量重新分析。

吸取 50 mL 滤液移入已称重的蒸发皿中,按总固物测定方法进行蒸发,干燥和称重,其重量为 W_3 。

2.4.3.4 铬皮粉空白的测定

按 2.4.3.3 各项操作,以蒸馏水代替分析溶液作空白试验,测出铬皮粉空白其重量为 W_4 。

2.5 结果计算

单宁分析各项结果均以重量百分数表示。

2.5.1 总固物含量 $X_1(\%)$ 的计算:

$$X_1(\%) = \frac{W_1 \times 20}{W_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中: W_1 ——总固物重量, g;

W_0 ——试样重量, g。

2.5.2 水分含量 $X_2(\%)$ 的计算:

$$X_2(\%) = 100 - X_1 \quad \dots\dots\dots(3)$$

2.5.3 可溶物含量 $X_3(\%)$ 的计算:

$$X_3(\%) = \frac{W_2 \times 20 \times 100}{W_0(100 - X_2)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: W_2 ——可溶物重量, g。

2.5.4 不溶物含量 $X_4(\%)$ 的计算:

$$X_4(\%) = X_1 - X_2 \quad \dots\dots\dots(5)$$

2.5.5 非单宁含量 $X_5(\%)$ 的计算:

$$X_5(\%) = \frac{1.2 \times 20(W_3 - W_4) + 0.075 \times 100}{W_0(100 - X_2)} \times 100 \quad \dots\dots\dots(6)$$

式中: W_3 ——非单宁重量, g;

W_4 ——铬皮粉空白重量, g;

1.2——铬皮粉加入稀释水的倍数;

0.075——铬皮粉空白试验的容许修正值, g/L。

2.5.6 单宁含量 $X_6(\%)$ 的计算:

$$X_6(\%) = X_3 - X_5 \quad \dots\dots\dots(7)$$

2.6 平行测定允许绝对偏差

单宁含量平行测定允许绝对偏差为 1.0%。

3 沉淀的测定

3.1 方法提要

试样液经离心沉降,使难溶性物质与溶液分离。然后分别称重。

3.2 仪器

3.2.1 离心机:可控制转速 3 000 r/min,配 10 mL 离心管。

3.2.2 恒温干燥箱:可控制温度 126~128℃。

3.2.3 干燥器。

3.3 测定步骤

3.3.1 称取 10 g 气干栲胶,称准至 0.01 g,置于 150 mL 烧杯中,加 70 mL 沸蒸馏水溶解,用表面皿盖好,在 80~90℃水浴上保温并不断搅拌 15 min。冷却到 20±2℃。

3.3.2 将冷至 20±2℃的试液搅匀,取出 10 mL 移入已称重的离心管中(作平行双份)称重,称准到 0.000 1 g。然后以 3 000 r/min 离心 20 min。

3.3.3 离心后,将上层清液小心倾入已称至恒重的蒸发皿中,将残留的湿沉淀连同离心管再行称量,称准至 0.000 1 g。

3.3.4 将离心管内的湿沉淀用蒸馏水洗入已称至恒重的蒸发皿中,洗尽为止。

3.3.5 将盛有上层清液和沉降物的蒸发皿在水浴上蒸干,置于恒温干燥箱中在 126~128℃干燥 60 min,取出放在干燥器内冷却 30 min,称重,称准至 0.001 g。反复进行至恒重。

3.4 结果计算

沉淀含量 X_7 (%),按下列算式计算。

$$X_7 = \frac{P_2 - \frac{P_1 \cdot W_2}{W_1}}{P_2 + P_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$W_4 = W_0 - W_3 \quad \dots\dots\dots(9)$$

$$W_1 = W_3 - P_1 \quad \dots\dots\dots(10)$$

$$W_2 = W_4 - P_2 \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中: W_0 ——10 mL 试液重量, g;

W_1 ——清液水分重量, g;

W_2 ——湿沉淀水分重量, g;

W_3 ——离心后清液重量, g;

W_4 ——离心后湿沉淀重量, g;

P_1 ——清液干渣重量, g;

P_2 ——湿沉淀干渣重量, g。

3.5 平行测定允许相对偏差

表 1

沉淀含量, %	允许相对偏差, %
<0.5	50
0.5~1.0	25
1.1~2.0	20
2.1~5.0	15
5.1~10.0	10
>10	<10

4 颜色的测定

4.1 方法提要

0.5%的试样溶液在罗维邦(Lovibond)比色计上分别测定红、黄、蓝各颜色和总颜色。

4.2 仪器

4.2.1 罗维邦(Lovibond)比色计,配 1 cm 比色皿。

4.2.2 容量瓶:100 mL。

4.2.3 中速定性滤纸:直径 15 cm。

4.3 测定步骤

4.3.1 称取相当于 0.5 g 绝干栲胶的粉状栲胶或浓胶,称准至 0.01 g。置于干燥洁净的烧杯中,加入 70℃左右的蒸馏水约 30 mL,轻轻搅动,使其完全溶解。将溶液移入 100 mL 容量瓶。再用少量热水洗涤烧杯并转入同一容量瓶中。按 2.4.2 将溶液冷却至室温。配至刻度,摇匀。

