



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไซยาไนด์
สำหรับวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพารา
เพื่อเสนอกำหนดเป็นมาตรฐานไทยและมาตรฐานระหว่างประเทศ

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิไลรัตน์ ชีวะเศรษฐกรรม

ตุลาคม 2557

สัญญาเลขที่ RDG5450025

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไฮยาไนด์
สำหรับวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยาพารา
เพื่อเสนอกำหนดเป็นมาตรฐานไทยและมาตรฐานระหว่างประเทศ

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิไลรัตน์ ชีวะเศรษฐธรรม

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

และอุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และม.สงขลานครินทร์ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive summary)

โครงการการพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไซยาไนด์

สำหรับวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพารา

เพื่อเสนอกำหนดเป็นมาตรฐานไทยและมาตรฐานระหว่างประเทศ

ผศ.ดร.วิไลรัตน์ ชีวะเศรษฐกรรม

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ได้ทำการพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไซยาไนด์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางพาราสดและขึ้น โดยการใช้อิออนของซัลไฟด์แทนไซยาไนด์ในการจับกับไอออนของโลหะอื่น ๆ ที่มีอยู่ในน้ำยางธรรมชาติซึ่งอาจรบกวนปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในการหาปริมาณแมกนีเซียมโดยการไทเทรตด้วยสารละลายของกรดเอธิลีนไดแอมมินเตตระอะซิดิก โดยสารประกอบที่เหมาะสมในการให้อิออนซัลไฟด์คือสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Sodiumhydrogen sulfide, NaHS) ทั้งนี้เนื่องจากไม่มีกลิ่นรุนแรงมากเกินไป มีองค์ประกอบของโลหะน้อยในโครงสร้างโมเลกุลน้อยและมีความเป็นด่างไม่สูงเกินไป หลังพัฒนาได้วิธีที่ปราศจากไซยาไนด์สำหรับการวิเคราะห์แมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางแล้ว ได้ดำเนินการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธีโดยตรวจสอบทั้งความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยความแม่นยำของวิธีตรวจสอบโดยการศึกษาร้อยละของการกู้คืน (%Recovery) และเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับวิธี ICP-OES (Inductively coupled plasma-Optical emission spectrometry) ซึ่งมีความจำเพาะสูงกว่าวิธีไทเทรต และดำเนินการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีโดยการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) ตามแนวปฏิบัติของวิธี ISO/TR 9272:2005 ผลการศึกษพบทั้งความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีอยู่ในระดับที่ยอมรับได้

นอกจากนี้ได้ดำเนินการเสนอวิธีที่พัฒนาขึ้นร่วมกับสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.) ไปยังองค์การระหว่างประเทศว่าด้วยการมาตรฐาน หรือ ISO (International Organization for Standardization) เพื่อกำหนดเป็นวิธีที่พัฒนาขึ้นเป็นวิธีมาตรฐานเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมยางพารา และเมื่อวันที่ 14 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2557 ได้รับการประกาศเป็นวิธีมาตรฐานของ ISO แล้วภายใต้หมายเลขและชื่อวิธีคือ ISO 17403:2014 Rubber -- Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latices by titration (cyanide-free method)

โดยมีสรุปผลการวิจัยและลำดับการพัฒนาวิธีดังนี้

ในช่วงแรกของการศึกษาได้เริ่มใช้สารละลายซัลไฟด์ในรูปของโซเดียมซัลไฟด์ และพบ

การใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์ 1 มิลลิลิตร เข้มข้น 0.3 โมลาร์ สามารถใช้แทนการใช้สารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ หรือ 4% ในการเป็นสารกำบังโลหะชนิดอื่น ๆ ที่อาจรบกวนการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำอย่างสด และพบว่าสีของสารละลายมีความใกล้เคียงกับการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์

จากนั้นจึงได้ดำเนินการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำอย่างโดยไม่ใช้ไซยาไนด์ และพบผลการศึกษาดังต่อไปนี้

ชนิดของสารประกอบซัลไฟด์ที่เหมาะสมต่อการละลายให้อิออนของซัลไฟด์ในปฏิกิริยาการไทเทรต ในช่วงแรกได้ทำการใช้สารประกอบซัลไฟด์ในรูปของสารละลาย $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ เข้มข้น 20% ซึ่งไม่มีอะตอมของโลหะอื่นในโมเลกุลที่อาจรบกวนการวิเคราะห์หลังละลายแต่สารนี้มีกลิ่นสูงและสลายตัวได้ง่าย จึงได้เปลี่ยนมาใช้สารละลาย Na_2S เข้มข้น 0.3 M ซึ่งมีกลิ่นน้อยกว่า แต่เนื่องจากสารละลาย Na_2S มีความเป็นด่างสูง เมื่อเติมลงในขวดที่ทำปฏิกิริยาพบว่าค่า pH ของสารละลายจะมีค่าสูงเกินกว่า 11 ส่งผลต่อสีของอินดิเคเตอร์ Eriochrome black T ให้เปลี่ยนสีจากสีฟ้ากลับไปเป็นสีม่วงแดงอีกช่วงหนึ่ง ทำให้อาจคำนวณปริมาณแมกนีเซียมได้สูงกว่าปริมาณที่ควรจะเป็น

หลังจากนั้นจึงได้เปลี่ยนมาใช้สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ (NaHS) ซึ่งมีปริมาณอะตอมของโลหะโซเดียมต่อโมเลกุลน้อยกว่าโซเดียมซัลไฟด์ พบ pH ของสารละลาย NaHS ที่ความเข้มข้นเดียวกับ Na_2S ที่ 0.3 M มีความเป็นด่างน้อยกว่าสารละลาย Na_2S โดยสารละลาย NaHS เข้มข้น 0.3 M มีค่า pH เท่ากับ 12.5 ในขณะที่สารละลาย Na_2S มีค่า pH เท่ากับ 13.5 และปริมาณแมกนีเซียมที่ได้จากการไทเทรตโดยใช้สารละลาย NaHS ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับวิธีของสถาบันวิจัยยาง จึงได้เลือกใช้สารละลาย NaHS เข้มข้น 0.3 M แทนสารละลาย Na_2S สำหรับวิธีที่พัฒนาขึ้นใหม่

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ร่วมกับการใช้สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์เพื่อหาแนวทางในการลดเวลาในขั้นตอนการวัดและปรับ pH ของตัวอย่าง ผลการศึกษาพบปริมาณแมกนีเซียมที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างน้ำจำนวนครั้งหนึ่งไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ในตัวอย่างอีกครั้งหนึ่งไม่สามารถไทเทรตได้หากไม่มีการเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ ทั้งนี้เนื่องจากสารละลาย Na_2S มีความเป็นด่างสูง หากไม่เติมบัฟเฟอร์ในตัวอย่างน้ำบางตัวอย่างที่มีความเป็นด่างสูงอยู่แล้ว จะทำให้ความเป็นกรด-ด่างของอินดิเคเตอร์สูงเกิน 11 ซึ่งในสารละลายที่มี pH มากกว่า 11 ขึ้นไป สีของอินดิเคเตอร์อีโรโครมแบล็ค ที่ จะย้อนกลับมาอยู่ในรูปที่มีสีม่วงแดง ทำให้สังเกตจุดยุติยากขึ้น ในขั้นตอนนี้จึงเลือกใช้การเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ในการไทเทรตร่วมกับการใช้สารละลาย Na_2S เป็นสารกำบัง

สำหรับการตรวจสอบความน่าเชื่อถือหรือความใช้ได้ของวิธี (Method validation) ได้ดำเนินการการศึกษาความแม่นยำ (Accuracy) และความเที่ยง (Precision) ของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการ

วิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดและชั้น การศึกษาความแม่นยำของวิธีการปราศจากไซยาไนด์ สำหรับการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยศึกษาค่าร้อยละการกู้คืนเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่พัฒนาขึ้นคือวิธี ISO/DIS 17403 กับวิธี ISO 11852 พบความแม่นยำของทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยมีค่าร้อยละการกู้คืนของวิธี ISO 11852 และ ISO/DIS 17403 มีค่าอยู่ในช่วง ร้อยละ 88.10 - 60.69 และร้อยละ 90.18 - 59.35 ตามลำดับ สำหรับ ตัวอย่างน้ำยางชั้น พบความแม่นยำของทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อตรวจสอบด้วย One way ANOVA เช่นเดียวกับในกรณีน้ำยางสด โดยมีค่าร้อยละการกู้คืนของวิธี ISO 11852 และ ISO/DIS 17403 มีค่าอยู่ในช่วง ร้อยละ 79.67 - 69.93 และร้อยละ 108.95-69.68 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังได้ดำเนินการตรวจสอบความแม่นยำของประสิทธิภาพของวิธีที่พัฒนาขึ้นโดยวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางเปรียบเทียบกับวิธีที่ใช้สารไซยาไนด์คือวิธี ISO 11852 กับวิธี ICP-OES (Inductively coupled plasma-Optical emission spectrometry) โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ผลการศึกษาพบปริมาณแมกนีเซียมของน้ำยางสดจำนวน 5 ตัวอย่างและน้ำยางชั้นจำนวน 3 ตัวอย่างไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อตรวจสอบด้วย ANOVA แบบทางเดียว (One way analysis of variance)

ด้านการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางสด ได้ดำเนินการโดยการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) ตามแนวทางของวิธี ISO/TR 9272 ยางและผลิตภัณฑ์ยาง – การวิเคราะห์ความเที่ยงสำหรับมาตรฐานวิธีการทดสอบ พบค่าความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability, r) และความสามารถในการให้ผลซ้ำ (Reproducibility, R) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ในการศึกษาตัวอย่างน้ำยางสดที่ 3 ระดับความเข้มข้น จำนวน 6 ห้องปฏิบัติการพบอยู่ในช่วง ร้อยละ 6.4-21.3 และร้อยละ 82.4-131.0 ตามลำดับ และความเที่ยงในการศึกษาตัวอย่างน้ำยางชั้นซึ่งเตรียมจากน้ำยางชั้นแอมโมเนียสูงจำนวน 2 ระดับความเข้มข้น จากห้องปฏิบัติการ จำนวน 8 ห้องปฏิบัติการ พบมีค่าความสามารถในการวัดซ้ำและความสามารถในการให้ผลซ้ำ อยู่ในช่วงร้อยละ 8.96-18.15 และ 85.59-118.90 ตามลำดับ ซึ่งจากการนำเสนอค่าความเที่ยงจากผลของการศึกษาในที่ประชุม ISO/TC 45/SC 3/WG 2 ณ เมือง Riccione ประเทศอิตาลีเดือนตุลาคมปี 2556 ที่ประชุมมีมติยอมรับผลการศึกษายูในช่วงที่ยอมรับได้ เมื่อวันที่ 14 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2557 ได้รับการประกาศเป็นวิธีมาตรฐานของ ISO แล้วภายใต้หมายเลขและชื่อวิธีคือ ISO 17403:2014 Rubber -- Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latices by titration (cyanide-free method) ซึ่งถือเป็นความสำเร็จที่สำคัญอีกครั้งหนึ่งของการทำงานร่วมกันของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย อุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์และสำนักงานมาตรฐานอุตสาหกรรม

นอกจากนี้ได้ดำเนินการแปลร่างวิธีที่พัฒนาขึ้นและส่งมอบให้ทางสำนักงานมาตรฐาน
ผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมเพื่อดำเนินการประกาศเป็นวิธีมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก.)
ต่อไป

บทคัดย่อ
โครงการการพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไซยาไนด์
สำหรับวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพารา
เพื่อเสนอกำหนดเป็นมาตรฐานไทยและมาตรฐานระหว่างประเทศ
ผศ.ดร.วิไลรัตน์ ชีวะเศรษฐกรรม
คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ได้ทำการพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไซยาไนด์เพื่อใช้ในการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางพาราสดและขึ้น โดยการใช้อิออนของซัลไฟด์แทนไซยาไนด์ในการจับกับไอออนของโลหะอื่น ๆ ที่มีอยู่ในน้ำยางธรรมชาติซึ่งอาจรบกวนปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนในการหาปริมาณแมกนีเซียมโดยการไทเทรตด้วยสารละลายของกรดเอธิลีนไดแอมมีนเตตระอะซิดิก โดยสารประกอบที่เหมาะสมในการให้ไอออนซัลไฟด์คือสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Sodiumhydrogen sulfide, NaHS) ทั้งนี้เนื่องจากมีกลิ่นไม่รุนแรง มีองค์ประกอบของโลหะน้อยและมีความเป็นด่างไม่สูงเกินไป หลังพัฒนาได้วิธีที่ปราศจากไซยาไนด์สำหรับการวิเคราะห์แมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางแล้ว ได้ดำเนินการตรวจสอบความใช้ได้ของวิธี (Method validation) โดยตรวจสอบทั้งความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยความแม่นยำของวิธีตรวจสอบโดยการศึกษาร้อยละของการกู้คืน (%Recovery) และเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์กับวิธี ICP-OES (Inductively coupled plasma-Optical emission spectrometry) ซึ่งมีความจำเพาะสูงกว่าวิธีไทเทรต และดำเนินการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีโดยการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) ตามแนวปฏิบัติของวิธี ISO/TR 9272:2005 ผลการศึกษาพบทั้งความแม่นยำและความเที่ยงของวิธีอยู่ในระดับที่ยอมรับได้และน่าพอใจ หลังจากนั้นได้ดำเนินการเสนอวิธีที่พัฒนาขึ้นร่วมกับสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมไปยังองค์กรระหว่างประเทศว่าด้วยการมาตรฐาน หรือ ISO (International Organization for Standardization) เพื่อกำหนดเป็นวิธีมาตรฐานเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมยางพารา เมื่อวันที่ 14 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2557 ได้รับการประกาศเป็นวิธีมาตรฐานของ ISO แล้วภายใต้หมายเลขและชื่อวิธีคือ ISO 17403:2014 Rubber -- Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latices by titration (cyanide-free method) นอกจากนี้ได้ดำเนินการเตรียมร่างวิธีที่พัฒนาขึ้นเป็นภาษาไทยและส่งมอบให้ทางสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมเพื่อดำเนินการประกาศเป็นวิธีมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (มอก.) ต่อไป

Abstract

Development of free cyanide titration method for magnesium determination in
Hevea brasiliensis latex to be TIS and ISO standard

Asst.Prof.Dr.Wilairat Cheewasedtham

Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani campus

New free cyanide methods have been developed for magnesium determination in both field and concentrated latex types of natural rubber, *Hevea brasiliensis*. In the new methods, cyanide ion has been replaced by sulfide ion in order to mask other metals ion contained in natural rubber that may interferes magnesium determination by titration with ethylene diamine tetraacetic acid. Sodium hydrogen sulfide (NaHS) is found to be the most proper sulfide ion providing compound, since it does not generate too strong odor, contains only one atom of sodium and does not cause too high alkalinity. After the new methods for magnesium determination in natural rubber latex has been developed, the validation of the methods has been investigated for both accuracy and precision. The accuracy has been assessed by recovery study and comparison of the analytical results of same latex samples with a more specific method, ICP-OES (Inductively coupled plasma-Optical emission spectrometry). The precision of methods was investigated by interlaboratory test programme (ITP) performing, according to the practice of ISO/TR 9272:2005. Both accuracy and precision of the developed methods for both field and concentrated latex was found to be acceptable and satisfy. After that the developed method has been processed and proposed to the International Organization for Standardization (ISO) under the corporation of Thai Industrial Standards Institute (TISI) in order to set the methods as standard methods for latex industry. On the 14th of February 2014, ISO has announced this developed method to be ISO method under the number and topic as “ISO 17403:2014 Rubber -- Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latices by titration (cyanide-free method)”. Moreover the developed method has also been draft in Thai language and submitted to TISI in order to process to be a TISI method in the future.

คำนำ

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไซยาไนด์สำหรับวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราเพื่อเสนอกำหนดเป็นมาตรฐานไทยและมาตรฐานระหว่างประเทศ” ถือเป็นผลงานที่สำคัญอีกผลงานหนึ่งของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และอุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ซึ่งได้ดำเนินการจนแล้วเสร็จด้วยความร่วมมือของหลายฝ่ายโดยเฉพาะสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.) ผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงต่อผู้ที่มีส่วนร่วมทุกท่านโดยเฉพาะ

อาจารย์วราภรณ์ ขจรไชยกูล หัวหน้าโครงการวิจัยแห่งชาติ: ยางพารา สกว.และทีมงาน

ผศ.ดร. อัครวิทย์ กาญจนโอภาส ผู้อำนวยการอุทยานวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์และทีมงาน

คุณนรพงศ์ วรอาคมและคุณกิ้งแก้ว อริยเดช สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

นางสาวฟาติมะห์ ไบน่าหิและนางสาวพันธุ์ทิพย์ สังวังเลา ผู้ช่วยวิจัยซึ่งได้ทุ่มเทความตั้งใจและกำลังในการช่วยดำเนินงานวิจัยอย่างสุดความสามารถ

บริษัทผู้ผลิตน้ำยางข้นผู้ร่วมให้การสนับสนุนน้ำยางร่วมทดสอบวิธีและให้ความคิดเห็น

คณะกรรมการ ISO/TC 45 ที่ร่วมให้ข้อคิดเห็นและคำแนะนำที่มีประโยชน์ต่อวิธีใหม่ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ผศ.ดร.วิไลรัตน์ ชีวะเศรษฐกรรม

ตุลาคม 2557

สารบัญ

| หัวข้อ | เรื่อง | หน้า |
|-----------------------------|--|------|
| บทสรุปสำหรับผู้บริหาร | | i-iv |
| บทคัดย่อ | | v-vi |
| 1 บทนำ | | |
| 1.1 | ที่มาและความสำคัญ | 1 |
| 2 วิธีการทดลอง | | 3 |
| 2.1 | การวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราโดยเทคนิคการไทเทรต | 4 |
| 2.1.1 | การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราสดโดยเทคนิคการไทเทรต | 4 |
| 2.1.2 | การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราขึ้นโดยเทคนิคการไทเทรต | 6 |
| 2.2 | การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางขึ้นโดยไม่ใช้ไซยาไนด์ | 8 |
| 2.2.1 | การศึกษาการใช้สาร โซเดียมซัลไฟด์เป็นสารกำบังแทนแอมโมเนียมซัลไฟด์ | 8 |
| 2.2.2 | การใช้อินดิเคเตอร์ในการทดแทนการใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง | 9 |
| 2.2.3 | การศึกษาชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ | 10 |
| 2.2.4 | การศึกษาประสิทธิภาพการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทดแทนสารกำบังโซเดียมซัลไฟด์ | 10 |
| 2.2.5 | การศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดและขึ้น | 11 |
| 2.2.5.1 | การศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสด | 11 |
| 2.2.5.2 | การศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางขึ้น | 11 |
| 2.2.6 | การตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยการเปรียบเทียบผลการวัดระหว่างห้องปฏิบัติการ | 12 |
| 2.2.7 | การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีการที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทางอะตอมมิกสเปกโตรเมตรี | 12 |
| 2.3 | การจัดทำโครงการงานใหม่เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO | 13 |
| 2.4 | การจัดทำร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม | 13 |
| 3 ผลและการวิจารณ์ผลการทดลอง | | |
| 3.1 | ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราโดยเทคนิคการไทเทรต | 14 |
| 3.1.1 | ผลการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราสดโดยเทคนิคการไทเทรต | 14 |
| 3.1.2 | ผลการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราขึ้นโดยเทคนิคการไทเทรต | 15 |
| 3.2 | ผลการพัฒนาการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางพาราโดยไม่ใช้ไซยาไนด์ | 16 |
| 3.2.1 | ผลการศึกษาการใช้สาร โซเดียมซัลไฟด์เป็นสารกำบังแทนแอมโมเนียมซัลไฟด์ | 16 |
| | | viii |

| | | |
|---------|---|----------|
| 3.2.2 | ผลการศึกษาการใช้อินดิเคเตอร์ในการทดแทนการใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง | 16 |
| 3.2.3 | ผลการศึกษาชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ | 18 |
| 3.2.4 | ผลการศึกษาประสิทธิภาพการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทดแทนสารกำบังโซเดียมซัลไฟด์ | 20 |
| 3.2.5 | การตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นโดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ | 20 |
| 3.2.5.1 | ผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสด | 21 |
| 3.2.5.2 | ผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางข้น | 21 |
| 3.2.6 | ผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีการที่พัฒนาขึ้นโดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างห้องปฏิบัติการ | 22 |
| 3.2.7 | ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีการที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทางอะตอมมิกสเปกโตรเมตรี | 24 |
| 3.3 | ผลการจัดทำโครงการงานใหม่เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO | 25 |
| 3.4 | ผลการจัดทำร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม | 26 |
| 4 | สรุปผลการทดลอง | |
| 4.1 | สรุปผลการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราโดยเทคนิคการไทเทรต | 27 |
| 4.2 | สรุปผลการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยไม่ใช้ไซยาไนด์ | 27 |
| 4.2.1 | สรุปผลการศึกษาการใช้สารโซเดียมซัลไฟด์เป็นสารกำบังแทนแอมโมเนียมซัลไฟด์ | 27 |
| 4.2.2 | สรุปผลการศึกษาการใช้อินดิเคเตอร์ในการทดแทนการใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง | 27 |
| 4.2.3 | สรุปผลการศึกษาชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์ | 27 |
| 4.2.4 | สรุปผลการศึกษาประสิทธิภาพการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ทดแทนสารกำบังโซเดียมซัลไฟด์ | 28 |
| 4.2.5 | สรุปผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดและข้น | 28 |
| 4.2.5.1 | สรุปผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสด | 29 |
| 4.2.5.2 | สรุปผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางข้น | 29 |
| 4.2.6 | สรุปผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นโดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างห้องปฏิบัติการ | 30 |
| 4.2.7 | สรุปผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทางอะตอมมิกสเปกโตรเมตรี | 30 |
| 4.3 | สรุปผลการจัดทำโครงการงานใหม่เพื่อยื่นต่อสถาบัน ISO | 31 |
| 4.4 | สรุปผลการจัดทำร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม | 32 |
| 5 | ภาคผนวก | |
| 5.1 | จดหมายอิเล็กทรอนิกส์จากสำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแจ้งขอเสนอโครงการงานใหม่ต่อองค์กร ISO | 34 ix |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.2 | Proposed new method item proposal (NWIP) of ISO | 35 |
| 5.3 | First letter from ISO | 49 |
| 5.4 | Support information for new work | 50 |
| 5.5 | New work item proposal N1171 | 54 |
| 5.6 | First comments from ISO members | 71 |
| 5.7 | Answer to first comments from ISO member | 72 |
| 5.8 | Seminar program in Japan | 76 |
| 5.9 | ISO Committee Draft (CD) 17403 | 77 |
| 5.10. | ISO Draft of ISO (DIS) 17403 | 90 |
| 5.11 | DIS 17403 ฉบับแปลเป็นภาษาไทย | 102 |
| 5.12 | ร่างมาตรฐาน มอก. | 113 |
| 5.13 | ISO 17403:2014 | 117 |
| 5.14 | ตาราง Output ของโครงการ | 131 |
| 5.15 | ตอบสรุปข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะต่อร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการ | 132 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันผู้ประกอบการส่วนใหญ่ใช้วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมของสถาบันวิจัยทางกรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ในการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสดและน้ำยางข้น ทราบว่ามีปริมาณเท่าไรเพื่อควบคุมคุณภาพของน้ำยางให้ได้มาตรฐาน เพื่อกำหนดวิธีมาตรฐานสากล

การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะแมกนีเซียมเป็นเทคนิคการไทเทรตแบบการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างโลหะกับสารเอธิลีนไดอะมีนเตตระอะซีติกแอซิด (Ethylene diamine tetraacetic acid, EDTA) แต่เนื่องจากอีดีทีเอ เป็นสารที่ไม่จำเพาะกับโลหะแมกนีเซียมเพียงชนิดเดียว ดังนั้นเพื่อป้องกันการรบกวนของโลหะตัวอื่นๆ ในการเข้าทำปฏิกิริยากับอีดีทีเอ ทำให้ต้องมีการเติมสารไซยาไนด์ในรูปของโซเดียมไซยาไนด์ (NaCN) หรือโพแทสเซียมไซยาไนด์ (KCN) และหากไม่ทำการป้องกันโลหะชนิดอื่นๆ ออกก็จะทำให้ได้ปริมาณอีดีทีเอที่ใช้เท่ากับปริมาณโลหะทั้งหมดที่สามารถจับกับอีดีทีเอได้ ทำให้ค่าการวิเคราะห์มีค่าสูงเกินกว่าที่ควรจะเป็น (Positive error)

จากเอกสาร Material Safety Data Sheet (MSDS) ระบุว่า สารโพแทสเซียมไซยาไนด์ถูกจัดอยู่ในกลุ่มสารที่มีความเป็นพิษสูง โดยอาจทำให้เสียชีวิตได้หากสูดดม กลืน หรือดูดซึมผ่านผิวหนัง มีอันตรายในการทำลายเนื้อเยื่อเมือกสูง และหากสัมผัสอาจทำให้เกิดผิวหนังไหม้ เมื่อเปรียบเทียบความเป็นพิษระหว่างสารโพแทสเซียมไซยาไนด์กับซิงค์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารที่นิยมเติมเพิ่มในน้ำยางสดและข้น ปริมาณโพแทสเซียมไซยาไนด์ LD_{50} 10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ในส่วนของซิงค์ออกไซด์ LD_{50} 630 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งจากการที่เห็นว่าสารที่ใช้ในการป้องกันการรบกวนของปฏิกิริยาของโลหะตัวอื่นๆ นั้นมีความเป็นพิษสูงจึงได้มีการพัฒนาวิธีหรือสารที่ช่วยลดความเป็นพิษขึ้น

วิธีการใหม่ที่ช่วยลดความเป็นพิษและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมคือการเลือกใช้สารกำบังชนิดใหม่ (New masking agent selection) โดยเลือกสารที่จับกับโลหะทรานซิชันได้ดี โดยศึกษาจากค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา และจากรายงานเปรียบเทียบปริมาณโลหะในน้ำยาง 2 สายพันธุ์คือ *Hevea brasiliensis* และ *Ficus belastica* ปริมาณโลหะอยู่ในระดับมิลลิโมล และโลหะทรานซิชันอยู่ในระดับไมโครโมลาร์ (Scott et al., 2003) และจากข้อมูลทางพิษวิทยาระหว่างโพแทสเซียมไซยาไนด์และซัลไฟด์ พบว่าโพแทสเซียมไซยาไนด์มีค่า LD_{50} เท่ากับ 7.49 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ในส่วนของซัลไฟด์นั้นมีค่า LD_{50} มากกว่า 150 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม จึงเลือกซัลไฟด์มาเป็นตัวแทนไซยาไนด์ ซึ่งซัลไฟด์สามารถจับกับสังกะสีได้ดีกว่าไซยาไนด์กว่า 100 เท่า ความเป็นพิษน้อยกว่าไซยาไนด์ถึง 20 เท่า ซัลไฟด์สามารถกำจัดสังกะสีออกจากปฏิกิริยาการไทเทรตแมกนีเซียมกับอีดีทีเอในน้ำยางสดและข้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ และของเสียที่เกิดขึ้นหลังการไทเทรตโดยใช้ซัลไฟด์นั้น ไม่ต้องใช้การบำบัดด้วยวิธีพิเศษเหมือนในกรณีการใช้สารไซยาไนด์

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อพัฒนาวิธีการไทเทรตแบบการเกิดสารเชิงซ้อนที่ปราศจากการใช้สารไฮยาไนด์ในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำอย่างธรรมชาติให้เป็นวิธีมาตรฐานของประเทศและของ ISO

บทที่ 2
วิธีการทดลอง

สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ

1) สารเคมี

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

| ชื่อสารเคมี | เกรด | บริษัทผู้ผลิต | ประเทศ |
|---------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------|
| Ammonium chloride | Analytical Reagent | Ajax Finechem | Australia |
| Ammonium solution | Analytical Reagent | Carlo Erba | Spain |
| Ethylene diamine tetraacetic acid | Analytical Reagent | BDH | England |
| Eriochrome Black T | Analytical Reagent | Panreac | Spain |
| Potassium cyanide | Analytical Reagent | BDH | England |
| Hydroxylammonium chloride | Analytical Reagent | APS Finechem | Australia |
| Sodium hydroxide | Analytical Reagent | J.T. Baker | Malaysia |
| Sodium sulfate | Analytical Reagent | Fisher Scientific | UK |
| Sodium sulphide | Analytical Reagent | Rankem | India |
| Thymolphthalein | Analytical Reagent | Rankem | India |
| Acetic acid | Analytical Reagent | Bright | New Zealand |
| Sodium tetraborate.10H ₂ O | Analytical Reagent | Rankem | India |
| Sodium hydrogen sulfide | Analytical Reagent | Sigma-Aldrich | USA |

2) อุปกรณ์

- ปีกเกอร์ (Beaker)
- ขวดปรับปริมาตร (Volumetric flask)
- แท่งแก้วคน (Stirring rod)
- ปิเปต (Pipette)
- หลอดหยด (Dropper)
- ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
- บิวเรต (Buret)

3) เครื่องมือ

- เครื่องชั่งชนิด 4 ตำแหน่ง (Analytical balance) Sartorius (Germany)
- เครื่องวัดความเป็นกรด – ด่าง (pH meter) EUTECH CyberScan pH 310 (China)

2.1 การวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำอย่างพาราโดยเทคนิคการไทเทรต

2.1.1 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำอย่างพาราสดโดยเทคนิคการไทเทรต

2.1.1.1 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำอย่างสดด้วยวิธีสถาบันวิจัยยาง (ไม่ปรากฏปีที่พิมพ์, หรือ มปป.)

ก. วิธีการเตรียมสาร ดังนี้

1) การเตรียมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ ($\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$)

- ชั่งแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) 67.5 กรัม ละลายในน้ำ 250 มิลลิลิตร
- ผสมกับสารละลายแอมโมเนียเข้มข้น 30% ปริมาตร 570 มิลลิลิตร
- เจือจางส่วนผสมทั้งหมดเป็น 1 ลิตร สารละลายที่ได้ควรมี pH 10.5

2) การเตรียมสารละลาย EDTA 0.005 โมลาร์

- ชั่ง disodium ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) 1.86 กรัม
- ละลายในน้ำ ปรับปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร

หาความเข้มข้นที่แท้จริงโดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียม 0.005 โมลาร์ (เตรียมสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมโดยใช้ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.2325 กรัม ละลายในน้ำและทำให้มีปริมาตรเป็น 1000 มิลลิลิตร)

3) การเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์ (KCN) 4% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

- ชั่ง KCN 4 กรัม
- ละลายและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นเป็น 100 มิลลิลิตร

4) การเตรียม 0.03% Eriochrome black T/KCl

- ชั่ง KCl 100.0 กรัม
- ชั่ง Eriochrome black T 0.03 กรัม
- นำสารทั้งสองชนิดผสมกัน และบดให้ละเอียดเป็นผง

ข. วิธีการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำอย่างสดด้วยวิธีสถาบันวิจัยยาง (มปป)

1) ชั่งน้ำอย่างสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป) เจือจางด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2) วัด pH และปรับ pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ให้มี pH มากกว่า 10

3) เติม 4% KCN 4 มิลลิลิตร

4) Eriochrome Black T 0.1 กรัม และเขย่าให้เข้ากันดี

5) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีฟ้า

การคำนวณหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยาง ตลอดจนการทดลอง ทำการคำนวณดังนี้

ก. วิธีการคำนวณหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด ดังนี้

$$\text{ปริมาณแมกนีเซียม (\% on the TSC of latex)} = \frac{24.31 \times M \times V \times 10000}{1000 \times W \times \text{TSC}}$$

หรือ

$$\text{ปริมาณแมกนีเซียม (mg/kg of latex)} = \frac{24.31 \times M \times V \times 1000}{W}$$

| | | | |
|-------|-----|---|--|
| เมื่อ | M | = | ความเข้มข้นของสารละลาย EDTA (mol/L) |
| | V | = | ปริมาตรของสารละลาย EDTA ที่ใช้ในการไทเทรต (mL) |
| | W | = | น้ำหนักของตัวอย่างน้ำยางสด |
| | TSC | = | ปริมาณของแข็งทั้งหมดของตัวอย่างน้ำยางสด (%) |

2.1.1.2 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยการไทเทรตวิธี ISO/DIS11852

ก. วิธีการเตรียมสาร

- 1) การเตรียมสารละลายบอแรกซ์บัฟเฟอร์ (Borax/NaOH/Na₂SO₄)
 - ชั่งสาร Borax 4 กรัม ละลายน้ำ 80 มิลลิลิตร
 - ชั่งสาร NaOH 1 กรัม และ สาร Na₂SO₄ 0.5 กรัม ละลายน้ำ

10 มิลลิลิตร

- นำสารละลายทั้ง 2 ผสมและปรับปริมาตร 100 มิลลิลิตร

ข. วิธีการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางสดด้วยวิธี ISO/DIS 11852

- 1) ปั่นเซนตริฟิวจ์น้ำยางสดช่วง 2500 – 5000 เมตร/วินาที² (250 – 500 g)

3 นาที

- 2) ควบน้ำยางส่วนบน ชั่งน้ำยางสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป)

- 3) เจือจางด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร

- 4) วัด pH และปรับ pH ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์ให้มี pH มากกว่า 10

- 5) Eriochrome Black T 0.1 กรัม และเขย่าให้เข้ากันดี

- 6) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยน

จากสีแดงเป็นสีฟ้า

2.1.1.3 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางสดด้วยวิธีปราศจากไซยาไนด์ที่พัฒนาขึ้น

ก. วิธีการเตรียมสาร ดังนี้

1) การเตรียมสารละลายบอแรกซ์บัฟเฟอร์ (Borax buffer)

ละลายบอแรกซ์ (Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 7.63 กรัม ลงในน้ำกลั่นประมาณ 40 มิลลิลิตร และละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม ลงในน้ำ 40 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์อีกอันหนึ่ง จากนั้นนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันและปรับค่าความเป็นกรด-ด่าง ให้ได้ 10.8 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1 M และจากนั้นปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตรด้วยน้ำกลั่น

2) สารละลายแอมโมเนียมซัลไฟด์

ใช้สารละลายแอมโมเนียมซัลไฟด์ ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$) ที่มีจำหน่ายที่ความเข้มข้น 20%

ข. วิธีการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางสดด้วยวิธีปราศจากไซยาไนด์

1) ชั่งน้ำยางสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป) เติมน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2) วัด pH และปรับ pH ด้วยสารละลายบอแรกซ์บัฟเฟอร์ให้มี pH มากกว่า 10

3) เติม 20% แอมโมเนียมซัลไฟด์ 0.2 มิลลิลิตร

4) Eriochrome Black T 0.10 กรัม และเขย่าให้เข้ากันดี

5) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีฟ้า

2.1.2 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราขึ้นโดยเทคนิคการไทเทรต

2.1.2.1 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราขึ้นด้วยวิธีสถาบันวิจัยยาง (มปพ)

1) ชั่งน้ำยางขึ้นให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 10.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป)

2) เติมน้ำกลั่นปริมาตร 10 มิลลิลิตร

3) เติม 25% กรดอะซิติก ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เพื่อจับตัวเนื้อยาง

4) คีบก้อนยางออก ทำการชั่งปริมาณซีรัมทั้งหมด

5) ไปเปิดซีรัม 10.0 มิลลิลิตร

6) เติมแอมโมเนียมบัฟเฟอร์ให้มีค่าพีเอชเท่ากับ 10.0 – 10.2

7) เติม 4% โพแทสเซียมไซยาไนด์ 4 มิลลิลิตร

8) เติม Eriochrome black T / KCl 0.15 กรัม

9) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีน้ำเงิน

วิธีการคำนวณหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางข้น

$$\text{ปริมาณแมกนีเซียม (\% on the TSC of latex)} = \frac{24.31 \times M \times V \times \left(\frac{V_{t-1} + V_{t-2}}{V_s} \right) \times 10000}{W \times \text{TSC} \times 1000}$$

หรือ

$$\text{ปริมาณแมกนีเซียม (ppm or mg.kg}^{-1} \text{ of latex)} = \frac{24.31 \times M \times V \times \left(\frac{V_{t-1} + V_{t-2}}{V_s} \right) \times 10000}{W}$$

เมื่อ

| | | |
|---------------------|---|--|
| M | = | ความเข้มข้นของสารละลาย EDTA (mol/L) |
| V | = | ปริมาตรของสารละลาย EDTA (mL) |
| V_{t-1} | = | ปริมาตร 25% กรดอะซิติก 5 mL ที่ใช้จับเนื้อยาง (mL) |
| $V_{t-1} + V_{t-2}$ | ≈ | น้ำหนักของซีรัมทั้งหมด (mL) |
| V_s | = | ปริมาตรของซีรัมที่ใช้ในการไทเทรต (mL) |
| W | = | น้ำหนักของตัวอย่างน้ำยางข้น (g) |
| TSC | = | ปริมาณของแข็งทั้งหมดของตัวอย่างน้ำยางข้น (%) |

2.1.2.2 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางข้นด้วยวิธี ISO/DIS 11852

วิธีการมีขั้นตอนเช่นเดียวกับวิธีของสถาบันวิจัยยาง (หัวข้อ 2.1.2.1)

2.1.2.3 การวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางข้นด้วยวิธีปราศจากไซยาไนด์ที่พัฒนาขึ้น

1) ชั่งน้ำยางข้นให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 10.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป)

2) เจือจางด้วยน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร

3) เติม 25% กรดอะซิติก ปริมาตร 5 มิลลิลิตร เพื่อจับตัวเนื้อยาง

4) คีบก้อนยางออก ทำการชั่งปริมาณซีรัมทั้งหมด

5) ไปเปิดซีรัม 10.0 มิลลิลิตร

6) เติมบอแรกซ์บัฟเฟอร์ (เตรียมตามวิธีในหัวข้อ 2.1.1.3) ให้มีค่าพีเอชเท่ากับ 10

7) เติม 20% แอมโมเนียมซัลไฟด์ 0.2 มิลลิลิตร

8) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีน้ำเงิน

2.2 การพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำอย่างพาราโดยไม่ใช่ไซยาไนด์

เพื่อพัฒนาวิธีวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำอย่างสดโดยไม่ใช่ไซยาไนด์ให้เป็นวิธีมาตรฐาน ISO นอกจากจะดำเนินการปรับปรุงวิธีการเพื่อให้มีความน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น ยังจำเป็นที่จะต้องจัดการประชุมภายในประเทศและส่งเอกสารให้ประเทศสมาชิก ISO ได้ร่วมกันเสนอข้อคิดเห็น และดำเนินการพัฒนาวิธีตามข้อเสนอแนะที่สามารถปรับแก้ได้ตามหลักวิทยาศาสตร์ โดยดำเนินการพัฒนาดังนี้

2.2.1 การศึกษาการใช้สารโซเดียมซัลไฟด์เป็นสารกำบังแทนแอมโมเนียมซัลไฟด์

ถึงแม้สารละลายแอมโมเนียมซัลไฟด์ จะปราศจากโลหะที่อาจรบกวนปฏิกิริยาการไทเทรตหาแมกนีเซียมและเมื่ออยู่ในสารละลายจะให้ไอออนบวกเป็นไอออนของแอมโมเนียมซึ่งเป็นไอออนที่มีอยู่แล้ว (Common ion) ในตัวอย่างน้ำอย่าง แต่เนื่องจากสารละลายแอมโมเนียมซัลไฟด์เป็นสารที่มีกลิ่นแรงมาก รบกวนผู้ปฏิบัติงาน การทดลองนี้จึงได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้สารให้ซัลไฟด์ที่มีกลิ่นน้อยลงคือโซเดียมซัลไฟด์มาดำเนินการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ทดแทนสารแอมโมเนียมซัลไฟด์

นอกจากนี้ยังได้ลดความเข้มข้นของไอออนของซัลไฟด์ จาก 0.6 M ลงเหลือ 0.3 M ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อใช้สารละลายโซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 0.6 โมลาร์ร่วมกับบอแรกซ์บัฟเฟอร์แทนการใช้สารแอมโมเนียมซัลไฟด์นั้น พบค่าพีเอชของสารละลายตัวอย่างน้ำอย่างสดและขึ้นสูงขึ้น โดยในบางตัวอย่างมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) สูงถึง 11 ซึ่งเกินช่วงที่ต้องการ และส่งผลให้อินดิเคเตอร์อีริโอโครม แบลค ที เปลี่ยนสีของตัวมันเองกลับจากสีฟ้าไปเป็นสีม่วงแดง (สุกชัย, 2534) ทำให้ค่าแมกนีเซียมที่คำนวณได้อาจมีค่าสูงเกินกว่าที่ควรจะเป็น

ความเข้มข้นของสารโซเดียมซัลไฟด์ที่ 0.3 M ก็ยังเป็นระดับที่มากเกินไป คือเกินกว่าปริมาณรวมของโลหะกลุ่มที่อาจรบกวนการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำอย่าง หากคำนวณปริมาณโลหะตามข้อมูลปริมาณโลหะต่าง ๆ ที่มีอยู่เดิมในน้ำอย่างซึ่งรายงานโดย Scott *et al.* (2003) และหากมีการเติมสังกะสีออกไซด์สูงถึง 0.25% หรือประมาณ 10 เท่าของการเติมสังกะสีออกไซด์เพื่อรักษาสภาพน้ำอย่างที่ระดับ 0.025%

ได้ทำการทดลองโดยเปรียบเทียบปริมาณแมกนีเซียมที่ไทเทรตได้จากวิธีการที่ใช้โซเดียมซัลไฟด์หรือแอมโมเนียมซัลไฟด์เป็นสารกำบังป้องกันการรบกวนจากโลหะอื่น ๆ ด้วยวิธีต่อไปนี้

1) ชั่งน้ำอย่างสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป)

2) เจือจางด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตร

3) วัด pH และปรับ pH ด้วยสารละลายแอมโมเนียมบัฟเฟอร์ให้มี pH มากกว่า 10

4) เติม 0.3 M โซเดียมซัลไฟด์ 1 มิลลิลิตร เขย่า

(การเตรียมสารละลาย 0.3 M โซเดียมซัลไฟด์ เตรียมโดย ชั่งสาร $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 72.054 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นและปรับปริมาตร 1000 มิลลิลิตร)

5) 0.03% Eriochrome Black T/KCl ปริมาณ 0.1 กรัม เขย่าให้เข้ากันดี

6) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีฟ้า

วิธีการศึกษา

กรณีการใช้สารละลายแอมโมเนียมซัลไฟด์ทำการทดลองเช่นเดียวกัน แต่เปลี่ยนจากการเติมสารละลาย โซเดียมซัลไฟด์เข้มข้น 0.3 M 1 มิลลิลิตร ในข้อ 4) เป็นหยดสารละลายแอมโมเนียมซัลไฟด์เข้มข้น 20% จำนวน 4 หยด

2.2.2 การศึกษาการใช้อินดิเคเตอร์ในการทดแทนการใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง

จากการจัดประชุมวิธีการไทเทรตหาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราโดยไม่ใช้โซยาไนต์โดยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เมื่อวันที่ 1 เมษายน พ.ศ. 2554 ณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และการประชุมเรื่อง นวัตกรรมหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ณ โรงแรมอะมาเรีย วอเตอร์เกต กรุงเทพฯ เพื่อเผยแพร่วิธีการการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางโดยการไทเทรตด้วยวิธีปราศจากโซยาไนต์ ได้รับข้อเสนอแนะจากผู้ประกอบการที่สำคัญประการหนึ่งคือ ผู้ประกอบการต้องการลดขั้นตอนการปรับความเป็นกรด-ด่าง ด้วยเครื่องพีเอชมิเตอร์ซึ่งใช้เวลาค่อนข้างนานต่อหนึ่งตัวอย่าง เนื่องจากในแต่ละวันผู้ประกอบการมีตัวอย่างเป็นจำนวนมากจึงต้องการลดขั้นตอนหรือวิธีใช้ให้มีความรวดเร็วยิ่งขึ้น และลดการใช้อุปกรณ์ซึ่งมีราคาแพง คณะผู้วิจัยจึงได้ทำการค้นคว้าข้อมูลการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ชนิดต่าง ๆ เข้ามาช่วยในการบอกจุดยุติพบอินดิเคเตอร์ชนิดหนึ่งคือไทมอลธาลีนมีการเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นสีฟ้าในช่วง pH 9.3-10.5 (Wikipedia, 2012 และ Katz, 2006) จึงได้นำมาทำการศึกษาเพื่อประเมินประสิทธิภาพในการบ่งบอกค่าความเป็นกรด-ด่างแทนการใช้เครื่องมือ โดยศึกษาการใช้สารละลายไทมอลธาลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในตัวอย่างน้ำยางสด โดยทำการศึกษาดังนี้

- 1) ชั่งน้ำยางสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป)
- 2) เจือจางด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
- 3) หยดสารละลายไทมอลธาลีน (Thymolphthalein) เข้มข้น 0.1, 0.5 หรือ 1% อย่างละ 5 หยด (เตรียมโดยละลายไทมอลธาลีน 0.01, 0.05 หรือ 0.1 กรัม ในเอทานอล 10 มิลลิลิตร)
- 4) เติม สารละลายบัฟเฟอร์ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ให้มี pH มากกว่า 10
- 5) เติม 0.3 M Na_2S 1 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันดี
- 6) เติม Eriochrome black T/KCl 0.1 กรัม
- 7) ทำการไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีฟ้า

2.2.3 การศึกษาชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์

ในกระบวนการจัดทำวิธีการไทเทรตที่พัฒนาขึ้นให้เป็นร่างมาตรฐาน ISO ทางองค์กร ISO จะส่งร่างมาตรฐานไปยังประเทศสมาชิก ในระหว่างการดำเนินการพัฒนาวิธี ได้รับข้อเสนอแนะจากประเทศฝรั่งเศสซึ่งเป็นประเทศสมาชิก ISO เสนอให้หลีกเลี่ยงการใช้บอแรกซ์เป็นสารละลายบัฟเฟอร์ (ภาคผนวก 5.6) การศึกษานี้จึงได้เลือกแอมโมเนียบัฟเฟอร์มาใช้ในการศึกษาการรักษาระดับความเป็นกรด-ด่างร่วมกับการใช้สารกำบังชนิดโซเดียมซัลไฟด์ ทั้งนี้เนื่องจากเป็นบัฟเฟอร์ที่มีไอออนชนิดเดียวกับสารที่ใช้ในการรักษาสภาพน้ำยางอยู่แล้ว และเป็นบัฟเฟอร์ที่มีการใช้กันอยู่แล้วในห้องปฏิบัติการน้ำยางในปัจจุบัน

เนื่องจากวิธีไทเทรตหาแมกนีเซียมในน้ำยางสด ดำเนินการได้รวดเร็วกว่าวิธีการของ ISO 11852 ซึ่งต้องมีการปั่นเหวี่ยงน้ำยาง ในการตรวจสอบวิธีที่พัฒนาขึ้นจึงเลือกใช้เฉพาะวิธีของ RRIT สำหรับน้ำยางสดในการตรวจสอบเบื้องต้น

โดยวิธี RRIT ดำเนินการตามวิธีสำหรับน้ำยางสด ในหัวข้อ 2.1.1.1

สำหรับการพัฒนาวิธีการไทเทรตโดยไม่ใช้โซดาไฟ ดำเนินการโดย

- 1) ชั่งน้ำยางสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป)
- 2) เจือจางด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
- 3) หยดสารละลายไทมอลธาลีน (Thymolphthalein) เข้มข้น 1% ปริมาณ 5 หยด
- 4) เติม สารละลายบัฟเฟอร์ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ให้มี pH มากกว่าหรือเท่ากับ 10.3
- 5) เติม 0.3 M Na_2S 1 มิลลิลิตร เขย่า
- 6) เติม Eriochrome black T/KCl 0.1 กรัม
- 7) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีฟ้า

2.2.4 การศึกษาประสิทธิภาพการใช้โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ทดแทนสารกำบังโซเดียมซัลไฟด์

เพื่อลดปริมาณโลหะที่อาจรบกวนปฏิกิริยาการหาแมกนีเซียมในน้ำยางด้วยอิตีทีเอ จึงได้ทำการค้นคว้าสารในกลุ่มนี้เพิ่มเติม พบสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ (NaHS) เป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่สามารถละลายน้ำแล้วให้อิออนของซัลไฟด์ เพื่อนำมาใช้ทดแทนสารโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ซึ่งไม่เพียงแต่มีจำนวนโลหะต่อโมเลกุลสูงกว่าแต่ยังมีสมบัติความเป็นด่างที่สูงมาก ซึ่งส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์อีริโอโครม แบลค ที อีกด้วย โดยในเบื้องต้นได้ทำการศึกษาการใช้สารละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ในการไทเทรตหาแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางสด โดยดำเนินการทดลองดังนี้

- 1) ชั่งน้ำยางสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป)
- 2) เจือจางด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร

3) เติม สารละลายบัฟเฟอร์ $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ปริมาตร 1 มิลลิลิตรให้มี pH มากกว่า 10

4) เติม 0.3 M NaHS 1 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันดี

(เตรียมโดยละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ หรือ $\text{NaHS} \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ซึ่งมีปริมาณโซเดียมซัลไฟด์ 60% ปริมาณ 1.68 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร)

5) เติม 0.03% Eriochrome black T/KCl ปริมาตร 0.1 กรัม

6) นำไปไทเทรตกับ 0.005 M EDTA จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงเป็นสีฟ้า

2.2.5 การศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดและชัน

2.2.5.1 การศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด

ทำการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นโดยการศึกษาร้อยละการกู้คืน (% Recovery) ของการวิเคราะห์แมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางสด โดยเปรียบเทียบระหว่าง 2 วิธี คือ วิธีที่พัฒนาขึ้นโดยใช้สารละลาย NaHS เข้มข้น 0.3 M เป็นสารกำบัง และวิธี ISO 11852 ซึ่งใช้สารกำบังเป็นสารโซลันทินเข้มข้น 4% โดยดำเนินการทดลองดังนี้

- 1) ชั่งน้ำยางสดให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 2.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป) ลงในขวดรูปชมพู่ เติมสารมาตรฐานแมกนีเซียมซิเตรทเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วน ปริมาตร 0.4 มิลลิลิตร ผสมให้เข้ากันดี
- 2) เจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรรวม 100 มิลลิลิตร
- 3) เติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร จนค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายอยู่ในช่วง 10.0 ถึง 10.5
- 4) เติมสารละลาย 0.3 โมลาร์ โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ปริมาตร 1.0 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันดี ตั้งสารละลายทิ้งไว้อย่างน้อย 10 วินาที
- 5) เติมผงอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที 0.1 กรัม และเขย่าให้เข้ากันดี
- 6) นำไปไทเทรตกับสารมาตรฐานอีดีทีเอ 0.005 โมลต่อมิลลิลิตร จนกระทั่งสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงแดงเป็นสีน้ำเงิน
- 7) เติมผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 0.5 กรัม เขย่าให้เข้ากันดี ทิ้งไว้ประมาณ 1 นาที ก่อนทดสอบสารละลายทิ้ง

ทำการทดลองเช่นเดียวกันอีกชุดแต่ไม่เติมสารมาตรฐานแมกนีเซียมซิเตรทในตัวอย่างน้ำยางสด หลังชั่งน้ำยางสดในขั้นที่หนึ่ง

2.2.5.2 การศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางชัน

ทำการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นโดยการศึกษาร้อยละการกู้คืน (% Recovery) ในตัวอย่างน้ำยางชัน โดยเปรียบเทียบระหว่าง 2 วิธี คือ วิธีที่พัฒนาขึ้นโดยใช้สารละลาย NaHS เข้มข้น

0.3 M เป็นสารกำบัง และวิธี ISO 11852 ซึ่งใช้สารกำบังเป็นสารโซดาไนต์เข้มข้น 4% โดยดำเนินการทดลองดังนี้

- 1) ชั่งตัวอย่างน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง ให้มีน้ำหนักใกล้เคียง 10.00 กรัม (ใช้เครื่องชั่งที่มีความละเอียดโดยมีทศนิยมตั้งแต่ 2 ตำแหน่งขึ้นไป) จำนวน 3 ตัวอย่าง
- 2) เติมน้ำกลั่น 10.00 มิลลิลิตร
- 3) ค่อย ๆ เติม กรดอะซิติกเข้มข้น 25% ปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร
- 4) ตั้งทิ้งไว้ให้เนื้อยางจับตัวเป็นก้อนจนหมด
- 5) วัดพีเอชของซีรัม
- 6) ปิเปตซีรัม 10.00 มิลลิลิตร
- 7) เติมสารละลายแมกนีเซียมซีเตรทเข้มข้น 100 ส่วนในล้านส่วน ปริมาตร 2 มิลลิลิตร (ความเข้มข้นในตัวอย่างซีรุ่มน้ำยางเพิ่มขึ้น 20 ส่วนในล้านส่วน) เขย่าให้เข้ากันดี
- 8) เติมสารละลายแอมโมเนียมบัพเฟอร์ 4 มิลลิลิตร
- 9) เติม 0.3 M NaHS 1 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
- 10) เติม 0.03% อิริโอโครมแบลคที 0.1 กรัม เขย่าให้เข้ากันดี
- 11) นำไปไทเทรตกับสารละลายอีดีทีเอ 0.005 โมลาร์

ทำการทดลองเช่นเดียวกันอีกชุดแต่ไม่เติมสารมาตรฐานแมกนีเซียมซีเตรทในตัวอย่างน้ำยางสด หลังซึ่งน้ำยางสดในขั้นที่ 7

2.2.6 การตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นโดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างห้องปฏิบัติการ

ทำการศึกษาความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นดังรายละเอียดตามเอกสาร ISO/CD 17403 โดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory testing programme, ITP) ตามวิธีการ ISO/TR 9272 โดยได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างน้ำยางสดและชิ้นจากบริษัท ไทยรับเบอร์ลาเท็กซ์คอร์ปอเรชั่น (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) เลขที่ 29 หมู่ 2 ถนน บ้านบึง-แกลง ตำบลหนองใหญ่ อำเภอนองใหญ่ จังหวัดชลบุรี 20190

ทำการศึกษาตัวอย่างน้ำยางสดจำนวน 3 ตัวอย่างที่ระดับความเข้มข้นแตกต่างกันสามระดับได้แก่ ตัวอย่าง A, B และ C และตัวอย่างน้ำยางชั้นจำนวน 2 ตัวอย่างที่สองระดับความเข้มข้นได้แก่ตัวอย่าง D และ E

2.2.7 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีการที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทางอะตอมมิกสเปกโตรเมตรี

ทำการศึกษาประสิทธิภาพของวิธีการไทเทรตที่พัฒนาขึ้นดังรายละเอียดตามเอกสาร ISO/CD 17403 กับวิธีการไทเทรต ISO 11852 เปรียบเทียบกับวิธีที่มีความจำเพาะกับโลหะแมกนีเซียมมากกว่า

วิธีการไทเทรตหาคำเนินการถูกต้องคือวิธีไอซีพี (Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)

วิธีการเตรียมตัวอย่างน้ำยางสดและขึ้นเตรียมโดยวิธีการเดียวกันตามวิธีการในคู่มือของบริษัท the perkin-elmer corporation (1996) ชั่งตัวอย่างน้ำยางสด 1.5 กรัมในครุชเบิ้ลกระเบื้องอบจนแห้งและมีน้ำหนักคงที่ เฝาดตัวอย่างข้ามคืนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปล่อยทิ้งให้เย็นและละลายจีไธ่ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 20 น้ำหนักต่อปริมาตร ให้ความร้อนจนตัวอย่างละลายหมด กรองตัวอย่างผ่านกระดาษกรองชนิดที่สามารถล้างด้วยกรดได้ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50.0 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออนและทำการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมด้วยเทคนิค ICP-OES โดยทั้งการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์ดำเนินการโดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.3 การจัดทำโครงการงานใหม่เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO

ขั้นตอนในการดำเนินการประกอบด้วย

2.3.1 ดำเนินการสรุปวิธีการ และจัดทำโครงการงานใหม่ (New Work Item Proposal, NWIP) ฉบับภาษาอังกฤษตามแบบฟอร์มขององค์กรระหว่างประเทศว่าด้วยการมาตรฐาน หรือ ISO (International Organization for Standardization) เสนอผ่าน คณะกรรมการวิชาการ (กว.) คณะที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.) เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO

2.3.2 ทางองค์กร ISO จะดำเนินการตรวจสอบเบื้องต้น และสอบถามถึงข้อดี ข้อเสียและความจำเป็นที่ต้องมีวิธีใหม่ ส่งผ่านมายังสำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ผู้วิจัยดำเนินการสรุปข้อดีและข้อด้อยของวิธีส่งกลับไปยังองค์กร ISO

2.3.3 องค์กร ISO ดำเนินการออกหมายเลข และส่งเอกสารต่อให้ประเทศสมาชิกเพื่อขอความคิดเห็นต่อร่างมาตรฐาน จากนั้นดำเนินการรวบรวมข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ และส่งกลับมายัง สมอ. ผู้วิจัยตอบข้อสงสัยและแก้ไขโครงการตามข้อเสนอแนะ ส่งผ่านสมอ. กลับไปยังองค์กร ISO

2.3.4 ดำเนินการนำเสนอวิธีในที่ประชุมทั้งระดับอาเซียนและระดับสากล ทั้งในรูปแบบของการให้สัมมนาและการนำเสนอและตอบข้อซักถามในที่ประชุม ISO/TC 45/SC 3/WG 2 ซึ่งจะจัดปีละครั้งในประเทศต่าง ๆ ที่เป็นสมาชิก

2.4 การจัดทำร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

2.4.1 สมอ.จัดการประชุม เผยแพร่วิธีให้ผู้ประกอบการในประเทศไทย ผู้วิจัยดำเนินการบรรยายนำเสนอในที่ประชุม

2.4.2 ผู้วิจัยดำเนินการแปลร่างมาตรฐาน ISO ส่งไปยังเลขานุการ คณะกรรมการวิชาการที่ 253 เพื่อปรับแบบฟอร์ม

2.4.3 ดำเนินการตอบคำถามและปรับแก้ร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมโดยประสานกับเลขานุการคณะกรรมการวิชาการที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

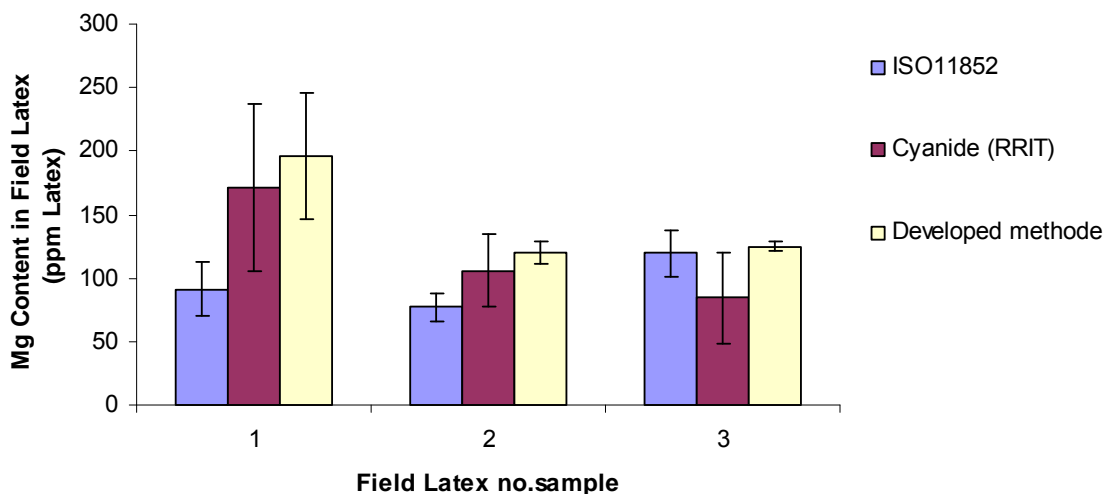
บทที่ 3

ผลและการวิจารณ์ผลการทดลอง

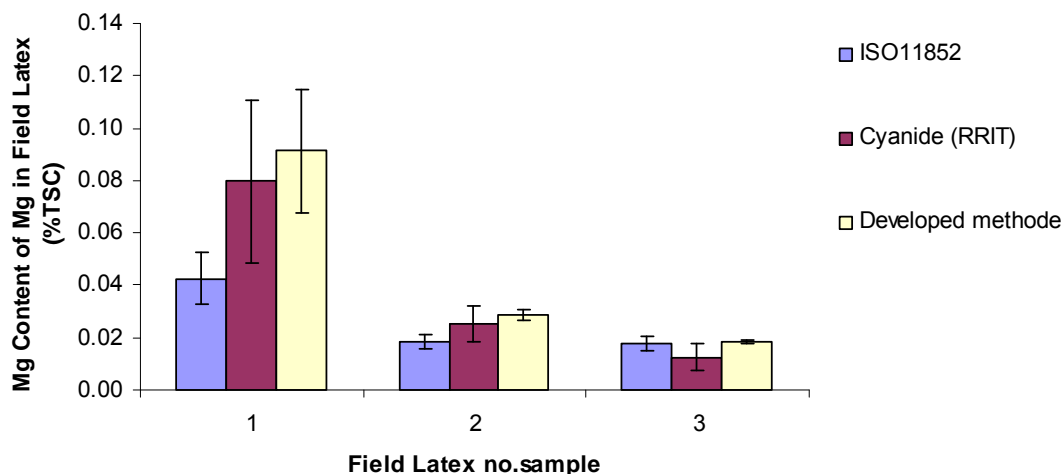
3.1 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราโดยเทคนิคการไทเทรต

3.1.1 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราสดโดยเทคนิคการไทเทรต

จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อเปรียบเทียบปริมาณแมกนีเซียมที่ได้จากวิธีของ RRIT วิธีร่างมาตรฐาน ISO11852 และวิธีที่พัฒนาขึ้น พบปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางสด โดยทั้งสามวิธี สองจากสามตัวอย่างไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างที่ 1 พบปริมาณแมกนีเซียมโดยวิธีร่างมาตรฐาน ISO11852 มีปริมาณต่ำกว่า วิธี RRIT และวิธีที่พัฒนาขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากตัวอย่างที่ 1 มีปริมาณแมกนีเซียมที่อยู่ในสภาวะที่รวมตัวกันเป็นอนุภาค ทำให้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ISO11852 ซึ่งมีการนำตัวอย่างน้ำยางไปปั่นเหวี่ยงก่อนนำมาทำการวิเคราะห์ มีแมกนีเซียมส่วนหนึ่งถูกกำจัดออกไป ดังแสดงผลการศึกษาในรูปที่ 3.1



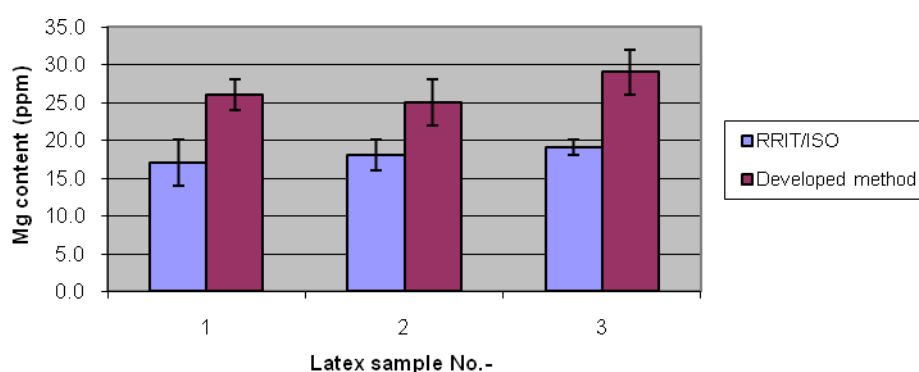
รูปที่ 3.1 ปริมาณแมกนีเซียม (ppm) ในน้ำยางสดด้วยเทคนิคการไทเทรต



รูปที่ 3.2 ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสดด้วยเทคนิคการไทเทรต

3.1.2 ผลการวิเคราะห์หาแมกนีเซียมในน้ำยางพาราชั้นโดยเทคนิคการไทเทรต

สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางชั้น ได้เลือกใช้น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ ซึ่งมีการเติมสังกะสีออกไซด์ร่วมกับสารเตตระเมทิลไทูแรมไดซัลไฟด์ ผลการศึกษาพบว่าปริมาณแมกนีเซียมที่ได้จากวิธีที่มีการใช้สารแอมโมเนียมซัลไฟด์ร่วมกับบอแรกซ์บัพเฟอร์ให้สีม่วงเข้มกว่าวิธีการของสถาบันวิจัยยาง (RRIT) หรือร่าง ISO 11852 ทำให้ปริมาณแมกนีเซียมที่ไทเทรตได้มีปริมาณสูงกว่า ซึ่งอาจเนื่องมาจากการรบกวนสีของสารละลายอื่นเนื่องมาจากการใช้แอมโมเนียมซัลไฟด์ร่วมกับบอแรกซ์บัพเฟอร์



รูปที่ 3.3 ปริมาณแมกนีเซียม (ppm) ในน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ

ด้วยเทคนิคการไทเทรต (Developed method = วิธีปราศจากไซยาไนด์ที่พัฒนาขึ้น)

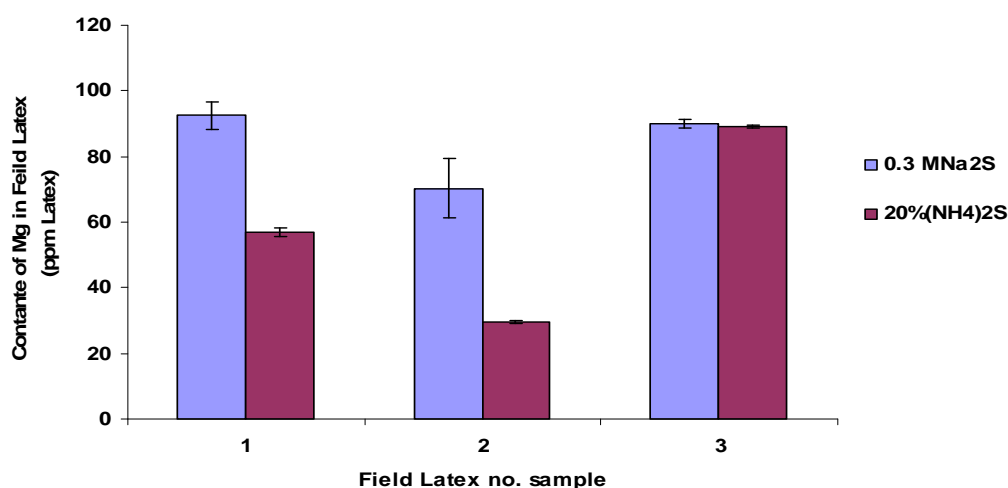
3.2 ผลการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางพาราโดยไม่ใช้ไซยาไนด์

3.2.1 ผลการศึกษาการใช้สารโซเดียมซัลไฟด์เป็นสารกำบังแทนแอมโมเนียมซัลไฟด์

จากผลการศึกษาพบว่าการใช้สารประกอบซัลไฟด์ในรูปของสารละลาย Na_2S เข้มข้น 0.3 M แทน มีกลิ่นน้อยกว่าการใช้สารกำบังในรูปของสารละลาย $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ เข้มข้น 20% แต่เนื่องจากสารละลาย Na_2S มีความเป็นด่างสูง โดยมีค่า pH เกินกว่า 11 ส่งผลต่อสีของอินดิเคเตอร์ Eriochrome black T เปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีม่วงแดง (รูปที่ 3.4) ทำให้ปริมาณแมกนีเซียมที่คำนวณได้ อาจสูงกว่าปริมาณที่ควรจะเป็น ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.4 สีของอีริโอโครม แบลค ที ในสารละลาย NaOH ที่ pH 10, 11 และ 12 (หรือความเข้มข้น 0.0001, 0.001 และ 0.01 M ตามลำดับ)



รูปที่ 3.5 ผลเปรียบเทียบการใช้โซเดียมซัลไฟด์ทดแทนสารแอมโมเนียมซัลไฟด์ในการไทเทรตหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด

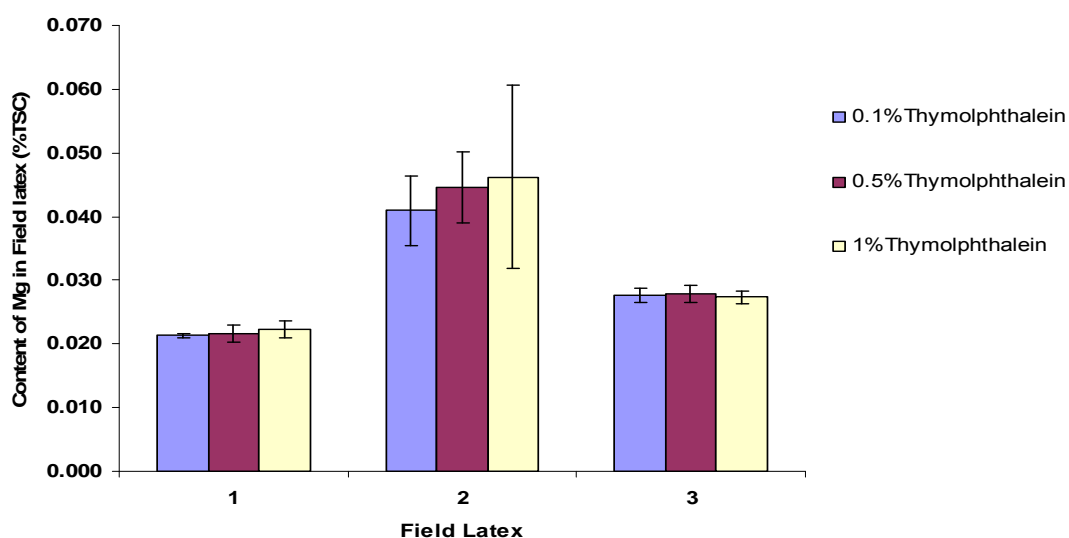
3.2.2 ผลการศึกษาการใช้อินดิเคเตอร์ในการทดแทนการใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง

ผลจากการเลือกใช้สารไทมอลธาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ในเบื้องต้นพบว่าสีของอินดิเคเตอร์ไทมอลธาลีนเมื่อใช้ร่วมกับอิริโอโครมแบล็ค ที่ ไม่รบกวนสีของระบบเดิม ดังรูปที่ 3.6

จึงได้ดำเนินการศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อไป โดยเลือกศึกษาความเข้มข้นของไทมอลธาลีนในช่วง 0.1, 0.5 หรือ 1% โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในเอธานอล ผลการศึกษาพบว่าปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสดที่ได้จากการไทเทรตที่ไทมอลธาลีนสามระดับความเข้มข้น ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.6 สีของตัวอย่างน้ำยางเมื่อเติมสารละลาย 1%Thymolphthalein ร่วมกับแอมโมเนียบัฟเฟอร์ (ซ้าย) และ เมื่อเติมสารละลาย 1%Thymolphthalein โดยไม่มีการเติมแอมโมเนียบัฟเฟอร์ (ขวา)

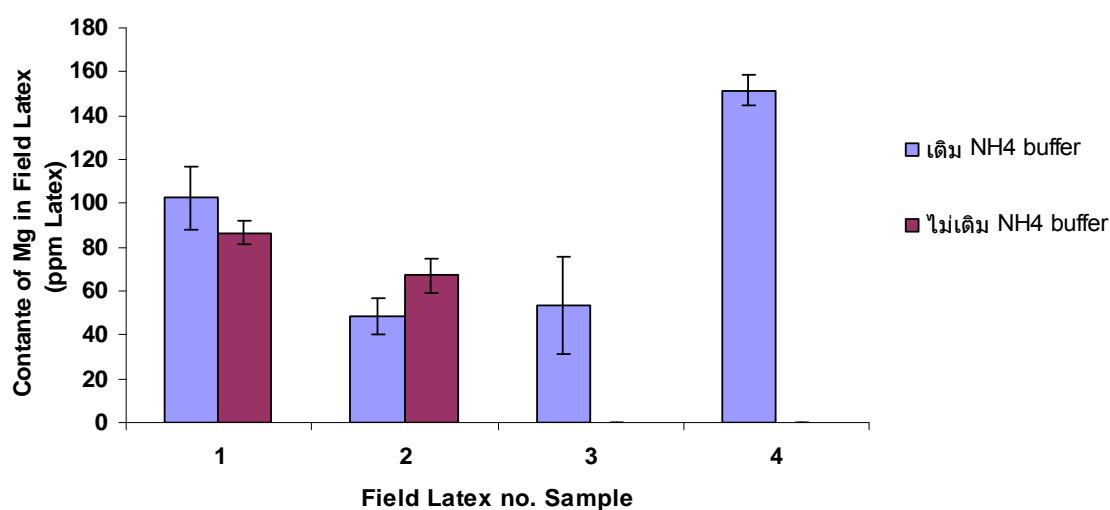


รูปที่ 3.7 ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยเปรียบเทียบการหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของการใช้ไทมอลธาลีน

อย่างไรก็ตามการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลาย ซึ่งในการศึกษานี้ต้องการค่าความเป็นกรด-ด่างในช่วง 10.3-10.5 อาจทำได้อีกวิธีหนึ่งคือการใช้สารละลายบัฟเฟอร์ในปริมาณที่เพียงพอต่อตัวอย่างน้ำยางที่มีที่ต่าง ๆ กัน ซึ่งหากเลือกใช้ชนิดและปริมาณบัฟเฟอร์ที่เหมาะสมก็อาจไม่จำเป็นต้องใช้อินดิเคเตอร์ชนิดโทมอลธาลีนเพิ่มเติม

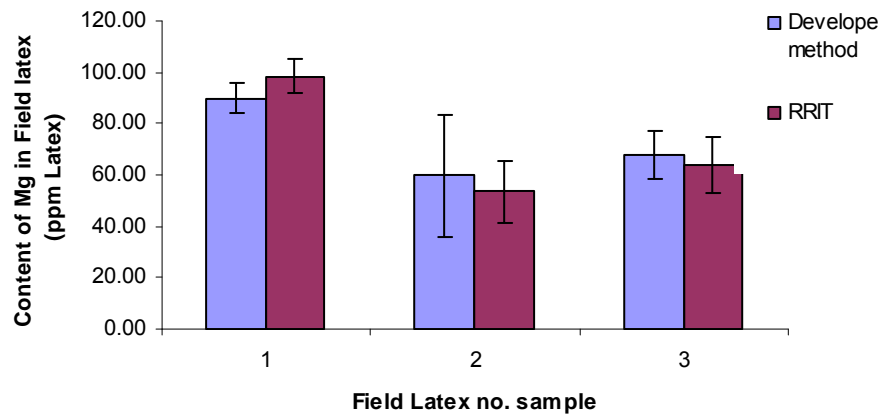
3.2.3 ผลการศึกษาชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์

จากการศึกษาปัจจัยของการเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ พบปริมาณแมกนีเซียมที่วิเคราะห์ได้จากตัวอย่างน้ำยาง ในตัวอย่างที่หนึ่งและสองไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ตัวอย่างที่ 3 และ 4 ไม่สามารถไทเทรตได้หากไม่มีการเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ ทั้งนี้เนื่องจากสารละลาย Na_2S มีความเป็นด่างสูง หากไม่เติมบัฟเฟอร์ในตัวอย่างน้ำยางบางตัวอย่างที่มีความเป็นด่างสูงอยู่แล้ว จะทำให้ค่าความเป็นกรด-ด่างของอินดิเคเตอร์สูงเกิน 11 ซึ่งในสารละลายที่มี pH มากกว่า 11 ขึ้นไปสีของอินดิเคเตอร์อิริโอโครมแบล็ค ที จะย้อนกลับมาอยู่ในรูปที่มีสีม่วงแดง ทำให้สังเกตจุดยุติยากขึ้น เทคนิคนี้จึงเลือกใช้การเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ในการไทเทรตร่วมกับการใช้สารละลาย Na_2S เป็นสารกำบัง

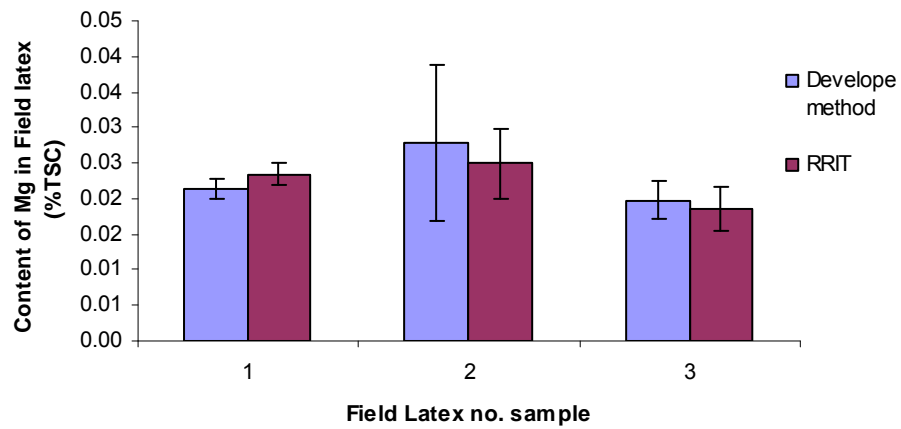


รูปที่ 3.8 ปริมาณแมกนีเซียมโดยวิธีปราศจากไซยาไนด์ระหว่างการเติมและไม่เติมแอมโมเนียบัฟเฟอร์

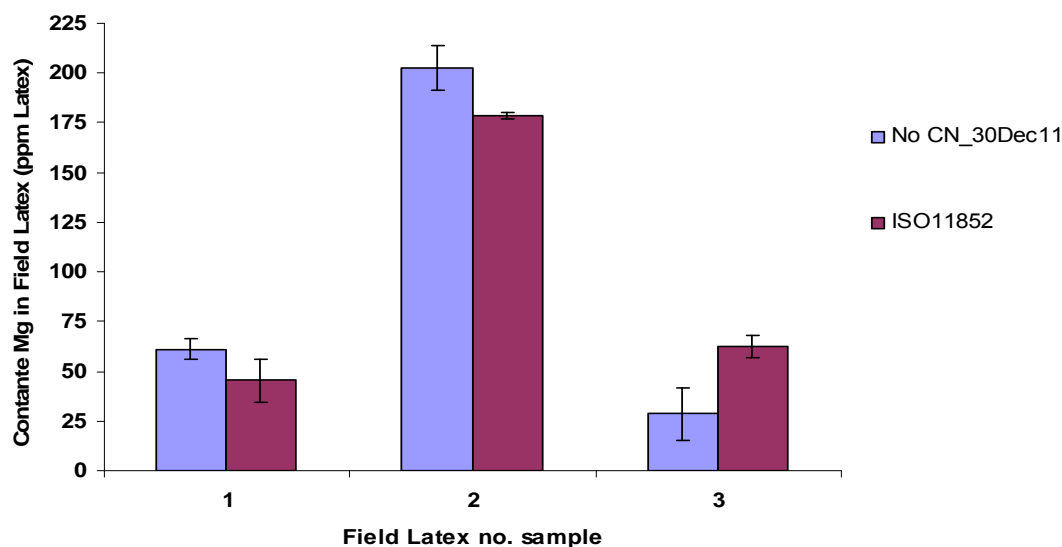
ผลการศึกษาพบว่าปริมาณแมกนีเซียมที่ได้จากการใช้ 0.3 M Na_2S ร่วมกับแอมโมเนียบัฟเฟอร์ ไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับผลที่ได้จากวิธี RRIT ซึ่งใช้สารไซยาไนด์เป็นสารกำบังร่วมกับสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์



รูปที่ 3.9 ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยใช้วิธีที่พัฒนาขึ้น (Develop method) กับ วิธี RRIT



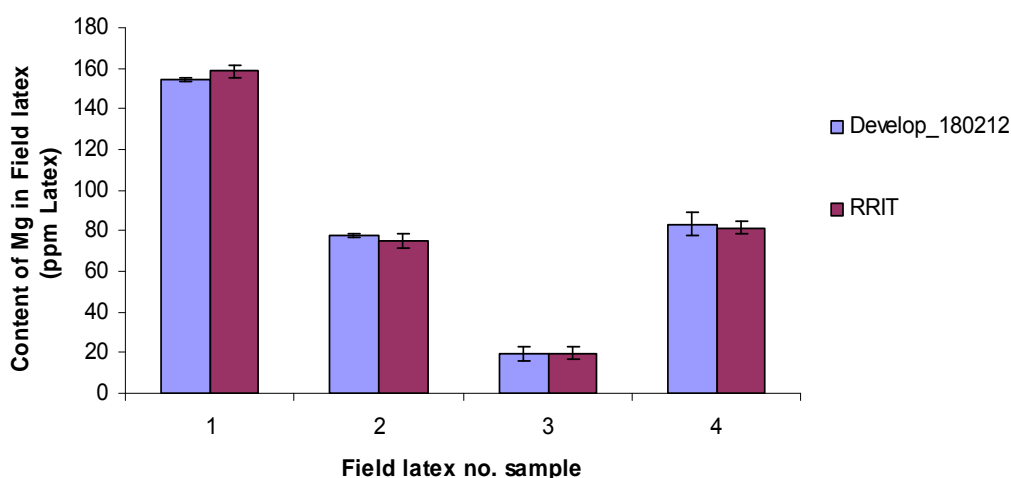
รูปที่ 3.10 ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยใช้วิธี Develop method กับ วิธี RRIT