4.3.2 将溶液在中速定性滤纸上过滤。

4.3.3 将上述滤液移入 1 cm 比色皿中,将比色皿准确放入比色计固定位置。打开光源。以视镜观察,用色片从浅到深调整至两边颜色一致。分别记录红、黄、蓝片的数值。

4.4 结果计算

每种颜色的读数值就是该颜色的测定值。总颜色值 X ,按式(12)计算。

$$X = X_R + X_Y + X_B \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中: X_R ——红颜色读数;

X_Y ——黄颜色读数;

X_B ——蓝颜色读数。

4.5 平行测定允许绝对偏差

表 2

	0~5	5.1~10	10.1~20	20.1~40	40.1~70
红	0.2	0.3	0.4	0.6	
黄	0.3	0.6	1.2	3.0	6.0
蓝	0.1				

5 pH 值的测定

5.1 方法提要

以玻璃电极作指示电极,饱和甘汞电极作参比电极,用 pH4 或 7 标准缓冲溶液定位,测定分析液的

pH 值。

5.2 仪器

5.2.1 酸度计:测量范围 0~14 pH,读数精度 0.02 pH。

5.2.2 pH 玻璃电极:等电点在 pH7 左右。

5.2.3 饱和甘汞电极。

5.3 试剂

5.3.1 邻苯二甲酸氢钾(GB 1257—77):基准试剂。

5.3.2 磷酸二氢钾(GB 1274—77):分析纯。

5.3.3 磷酸氢二钠(GB 1263—77):分析纯。

5.3.4 pH4 标准缓冲液

准确称取 10.21 g 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)溶于蒸馏水中并定容到 1 000 mL。此溶液放置几回后会发霉,须加入少许微溶性酚或其化合物(如百里酚)作防霉剂。

5.3.5 pH7 标准缓冲液

分别准确称取 3.50 g 经 $120 \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 并在干燥器中冷却室温的无水磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)及 3.40 g 无水磷酸二氢钾(KH_2PO_4),一起溶于蒸馏水中并定容至 1 000 mL,配好的溶液应避免空气中的二氧化碳沾污。

5.4 测定步骤

5.4.1 仪器校正

仪器开启后半小时,按仪器说明书的规定进行调零,温度补偿和满刻度校正等操作。

5.4.2 pH 定位

根据具体情况,选择下一种方法定位。

5.4.2.1 单点定位

选择一种 pH 值与被测栲胶分析液接近的缓冲溶液。定位前先用蒸馏水冲洗电极及烧杯 2 次。然后用干净滤纸将电极底部水滴轻轻吸干。将定位缓冲溶液倒入烧杯中,浸入电极轻轻摇动烧杯几秒钟,查出该温度定位缓冲溶液的 pH 值。重复调零,校正及定位 1~2 次,直到稳定为止。

5.4.2.2 两点定位

先取 pH7 标准缓冲溶液按上法定位。电极洗干净后,将 pH4 标准缓冲溶液倒入烧杯内,将电极底部水滴用滤纸轻轻吸干后,把电极浸入杯内,稍稍摇动几秒钟,按下读数开关。调整斜率旋钮使读数指示该测试温度下第二定位缓冲溶液 pH 值。重复 1~2 次两点定位操作直到稳定。

5.4.3 pH 值测定

5.4.3.1 按 2.4.1.2 中方法配制的分析液测定 pH。

5.4.3.2 将烧杯先用蒸馏水洗净,再用待测分析液洗涤 2 次以上。浸入电极进行 pH 值测定,记下读数。

5.5 结果计算

pH 值读数即为测定值。

5.6 平行测定允许绝对偏差

pH 值测定允许绝对偏差为 0.2。

附录 A
各种粉状栲胶分析取量
(参考件)

栲 胶 名 称	试 样 取 量, g
毛杨梅	6~7
落叶松	7~9
余 甘	6~7
木麻黄	6~7
榭树皮	6~7
红 根	6~7
黑荆树	5~6
橡 碗	6~6.5

附录 B
栲胶分析报告格式
(参考件)

分析报告

单宁含量, %

非单宁含量, %

不溶物含量, %

水分, %

沉淀, %

pH 值(分析溶液)

总颜色(0.5%溶液, 罗维邦)

 红

 黄

 蓝

按照 LY/T 1082—93 方法分析。

附录 C
四种栲胶沉淀与温度的关系
(参考件)