รูปที่ 3.11 ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด ระหว่างวิธีที่พัฒนามกับ ISO11852

3.2.4 ผลการศึกษาประสิทธิภาพการใช้โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ทดแทนสารกำบังโซเดียมซัลไฟด์

นอกจากโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ (NaHS) เป็นสารอีกชนิดหนึ่งที่สามารถละลายน้ำแล้วให้อิออนของซัลไฟด์ได้ เมื่อทำการวัดค่า pH ของสารละลาย NaHS ที่ความเข้มข้นเดียวกับ Na_2S ที่ 0.3 M พบว่ามีความเป็นด่างน้อยกว่าสารละลาย Na_2S โดยสารละลาย NaHS เข้มข้น 0.3 M มีค่า pH เท่ากับ 12.5 ในขณะที่สารละลาย Na_2S มีค่า pH เท่ากับ 13.5 และปริมาณแมกนีเซียมที่ได้จากการไทเทรตโดยการใช้สารละลาย NaHS ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับวิธีของ RRIT จึงได้เลือกใช้สารละลาย NaHS เข้มข้น 0.3 M แทนสารละลาย Na_2S ไว้ดำเนินการศึกษาในขั้นต่อไป

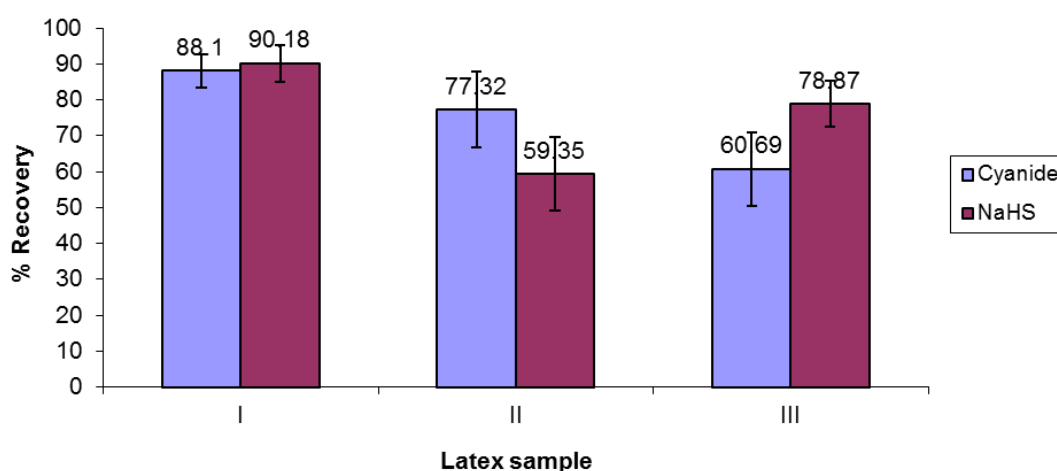


รูปที่ 3.12 ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด ระหว่างวิธี No CN_301211กับ ISO11852

3.2.5 ผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดและชั้น

3.2.5.1 ผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด

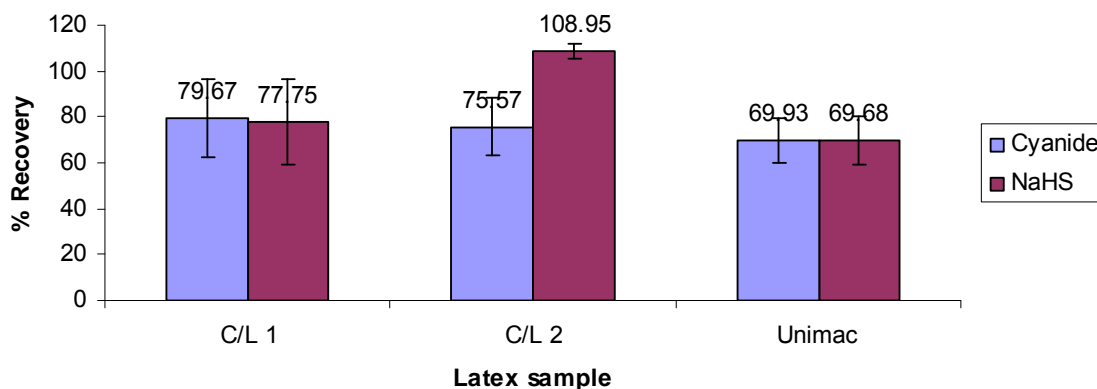
จากการทดลองศึกษาความแม่นยำของวิธีการปราศจากไซยาไนด์สำหรับการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยศึกษาค่าร้อยละการกู้คืน เปรียบเทียบวิธี ISO/DIS 17403 ที่เติม 0.3 M NaHS กับวิธี ISO 11852 ซึ่งใช้สารไซยาไนด์เป็นสารกำบังพบความแม่นยำของทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อตรวจสอบด้วย One way ANOVA โดยมีค่าร้อยละการกู้คืนของวิธี ISO 11852 และ ISO/DIS 17403 มีค่าอยู่ในช่วง ร้อยละ 88.10 - 60.69 และร้อยละ 90.18 - 59.35 ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 ความแม่นยำ (%Recovery) ของวิธีการไทเทรต ISO/DIS 17403 (NaHS เป็นสารกำบัง) เปรียบเทียบกับวิธี ISO 11852 (Cyanide เป็นสารกำบัง) ในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางสด

3.2.5.2 ผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางชั้น

สำหรับความแม่นยำของการใช้วิธีไทเทรตทั้งสองวิธีในการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางชั้น พบความแม่นยำของทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อตรวจสอบด้วย One way ANOVA เช่นเดียวกับในกรณีน้ำยางสด โดยมีค่าร้อยละการกู้คืนของวิธี ISO 11852 และ ISO/DIS 17403 มีค่าอยู่ในช่วง ร้อยละ 79.67 - 69.93 และร้อยละ 108.95-69.68 ตามลำดับ ดังรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 ความแม่นยำ (%Recovery) ของวิธีการไทเทรต ISO/DIS 17403 (NaHS เป็นสารกำบัง) เปรียบเทียบกับวิธี ISO 11852 (Cyanide เป็นสารกำบัง) ในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางข้น

3.2.6 ผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้น โดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างห้องปฏิบัติการ

ผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางสด โดยใช้วิธีมาตรฐาน ISO/TR 9272 ยางและผลิตภัณฑ์ยาง – การวิเคราะห์ความเที่ยงสำหรับมาตรฐานวิธีการทดสอบ ตัวอย่างน้ำยางสดซึ่งเตรียมจากน้ำยางแอมโมเนียสูงได้ผ่านการกรองและทำให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยการกวนก่อนที่จะถูกแบ่งออกมาใส่ในขวดตัวอย่างจำนวน 3 ขวด และติดสัญลักษณ์ A, B และ C ห้องปฏิบัติการแต่ละที่ที่เข้าร่วมการทดลองจะต้องดำเนินการทดสอบตัวอย่างทั้ง 3 นี้ ในช่วงวันที่กำหนด จากการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) จำนวน 6 ห้องปฏิบัติการ โดยทำการวิเคราะห์น้ำยางสดตัวอย่างละ 2 ซ้ำ พบค่าความเที่ยง โดยค่าความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability, r) และความสามารถในการให้ผลซ้ำ (Reproducibility, R) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ อยู่ในช่วงร้อยละ 6.4-21.3 และร้อยละ 82.4-131.0 (ตารางที่ 3.1) ซึ่งจากการนำเสนอผลการศึกษาค่าความเที่ยงในที่ประชุม ISO/TC 45/SC 3/WG 2 ณ เมือง Riccione ประเทศอิตาลีเดือนตุลาคม ปี 2556 ที่ประชุมมีมติยอมรับผลการศึกษา

| ตารางที่ 3.1 Level 1 and type 1 - Precision for Mg content in field latex | | | | | | | | |
|---|-------|------------|-------|------|--------------|-------|-------|-------------|
| Material | Mean | Within lab | | | Between labs | | | No. of labs |
| | | sr | r | .(r) | sR | R | .(R) | |
| A | 0.020 | 0.002 | 0.004 | 21.3 | 0.009 | 0.026 | 131.0 | 6 |
| B | 0.039 | 0.002 | 0.006 | 14.4 | 0.012 | 0.033 | 83.6 | 6 |
| C | 0.068 | 0.002 | 0.004 | 6.4 | 0.020 | 0.056 | 82.4 | 6 |
| Notation used: s_r = Within-laboratory standard deviation (in measurement units) r = Repeatability (in measurement units) (r) = Relative repeatability s_R = Between-laboratory standard deviation (for total between-laboratory variation in measurement units) R = Reproducibility (in measurement units) (R) = Relative reproducibility | | | | | | | | |

ผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางข้น โดยใช้วิธีมาตรฐาน ISO/TR 9272 ยางและผลิตภัณฑ์ยาง – การวิเคราะห์ความเที่ยงสำหรับมาตรฐานวิธีการทดสอบ ตัวอย่างน้ำยางข้นซึ่งเตรียมจากน้ำยางแอมโมเนียสูงได้ผ่านการกรองและทำให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยการกวนก่อนที่ตัวอย่างจะถูกแบ่งออกมาใส่ในขวดตัวอย่างจำนวน 2 ขวด และติดสัญลักษณ์ D และ E ห้องปฏิบัติการแต่ละที่ที่เข้าร่วมการทดลองจะต้องดำเนินการทดสอบตัวอย่างทั้ง 2 นี้ ในช่วงวันที่กำหนด จากการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) จำนวน 8 ห้องปฏิบัติการ โดยทำการวิเคราะห์น้ำยางสดตัวอย่างละ 2 ขวด พบค่าความเที่ยง โดยค่าความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability, r) และความสามารถในการให้ผลซ้ำ (Reproducibility, R) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ อยู่ในช่วงร้อยละ 8.96-18.15 และร้อยละ 85.59-118.90 (ตารางที่ 3.2) ซึ่งจากการนำเสนอผลการศึกษาค่าความเที่ยงในที่ประชุม ISO/TC 45/SC 3/WG 2 ณ เมือง Riccione ประเทศอิตาลีเดือนตุลาคม ปี 2556 ที่ประชุมมีมติยอมรับผลการศึกษาอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

| ตารางที่ 3.2 Level 1 and type 1 - Precision for Mg content in concentrated latex | | | | | | | | |
|--|--------|------------|-------|-------|--------------|-------|--------|-------------|
| Material | Mean | Within lab | | | Between labs | | | No. of labs |
| | | sr | r | (r) | sR | R | (R) | |
| D | 0.0042 | 0.0003 | 0.001 | 18.15 | 0.002 | 0.005 | 118.90 | 8 |
| E | 0.0072 | 0.0002 | 0.001 | 8.96 | 0.002 | 0.006 | 85.59 | 8 |

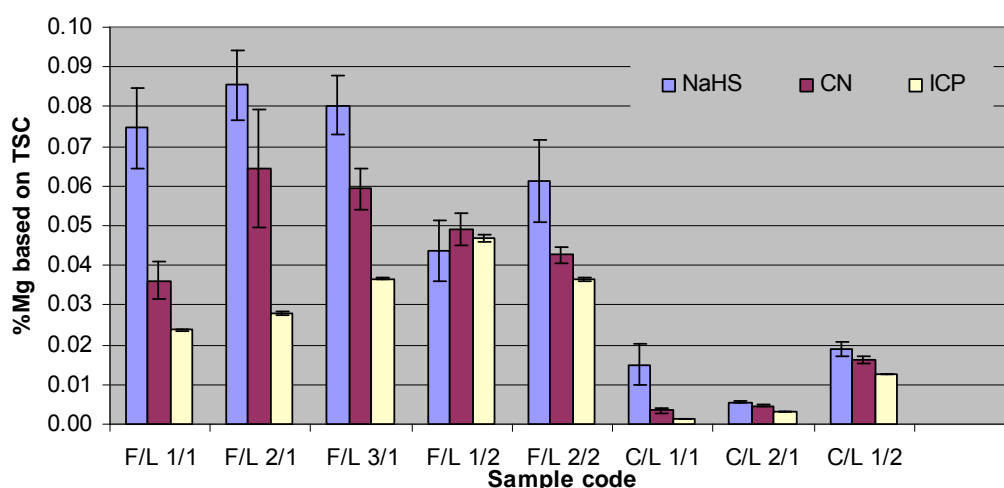
Notation used:
 s_r = Within-laboratory standard deviation (in measurement units)
 r = Repeatability (in measurement units)
 (r) = Relative repeatability
 s_R = Between-laboratory standard deviation
(for total between-laboratory variation in measurement units)
 R = Reproducibility (in measurement units)
 (R) = Relative Reproducibility

3.2.7 ผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีการที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทางอะตอมมิกสเปกโตรเมตรี

เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของวิธีที่พัฒนาขึ้นจึงได้ดำเนินการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมโดยวิธีไทเทรตที่พัฒนาขึ้นตามเอกสารร่างมาตรฐาน ISO ฉบับ ISO/DIS 17403 วิธี

ISO 11852 กับวิธี ICP-OES (Inductively coupled plasma-Optical emission spectrometry) โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ผลการศึกษาพบว่าปริมาณแมกนีเซียมของน้ำยางสดจำนวน 5 ตัวอย่างและน้ำยางข้นจำนวน 3 ตัวอย่างไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อตรวจสอบด้วย ANOVA แบบทางเดียว (One way analysis of variance) ดังแสดงในรูปที่

3.13



รูปที่ 3.12 ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสดและข้น ระหว่างวิธี ISO DIS 17403 (NaHS) วิธี ISO DIS 11852 (CN) และวิธี ICP

3.3 ผลการจัดทำโครงการงานใหม่เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO

3.3.1 ได้ดำเนินการสรุปวิธีการ และจัดทำโครงการงานใหม่ (New Work Item Proposal, NWIP) ฉบับภาษาอังกฤษตามแบบฟอร์มขององค์กรระหว่างประเทศว่าด้วยการมาตรฐาน หรือ ISO (International Organization for Standardization) เสนอผ่าน คณะกรรมการวิชาการ (กว.) คณะที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.) เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.1 และ 5.2

3.3.2 ทางองค์กร ISO จะดำเนินการตรวจสอบเบื้องต้น และสอบถามถึงข้อดี ข้อเสียและความจำเป็นที่ต้องมีวิธีใหม่ ส่งผ่านมายังสำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.3 ผู้วิจัยดำเนินการสรุปข้อดีและข้อด้อยของวิธีส่งกลับไปยังองค์กร ISO และดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.4

3.3.3 องค์กร ISO ดำเนินการออกหมายเลขในระดับ NWIP ได้หมายเลข NWIP1171 ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.5 และส่งเอกสารต่อไปให้ประเทศสมาชิกเพื่อขอความคิดเห็นต่อร่างมาตรฐาน จากนั้นดำเนินการรวบรวมข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ และส่งกลับมายัง สมอ. โดยมีข้อสรุปที่สำคัญคือประเทศฝรั่งเศสได้เสนอขอให้หลีกเลี่ยงการใช้สาร บอแรกซ์ ซึ่งปัจจุบันสมาคม European Diagnostics Manufacturing Association (EDMA) ของประเทศในกลุ่มยุโรปได้จัดให้บอแรกซ์เป็นสารในกลุ่ม SVHC (Substance of Very High Concern) จึงต้องดำเนินการพัฒนาวิธีเพิ่มเติม เพื่อหลีกเลี่ยงการใช้สารบอแรกซ์ ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.6

ผู้วิจัยตอบข้อสงสัยและแก้ไขโครงการตามข้อเสนอแนะ ส่งผ่านสมอ. กลับไปยังองค์กร ISO ดำเนินการสรุปผลและปรับแก้เอกสารและยื่นกลับ

3.3.4 ดำเนินการนำเสนอวิธีในที่ประชุมทั้งระดับอาเซียนและระดับสากล ทั้งในรูปแบบของการให้สัมมนาในเดือนตุลาคม พ.ศ. 2554 ณ เมือง Yokohama ประเทศญี่ปุ่น (ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.7)

3.3.5 องค์กร ISO ปรับระดับร่างมาตรฐานวิธีเป็นระดับ CD (Committee draft) ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.8

3.3.6 นำเสนอและตอบข้อซักถามในที่ประชุม ณ ในเดือนตุลาคม พ.ศ. 2554 ณ เมือง Yokohama ประเทศญี่ปุ่น และเดือนตุลาคม พ.ศ. 2555 ณ เมือง Riccione ประเทศอิตาลี

3.3.6 องค์กร ISO ปรับระดับร่างมาตรฐานวิธีเป็นระดับ DIS ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.9 ซึ่งเป็นร่างมาตรฐานระดับสุดท้ายก่อนที่จะประกาศออกมาเป็นมาตรฐาน ISO โดยได้หมายเลข ISO/DIS 17403 ซึ่งมีการแก้ไขสาระสำคัญด้านเทคนิควิธีการเสร็จสิ้นแล้ว

นอกจากนี้ยังได้ดำเนินการจัดทำบทความเพื่อเผยแพร่วิธีการที่พัฒนาขึ้น เพื่อตีพิมพ์ในวารสาร ISO Focus magazine ซึ่งเป็นวารสารระดับนานาชาติ โดยมีคุณกิ่งแก้ว อริยะเดช อดีตเลขานุการ กว.253 เป็นผู้ติดต่อขอขึ้นตีพิมพ์บทความต่อบรรณาธิการวารสารดังกล่าว และคณะกรรมการ กว. 253 เป็นผู้เสนอความคิดเห็นต่อร่างบทความ โดยบทความได้ดำเนินการแล้วเสร็จและลงตีพิมพ์ในวารสาร ISO Focus magazine ฉบับเดือนพฤษภาคม-มิถุนายน 2556 (ค.ศ. 2013) ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.10

สำหรับการดำเนินการขั้นสุดท้ายเพื่อที่จะประกาศวิธีที่พัฒนาขึ้น เป็นวิธีมาตรฐาน ISO คณะกรรมการวิชาการคณะที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมจะเป็นผู้ดำเนินการต่อไป

3.4 ผลการจัดทำร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

3.4.1 สมอ.จัดการประชุม เผยแพร่วิธีให้ผู้ประกอบการด้านยางพาราและผู้ที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย ผู้วิจัยดำเนินการบรรยายนำเสนอในที่ประชุม ณ โรงแรมปทุมวันปริ้นเซส กรุงเทพมหานคร เมื่อ พ.ศ. 2555

3.4.2 ผู้วิจัยดำเนินการแปลร่างมาตรฐาน ISO ส่งไปยังเลขานุการ คณะกรรมการวิชาการที่ 253 เพื่อปรับแบบฟอร์ม ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.11

3.4.3 ดำเนินการตอบคำถามและปรับแก้ร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมโดยประสานกับ เลขานุการคณะกรรมการวิชาการที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.12

สำหรับการดำเนินการขั้นสุดท้ายเพื่อที่จะประกาศวิธีที่พัฒนาขึ้น เป็นวิธีมาตรฐาน ISO คณะกรรมการวิชาการคณะที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมเป็นผู้ดำเนินการต่อไป

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

4.1 สรุปผลการศึกษาการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำอย่างพาราโดยเทคนิคการไทเทรต

จากการศึกษาการหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำอย่างสดโดยวิธีการไทเทรตทั้งสามวิธีนั้น พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญระหว่างวิธี โดยการเติมโซเดียมซัลไฟด์ 1 มิลลิตร เข้มข้น 0.3 โมลาร์ สามารถใช้แทนการใช้สารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์เข้มข้น 0.6 M หรือ 4% เป็นสารกำบังโลหะชนิดอื่น ๆ ได้ในการหาแมกนีเซียมในน้ำอย่างสด และพบว่าสีของสารละลายมีความใกล้เคียงกับการวิเคราะห์โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไซยาไนด์เข้มข้น 0.6 M

4.2 สรุปผลการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำอย่างโดยไม่ใช้ไซยาไนด์

4.2.1 สรุปผลการศึกษาการใช้สารโซเดียมซัลไฟด์เป็นสารกำบังแทนแอมโมเนียมซัลไฟด์

พบการใช้สารประกอบซัลไฟด์ในรูปของสารละลาย Na_2S เข้มข้น 0.3 M แทน มีกลิ่นน้อยกว่าการใช้สารกำบังในรูปของสารละลาย $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ เข้มข้น 20% แต่เนื่องจากสารละลาย Na_2S มีความเป็นด่างสูง โดยมีค่า pH เกินกว่า 11 ส่งผลต่อสีของอินดิเคเตอร์ Eriochrome black T เปลี่ยนสีจากสีฟ้ากลับไปเป็นสีม่วงแดง ทำให้ปริมาณแมกนีเซียมที่คำนวณได้ อาจสูงกว่าปริมาณที่ควรจะเป็น

4.2.2 สรุปผลการศึกษาการใช้อินดิเคเตอร์ในการทดแทนการใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง

พบสีของอินดิเคเตอร์ไทมอลธาลีนเมื่อใช้ร่วมกับอิริโอโครม แบลค ที่ ไม่รบกวนสีของระบบเดิม และจากการศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของไทมอลธาลีนในช่วง 0.1, 0.5 หรือ 1% โดยน้ำหนักต่อปริมาตรในเอธานอล พบปริมาณแมกนีเซียมในน้ำอย่างสดที่ได้จากการไทเทรตที่ไทมอลธาลีนสามระดับความเข้มข้น ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ทุกระดับความเข้มข้น

4.2.3 สรุปผลการศึกษาชนิดของสารละลายบัฟเฟอร์

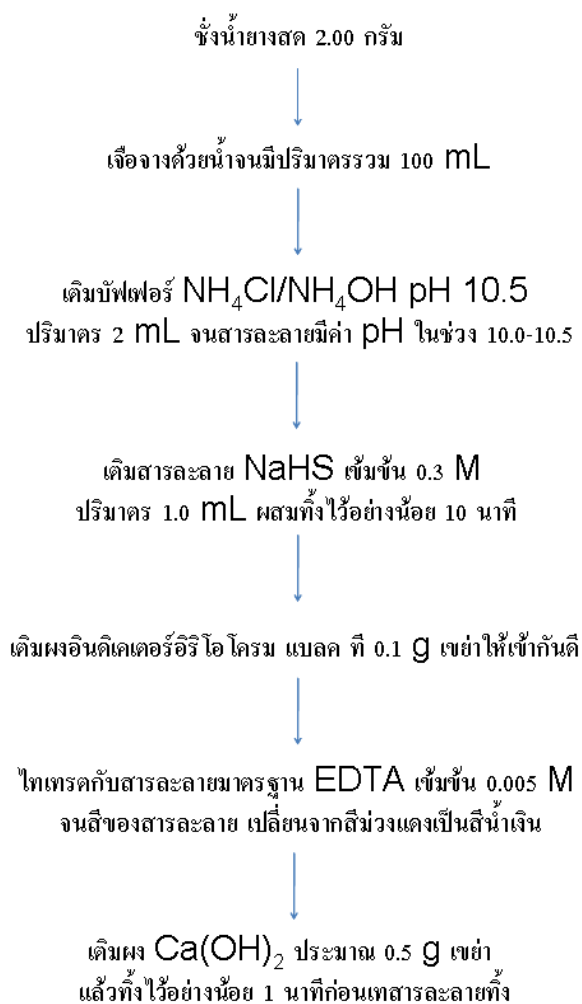
จากการศึกษาปัจจัยของการเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ พบปริมาณแมกนีเซียมที่วิเคราะห์ได้ในตัวอย่างน้ำอย่างจำนวน 2 จาก 4 ตัวอย่าง ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ตัวอย่างที่ 3 และ 4 ไม่สามารถไทเทรตได้หากไม่มีการเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ ทั้งนี้เนื่องจากสารละลาย Na_2S มีความเป็นด่างสูง หากไม่เติมบัฟเฟอร์ในตัวอย่างน้ำอย่างบางตัวอย่างที่มีความเป็นด่างสูงอยู่แล้ว จะทำให้ความเป็นกรด-ด่างของอินดิเคเตอร์สูงเกิน 11 ซึ่งในสารละลายที่มี pH มากกว่า 11 ขึ้นไป สีของอินดิเคเตอร์อิริโอโครมแบลค ที่ จะย้อนกลับมาอยู่ในรูปที่มีสีม่วงแดง ทำให้สังเกตจุดยุติยากขึ้น ในขั้นตอนนี้จึงเลือกใช้การเติมสารละลายแอมโมเนียบัฟเฟอร์ในการไทเทรตร่วมกับการใช้สารละลาย Na_2S เป็นสารกำบัง

4.2.4 สรุปผลการศึกษาประสิทธิภาพการใช้โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ทดแทนสารกำบังโซเดียมซัลไฟด์

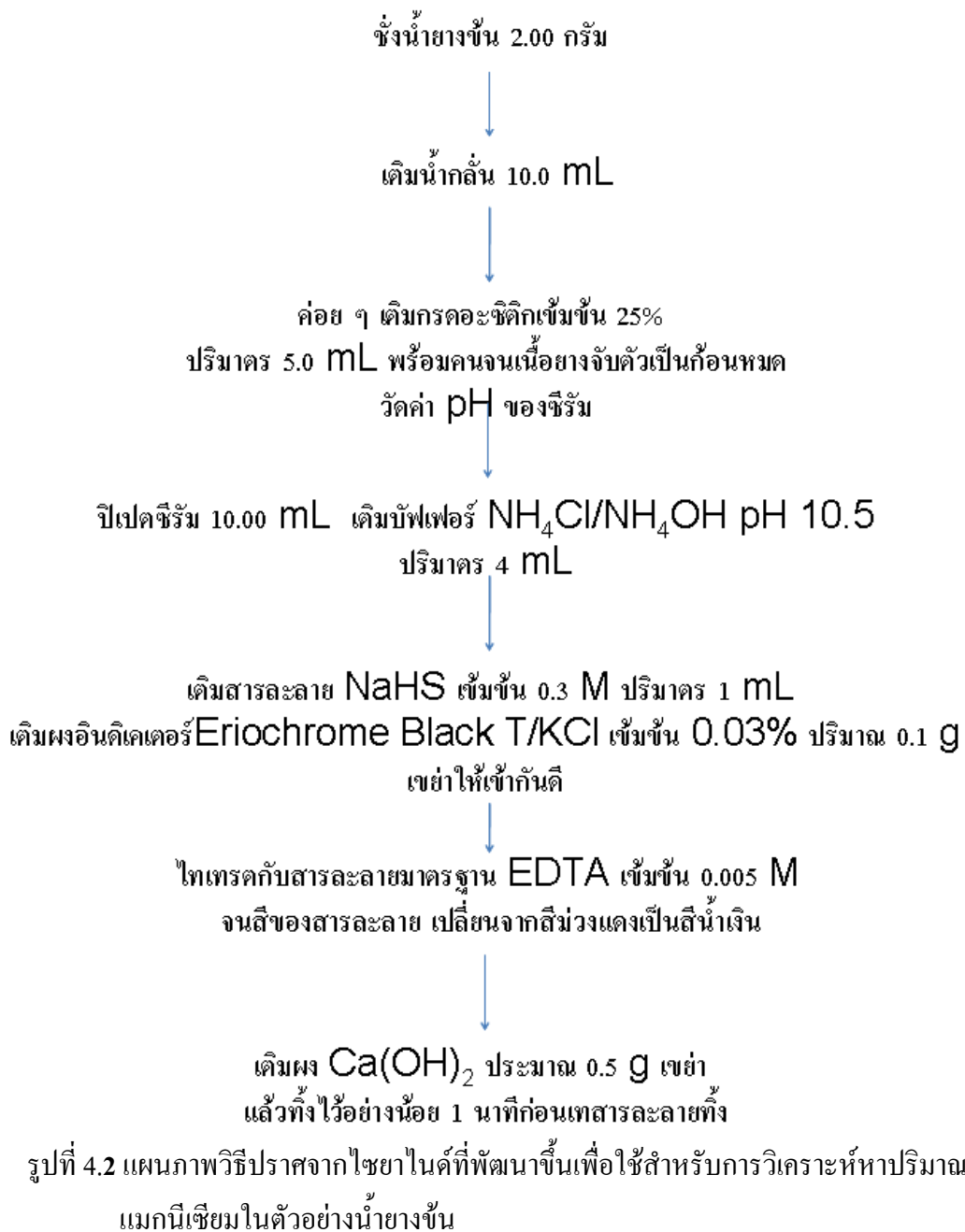
พบ pH ของสารละลาย NaHS ที่ความเข้มข้นเดียวกับ Na_2S ที่ 0.3 M พบว่ามีความเป็นด่างน้อยกว่าสารละลาย Na_2S โดยสารละลาย NaHS เข้มข้น 0.3 M มีค่า pH เท่ากับ 12.5 ในขณะที่สารละลาย Na_2S มีค่า pH เท่ากับ 13.5 และปริมาณแมกนีเซียมที่ได้จากการไทเทรตโดยใช้สารละลาย NaHS ไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับวิธีของ RRIT จึงได้เลือกใช้สารละลาย NaHS เข้มข้น 0.3 M แทนสารละลาย Na_2S ไว้ดำเนินการศึกษาในขั้นต่อไป

4.2.5 สรุปผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำอย่างสดและขึ้น

วิธีที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์แมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำอย่างสดและน้ำอย่างขึ้นอาจสรุปได้ดังแผนภาพในรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 แผนภาพวิธีปราศจากไซยาไนด์ที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำอย่างสด



4.2.5.1 สรุปผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด

จากการทดลองศึกษาความแม่นยำของวิธีการปราศจากไซยาไนด์สำหรับการวิเคราะห์แมกนีเซียมในน้ำยางสดโดยศึกษาค่าร้อยละการกู้คืน เปรียบเทียบวิธี ISO/DIS 17403 กับวิธี ISO 11852 พบความแม่นยำของทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยมีค่าร้อยละการกู้คืนของวิธี ISO 11852 และ ISO/DIS 17403 มีค่าอยู่ในช่วง ร้อยละ 88.10 - 60.69 และร้อยละ 90.18 - 59.35 ตามลำดับ

4.2.5.2 สรุปผลการศึกษาความแม่นยำของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางข้น

สำหรับความแม่นยำของการใช้วิธีไทเทรตทั้งสองวิธีในการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางข้น พบความแม่นยำของทั้งสองวิธีไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อตรวจสอบด้วย One way ANOVA เช่นเดียวกับในกรณีน้ำยางสด โดยมีค่าร้อยละการกู้คืนของวิธี ISO 11852 และ ISO/DIS 17403 มีค่าอยู่ในช่วง ร้อยละ 79.67 – 69.93 และร้อยละ 108.95-69.68 ตามลำดับ

4.2.6 สรุปผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นโดยการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างห้องปฏิบัติการ

ผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางสด โดยใช้วิธีมาตรฐาน ISO/TR 9272 ยางและผลิตภัณฑ์ยาง – การวิเคราะห์ความเที่ยงสำหรับมาตรฐานวิธีการทดสอบ จากการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) จำนวน 6 ห้องปฏิบัติการใช้ตัวอย่างน้ำยางสดที่ 3 ระดับความเข้มข้น A, B และ C โดยทำการวิเคราะห์น้ำยางสดตัวอย่างละ 2 ซ้ำ พบค่าความเที่ยง โดยค่าความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability, r) และความสามารถในการให้ผลซ้ำ (Reproducibility, R) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ อยู่ในช่วงร้อยละ 6.4-21.3 และร้อยละ 82.4-131.0

ผลการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีที่พัฒนาขึ้นในการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในตัวอย่างน้ำยางข้น โดยใช้วิธีมาตรฐาน ISO/TR 9272 เช่นเดียวกันยาง ตัวอย่างน้ำยางข้นซึ่งเตรียมจากน้ำยางแอมโมเนียสูงจำนวน 2 ระดับความเข้มข้น และติดสัญลักษณ์ D และ E จากการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) จำนวน 8 ห้องปฏิบัติการ โดยทำการวิเคราะห์น้ำยางสดตัวอย่างละ 2 ซ้ำ พบค่าความเที่ยง โดยค่าความสามารถในการวัดซ้ำ และความสามารถในการให้ผลซ้ำที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ อยู่ในช่วงร้อยละ 8.96-18.15 และร้อยละ 85.59-118.90 ซึ่งจากการนำเสนอผลการศึกษาค่าความเที่ยงในที่ประชุม ISO/TC 45/SC 3/WG 2 ณ เมือง Riccione ประเทศอิตาลีเดือนตุลาคม ปี 2556 ที่ประชุมมีมติยอมรับผลการศึกษาอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

4.2.7 สรุปผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีทางอะตอมมิกสเปกโตรเมตรี

เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพของวิธีที่พัฒนาขึ้นจึงได้ดำเนินการวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมโดยวิธีไทเทรตที่พัฒนาขึ้นตามเอกสารร่างมาตรฐาน ISO ฉบับ ISO/DIS 17403 วิธี ISO 11852 กับวิธี ICP-OES (Inductively coupled plasma-Optical emission spectrometry) โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ผลการศึกษาพบว่าปริมาณแมกนีเซียมของน้ำยางสด

จำนวน 5 ตัวอย่างและน้ำยารุ่นจำนวน 3 ตัวอย่างไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อตรวจสอบด้วย ANOVA แบบทางเดียว (One way analysis of variance)

4.3 สรุปผลการจัดทำโครงการงานใหม่เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO

ได้ดำเนินการสรุปวิธีการ และจัดทำโครงการงานใหม่ (New Work Item Proposal, NWIP) ฉบับภาษาอังกฤษตามแบบฟอร์มขององค์กรระหว่างประเทศว่าด้วยการมาตรฐาน หรือ ISO (International Organization for Standardization) เสนอผ่าน คณะกรรมการวิชาการ (กว.) คณะที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.) เพื่อยื่นต่อองค์กร ISO ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.1 และ 5.2

ทางองค์กร ISO จะดำเนินการตรวจสอบเบื้องต้น และสอบถามถึงข้อดี ข้อเสียและความจำเป็นที่ต้องมีวิธีใหม่ ส่งผ่านมายังสำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.3 ผู้วิจัยดำเนินการสรุปข้อดีและข้อด้อยของวิธีส่งกลับไปยังองค์กร ISO และดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.4

องค์กร ISO ดำเนินการออกหมายเลขในระดับ NWIP ได้หมายเลข NWIP1171 ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.5 และส่งเอกสารต่อให้ประเทศสมาชิกเพื่อขอความคิดเห็นต่อร่างมาตรฐาน จากนั้นดำเนินการรวบรวมข้อคิดเห็นและข้อเสนอแนะ และส่งกลับมายัง สมอ. โดยมีข้อสรุปที่สำคัญคือประเทศฝรั่งเศสได้เสนอขอให้หลีกเลี่ยงการใช้สาร บอแรกซ์ซึ่งปัจจุบันสมาคม European Diagnostics Manufacturing Association (EDMA) ของประเทศในกลุ่มยุโรปได้จัดให้บอแรกซ์เป็นสารในกลุ่ม SVHC (Substance of Very High Concern) จึงต้องดำเนินการพัฒนาวิธีเพิ่มเติม เพื่อหลีกเลี่ยงการใช้สารบอแรกซ์ ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.6

ผู้วิจัยตอบข้อสงสัยและแก้ไขโครงการตามข้อเสนอแนะ ส่งผ่านสมอ. กลับไปยังองค์กร ISO ดำเนินการสรุปผลและปรับแก้ไขเอกสารและยื่นกลับ

ดำเนินการนำเสนอวิธีในที่ประชุมทั้งระดับอาเซียนและระดับสากล ทั้งในรูปแบบของการให้สัมมนาในเดือนตุลาคม พ.ศ. 2554 ณ เมือง Yokohama ประเทศญี่ปุ่น (ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.7)

องค์กร ISO ปรับระดับร่างมาตรฐานวิธีเป็นระดับ CD (Committee draft) ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.8

นำเสนอและตอบข้อซักถามในที่ประชุม ณ เดือนตุลาคม พ.ศ. 2554 ณ เมือง Yokohama ประเทศญี่ปุ่น และเดือนตุลาคม พ.ศ. 2555 ณ เมือง Riccione ประเทศอิตาลี

องค์กร ISO ปรับระดับร่างมาตรฐานวิธีเป็นระดับ DIS ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.9 ซึ่งเป็นร่างมาตรฐานระดับสุดท้ายก่อนที่จะประกาศออกมาเป็นมาตรฐาน ISO โดยได้หมายเลข ISO/DIS 17403 ซึ่งมีการแก้ไขสาระสำคัญด้านเทคนิควิธีการเสร็จสิ้นแล้ว

นอกจากนี้ยังได้ดำเนินการจัดทำบทความเพื่อเผยแพร่วิธีการที่พัฒนาขึ้น เพื่อตีพิมพ์ในวารสาร ISO Focus magazine ซึ่งเป็นวารสารระดับนานาชาติ โดยมีคุณกิ่งแก้ว อริยะเดช อดีตเลขานุการ กว.253 เป็นผู้ติดต่อขอขึ้นตีพิมพ์บทความต่อบรรณาธิการวารสารดังกล่าว และคณะกรรมการ กว. 253 เป็นผู้เสนอ

ความคิดเห็นต่อร่างบทความ โดยบทความได้ดำเนินการแล้วเสร็จและลงตีพิมพ์ในวารสาร ISO Focus magazine ฉบับเดือนพฤษภาคม-มิถุนายน 2556 (ค.ศ. 2013) ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.10

สำหรับการดำเนินการขั้นสุดท้ายเพื่อที่จะประกาศวิธีที่พัฒนาขึ้น เป็นวิธีมาตรฐาน ISO คณะกรรมการวิชาการคณะที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมเป็นผู้ดำเนินการต่อไป ปัจจุบันวิธีการที่พัฒนาขึ้นได้รับการยอมรับและประกาศเป็นวิธีมาตรฐานขององค์กร ISO เป็นที่เรียบร้อยแล้ว ภายใต้หมายเลขและชื่อวิธีคือ ISO 17403:2014 Rubber -- Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latices by titration (cyanide-free method)

4.4 สรุปผลการจัดทำร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

สมอ.จัดการประชุม เผยแพร่วิธีให้ผู้ประกอบการด้านยางพาราและผู้ที่เกี่ยวข้องในประเทศไทย ผู้วิจัยดำเนินการบรรยายนำเสนอในที่ประชุม ณ โรงแรมปทุมวันปริ้นเซส กรุงเทพมหานคร เมื่อ พ.ศ. 2555

ผู้วิจัยดำเนินการแปลร่างมาตรฐาน ISO ส่งไปยังเลขานุการ คณะกรรมการวิชาการที่ 253 เพื่อปรับแบบฟอร์ม ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.11

ดำเนินการตอบคำถามและปรับแก้ร่างมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมโดยประสานกับเลขานุการคณะกรรมการวิชาการที่ 253 สำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.) ดังเอกสารภาคผนวกที่ 5.12 และทาง สมอ. ดำเนินการต่อไปเพื่อประกาศเป็นวิธีของสำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

บทที่ 5

ภาคผนวก

จดหมายอิเล็กทรอนิกส์จากสำนักมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแจ้งขอเสนอโครงการงาน
ใหม่ต่อองค์กร ISO

De : TISI International Affairs Bureau [mailto:intrelat@tisi.go.th]

Envoy? : jeudi 31 mars 2011 09:08

? : cros helene; carolina.figueiredo@abnt.org.br

Cc : wilai@bunga.pn.psu.ac.th; varaporn@trf.or.th

Objet : New Work Item Proposal for a new standard

Dear ISO/TC 45/SC 3 Secretary,

We wish to submit, as in the attachment, the New Work Item Proposal for Rubber -
Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber
latex by titration (Cyanide free method) for your further action.

Your acknowledgement on the receipt of our proposal would be appreciated.

Sincerely yours,

Hathai Uthai

Deputy Secretary-General

For Secretary-General

Thai Industrial Standards Institute

Visit our website at www.tisi.go.th



| NEW WORK ITEM PROPOSAL | |
|--|--|
| Date of presentation 30 Mar 2011 | Reference number (to be given by the Secretariat) |
| Proposer TISI | ISO/TC 45 / SC 3 N |
| Secretariat AFNOR / ABNT | |

A proposal for a new work item within the scope of an existing committee shall be submitted to the secretariat of that committee with a copy to the Central Secretariat and, in the case of a subcommittee, a copy to the secretariat of the parent technical committee. Proposals not within the scope of an existing committee shall be submitted to the secretariat of the ISO Technical Management Board.

The proposer of a new work item may be a member body of ISO, the secretariat itself, another technical committee or subcommittee, or organization in liaison, the Technical Management Board or one of the advisory groups, or the Secretary-General.

The proposal will be circulated to the P-members of the technical committee or subcommittee for voting, and to the O-members for information.

See overleaf for guidance on when to use this form.

IMPORTANT NOTE: Proposals without adequate justification risk rejection or referral to originator.

Guidelines for proposing and justifying a new work item are given overleaf.

Proposal (to be completed by the proposer)

| | |
|--|---|
| Title of proposal (in the case of an amendment, revision or a new part of an existing document, show the reference number and current title) English title RUBBER – DETERMINATION OF MAGNESIUM CONTENT OF FIELD AND CONCENTRATED NATURAL RUBBER LATEX BY TITRATION (CYANIDE FREE METHOD) French title (if available) | |
| Scope of proposed project This International Standard specifies a titration method for the determination of the magnesium content of field and concentrated natural rubber latices. This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. | |
| Concerns known patented items (see ISO/IEC Directives Part 1 for important guidance) <input type="checkbox"/> Yes <input checked="" type="checkbox"/> No If "Yes", provide full information as annex | |
| Envisaged publication type (indicate one of the following, if possible) <input checked="" type="checkbox"/> International Standard <input type="checkbox"/> Technical Specification <input type="checkbox"/> Publicly Available Specification <input type="checkbox"/> Technical Report | |
| Purpose and justification (attach a separate page as annex, if necessary) Complexometric titration method has been known to be one of the most practical and reliable method for magnesium determination. With the titration method, other metals present can form more stable complexes with EDTA. As such, cyanide compound, for example KCN, is always added to mask these metals. However, KCN has been classified as an extremely toxic chemical. When disposed this compound has detrimental effect on the environment, and very toxic to aquatic life. To avoid the risk in laboratory work, a less toxic compound, such as sulfide compound, has been proposed as masking agent instead of cyanide. | |
| Target date for availability (date by which publication is considered to be necessary) 2012 | |
| Proposed development track <input checked="" type="checkbox"/> 1 (24 months) <input type="checkbox"/> 2 (36 months - default) <input type="checkbox"/> 3 (48 months) | |
| Relevant documents to be considered ISO 123: 1997 Rubber latex - Sampling ISO 648: 1977 Laboratory glassware - One mark pipettes. ISO 1042: 1983 Laboratory glassware - One mark volumetric flasks. ISO/TR 9272: 2004 Rubber and Rubber products - Determination of precision for test method standards. | |
| Relationship of project to activities of other international bodies None | |
| Liaison organizations None | Need for coordination with: <input type="checkbox"/> IEC <input type="checkbox"/> CEN <input type="checkbox"/> Other (please specify) |

| | | |
|--|--|-------------------------------------|
| Preparatory work (at a minimum an outline should be included with the proposal) <input checked="" type="checkbox"/> A draft is attached <input type="checkbox"/> An outline is attached. It is possible to supply a draft by The proposer or the proposer's organization is prepared to undertake the preparatory work required <input checked="" type="checkbox"/> Yes <input type="checkbox"/> No | | |
| Proposed Project Leader (name and address) Asst. Prof. Dr. Wilairat Cheewasedtham Faculty of Science and Technology Prince of Songkla University Pattani, 94000 Thailand Tel: 66-84-7321816 Fax: 66-73-335130 Email: cwilai@bunga.pn.psu.ac.th | Name and signature of the Proposer (include contact information) VARAPORN KAJORNCHAIYAKUL The Thailand Research Fund (TRF) 14th Floor, SM Tower, 979/17-21 Phaholyothin Road, Samseannai, Phayathai, Bangkok 10400 E-Mail : varaporn@trf.or.th | |
| Comments of the TC or SC Secretariat Supplementary information relating to the proposal <input type="checkbox"/> This proposal relates to a new ISO document; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the amendment/revision of an existing ISO document; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the adoption as an active project of an item currently registered as a Preliminary Work Item; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the re-establishment of a cancelled project as an active project. Other: | | |
| Voting information The ballot associated with this proposal comprises a vote on: <input type="checkbox"/> Adoption of the proposal as a new project <input type="checkbox"/> Adoption of the associated draft as a committee draft (CD) <input type="checkbox"/> Adoption of the associated draft for submission for the enquiry vote (DIS or equivalent) Other: | | |
| Annex(es) are included with this proposal (give details) <input type="checkbox"/> | | |
| Date of circulation | Closing date for voting | Signature of the TC or SC Secretary |

Use this form to propose:

- a) a new ISO document (including a new part to an existing document), or the amendment/revision of an existing ISO document;
 b) the establishment as an active project of a preliminary work item, or the re-establishment of a cancelled project;
 c) the change in the type of an existing document, e.g. conversion of a Technical Specification into an International Standard.
 This form is not intended for use to propose an action following a systematic review - use ISO Form 21 for that purpose.
 Proposals for correction (i.e. proposals for a Technical Corrigendum) should be submitted in writing directly to the secretariat concerned.

Guidelines on the completion of a proposal for a new work item

(see also the ISO/IEC Directives Part 1)

- a) **Title:** Indicate the subject of the proposed new work item.
 b) **Scope:** Give a clear indication of the coverage of the proposed new work item. Indicate, for example, if this is a proposal for a new document, or a proposed change (amendment/revision). It is often helpful to indicate what is not covered (exclusions).
 c) **Envisaged publication type:** Details of the types of ISO deliverable available are given in the ISO/IEC Directives, Part 1 and/or the associated ISO Supplement.
 d) **Purpose and justification:** Give details based on a critical study of the following elements wherever practicable. *Wherever possible reference should be made to information contained in the related TC Business Plan.*
 1) The specific aims and reason for the standardization activity, with particular emphasis on the aspects of standardization to be covered, the problems it is expected to solve or the difficulties it is intended to overcome.
 2) The main interests that might benefit from or be affected by the activity, such as industry, consumers, trade, governments, distributors.
 3) Feasibility of the activity: Are there factors that could hinder the successful establishment or global application of the standard?
 4) Timeliness of the standard to be produced: Is the technology reasonably stabilized? If not, how much time is likely to be available before advances in technology may render the proposed standard outdated? Is the proposed standard required as a basis for the future development of the technology in question?
 5) Urgency of the activity, considering the needs of other fields or organizations. Indicate target date and, when a series of standards is proposed, suggest priorities.

6) The benefits to be gained by the implementation of the proposed standard; alternatively, the loss or disadvantage(s) if no standard is established within a reasonable time. Data such as product volume or value of trade should be included and quantified.

7) If the standardization activity is, or is likely to be, the subject of regulations or to require the harmonization of existing regulations, this should be indicated.

If a series of new work items is proposed having a common purpose and justification, a common proposal may be drafted including all elements to be clarified and enumerating the titles and scopes of each individual item.

e) Relevant documents and their effects on global relevancy: List any known relevant documents (such as standards and regulations), regardless of their source. When the proposer considers that an existing well-established document may be acceptable as a standard (with or without amendment), indicate this with appropriate justification and attach a copy to the proposal.

f) Cooperation and liaison: List relevant organizations or bodies with which cooperation and liaison should exist.



| NEW WORK ITEM PROPOSAL | |
|--|--|
| Date of presentation 30 Mar 2011 | Reference number (to be given by the Secretariat) |
| Proposer TISI | ISO/TC 45 / SC 3 N |
| Secretariat AFNOR / ABNT | |

A proposal for a new work item within the scope of an existing committee shall be submitted to the secretariat of that committee with a copy to the Central Secretariat and, in the case of a subcommittee, a copy to the secretariat of the parent technical committee. Proposals not within the scope of an existing committee shall be submitted to the secretariat of the ISO Technical Management Board.

The proposer of a new work item may be a member body of ISO, the secretariat itself, another technical committee or subcommittee, or organization in liaison, the Technical Management Board or one of the advisory groups, or the Secretary-General.

The proposal will be circulated to the P-members of the technical committee or subcommittee for voting, and to the O-members for information. See overleaf for guidance on when to use this form.

IMPORTANT NOTE: Proposals without adequate justification risk rejection or referral to originator.

Guidelines for proposing and justifying a new work item are given overleaf.

Proposal (to be completed by the proposer)

| | |
|--|---|
| Title of proposal (in the case of an amendment, revision or a new part of an existing document, show the reference number and current title) English title RUBBER – DETERMINATION OF MAGNESIUM CONTENT OF FIELD AND CONCENTRATED NATURAL RUBBER LATEX BY TITRATION (CYANIDE FREE METHOD) French title (if available) | |
| Scope of proposed project This International Standard specifies a titration method for the determination of the magnesium content of field and concentrated natural rubber latices. This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. | |
| Concerns known patented items (see ISO/IEC Directives Part 1 for important guidance) <input type="checkbox"/> Yes <input checked="" type="checkbox"/> No If "Yes", provide full information as annex | |
| Envisaged publication type (indicate one of the following, if possible) <input checked="" type="checkbox"/> International Standard <input type="checkbox"/> Technical Specification <input type="checkbox"/> Publicly Available Specification <input type="checkbox"/> Technical Report | |
| Purpose and justification (attach a separate page as annex, if necessary) Complexometric titration method has been known to be one of the most practical and reliable method for magnesium determination. With the titration method, other metals present can form more stable complexes with EDTA. As such, cyanide compound, for example KCN, is always added to mask these metals. However, KCN has been classified as an extremely toxic chemical. When disposed this compound has detrimental effect on the environment, and very toxic to aquatic life. To avoid the risk in laboratory work, a less toxic compound, such as sulfide compound, has been proposed as masking agent instead of cyanide. | |
| Target date for availability (date by which publication is considered to be necessary) 2012 | |
| Proposed development track <input checked="" type="checkbox"/> 1 (24 months) <input type="checkbox"/> 2 (36 months - default) <input type="checkbox"/> 3 (48 months) | |
| Relevant documents to be considered ISO 123: 1997 Rubber latex – Sampling ISO 648: 1977 Laboratory glassware – One mark pipettes. ISO 1042: 1983 Laboratory glassware – One mark volumetric flasks. ISO/TR 9272: 2004 Rubber and Rubber products – Determination of precision for test method standards. | |
| Relationship of project to activities of other international bodies None | |
| Liaison organizations None | Need for coordination with: <input type="checkbox"/> IEC <input type="checkbox"/> CEN <input type="checkbox"/> Other (please specify) |

New work item proposal

| | | |
|--|---|---|
| Preparatory work (at a minimum an outline should be included with the proposal) <input checked="" type="checkbox"/> A draft is attached <input type="checkbox"/> An outline is attached. It is possible to supply a draft by _____ The proposer or the proposer's organization is prepared to undertake the preparatory work required <input checked="" type="checkbox"/> Yes <input type="checkbox"/> No | | |
| Proposed Project Leader (name and address) Asst. Prof. Dr. Wilairat Cheewasedtham Faculty of Science and Technology Prince of Songkla University Pattani, 94000 Thailand Tel: 66-84-7321816 Fax: 66-73-335130 Email: cwilai@bunga.pn.psu.ac.th | Name and signature of the Proposer (include contact information) VARAPORN KAJORNCHAIYAKUL The Thailand Research Fund (TRF) 14th Floor, SM Tower, 979/17-21 Phaholyothin Road, Samseannai, Phayathai, Bangkok 10400 E-Mail: varaporn@trf.or.th | |
| Comments of the TC or SC Secretariat Supplementary information relating to the proposal <input type="checkbox"/> This proposal relates to a new ISO document; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the amendment/revision of an existing ISO document; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the adoption as an active project of an item currently registered as a Preliminary Work Item; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the re-establishment of a cancelled project as an active project. Other: _____ Voting information The ballot associated with this proposal comprises a vote on: <input type="checkbox"/> Adoption of the proposal as a new project <input type="checkbox"/> Adoption of the associated draft as a committee draft (CD) <input type="checkbox"/> Adoption of the associated draft for submission for the enquiry vote (DIS or equivalent) Other: _____ | | |
| Annex(es) are included with this proposal (give details) <input type="checkbox"/> _____ | | |
| Date of circulation _____ | Closing date for voting _____ | Signature of the TC or SC Secretary _____ |

Use this form to propose:

- a) a new ISO document (including a new part to an existing document), or the amendment/revision of an existing ISO document;
 b) the establishment as an active project of a preliminary work item, or the re-establishment of a cancelled project;
 c) the change in the type of an existing document, e.g. conversion of a Technical Specification into an International Standard.
 This form is not intended for use to propose an action following a systematic review - use ISO Form 21 for that purpose.
 Proposals for correction (i.e. proposals for a Technical Corrigendum) should be submitted in writing directly to the secretariat concerned.