在栲胶分析方法中, 测定沉淀时, 温度规定为 20℃, 如果分析时不是 20℃时, 测定数值需用系数 K 来校正。温度与沉淀关系见表 C1。

表 C1

温 度 C	沉 淀, %			
	黑荆树栲胶	橡碗栲胶	落叶松栲胶	杨梅栲胶
10	1.47	6.26	6.78	3.42
15	1.18	3.39	5.87	3.02
20	0.96	2.12	4.96	2.54
25	0.77	1.27	4.06	1.74
30	0.64	1.00	3.20	0.86

栲胶沉淀的数值可采用下式校正:

$$A = K \cdot B \quad \dots\dots\dots(C1)$$

式中: A ——20℃时沉淀值, %;

B ——温度为 t ℃(测定温度)时的沉淀值, %;

K ——校正系数。

黑荆树、橡碗、落叶松、毛杨梅四种栲胶, 当温度在 10~30℃范围内每增减 1℃时的 K 值见表 C2。

表 C2 四种栲胶测定沉淀时的温度校正系数(K)

温 度 C	K 值			
	黑荆树栲胶	橡碗栲胶	落叶松栲胶	杨梅栲胶
10	0.65	0.34	0.73	0.74
11	0.68	0.40	0.75	0.76
12	0.71	0.46	0.77	0.78
13	0.74	0.51	0.80	0.80
14	0.78	0.56	0.82	0.82
15	0.81	0.62	0.84	0.84
16	0.85	0.69	0.87	0.86
17	0.89	0.76	0.90	0.89
18	0.92	0.83	0.93	0.92
19	0.96	0.91	0.96	0.96
20	1.00	1.00	1.00	1.00
21	1.04	1.11	1.03	1.06
22	1.09	1.25	1.07	1.13
23	1.14	1.39	1.12	1.21
24	1.19	1.52	1.16	1.32
25	1.25	1.66	1.22	1.46
26	1.30	1.76	1.28	1.62
27	1.35	1.86	1.33	1.84
28	1.41	1.96	1.40	2.10
29	1.45	2.04	1.48	2.44
30	1.50	2.12	1.55	2.95

例如：在 11℃ 时测得橡碗栲胶沉淀是 6.1% (B)，其标准温度 (20℃) 下的沉淀 (A) 应是：

$$A = K \cdot B$$

从表 2 中查得：K = 0.4

则 $A = 0.4 \times 6.1\% = 2.44\%$ 。

附录 D
标准缓冲液在不同温度下的 pH 值
(参考件)

温 度, °C	邻苯二甲酸氢钾	中性磷酸盐
5	4.01	6.95
10	4.00	6.92
15	4.00	6.90
20	4.00	6.88
25	4.01	6.86
30	4.01	6.85
35	4.02	6.84
40	4.03	6.84
45	4.04	6.83
50	4.06	6.83
55	4.07	6.84
60	4.09	6.84

附录 E
几种栲胶溶液波美度与浓度关系
(参考件)

名称 温度	黑荆树 ¹⁾ , %	毛杨梅 ¹⁾ , %	落叶松, g/L	橡碗 ¹⁾ , %
	30°C	30°C	20°C	50°C
1.0	2.25	1.98	20.9	1.59
2.0	3.85	3.60	37.4	3.26
3.0	5.55	5.20	54.0	5.00
4.0	7.24	6.82	69.8	6.50
5.0	8.90	8.45	85.5	7.80
6.0	10.60	10.12	100	9.80
7.0	12.25	11.75	120	11.45
8.0	13.85	13.35	139	13.00

续表

波美度	名称	黑荆树 ¹⁾ ,%	毛杨梅 ¹⁾ ,%	落叶松,g/L	橡碗 ¹⁾ ,%
	温度	30℃	30℃	20℃	50℃
9.0		15.50	14.95	157	14.70
10.0		17.20	16.54	178	16.30
11.0		18.85	18.20	199	17.86
12.0		20.50	19.80	220	19.62
13.0		22.20	21.42	240	21.80
14.0		23.85	23.01	260	22.94
15.0		25.55	24.65	283	24.60
16.0		27.10	26.20	305	26.25
17.0		28.85	27.85	327	28.60
18.0		30.52	29.44	349	30.56
19.0		32.20	31.10	373	31.60
20.0		33.85	32.70	398	33.42
21.0		35.45	34.30	423	35.06
22.0		37.13	35.85	447	36.63
23.0		38.80	37.40	475	38.34
24.0		40.45	39.00	502	39.50

注：1) 表示重量百分数。

附加说明：

本标准由中华人民共和国林业部提出，由中国林业科学研究院林产化学工业研究所技术归口。
本标准由中国林业科学研究院林产化学工业研究所、广西宜山栲胶厂、陕西商洛栲胶厂负责起草。
本标准主要起草人顾人侠、徐崇福、吴冬梅、陈文文、吕秀珍、刘伟。