Guidelines on the completion of a proposal for a new work item

(see also the ISO/IEC Directives Part 1)

- a) **Title:** Indicate the subject of the proposed new work item.
 b) **Scope:** Give a clear indication of the coverage of the proposed new work item. Indicate, for example, if this is a proposal for a new document, or a proposed change (amendment/revision). It is often helpful to indicate what is not covered (exclusions).
 c) **Envisaged publication type:** Details of the types of ISO deliverable available are given in the ISO/IEC Directives, Part 1 and/or the associated ISO Supplement.
 d) **Purpose and justification:** Give details based on a critical study of the following elements wherever practicable. *Wherever possible reference should be made to information contained in the related TC Business Plan.*
 1) The specific aims and reason for the standardization activity, with particular emphasis on the aspects of standardization to be covered, the problems it is expected to solve or the difficulties it is intended to overcome.
 2) The main interests that might benefit from or be affected by the activity, such as industry, consumers, trade, governments, distributors.
 3) Feasibility of the activity: Are there factors that could hinder the successful establishment or global application of the standard?
 4) Timeliness of the standard to be produced: Is the technology reasonably stabilized? If not, how much time is likely to be available before advances in technology may render the proposed standard outdated? Is the proposed standard required as a basis for the future development of the technology in question?
 5) Urgency of the activity, considering the needs of other fields or organizations. Indicate target date and, when a series of standards is proposed, suggest priorities.

New work item proposal

6) The benefits to be gained by the implementation of the proposed standard; alternatively, the loss or disadvantage(s) if no standard is established within a reasonable time. Data such as product volume or value of trade should be included and quantified.

7) If the standardization activity is, or is likely to be, the subject of regulations or to require the harmonization of existing regulations, this should be indicated.

If a series of new work items is proposed having a common purpose and justification, a common proposal may be drafted including all elements to be clarified and enumerating the titles and scopes of each individual item.

e) Relevant documents and their effects on global relevancy: List any known relevant documents (such as standards and regulations), regardless of their source. When the proposer considers that an existing well-established document may be acceptable as a standard (with or without amendment), indicate this with appropriate justification and attach a copy to the proposal.

f) Cooperation and liaison: List relevant organizations or bodies with which cooperation and liaison should exist.

RUBBER – DETERMINATION OF METAL CONTENT BY TITRATION METHOD (FREE CYANIDE): DETERMINATION OF MAGNESIUM CONTENT OF FIELD AND CONCENTRATED NATURAL RUBBER LATEX

1. SCOPE

This International Standard specifies a free cyanide titration method for the determination of the magnesium content in field and concentrated natural rubber latex.

2. Normative References

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated

3. Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1 Natural rubber latex concentrate

Natural rubber latex from *Hevea brasiliensis* containing ammonia and/or other preservatives and which has been subjected to some process of concentrations.

3.2 Raw rubber

Natural rubber usually in bales or packages, forming the starting material for the manufacturing of rubber articles.

3.3 Magnesium content

The content of magnesium present in all form in raw natural and synthetic rubbers, rubber products or in a sample of natural rubber latex concentrate.

Method A – Field Latex

4. Principle. The latex is diluted with water and the residual magnesium content present in the latex is determined by titration with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in the presence of a **NaOH/Borax** buffer using **sulfide releasing agent** as masking agent and Eriochrome Black T as indicator.

The magnesium content is expressed as a percentage of the volume of latex.

NOTE: When ammonia is added to field latex, the varying concentration of calcium and magnesium ions present in the serum of the latex are to a large extent precipitated as complex ammonium phosphate, which gradually settle out in the sludge. This method is applicable only to field latex preserved with ammonia or with a combination of ammonia and formaldehyde in which the ammonia content on titration is not less than 0.3 % on the latex. This method determines the total concentration of divalent alkaline earth ions present in the latex after the dilution. The results are expressed as magnesium content on the assumption, which is not strictly true, that magnesium is the only divalent alkaline earth ion remaining in the latex after the sludge has been removed. Calcium ions are also present occasionally in appreciable proportion.

4.1 Apparatus

4.1.1 **Analytical balance**, accurate to 0.1 mg.

4.1.2 **pH meter**, equipped with glass electrode and saturated calomel cell of the sleeve or sintered disc type and capable of being read to 0.1 units. Standardize the pH meter using 0.05 mol/dm³ borax solution.

4.2 **Reagents.** All reagents shall be of recognized analytical quality and distilled water or water of equivalent purity is to be used wherever water is specified.

4.2.1 **Magnesium sulphate solution.** Dissolve 1.2324 g magnesium sulphate heptahydrate (Mg SO₄.7H₂O) in water and make up to 1 dm³ in a flask. 1 cm³ of this solution will equivalent to 1 cm³ of 0.005 mol/dm³ EDTA.

4.2.2 **EDTA solution 0.005 mol/dm³.** Dissolve approximately 1.86 g of sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in water make up to 1 dm³. Standardize against the standard solution of magnesium sulphate described in 4.2.1

4.2.3 **Masking agent solution.** Transfer 20.4 cm³ of 20% ammonium sulfide with graduate cylinder into a 100 cm³ volumetric flask and make up volume to scale with water. 1 cm³ of this solution will equivalent to 1 cm³ of 0.6 mol/dm³ ammonium sulfide.

4.2.4 **Eriochrome black T indicator.** Grind together, in as mall pestle and mortar, 0.3 g of Eriochrome black T and 100 g of sodium or potassium chloride to give a homogeneous mixture.

4.2.5 **Sodium hydroxide solution.** Dissolve 4.00 g sodium hydroxide pellet in 40 cm³ of water and make up to 100 cm³.

4.2.6 **Buffer solution.** Dissolve 7.63 g of borax (Na₂B₄O₇.10H₂O) in approximately 40 cm³ of water, and separately 4 g sodium hydroxide, in 40 cm³ of water. Mix the two solutions together, adjust pH to 10.8 with 1 M sodium hydroxide solution and make up to 100 cm³ with water.

4.2.7 **Standardization of EDTA.** Pipette 10 cm³ of the standard magnesium sulphate solution into a beaker. Add 200 cm³ of water and adjust the pH to 10.3 by adding 6 cm³ of the buffer solution. Add 0.1 g of eriochrome black T indicator, and titrate with EDTA solution.

4.2.8 Calcium carbonate powder.

4.3 **Procedure.** Weigh approximately 1.0 grams of the field latex into a conical flask and dilute to 100 cm³ with water.

Check the pH of the latex solution and if it is less than 10.3, add 10 cm³ of 1 M NaOH/Borax buffer solution to raise the pH above this figure. Add 4.0 cm³ of masking agent solution, 0.6 M ammonium sulfide, to the latex solution and mix well for at least 10 sec. Add 0.1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well. Then titrate with the standard 0.005 mol/dm³ EDTA solution until the colour of the solution loses the last trace of red and becomes pure blue. At the end of titration, add approximately 0.5 gram of calcium carbonate into the mixture, shake well before dispose.

NOTE 1. The end-point is a little difficult to detect with latex and it is advisable to have an over titrated solution at hand for comparison.

NOTE 2. The pH of the latex solution to be titrated will be less than 10.3, and adjustment of pH is required by the addition of buffer solution and only if the ammonia concentration is less than 0.35% NH₃ on the latex or 0.50% NH₃ on the water concentration for a latex of 30% DRC.

4.4 Number of determinations. Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

4.5 Calculation of results. Calculate the magnesium content expressed as a percentage on the latex using the formula:

$$\text{Magnesium content} = \frac{[\text{Conc. of EDTA}] \times V \times 24.31 \times 100}{1000 \times W} \quad \% \text{ on the latex}$$

or

$$\text{Magnesium content} = \frac{[\text{Conc. of EDTA}] \times V \times 24.31 \times 10000}{W} \quad \text{in mg/kg}$$

where,

V is the volume, in cm³, of EDTA solution used.

W is the weight, in gram, of field latex taken.

4.6 The test result is the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage and to the nearest whole number when the concentration is expressed in milligram per kilogram.

Method B – Concentrated Latex

5. Principle. Weigh 10 grams of concentrated latex with total solid content (TSC) about 62% and coagulate with 2% acetic acid until clear serum is obtained. Take away the coagulated latex and weigh the total serum. Pipet 5.0 cm³ of serum and add 30 cm³ of 1

M NaOH/Borax buffer solution to raise the pH above 10.3. Add 4.0 cm³ of masking agent, 0.6 M Ammonium sulfide, to the latex solution and mix well for at least 10 sec. Add 0.1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well. The residual magnesium content present in a known volume of the resultant serum is determined by titration with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) solution. At the end of titration, add approximately 0.5 gram of calcium carbonate into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before dispose.

5.1 Apparatus

5.1.1 Burette, 50 cm³ graduated.

5.1.2 Analytical balance, accurate to 0.1 mg.

5.1.3 Volumetric pipettes, of capacities 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³ and 50 cm³, complying with the requirements of ISO 648, class A.

5.2 Reagents. All reagents shall be of recognized analytical quality and distilled water or water of equivalent purity is to be used wherever water is specified.

5.3 Procedure

5.3.1 Test portion

Take a portion of thoroughly mixed concentrated latex containing about 10 g of total solids. Determine the total solid content (TSC) of concentrated latex according to ISO 124.

5.3 Preparation of test solution

5.3.1 Coagulation of concentrated latex.

Coagulate approximately 10 g of concentrated latex with 2% acetic acid solution until clear serum is obtained. Take away the coagulated latex and weigh the total serum. Pipet 5.0 cm³ of serum and add 30 cm³ of 1 M NaOH/Borax buffer solution to raise the pH above 10.3. Add 4.0 cm³ of masking agent solution, 0.6 M Ammonium sulfide, to the latex solution and mix well for at least 10 sec. Add 0.1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well. Titrate the residual magnesium content present in the resultant serum with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in the presence of a buffer using Eriochrome Black T as indicator.

5.4 Number of determinations. Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

5.5 Calculation of results. Calculate the magnesium content expressed as a percentage on the latex using the formula:

| | | | |
|----------------------------|---|----------------------------------|-----------------|
| Latex weight (W) | = | 10.25 (a) | grams |
| TSC | = | 62.40 (b) | % |
| Solid weight in sample | = | $\frac{10.25 \times 62.40}{100}$ | grams |
| | = | 6.63 (c) | grams |
| Serum | = | 10.63 - 6.63 | grams |
| | = | 4 (d) | grams |
| 2% Acetic acid | = | 10 | cm ³ |
| Total serum | = | 4 + 10 | cm ³ |
| | = | 14 | cm ³ |
| Amount of aliquot titrated | = | 5 | cm ³ |

$$\% \text{ Mg} = \frac{24.31 \times M \times V \times 14 \times 100 \times 100}{W \times \text{TSC} \times 1000 \times 5}$$

$$\% \text{ Mg} = \frac{24.31 \times M \times V \times 19}{W \times \text{TSC}}$$

where M = Concentration of EDTA (Molar)
 V = Volume of EDTA in titration (cm³)

5.6 The test result is taken as the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage and to the nearest whole number when the concentration is expressed in milligram per kilogram.

6.0 Precision Statement

6.1 Method A – Determination of Mg content of Field Latex

6.1.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272. Refer to this document for terminology and other statistical details.

6.2 The precision data are given in Table 2. The precision parameters shall not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the

parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95% confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

6.2.1 The results contained in Table 2 are average values and give an estimate of the precision of this test method as determined in an interlaboratory test programme carried out in 2010 where 5 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex. Before the bulk was sub-sampled into 2 bottles labeled A and B, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus, essentially, samples A and B were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

6.2.2 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the interlaboratory test programme.

6.2.3 Repeatability: The repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table 2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

6.2.4 Reproducibility: The reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table 2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

6.2.5 Bias: In test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table 1: Precision data

| Average result | Within Laboratory | | Between laboratories | |
|--|-------------------|------|----------------------|------|
| | s_r | r | s_R | R |
| XX | X.XX | X.XX | X.XX | X.XX |
| $r = 2.83 \times s_r$ Where r is repeatability (in measurement units); s_r is the within-laboratory standard deviation; | | | | |

and

$$R = 2.83 \times s_R$$

Where

R is the reproducibility (in measurement units);

s_R is the between-laboratory standard deviation.

6.3 Method B – Determination of Mg content of Concentrated Natural Rubber Latex

6.3.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272. Refer to this document for terminology and other statistical details.

6.3.2 The precision data are given in Table 2. The precision parameters shall not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95% confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

6.3.3 The results contained in Table 2 are average values and give an estimate of the precision of this test method as determined in an interlaboratory test programme carried out in 2006 where 12 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex. Before the bulk was sub-sampled into 2 bottles labeled A and B, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus, essentially, samples A and B were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

6.3.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the interlaboratory test programme.

6.3.5 Repeatability: The repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table 2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

6.3.6 Reproducibility: The reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table 2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

6.3.7 Bias: In test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this

test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table 2: Precision data

| Average result | Within Laboratory | | Between laboratories | |
|--|-------------------|------|----------------------|------|
| | s_r | r | s_R | R |
| XX | X.XX | X.XX | X.XX | X.XX |
| $r = 2.83 \times s_r$ Where r is repeatability (in measurement units); s_r is the within-laboratory standard deviation; and $R = 2.83 \times s_R$ Where R is the reproducibility (in measurement units); s_R is the between-laboratory standard deviation. | | | | |

7 Test report

The test report shall include the following information:

- a reference to this part of International Standards;
- all details necessary for the complete identification of the product tested;
- the method of sampling;
- the type of instruments used;
- the results obtained and the units in which they have been expressed;
- any unusual features noted during the determination; and
- any operations not included in this standard to which reference is made as well as any incident which might have affected the results.

จดหมายอิเล็กทรอนิกส์ตอบจากองค์กร ISO ขอให้ดำเนินการส่งข้อมูลเพิ่มเติมถึงข้อดี ข้อด้อยของวิธี และความจำเป็นที่ต้องมีวิธีการใหม่

Date :: 3/31/2011 16:45:21 +0200
From :: cros helene <helene.cros@afnor.org>
To :: TISI International Affairs Bureau <intrelat@silk.tisi.go.th>
CC :: "wilai@bunga.pn.psu.ac.th"
<wilai@bunga.pn.psu.ac.th>, "varaporn@trf.or.th"
<varaporn@trf.or.th>, "carolina.figueiredo@abnt.org.br"
<carolina.figueiredo@abnt.org.br>
Subject :: RE: New Work Item Proposal for a new standard

Dear Sir,

I thank you for these files.

I would like to know whether this is a new method to be included in ISO 11852,
or
whether this is a new ISO standard.

Moreover in 2009 ISO/TC 45/SC 3 adopted guidelines regarding multiple-method-standards (see document TF N 007 and resolution N3/2009 in document SC 3 N 1073).

One recommendation is that a proposer of a new method must provide some information on this new method. SC 3 listed the following criteria justifying to have

a new method :

a) interests and advantages of the new method:

- health and safety for the operator
- environmental-friendliness
- better precision or specificity of the new method
- cost of the method (in term of reagents, apparatus, equipments, time of operation)
- overall duration to carry out the full test procedure (from sampling up to calculation of results)
- complexity of the method (compared to the existing methods)
- clear scope and applicability of the new method
- more suitable standard reference materials and their availability
- better linearity and working range of the new method
- detection capability
- better robustness

b) deviations with existing methods,

- working range
- detection capability

c) comparison of the results with the results of existing methods

d) new equipment available

Could you please provide me those criteria which are applicable to your new method ?

I thank you in advance.

Yours sincerely,

Mrs Helene CROS
Standardization Project Manager
Industrial Engineering and Environment Department - AFNOR Group
11 rue Francis de Pressense - 93 571 La Plaine Saint-Denis Cedex - France
Tel : +(33) 01 41 62 84 15
Fax : +(33) 01 49 17 90 00
www.afnor.org

The information of this new method

Field latex

| DIS11852_2 | Proposed method |
|--|--|
| Field latex | |
| Centrifuge | |
| Dilute 2-3 g of desludged latex In 100 cm ³ | Dilute 2 g of field latex In 100 cm ³ |
| Adjust pH to ≥ 10.3 with Borax/NaOH/Na ₂ SO ₄ buffer | Adjust pH to ≥ 10.3 with Borax/NaOH buffer |
| | + 0.2 mL, 20% (NH ₄) ₂ S |
| +0.1 g of EBT/KCl | +0.1 g of EBT/KCl |
| Titrate with 0,005 M EDTA | Titrate with 0,005 M EDTA |

Concentrated latex

| DIS11852_2 | Proposed method |
|---|--|
| 10 g Concentrated latex Dilute with 10 mL of water | 10 g Concentrated latex Dilute with 10 mL of water |
| Rubber coagulated with 5 mL, 25% Acetic acid | Rubber coagulated with 5 mL, 25% Acetic acid |
| Pipet 10 mL of serum | Pipet 10 mL of serum |
| Adjust pH to ≥ 10.3 with NH ₄ Cl/NaOH buffer | Neutralise by NaOH and adjust pH to ≥ 10.3 with Borax/NaOH buffer |
| + 4 mL of 4% KCN | + 0.2 mL, 20% (NH ₄) ₂ S |
| +0.1 g of EBT/KCl | +0.1 g of EBT/KCl |
| Titrate with 0,005 M EDTA | Titrate with 0,005 M EDTA |

- a) Interests and advantages of the new method:
- health and safety for the operator:

Using of ammonium sulfide, which is 20 times less toxic than potassium cyanide.

| Substances | ORAL-RAT (mg/Kg) | ORAL-Mouse (mg/Kg) | Human |
|-----------------------------------|---|--|---|
| KCN | LD50 = 7.49 50% Potassium cyanide (Connovation, 2009) | LD50 = 8.5 100% Potassium cyanide(Sciencelab.com, 2005) | In humans 200 – 300mg of cyanide can result in unconsciousness and death (Connovation, 2009) |
| (NH ₄) ₂ S | LD50 > 150 | LD50 > 100 | |

- Environmental-friendliness

Unlike the application of KCN in DIS11852_2 which mention that

5.3.3 Potassium cyanide solution (4 % w/v)

Dissolve 4 g of potassium cyanide (KCN) in 100 cm³ of deionized water.

CAUTION – Potassium cyanide is very toxic and hazardous when inhaled, when in contact with skin and if swallowed. Contact with acids liberates very toxic gas. Personal protective equipment shall be worn at all times. Work under hood. The titrated solutions containing residual KCN shall be disposed following proper disposal procedure for hazardous chemicals.

In the case of sulfide application, no further special treatment of waste after titration like in the case of cyanide application which need complicated oxidation process.

Sulfide ion will be precipitate as CaS at the end of the titration by adding Ca(OH)₂ powder, to protect the formation of sulfide gas.

- better precision or specificity of the new method

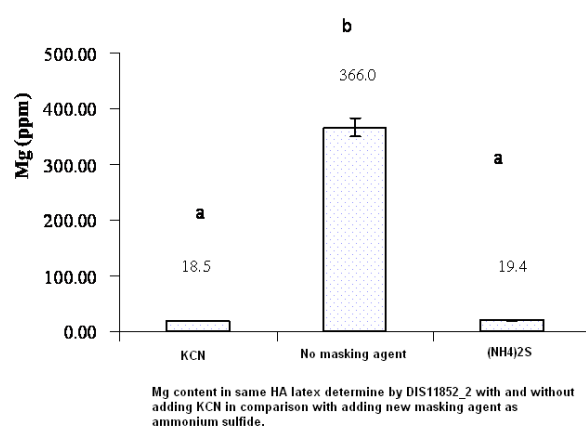
Nowadays, some field latex samples are preserved with zinc oxide at higher than 100 ppm, to be sure that the received Mg concentration result does not include positive error according to zinc content, masking agent should be added.

Therefore, this method is more specificity than that of cyanide application, since sulfide can bind with interference metal like zinc ≥ 10 times better than cyanide.

More accurate than in the case of without cyanide application.

| | | | |
|----------------------|---|-----------------------|------------------------|
| | Ksp | | Ksp |
| Copper sulfide (CuS) | 8×10^{-37} | Copper cyanide (CuCN) | 3.47×10^{-20} |
| Zinc sulfide (ZnS) | $2 \times 10^{-25} - 3 \times 10^{-23}$ | Zinc cyanide (ZnCN) | 8×10^{-12} |

From laboratory results, if no masking agent was added Mg could be found at several times higher than it should be.



- cost of the method (in term of reagents, apparatus, equipments, time of operation)

Reagents, the cost of masking agent together with buffer of this new method, are cheaper than that of cyanide.

No need for new apparatus and equipment, and time of operation is not different from the cyanide method.

- overall duration to carry out the full test procedure (from sampling up to calculation of results)

Overall duration is shorter in the case of field latex, since there is no need for the centrifugation step.

- complexity of the method (compared to the existing methods)

No difference to the existing methods.

- clear scope and applicability of the new method

As simple as the existing methods

- more suitable standard reference materials and their availability

Their availability is no difference to the existing methods.

- better linearity and working range of the new method

New masking agent can bind interference metal, zinc, better than cyanide, therefore providing the better linearity and working range.

- **detection capability**

New masking agent can bind interference metal, zinc, better than cyanide, therefore providing the better detection capability.

- **better robustness**

Better robustness, since at the same concentration, new masking agent can mask other interference metal like zinc at the higher concentration better than that of cyanide.

b) deviations with existing methods,

- working range
- detection capability

c) comparison of the results with the results of existing methods

As shown below.

d) new equipment available

No need for new equipment.

Additional information:

1. No smell of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer
2. In the case of masking agent spilling, smell from sulfide can warn user to get rid of it. While in the case of cyanide spilling, no smell to warn, therefore user can receive toxic chemical via inhalation.



| NEW WORK ITEM PROPOSAL | |
|---|--|
| Date of presentation 2011-04-05 | Reference number (to be given by the Secretariat) |
| Proposer TISI | ISO/TC 45 / SC 3 N 1171 |
| Secretariat AFNOR / ABNT | |

A proposal for a new work item within the scope of an existing committee shall be submitted to the secretariat of that committee with a copy to the Central Secretariat and, in the case of a subcommittee, a copy to the secretariat of the parent technical committee. Proposals not within the scope of an existing committee shall be submitted to the secretariat of the ISO Technical Management Board.

The proposer of a new work item may be a member body of ISO, the secretariat itself, another technical committee or subcommittee, or organization in liaison, the Technical Management Board or one of the advisory groups, or the Secretary-General.

The proposal will be circulated to the P-members of the technical committee or subcommittee for voting, and to the O-members for information.

See overleaf for guidance on when to use this form.

IMPORTANT NOTE: Proposals without adequate justification risk rejection or referral to originator.

Guidelines for proposing and justifying a new work item are given overleaf.

Proposal (to be completed by the proposer)

| | |
|--|--|
| Title of proposal (in the case of an amendment, revision or a new part of an existing document, show the reference number and current title) | |
| English title | Rubber – Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latex by titration (cyanide free method) |
| French title (if available) | Caoutchouc -- Détermination par titrage de la teneur en magnésium du latex de plantation et du latex concentré de caoutchouc naturel (méthode sans cyanure) |
| Scope of proposed project This International Standard specifies a titration method for the determination of the magnesium content of field and concentrated natural rubber latices. This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. | |
| Concerns known patented items (see ISO/IEC Directives Part 1 for important guidance) <input type="checkbox"/> Yes <input checked="" type="checkbox"/> No If "Yes", provide full information as annex | |
| Envisaged publication type (indicate one of the following, if possible) <input checked="" type="checkbox"/> International Standard <input type="checkbox"/> Technical Specification <input type="checkbox"/> Publicly Available Specification <input type="checkbox"/> Technical Report | |
| Purpose and justification (attach a separate page as annex, if necessary) ISO/FDIS 11852 "Rubber – Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latex by titration" is under finalisation in ISO/TC 45/SC 3/WG 2. A new work item is proposed to be developed in ISO/TC 45/SC 3/WG 2. Complexometric titration method has been known to be one of the most practical and reliable method for magnesium determination. With the titration method, other metals present can form more stable complexes with EDTA. As such, cyanide compound, for example KCN, is always added to mask these metals. However, KCN has been classified as an extremely toxic chemical. When disposed this compound has detrimental effect on the environment, and very toxic to aquatic life. To avoid the risk in laboratory work, a less toxic compound, such as sulfide compound, has been proposed as masking agent instead of cyanide. Following the recommendations of the Task Force of ISO/TC 45/SC 3, justification to propose this new test method is available in annex 1. | |
| Target date for availability (date by which publication is considered to be necessary) 2013 | |
| Proposed development track <input checked="" type="checkbox"/> 1 (24 months) <input type="checkbox"/> 2 (36 months - default) <input type="checkbox"/> 3 (48 months) | |
| Relevant documents to be considered ISO/FDIS 11852 "Rubber – Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latex by titration" under finalisation in ISO/TC 45/SC 3/WG 2. | |
| Relationship of project to activities of other international bodies None | |

| | | |
|---|--|--|
| Liaison organizations None | | Need for coordination with: <input type="checkbox"/> IEC <input type="checkbox"/> CEN <input type="checkbox"/> Other (please specify) |
| Preparatory work (at a minimum an outline should be included with the proposal) <input checked="" type="checkbox"/> A draft is attached <input type="checkbox"/> An outline is attached. It is possible to supply a draft by The proposer or the proposer's organization is prepared to undertake the preparatory work required <input checked="" type="checkbox"/> Yes <input type="checkbox"/> No | | |
| Proposed Project Leader (name and address) Asst. Prof. Dr. Wilairat Cheewasedtham Faculty of Science and Technology Prince of Songkla University Pattani, 94000 Thailand Tel: 66-84-7321816 Fax: 66-73-335130 Email: cwilai@bunga.pn.psu.ac.th | | Name and signature of the Proposer (include contact information) VARAPORN KAJORNCHAIYAKUL The Thailand Research Fund (TRF) 14th Floor, SM Tower, 979/17-21 Phaholyothin Road, Samseannai, Phayathai, Bangkok 10400 E-Mail : varaporn@trf.or.th |
| Comments of the TC or SC Secretariat Supplementary information relating to the proposal <input checked="" type="checkbox"/> This proposal relates to a new ISO document; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the amendment/revision of an existing ISO document; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the adoption as an active project of an item currently registered as a Preliminary Work Item; <input type="checkbox"/> This proposal relates to the re-establishment of a cancelled project as an active project. Other: | | |
| Voting information The ballot associated with this proposal comprises a vote on: <input checked="" type="checkbox"/> Adoption of the proposal as a new project <input type="checkbox"/> Adoption of the associated draft as a committee draft (CD) <input type="checkbox"/> Adoption of the associated draft for submission for the enquiry vote (DIS or equivalent) Other: | | |
| Annex(es) are included with this proposal (give details) <input checked="" type="checkbox"/> The draft is available in annex 2. | | |
| Date of circulation 2011-04-05 | Closing date for voting 2011-07-06 | Signature of the TC or SC Secretary Helene CROS (AFNOR) and Carolina FIGUEIREDO (ABNT) |

Use this form to propose:

- a) a new ISO document (including a new part to an existing document), or the amendment/revision of an existing ISO document;
 b) the establishment as an active project of a preliminary work item, or the re-establishment of a cancelled project;
 c) the change in the type of an existing document, e.g. conversion of a Technical Specification into an International Standard.
 This form is not intended for use to propose an action following a systematic review - use ISO Form 21 for that purpose.
 Proposals for correction (i.e. proposals for a Technical Corrigendum) should be submitted in writing directly to the secretariat concerned.

Guidelines on the completion of a proposal for a new work item

(see also the ISO/IEC Directives Part 1)

- a) **Title:** Indicate the subject of the proposed new work item.
 b) **Scope:** Give a clear indication of the coverage of the proposed new work item. Indicate, for example, if this is a proposal for a new document, or a proposed change (amendment/revision). It is often helpful to indicate what is not covered (exclusions).
 c) **Envisaged publication type:** Details of the types of ISO deliverable available are given in the ISO/IEC Directives, Part 1 and/or the associated ISO Supplement.
 d) **Purpose and justification:** Give details based on a critical study of the following elements wherever practicable. *Wherever possible reference should be made to information contained in the related TC Business Plan.*
 1) The specific aims and reason for the standardization activity, with particular emphasis on the aspects of standardization to be covered, the problems it is expected to solve or the difficulties it is intended to overcome.
 2) The main interests that might benefit from or be affected by the activity, such as industry, consumers, trade, governments, distributors.
 3) Feasibility of the activity: Are there factors that could hinder the successful establishment or global application of the standard?
 4) Timeliness of the standard to be produced: Is the technology reasonably stabilized? If not, how much time is likely to be available before advances in technology may render the proposed standard outdated? Is the proposed standard required as a basis for the future development of the technology in question?

5) Urgency of the activity, considering the needs of other fields or organizations. Indicate target date and, when a series of standards is proposed, suggest priorities.

6) The benefits to be gained by the implementation of the proposed standard; alternatively, the loss or disadvantage(s) if no standard is established within a reasonable time. Data such as product volume or value of trade should be included and quantified.

7) If the standardization activity is, or is likely to be, the subject of regulations or to require the harmonization of existing regulations, this should be indicated.

If a series of new work items is proposed having a common purpose and justification, a common proposal may be drafted including all elements to be clarified and enumerating the titles and scopes of each individual item.

e) Relevant documents and their effects on global relevancy: List any known relevant documents (such as standards and regulations), regardless of their source. When the proposer considers that an existing well-established document may be acceptable as a standard (with or without amendment), indicate this with appropriate justification and attach a copy to the proposal.

f) Cooperation and liaison: List relevant organizations or bodies with which cooperation and liaison should exist.

ANNEX 1 – JUSTIFICATION FOR THIS NEW TEST METHOD

Following the recommendations of the Task Force of ISO/TC 45/SC 3, justification to propose this new test method is available.

1. Interests and advantages of the new method:

a) Health and safety for the operator:

Using of ammonium sulfide, which is 20 times less toxic than potassium cyanide.

| Substances | ORAL-RAT (mg/Kg) | ORAL-Mouse (mg/Kg) | Human |
|-----------------------------------|---|--|---|
| KCN | LD50 = 7.49 50% Potassium cyanide (Connovation, 2009) | LD50 = 8.5 100% Potassium cyanide(Sciencelab.com, 2005) | In humans 200 – 300mg of cyanide can result in unconsciousness and death (Connovation, 2009) |
| (NH ₄) ₂ S | LD50 > 150 | LD50 > 100 | |

b) Environmental-friendliness

Unlike the application of KCN in DIS11852_2 which mention that

5.3.3 Potassium cyanide solution (4 % w/v)

Dissolve 4 g of potassium cyanide (KCN) in 100 cm³ of deionized water.

CAUTION – Potassium cyanide is very toxic and hazardous when inhaled, when in contact with skin and if swallowed. Contact with acids liberates very toxic gas. Personal protective equipment shall be worn at all times. Work under hood. The titrated solutions containing residual KCN shall be disposed following proper disposal procedure for hazardous chemicals.

In the case of sulfide application, no further special treatment of waste after titration like in the case of cyanide application which need complicated oxidation process.

Sulfide ion will be precipitate as CaS at the end of the titration by adding Ca(OH)₂ powder, to protect the formation of sulfide gas.

c) Better precision or specificity of the new method

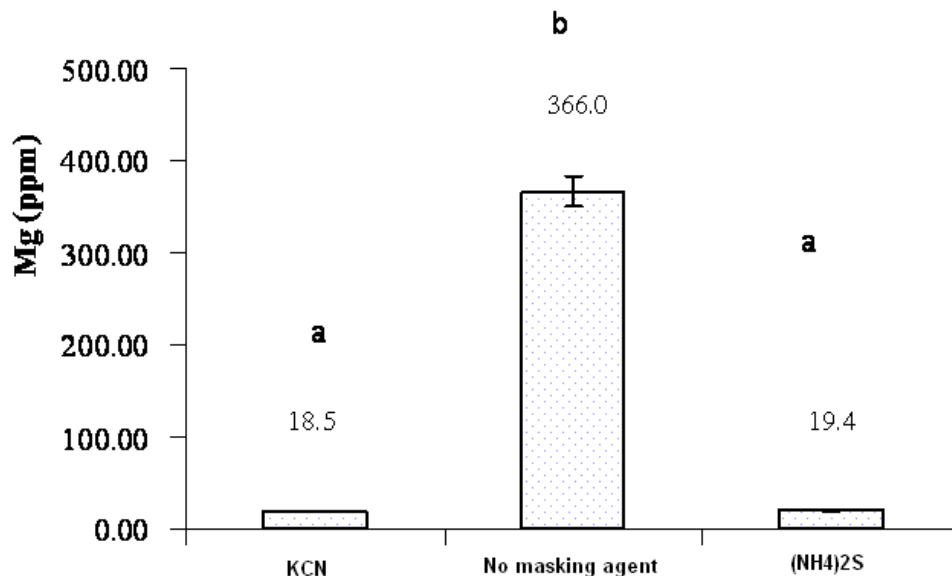
Nowadays, some field latex samples are preserved with zinc oxide at higher than 100 ppm, to be sure that the received Mg concentration result does not include positive error according to zinc content, masking agent should be added.

Therefore, this method is more specificity than that of cyanide application, since sulfide can bind with interference metal like zinc ≥ 10 times better than cyanide.

More accurate than in the case of without cyanide application.

| | | | |
|----------------------|---|-----------------------|------------------------|
| | Ksp | | Ksp |
| Copper sulfide (CuS) | 8×10^{-37} | Copper cyanide (CuCN) | 3.47×10^{-20} |
| Zinc sulfide (ZnS) | $2 \times 10^{-25} - 3 \times 10^{-23}$ | Zinc cyanide (ZnCN) | 8×10^{-12} |

From laboratory results, if no masking agent was added Mg could be found at several times higher than it should be.



Mg content in same HA latex determine by DIS11852_2 with and without adding KCN in comparison with adding new masking agent as ammonium sulfide.

d) Cost of the method (in term of reagents, apparatus, equipments, time of operation)

Reagents, the cost of masking agent together with buffer of this new method, are cheaper than that of cyanide.

No need for new apparatus and equipment, and time of operation is not different from the cyanide method.

e) Overall duration to carry out the full test procedure (from sampling up to calculation of results)

Overall duration is shorter in the case of field latex, since there is no need for the centrifugation step.

f) Complexity of the method (compared to the existing methods)

No difference to the existing methods.

g) Clear scope and applicability of the new method

As simple as the existing methods.

h) More suitable standard reference materials and their availability

Their availability is no difference to the existing methods.

i) Better linearity and working range of the new method

New masking agent can bind interference metal, zinc, better than cyanide, therefore providing the better linearity and working range.

j) Detection capability

New masking agent can bind interference metal, zinc, better than cyanide, therefore providing the better detection capability.

k) Better robustness

Better robustness, since at the same concentration, new masking agent can mask other interference metal like zinc at the higher concentration better than that of cyanide.

2. Deviations with existing methods (working range, detection capability)

More accurate than in the case of without cyanide application

**3. Comparison of the results with the results of existing methods
ISO/DIS 11852.2****Field latex**

| ISO/DIS 11852_2 | Proposed method |
|--|--|
| Centrifuge | |
| Dilute 2-3 g of desludged latex In 100 cm ³ | Dilute 2 g of field latex In 100 cm ³ |
| Adjust pH to ≥ 10.3 with Borax/NaOH/Na ₂ SO ₄ buffer | Adjust pH to ≥ 10.3 with Borax/NaOH buffer |
| | + 0.2 mL, 20% (NH ₄) ₂ S |
| +0.1 g of EBT/KCl | +0.1 g of EBT/KCl |
| Titrate with 0,005 M EDTA | Titrate with 0,005 M EDTA |

Concentrated latex

| ISO/DIS 11852_2 | Proposed method |
|--|--|
| 10 g Concentrated latex Dilute with 10 mL of water | 10 g Concentrated latex Dilute with 10 mL of water |
| Rubber coagulated with 5 mL, 25% Acetic acid | Rubber coagulated with 5 mL, 25% Acetic acid |
| Pipet 10 mL of serum | Pipet 10 mL of serum |
| Adjust pH to ≥ 10.3 with $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaOH}$ buffer | Neutralise by NaOH and adjust pH to ≥ 10.3 with Borax/NaOH buffer |
| + 4 mL of 4% KCN | + 0.2 mL, 20% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ |
| +0.1 g of EBT/KCl | +0.1 g of EBT/KCl |
| Titrate with 0,005 M EDTA | Titrate with 0,005 M EDTA |

4. New equipment available

No need for new equipment.

ANNEX 2 – DRAFT ISO STANDARD

RUBBER – DETERMINATION OF MAGNESIUM CONTENT OF FIELD AND CONCENTRATED NATURAL RUBBER LATEX BY TITRATION (CYANIDE-FREE METHOD)

1. SCOPE

This International Standard specifies cyanide-free titration method for the determination of the magnesium content in field and concentrated natural rubber latex, respectively.

2. Normative References

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendment) applies.

3. Terms and definitions

For the purposes of this preferred document, the following terms and definitions apply.

3.1

Natural rubber latex concentrate

Natural rubber latex from *Hevea brasiliensis* containing ammonia and/or other preservatives and which has been subjected to some process of concentrations.

3.2

Magnesium content

Content presents in a sample of natural rubber field latex or latex concentrate.

NOTE: When ammonia is added to field latex, the varying concentration of calcium and magnesium ions present in the serum of the latex are to a large extent precipitated as complex ammonium phosphate, which gradually settle out in the sludge. The results are expressed as magnesium content on the assumption, which is not strictly true, that magnesium is the only divalent alkaline earth ion remaining in the latex after the sludge has been removed. Calcium ions are also present occasionally in appreciable proportion

4. Field Latex

4.1 Principle.

The latex is diluted with water and the residual magnesium content present in the latex is determined by titration with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in the presence of a **NaOH/Borax** buffer using **ammonium sulfide** as masking agent and Eriochrome Black T as indicator.

The magnesium content is expressed as a percentage of the weight of latex.

4.2 Apparatus

4.2.1 Balance, accurate to 0.1 mg.

4.2.2 *pH meter*, equipped with glass electrode and saturated calomel cell of the sleeve or sintered disc type and capable of being read to 0.1 units. Standardize the pH meter using 0.05 mol/dm³ borax solution.

4.2.3 **Burette**, 10 cm³ or 50 cm³ graduated, class A.

4.2.4 **Volumetric pipettes, of capacities 5 cm³, 10 cm³, 25 cm³ and 50 cm³**, complying with the requirements of ISO 648:2008, class A.

4.3 Reagents.

Use reagents of recognized analytical grade and distilled water or water of equivalent purity is to be used wherever water is specified.

4.3.1 *Magnesium sulphate solution 0,005M.*

Dissolve 1,2316 g magnesium sulphate heptahydrate (Mg SO₄.7H₂O) in water and make up to 1 dm³ in a flask. 1 cm³ of this solution will equivalent to 1 cm³ of 0.005 M EDTA.Na₂

4.3.2 *EDTA solution 0.005 M*

Dissolve approximately 1.86 g of sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in water make up to 1 dm³. Standardize against the standard solution of magnesium sulphate described in 4.3.1

4.3.3 *Masking agent solution.*

A solution which contains 20 g of ammonium sulfide in 100 cm³ of water.

4.3.4 *Eriochrome black T indicator.*

Grind together, in as mall pestle and mortar, 0.3 g of Eriochrome black T and 100 g of sodium or potassium chloride to give a homogeneous mixture.

4.3.5 *Sodium hydroxide solution 1 M.*

Dissolve 4.00 g sodium hydroxide pellet in 40 cm³ of water and make up to 100 cm³.

4.3.6 *Buffer solution.*

Dissolve 7.63 g of borax (Na₂B₄O₇.10H₂O) in approximately 40 cm³ of water, and separately 4 g sodium hydroxide, in 40 cm³ of water. Mix the two solutions together, adjust pH to 10.8 with 1 M sodium hydroxide solution and make up to 100 cm³ with water. Ensure that all reagents used contain magnesium less than 1 mg/kg.

4.3.7 *Standardization of EDTA solution.*

Pipette 10 cm³ of the standard magnesium sulphate solution into a beaker. Add 200 cm³ of water and adjust the pH to 10.3 by adding 6 cm³ of the buffer solution. Add 0.1 g of Eriochrome black T indicator, and titrate with EDTA solution. Colour change from red to permanent blue.

4.3.8 Calcium carbonate powder.

4.4 Procedure

Weigh approximately 2.0 grams of the field latex into a conical flask and dilute to 100 cm³ with water.

Check the pH of the latex solution and if it is less than 10.3, add 10 cm³ of 1 M NaOH/Borax buffer solution to raise the pH above this figure. Add 0.2 cm³ of 20% ammonium sulfide solution, to the latex solution and mix well for at least 10 sec. Add 0.15 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well. Then titrate with the standard 0.005 mol/dm³ EDTA solution until the colour of the solution loses the last trace of red and becomes pure blue. At the end of titration, add approximately 0.5 gram of calcium carbonate into the mixture, shake well before dispose.

NOTE. The end-point is a little difficult to detect with latex and it is advisable to have an over titrated solution at hand for comparison.

4.5 Number of determinations

Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

4.6 Calculation of results.

4.6.1 Expressed as a percentage on the TSC of latex using the following equation:

$$\text{Magnesium content (\% on the TSC of latex)} = \frac{24,31 \times M \times V \times 10000}{1000 \times W \times TSC}$$

4.6.2 Expressed in mg/kg using the following equation:

$$\text{Magnesium content (mg/kg of latex)} = \frac{24,31 \times M \times V \times 1000}{W}$$

Where

- M is the concentration of EDTA solution used, in mol/dm³;
- V is the volume of EDTA solution used, in cm³;
- W is the weight of concentrated latex taken, in gram;
- TSC is the total solid content of concentrated latex used, in percent.

4.7 Calculation of results

The test result is the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage and to the nearest whole number when the concentration is expressed in milligram per kilogram.

5. Concentrated Latex

5.1 Principle.

Approximately 10 grams of concentrated latex with total solid content (TSC) about 62%, is diluted with 10 cm³ distilled water and coagulated with approximately 5 cm³ of 25% acetic acid. The coagulated latex is removed and weighed the total serum. A known volume of the resultant serum is neutralized with 1M NaOH and adjust pH to 10.3 with a NaOH/Borax buffer. A 0.2 cm³ of 20% ammonium sulfide is added in the serum before the residual magnesium content present in serum is determined by titration with the disodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA.Na₂) using Eriochrome Black T as indicator. At the end of titration, add approximately 0.5 gram of calcium carbonate into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before dispose.

5.2 Apparatus

5.2.1 Burette, 50 cm³ graduated, class A

5.2.2 Balance, accurate to 0.1 mg.

5.2.3 Volumetric pipettes, of capacities 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³ and 50 cm³, complying with the requirements of ISO 648:2008, class A.

5.3 Reagents.

Use reagents of recognized analytical grade and distilled water or water of equivalent purity is to be used wherever water is specified.

5.4 Procedure

5.4.1 Test portion

Take a portion of thoroughly mixed concentrated latex containing about 10 g of total solids. Determine the total solid content (TSC) of concentrated latex according to ISO 124.

5.4.2 Preparation of test solution

5.4.2.1 Coagulation of concentrated latex.

Weigh accurately about 10 g of concentrated latex into a 50 cm³ beaker, dilute with 10 cm³ of distilled water and coagulate with 5 cm³ of 25% acetic acid. The coagulated latex is removed, measure volume (or weigh) of the leaving behind clear total serum. Pipette 10 cm³ of the resultant serum neutralize with 1M NaOH and adjust pH to 10.3 with a

Borax/NaOH buffer. Add 0.2 cm³ of 20% ammonium sulfide before the residual magnesium content present in serum is determined by titration with the disodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA.Na₂) solution, using Eriochrome Black T as indicator. At the end of titration, add approximately 0.5 gram of calcium carbonate into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before dispose.

5.5 Number of determinations. Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

5.6 Calculation of results.

5.6.1 Expressed as a percentage on the TSC of latex using the following equation:

$$\text{Magnesium content (\% on the TSC of latex)} = \frac{24,31 \times M \times V \times \left(\frac{V_t}{V_s} \right) \times 10000}{W \times TSC \times 1000}$$

5.6.2 Expressed in mg/kg using the following equation:

$$\text{Magnesium content (mg/kg of latex)} = \frac{24,31 \times M \times V \left(\frac{V_t}{V_s} \right) \times 1000}{W \times TSC}$$

Where

- M is the concentration of EDTA solution used, in mol/dm³;
- V is the volume of EDTA solution used, in cm³;
- V_t is the volume of the total resultant serum produced, in cm³
(Which could be substituted by weight of the total resultant serum produced, if assume that latex density is equal to 1 g in cm³);
- V_s is the volume of the serum used for titration, in cm³;
- W is the weight of concentrated latex taken, in gram;
- W_t is the weight of the total resultant serum produced, in cm³,
- TSC is the total solid content of concentrated latex used, in percent.

5.7 Calculation of results

The test result is taken as the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage and to the nearest whole number when the concentration is expressed in milligram per kilogram.

6. Precision Statement

See Annex A

7 Test report

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this International Standard;
- b) all details necessary for the complete identification of the product tested;
- c) the method of sampling;
- d) the type of instruments used;
- e) the results obtained and the units in which they have been expressed;
- f) any unusual features noted during the determination;
- g) any operations not included in this International Standard to which reference is made, as well as any incident which might have affected the results.

Annex A

(informative)

Precision statement

NOTE An ITP will be conducted after DIS enquiry. Annex A will be completed according to the results of this ITP, before FDIS vote.

A.1 Determination of Mg content of Field latex

A.1.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.1.2 The precision data are given in Table A.1. The precision parameters shall not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95% confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.1.3 The results contained in Table A.1 are average values and give an estimate of the precision of this test method as determined in an interlaboratory test programme carried out in 2010 where 5 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex. Before the bulk was sub-sampled into 2 bottles labeled A and B, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus, essentially, samples A and B were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.1.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the interlaboratory test programme.

A.1.5 Repeatability: The repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.6 Reproducibility: The reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.7 Bias: In test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this

test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.1: Precision data

| Average result | Within Laboratory | | Between laboratories | |
|--|-------------------|------|----------------------|------|
| | s_r | r | s_R | R |
| XX | X.XX | X.XX | X.XX | X.XX |
| $r = 2.83 \times s_r$ Where r is repeatability (in measurement units); s_r is the within-laboratory standard deviation; and $R = 2.83 \times s_R$ Where R is the reproducibility (in measurement units); s_R is the between-laboratory standard deviation. | | | | |

A.2 Determination of Mg content of Concentrated Natural Rubber Latex

A.2.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.2.2 The precision data are given in Table A.2. The precision parameters shall not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95% confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.2.3 The results contained in Table A.2 are average values and give an estimate of the precision of this test method as determined in an interlaboratory test programme carried out in 2006 where 12 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex. Before the bulk was sub-sampled into 2 bottles labeled A and B, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus, essentially, samples A and B were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.2.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the interlaboratory test programme.

A.2.5 Repeatability: The repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.6 Reproducibility: The reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) shall be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.7 Bias: In test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.2: Precision data

| Average result | Within Laboratory | | Between laboratories | |
|--|-------------------|------|----------------------|------|
| | s_r | r | s_R | R |
| XX | X.XX | X.XX | X.XX | X.XX |
| $r = 2.83 \times s_r$ Where r is repeatability (in measurement units); s_r is the within-laboratory standard deviation; and $R = 2.83 \times s_R$ Where R is the reproducibility (in measurement units); s_R is the between-laboratory standard deviation. | | | | |

First comment from ISO committee

| | | | | | |
|----|-------------------|--|----|---|---|
| CN | General | | ge | The new project should consider the problem of coordination with the existing ISO/FDIS 11852, because there has been a cyanide free method for the determination of magnesium content of field latex and cyanide is used only for the determination of magnesium content of NR latex concentrate in ISO/FDIS 11852. | |
| CN | general | | ge | Sampling method for field and concentrated latex shall be stated in the text | |
| ID | General | | ge | These two methods are use in Indonesia. Therefore, we have several comment as attached. | |
| CN | 2 | | ge | The referred documents such as ISO 648:2008 in 4.2.4 and in 5.2.3 and ISO 124 in 5.4.1 shall appeared in "2 Normative references". | |
| FR | 4.1 – 4.3.6 – 4.4 | | te | Disodium tetraborate (borax) has been identified as Substance of Very High Concern (SVHC). It may have very serious and often irreversible effects on humans and the environment. In Europe, borax may become subject to authorization prior placing on the market. | Replace by another substance |
| FR | 4.4 | | te | The end point is difficult to detect with latex. To avoid this difficulty, the latex is centrifuged in ISO 11852. | Add the centrifuge step of latex. |
| ID | 4.4, 5.4.2 | | te | The use of ammonium sulphide and masking agent should be incorporated as an amendment into ISO 11852 TSC of concentrated latex and TSC of field latex should be specified and distinguished for specific use. | To add "field" to latex apart from latex concentrate |
| MY | 4.4, 5.4.2 | | te | The use of ammonium sulphide as masking agent should be incorporated as an amendment into ISO 11852 which will be published most probably in 2012 (this will speed up the use of the newly proposed masking agent) | The proposed modifications will be submitted by Malaysia. |
| ID | 4.6, 5.6 | | te | For determination of magnesium content in field latex should be percentage based on the the TSC of field latex. Therefore there should be an ISO test method on TSC for field latex. | Proposal for new work item on determination of TSC and DRC of field latex |
| MY | 4.6, 5.6 | | te | To express magnesium content on TS of latex, there should be an ISO test method on TS for field latex. | A new work item should be proposed for determination of TSC and DRC of field latex. |
| CN | Annex A | | ge | "...in 2010 where 5 laboratories..."in A.1.3 and "...in 2006 where 12 laboratories took part in..."in A.2.3 are contradictory to Note in the beginning of Annex A, because an ITP hasn't been carried out according to the Note. | |

Japan TC 45_191011_outcome

| | | | | | | |
|----|---------|----|--|--|---|---|
| CN | General | ge | The new project should consider the problem of coordination with the existing ISO/FDIS 11852, because there has been a cyanide free method for the determination of magnesium content of field latex and cyanide is used only for the determination of magnesium content of NR latex concentrate in ISO/FDIS | | | |
| CN | general | ge | Sampling method for field and concentrated latex shall be stated in the text | | Will state in 4.4 as "4.4 Procedure Weigh approximately 2.0 grams of the <u>representative</u> field latex <u>sample</u> into a conical flask and dilute to 100 cm ³ with water. | จะเพิ่มคำที่ขีดเส้นใต้ representative sample = A subset of a statistical population that accurately reflects the members of the entire population. |
| ID | General | ge | These two methods are use in Indonesia. Therefore, we have several comment as attached. | | | |
| CN | 2 | ge | The referred documents such as ISO 648:2008 in 4.2.4 and in 5.2.3 and ISO 124 in 5.4.1 shall appeared in "2 Normative references". | | To be removed | |

| | | | | | | |
|----|----------------------|----|---|------------------------------|---|--|
| FR | 4.1 – 4.3.6 – 4.4 | te | Disodium tetraborate (borax) has been identified as Substance of Very High Concern (SVHC). It may have very serious and often irreversible effects on humans and the environment. In Europe, borax may become subject to authorization prior placing on the market. | Replace by another substance | 1) LD ₅₀ (Rat) of Borax = 2660 mg/kg, while LD ₅₀ (Rat) of NH ₃ = 350 mg/kg, NH ₃ is ~8 times more toxic than borax 2) Borax is use for eye washing while NH ₃ causes eye irritation 3) Price per test in the case of borax/NaOH is 5 time lower than that of NH ₄ Cl/NH ₄ OH buffer 4) There are 4 steps of the process for removing SVHC substances from the market a. Identification as an SVHC b.Entry onto the Candidate List c. Prioritisation for Authorisation d. Addition to the Annex XIV List of Substances subject to Authorisation. Borax has reached the second step. However at each stage of the process, there is no certainty that a substance at one stage will necessarily proceed to the next, although if a substance completes the final stage, it will be potentially removed from the market for all uses that are not exempted or for which authorisations have not been granted. 5) Borax is also proposed in DIS11852 for field latex. | ควรต้อง discuss กันใน ที่ประชุม ISO เพิ่ม หากต้อง เอา Borax ออก ก็สามารถใช้ Na ₂ S ร่วมกับ NH ₄ Cl/NH ₄ OH ได้คะ ในที่ประชุมที่อิตาลี Accepted: Sodium sulfide in NH ₄ Cl/NH ₄ OH will be replaced (NH ₄) ₂ S in Borax/NaOH buffer |
|----|----------------------|----|---|------------------------------|---|--|

ภาคผนวกที่ 5.7

| | | | | | |
|----|------------|----|--|---|--|
| FR | 4.4 | te | The end point is difficult to detect with latex. To avoid this difficulty, the latex is centrifuged in ISO 11852. | Add the centrifuge step of latex. | Industry representatives commented that centrifugation take longer time, moreover without centrifugation the detection limit of titration is ~12 mg/kg Base on latex wt.(2.0 g of Latex, 0.20 mL of 0.005 M EDTA, purple color still clearly observed) which is lower enough to be used with field latex without centrifugation. |
| ID | 4.4, 5.4.2 | te | The use of ammonium sulphide and masking agent should be incorporated as an amendment into ISO 11852 TSC of concentrated latex and TSC of field latex should be specified and distinguished for specific use. | To add "field" to latex apart from latex concentrate | 1) ISO 11852 is in the FDIS step while NWIP still need to be approved. 2) Method for TSC determination of field latex will be proposed together with the development of this NWIP1171 |
| MY | 4.4, 5.4.2 | te | The use of ammonium sulphide as masking agent should be incorporated as an amendment into ISO 11852 which will be published most probably in 2012 (this will speed up the use of the newly proposed masking agent) | The proposed modifications will be submitted by Malaysia. | 1) ISO 11852 is in the FDIS step while NWIP still need to be approved. |

ภาคผนวกที่ 5.7

| | | | | | |
|----|----------|----|--|---|--|
| ID | 4.6, 5.6 | te | For determination of magnesium content in field latex should be percentage based on the the TSC of field latex. Therefore there should be an ISO test method on TSC for field latex. | Proposal for new work item on determination of TSC and DRC of field latex | Method for TSC determination of field latex will be proposed together with the development of this NWIP1171 |
| MY | 4.6, 5.6 | te | To express magnesium content on TS of latex, there should be an ISO test method on TS for field latex. | A new work item should be proposed for determination of TSC and DRC of field latex. | A modified ISO method for TSC and DRC of field latex will be proposed together with the development of NWIP1171. |
| CN | Annex A | ge | "...in 2010 where 5 laboratories..."in A.1.3 and "...in 2006 where 12 laboratories took part in..."in A.2.3 are contradictory to Note in the beginning of Annex A, because an ITP hasn't been carried out according to the Note. | | To be removed the Annex A out of NWIP1171 |



**59th MEETING OF ISO/TC 45,
RUBBER AND RUBBER PRODUCTS
2011-10-17 to 2011-10-21
YOKOHAMA, JAPAN**

PROGRAMME

SEMINAR 1 (Tue)

2011-10-18

17.15 h - 18.15 h

**Tailor Made Carbon Blacks, an Answered
of Tire Labelling**

By: Dr Michael HEINZ
Orions Carbon , Germany

18.15 h

**Green technology for magnesium
Determination in Natural Rubber Latex**

By: Asst.Prof.Dr.Wilairat CHEEWASEDTHAM
Thailand

SEMINAR 2 (Wed)

2011-10-19

17.15 h – 18.45 h

**Recent Progress in Technology of
Elastomeric Seismic-Protection Isolators**

Part-1: Performance of Elastomeric Seismic-
Protection Isolators in Tohoku District
Pacific Ocean Offshore Earthquake

By: Professor Toshio NISHI
Tohoku University, Japan

Part-2: Current Status of Base Isolation in
China

By: Professor Fu Lin ZHOU
Guangzhou University, China

Part-3: Application of Seismic Isolation to
LNG Tank

By: Dr. Keith FULLER
Consultant, United Kingdom

ISO/TC 45 CORDIALLY INVITES ALL DELEGATES TO ATTEND THE TECHNICAL SEMINAR

Note: This programme is valid at the time of its uploading but may be subject to change without prior notification.

ISO/TC 45/SC 3 N **1224**

Date: 2012-03-29

ISO/CD 17403

ISO/TC 45/SC 3/WG 2

Secretariat: AFNOR

Rubber — Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latex by titration (cyanide-free method)

Caoutchouc — Détermination par titrage de la teneur en magnésium du latex de plantation et du latex concentré de caoutchouc naturel (méthode sans cyanure)

Warning

This document is not an ISO International Standard. It is distributed for review and comment. It is subject to change without notice and may not be referred to as an International Standard.

Recipients of this draft are invited to submit, with their comments, notification of any relevant patent rights of which they are aware and to provide supporting documentation.

Document type: International Standard
Document subtype:
Document stage: (30) Committee
Document language: E

Copyright notice

This ISO document is a working draft or committee draft and is copyright-protected by ISO. While the reproduction of working drafts or committee drafts in any form for use by participants in the ISO standards development process is permitted without prior permission from ISO, neither this document nor any extract from it may be reproduced, stored or transmitted in any form for any other purpose without prior written permission from ISO.

Requests for permission to reproduce this document for the purpose of selling it should be addressed as shown below or to ISO's member body in the country of the requester:

*Copyright Manager
ISO Central Secretariat
1 rue de Varembé
1211 Geneva 20 Switzerland
tel. + 41 22 749 0111
fax + 41 22 734 1079
internet: iso@iso.ch*

Reproduction for sales purposes may be subject to royalty payments or a licensing agreement.

Violators may be prosecuted.

Contents

Page

| | |
|--|----|
| Foreword | iv |
| 1 Scope | 1 |
| 2 Normative references | 1 |
| 3 Terms and definitions | 1 |
| 4 Apparatus | 1 |
| 5 Reagents | 2 |
| 6 Method A – Field latex..... | 2 |
| 6.1 Principle | 2 |
| 6.2 Procedure..... | 3 |
| 6.3 Number of determinations..... | 3 |
| 6.4 Calculation of results | 3 |
| 6.5 Determination | 4 |
| 7 Method B – Concentrated latex..... | 4 |
| 7.1 Principle | 4 |
| 7.2 Procedure..... | 4 |
| 7.2.1 Test portion..... | 4 |
| 7.2.2 Preparation of test solution..... | 4 |
| 7.3 Number of determinations..... | 5 |
| 7.4 Calculation of results | 5 |
| 7.5 Determination | 6 |
| 8 Test report..... | 6 |
| Annex A (informative) Precision..... | 7 |
| A.1 Method A – Determination of magnesium content of field latex..... | 7 |
| A.2 Method B – Determination of magnesium content of concentrated natural rubber latex | 8 |

Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards bodies (ISO member bodies). The work of preparing International Standards is normally carried out through ISO technical committees. Each member body interested in a subject for which a technical committee has been established has the right to be represented on that committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work. ISO collaborates closely with the International Electrotechnical Commission (IEC) on all matters of electrotechnical standardization.

International Standards are drafted in accordance with the rules given in the ISO/IEC Directives, Part 2.

The main task of technical committees is to prepare International Standards. Draft International Standards adopted by the technical committees are circulated to the member bodies for voting. Publication as an International Standard requires approval by at least 75 % of the member bodies casting a vote.

Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this document may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

ISO 17403 was prepared by Technical Committee ISO/TC 45, *Rubber and rubber products*, Subcommittee SC 3, *Raw material (including latex) for used in the rubber industry*.

Rubber — Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latex by titration (cyanide-free method)

1 Scope

This International Standard specifies a free cyanide titration method for the determination of the magnesium content in field and concentrated natural rubber latex.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 124, *Latex, rubber — Determination of total solids content*

ISO 648, *Laboratory glassware — Single-volume pipettes*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1

natural rubber latex concentrate

natural rubber latex from *Hevea brasiliensis* containing ammonia and/or other preservatives, which has been subjected to some process of concentrations

3.2

field natural rubber latex

natural rubber latex with or without a preservative and prior to concentration or any other processing

NOTE The preservative is added to maintain the original state of the latex as it came from the tree.

3.3

magnesium content

content of magnesium present in all soluble forms or in form that can be titrated with ethylene diamine tetraacetic acid in field natural rubber latex or in a sample of natural rubber latex concentrate

4 Apparatus

4.1 **Burette**, 50 cm³ graduated

4.2 **Analytical balance**, accurate to 0,1 mg

4.3 Volumetric pipettes, of capacities 2 cm³, 5 cm³ and 10 cm³ complying with the requirements of ISO 648, class A.

5 Reagents

All reagents shall be of recognized analytical quality and distilled water or water of equivalent purity shall be used wherever water is specified.

5.1 Magnesium sulphate solution

Dissolve 1,232 4 g magnesium sulphate heptahydrate (MgSO₄·7H₂O) in water and make up to 1 dm³ in a flask. 1 cm³ of this solution is equivalent to 1 cm³ of 0,005 mol/dm³ EDTA.

5.2 EDTA solution 0,005 mol/dm³

Dissolve approximately 1,86 g of sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in water and make up to 1 dm³. Standardize against the standard solution of magnesium sulphate described in 5.1.

5.3 Masking agent solution

Dissolve NaHS·xH₂O to receive at least 1,68 g NaHS (sodium hydrogen sulfide) and transfer into a 100 cm³ volumetric flask and make up volume to scale with water. 1 cm³ of this solute is equivalent to 1 cm³ of 0,3 mol/dm³ sodium hydrogen sulfide.

NOTE In the case of no number of hydrate group is indicated (xH₂O), NaHS content may be calculated from the percentage of NaHS assay in the specification data. For example if the percentage of NaHS assay equals 60,0 %, to receive 1,68 g of NaHS, NaHS·xH₂O should be weighed at 2,80 g.

5.4 Eriochrome black T indicator

Grind together, in a small pestle and mortar, 0,3 g of Eriochrome black T and 100 g of sodium or potassium chloride to give a homogeneous mixture.

5.5 Buffer solution of ammonium chloride/ammonium hydroxide

Dissolve 67,5 g of ammonium chloride (NH₄Cl) in 250 cm³ of deionized water and mixed with 570 cm³ of 25 % ammonium hydroxide (NH₄OH) and make up to 1 dm³ with deionized water. The solution should have a pH of about 10,5.

5.6 Standardization of EDTA

Pipette 10 cm³ of the standard magnesium sulphate solution into a beaker. Add 200 cm³ of water and adjust the pH to 10,3 by adding 6 cm³ of the buffer solution. Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator and titrate with EDTA solution.

5.7 Calcium carbonate powder

6 Method A – Field latex

6.1 Principle

This method determines the soluble concentration of divalent alkaline earth ions present in the latex after the dilution. The results are expressed as magnesium content on the assumption, which also include other divalent alkaline earth ion such as calcium at the concentration of micromolar level.

The latex is diluted with water and soluble magnesium content present in the latex is determined by titration with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in the presence of $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ buffer using sulfide releasing agent as masking agent and Eriochrome Black T as indicator.

The magnesium content is expressed as a percentage of the total solids content of latex.

6.2 Procedure

Weigh approximately 2,0 g of the field latex into a conical flask and dilute to 100 cm^3 with water.

Add 2,0 cm^3 of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution to keep the pH of latex solution between 10,0 and 10,5.

After that add 1,0 cm^3 of 0,3 M NaHS to the latex solution, mix well and leave the solution for at least 10 s.

Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well.

Then titrate with the standard 0,005 mol/dm^3 EDTA solution until the colour of the solution loses the last trace of red and becomes pure blue.

At the end of titration, add approximately 0,5 g of calcium carbonate into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before dispose.

NOTE If the pH value of the solution is higher than 11 after adding 2,0 cm^3 of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution, the volume of buffer could be reduced in order to keep pH value in the range of 10,0 to 10,5. The end-point is a little difficult to detect with latex and it is advisable to have an over-titrated solution at hand for comparison.

6.3 Number of determinations

Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

6.4 Calculation of results

Calculate the magnesium content expressed as a percentage of the latex or a percentage of the TSC using the following formula:

$$Mg_{\text{latex}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 100}{1\,000 \times W}$$

or

$$Mg_{\text{TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 10\,000}{1\,000 \times W \times \text{TSC}}$$

where:

Mg_{latex} is the magnesium content expressed as a percentage of the latex, in %;

Mg_{TSC} is the magnesium content expressed as a percentage of the TSC, in %;

M_{EDTA} is the concentration, in mol/dm^3 , of EDTA solution used;

V_{EDTA} is the volume, in cm^3 , of EDTA solution used;

W is the weight, in gram, of field latex taken;

TSC is the total solid content of field latex, expressed in %.

6.5 Determination

The test result is the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage.

7 Method B – Concentrated latex

7.1 Principle

Weigh 10 g of concentrated latex with total solid content (TSC) about 62 % and dilute with 10 cm³ water.

After that coagulate rubber with 5 cm³ of 25 % acetic acid until clear serum is obtained.

Pipet 10,0 cm³ of serum and add 7 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution pH 10,5 to raise the pH to the range of 10,0 to 10,5.

Add 1,0 cm³ of masking agent, 0,3 M sodium hydrogen sulfide, to the latex solution and mix well for at least 10 s.

Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well.

The magnesium content present in a known volume of the resultant serum is determined by titration with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) solution.

At the end of the titration, add approximately 0,5 g of calcium carbonate into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before dispose.

NOTE If the pH value of the solution is higher than 11 after adding 7,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution, the volume of buffer could be reduced in order to keep pH value in the range of 10,0 to 10,5. The end-point is a little difficult to detect with latex and it is advisable to have an over-titrated solution at hand for comparison.

7.2 Procedure

7.2.1 Test portion

Take a portion of thoroughly mixed concentrated latex containing about 10,0 g of total solids. Determine the total solid content (TSC) of concentrated latex according to ISO 124.

7.2.2 Preparation of test solution

Dilute 10,0 g of concentrated latex sample with 10,0 cm³ water and coagulate with 5,0 cm³ of 25 % acetic acid solution until clear serum is obtained.

Pipet 10,0 cm³ of serum and add 7 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution pH 10,5 to raise the pH to the range of 10,0 to 10,5.

Add 1,0 cm³ of masking agent solution, 0,3 M sodium hydrogen sulfide, to the latex solution and mix well for at least 10 s. Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well.

Titrate the residual magnesium content present in the resultant serum with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in the presence of a buffer using Eriochrome Black T as indicator.

NOTE If the pH value of solution is higher than 11 after adding 2,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution, the volume of buffer could be reduced in order to keep pH value in the range of 10,0 to 10,5. The end-point is a little difficult to detect with latex and it is advisable to have an over-titrated solution at hand for comparison.

7.3 Number of determinations

Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

7.4 Calculation of results

Calculate the magnesium content expressed as a percentage on the TSC using the following formula.

$$\%Mg_{Based_on_TSC} = \frac{M_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 24,31 \times W_{Total_serum} \times 100}{1000 \times V_{Pipetted_serum} \times ((W_{Latex_sample} \times \%TSC) / 100)}$$

where:

| | |
|-----------------------|---|
| $Mg_{Based\ on\ TSC}$ | is the magnesium content expressed as a percentage of the TSC, in %; |
| M_{EDTA} | is the concentration of EDTA, in mol/dm ³ ; |
| V_{EDTA} | is the volume of EDTA in titration, in cm ³ ; |
| $W_{Total\ serum}$ | is the weight of total serum, in gram; $= (W_{Latex_sample} - ((W_{Latex_sample} \times \%TSC) / 100)) + V_{Added_water} + V_{Added_acid}$ |
| $V_{Pipetted\ serum}$ | is the volume of pipetted serum, in cm ³ ; |
| $W_{Latex\ sample}$ | is the weight of the latex sample, in gram; |
| TSC | is the total solid content, expressed in %. |

7.5 Determination

The test result is taken as the average of two determinations, rounded to **to three decimal** places ~~when the magnesium concentration is expressed as a percentage and to the nearest whole number~~ when the concentration is expressed in % magnesium on the TSC.

7.6 Calculation of results

~~Calculate the magnesium content expressed as a percentage on the TSC using the following formula.~~

~~$$W = 10,25\text{ g}$$~~

~~$$TSC = 62,40\%$$~~

~~$$\text{Solid weight in sample} = \frac{10,25 \times 62,40}{100} = 6,40\text{ g}$$~~

~~$$\text{Serum} = 10,25 - 6,40 = 3,85\text{ g}$$~~

25 % acetic acid = 5,0 cm³

Weight of total serum = 5,0 + 10 = 15 g

Amount of aliquot titrated = 10 cm³

$$M_{\text{TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 1\,000 \times W_{\text{totalserum}} \times 10\,000}{W \times \text{TSC} \times V_{\text{pipetteserum}}}$$

$$M_{\text{TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 1\,000 \times 15 \times 10\,000}{W \times \text{TSC} \times 1\,000 \times 10} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 1\,000 \times 15}{W \times \text{TSC}}$$

where:

M_{TSC} is the magnesium content expressed as a percentage of the TSC, in %;

M_{EDTA} is the concentration of EDTA, in mol/dm³;

V_{EDTA} is the volume of EDTA in titration, in cm³;

W is the weight of the latex, in gram;

$W_{\text{totalserum}}$ is the weight of total serum, in gram;

$V_{\text{pipetteserum}}$ is the volume of pipetted serum, in cm³;

TSC is the total solid content, expressed in %.

7.7 Determination

The test result is taken as the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage and to the nearest whole number when the concentration is expressed in % magnesium on the TSC.

8 Test report

The test report shall include the following information:

- a reference to this International Standard;
- all details necessary for the complete identification of the product tested;
- the method of sampling;
- the type of instruments used;
- the results obtained and the units in which they have been expressed;
- any unusual features noted during the determination;
- any operations not included in this International Standard to which reference is made, as well as any incident which might have affected the results.

Annex A (informative)

Precision

NOTE An interlaboratory test programme (ITP) is currently conducted while CD is circulated for ballot. The result of ITP will be finalized and presented during ISO/TC 45/SC 3/WG 2 meeting in October 2012.

A.1 Method A – Determination of magnesium content of field latex

A.1.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards*. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.1.2 The precision data are given in Table A.1. The precision parameters should not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95 % confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.1.3 The results contained in Table A.1 are average values and give an estimate of the precision of this test method. The results were obtained from an interlaboratory test programme (ITP) carried out in 2012 where 5 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex.

Before the bulk was sub-sampled into two bottles labelled A and B, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus essentially samples A and B were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.1.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the ITP.

A.1.5 Repeatability: the repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.6 Reproducibility: the reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.7 Bias: in test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.1 — Precision data

| Average result | Within-laboratory | | Between laboratories | |
|---|-------------------|------|----------------------|------|
| | s_r | r | s_R | R |
| xx | x,xx | x,xx | x,xx | x,xx |
| $r = 2,83 \times s_r$ and $R = 2,83 \times s_R$ | | | | |
| r is the repeatability (in measurement units); s_r is the within-laboratory standard deviation; R is the reproducibility (in measurement units); s_R is the between-laboratory standard deviation. | | | | |

A.2 Method B – Determination of magnesium content of concentrated natural rubber latex

A.2.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards*. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.2.2 The precision data are given in Table A.2. The precision parameters should not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95 % confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.2.3 The results contained in Table A.2 are average values and give an estimate of the precision of this test method. The results were obtained from an ITP carried out in 2012 where 5 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex. Before the bulk was sub-sampled into two bottles labelled A and B, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus essentially, samples A and B were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.2.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the ITP.

A.2.5 Repeatability: the repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.6 Reproducibility: the reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.7 Bias: in test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.2 — Precision data

| Average result | Within-laboratory | | Between laboratories | |
|--|-------------------|------|----------------------|------|
| | s_r | r | s_R | R |
| xx | x,xx | x,xx | x,xx | x,xx |
| $r = 2,83 \times s_r$ and $R = 2,83 \times s_R$ | | | | |
| <p>r is the repeatability (in measurement units);</p> <p>s_r is the within-laboratory standard deviation;</p> <p>R is the reproducibility (in measurement units);</p> <p>s_R is the between-laboratory standard deviation.</p> | | | | |

ISO/TC 45/SC 3

Date: 2013-01-09

ISO/DIS 17403

ISO/TC 45/SC 3/WG 2

Secretariat: AFNOR

Rubber — Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latex by titration (cyanide-free method)

Caoutchouc — Détermination par titrage de la teneur en magnésium du latex de plantation et du latex concentré de caoutchouc naturel (méthode sans cyanure)

Warning

This document is not an ISO International Standard. It is distributed for review and comment. It is subject to change without notice and may not be referred to as an International Standard.

Recipients of this draft are invited to submit, with their comments, notification of any relevant patent rights of which they are aware and to provide supporting documentation.

Document type: International Standard
Document subtype:
Document stage: (40) Enquiry
Document language: E

Copyright notice

This ISO document is a Draft International Standard and is copyright-protected by ISO. Except as permitted under the applicable laws of the user's country, neither this ISO draft nor any extract from it may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means, electronic, photocopying, recording or otherwise, without prior written permission being secured.

Requests for permission to reproduce should be addressed to either ISO at the address below or ISO's member body in the country of the requester.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Reproduction may be subject to royalty payments or a licensing agreement.

Violators may be prosecuted.

Contents

Page

| | |
|--|------------------------------|
| Foreword | iv |
| 1 Scope | 1 |
| 2 Normative references | 1 |
| 3 Terms and definitions | 1 |
| 4 Apparatus | 1 |
| 5 Reagents | 2 |
| 6 Method A – Field latex..... | 2 |
| 6.1 Principle | 2 |
| 6.2 Procedure..... | 3 |
| 6.3 Number of determinations..... | 3 |
| 6.4 Calculation of results | 3 |
| 6.5 Determination | Error! Bookmark not defined. |
| 7 Method B – Concentrated latex..... | 4 |
| 7.1 Principle | 4 |
| 7.2 Procedure..... | 4 |
| 7.2.1 Test portion..... | 4 |
| 7.2.2 Preparation of test solution..... | 4 |
| 7.3 Number of determinations..... | 4 |
| 7.4 Calculation of results | 4 |
| 7.5 Determination | Error! Bookmark not defined. |
| 8 Test report..... | 5 |
| Annex A (informative) Precision..... | 6 |
| A.1 Method A – Determination of magnesium content of field latex | 6 |
| A.2 Method B – Determination of magnesium content of concentrated natural rubber latex | 7 |

Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards bodies (ISO member bodies). The work of preparing International Standards is normally carried out through ISO technical committees. Each member body interested in a subject for which a technical committee has been established has the right to be represented on that committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work. ISO collaborates closely with the International Electrotechnical Commission (IEC) on all matters of electrotechnical standardization.

International Standards are drafted in accordance with the rules given in the ISO/IEC Directives, Part 2.

The main task of technical committees is to prepare International Standards. Draft International Standards adopted by the technical committees are circulated to the member bodies for voting. Publication as an International Standard requires approval by at least 75 % of the member bodies casting a vote.

Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this document may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

ISO 17403 was prepared by Technical Committee ISO/TC 45, *Rubber and rubber products*, Subcommittee SC 3, *Raw material (including latex) for used in the rubber industry*.

Rubber — Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latex by titration (cyanide-free method)

1 Scope

This International Standard specifies a cyanide-free titration method for the determination of the magnesium content in field and concentrated natural rubber latex.

2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 124, *Latex, rubber — Determination of total solids content*

ISO 648, *Laboratory glassware — Single-volume pipettes*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1

natural rubber latex concentrate

natural rubber latex from *Hevea brasiliensis* containing ammonia and/or other preservatives, which has been subjected to some process of concentration

3.2

field natural rubber latex

natural rubber latex with or without a preservative and prior to concentration or any other processing

NOTE The preservative is added to maintain the original state of the latex as it came from the tree.

3.3

magnesium content

content of magnesium equivalent to alkaline-earth metals, mainly magnesium and calcium, present in all soluble forms that can be titrated with ethylene diamine tetraacetic acid in field or concentrated natural rubber latex

4 Apparatus

4.1 **Burette**, 50 cm³ graduated

4.2 **Analytical balance**, accurate to 0,1 mg

4.3 **Volumetric pipettes**, of capacities 2 cm³, 5 cm³ and 10 cm³ complying with the requirements of ISO 648, class A.

5 Reagents

All reagents shall be of recognized analytical quality. Wherever water is specified, distilled water or water of equivalent purity shall be used.

5.1 Magnesium sulphate solution

Dissolve 1,232 4 g magnesium sulphate heptahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in water and make up to 1 dm³ in a flask. 1 cm³ of this solution is equivalent to 1 cm³ of 0,005 mol/dm³ EDTA.

5.2 EDTA solution 0,005 mol/dm³

Dissolve approximately 1,86 g of sodium salt of ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) in water and make up to 1 dm³. Standardize against the standard solution of magnesium sulphate described in 5.1.

5.3 Masking agent solution

Dissolve sodium hydrogen sulphide hydrate ($\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) to receive at least 1,68 g sodium hydrogen sulfide (NaHS) and transfer into a 100 cm³ volumetric flask and make up volume to scale with water. 1 cm³ of this solution is equivalent to 1 cm³ of 0,3 mol/dm³ NaHS.

NOTE If the number of hydrate groups is not indicated ($x\text{H}_2\text{O}$), NaHS content may be calculated from the percentage of NaHS assay in the specification data. For example if the percentage of NaHS assay equals 60,0 %, 2,80 g of $\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is necessary to give 1,68 g of NaHS.

5.4 Eriochrome black T indicator

Grind together, in a small pestle and mortar, 0,3 g of Eriochrome black T and 100 g of sodium or potassium chloride to give a homogeneous mixture.

5.5 Buffer solution of ammonium chloride/ammonium hydroxide

Dissolve 67,5 g of ammonium chloride (NH_4Cl) in 250 cm³ of deionized water, mix with 570 cm³ of 25 % ammonium hydroxide (NH_4OH) and make up to 1 dm³ with deionized water. The solution should have a pH of about 10,5.

5.6 Standardization of EDTA

Pipette 10 cm³ of the standard magnesium sulphate solution into a beaker. Add 200 cm³ of water and adjust the pH to 10,3 by adding 6 cm³ of the buffer solution. Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator and titrate with EDTA solution.

5.7 Calcium hydroxide powder

6 Method A – Field latex

6.1 Principle

This method determines the soluble concentration of divalent alkaline earth ions present in the latex after the dilution. The results are expressed as magnesium content on the assumption that other divalent alkaline earth ions, such as calcium, are only present at the micromolar concentration level.

The latex is diluted with water. And soluble magnesium content in the latex is determined by titration with the sodium salt of EDTA in the presence of $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ buffer using sulfide releasing agent as masking agent and Eriochrome Black T as indicator.

The magnesium content is expressed as a percentage of the total solids content of latex.

6.2 Procedure

Weigh approximately 2,0 g of the field latex into a conical flask and dilute to 100 cm³ with water.

Add 2,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution to keep the pH of latex solution between 10,0 and 10,5.

Then add 1,0 cm³ of 0,3 M NaHS to the latex solution, mix well and leave the solution for at least 10 s.

Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well.

Then titrate with the standard 0,005 mol/dm³ EDTA solution until the colour of the solution loses the last trace of red and becomes pure blue.

At the end of titration, add approximately 0,5 g of calcium hydroxide into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before disposing.

NOTE If the pH value of the solution is higher than 11 after adding 2,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution, the volume of buffer could be reduced in order to keep pH value in the range of 10,0 to 10,5..

6.3 Number of determinations

Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

6.4 Calculation of results

Calculate the magnesium content expressed as a percentage of the latex or a percentage of the TSC using the following formula:

$$Mg_{\text{latex}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 100}{1\,000 \times W}$$

or

$$Mg_{\text{TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 10\,000}{1\,000 \times W \times \text{TSC}}$$

where:

Mg_{latex} is the magnesium content expressed as a percentage of the latex, in %;

Mg_{TSC} is the magnesium content expressed as a percentage of the TSC, in %;

M_{EDTA} is the concentration, in mol/dm³, of EDTA solution used;

V_{EDTA} is the volume, in cm³, of EDTA solution used;

W is the weight, in gram, of field latex taken;

TSC is the total solid content of field latex, expressed in %.

6.5 Determination

The test result is the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage.

7 Method B – Concentrated latex

7.1 Principle

Serum from concentrated latex is prepared by diluting 10 g of concentrated latex in 10 cm³ water, before coagulating rubber particle with acetic acid. A certain portion of serum is then buffered to pH in the range of 10,0 to 10,5. Then masking agent, NaHS and eriochrome black T indicator are added before titration with ethylene diamine tetraacetic acid.

7.2 Procedure

7.2.1 Test portion

Take a portion of thoroughly mixed concentrated latex containing about 10,0 g of total solids. Determine the total solid content (TSC) of concentrated latex according to ISO 124.

7.2.2 Preparation of test solution

Dilute 10,0 g of concentrated latex sample with 10,0 cm³ water and coagulate with 5,0 cm³ of 25 % acetic acid solution until clear serum is obtained.

Pipette 10,0 cm³ of serum into a conical flask and add 7 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution pH 10,5 to raise the pH to the range of 10,0 to 10,5.

Add 1,0 cm³ of masking agent solution, 0,3 M NaHS, to the latex solution and mix well for at least 10 s. Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well.

Titrate the residual magnesium content present in the resultant serum with the sodium salt of ethylene diamine tetra-acetate (EDTA) in the presence of a buffer using Eriochrome Black T as indicator.

At the end of titration, add approximately 0,5 g of calcium hydroxide into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before disposing.

NOTE If the pH value of solution is higher than 11 after adding 2,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution, the volume of buffer could be reduced in order to keep pH value in the range of 10,0 to 10,5. The end-point is a little difficult to detect with latex and it is advisable to have an over-titrated solution at hand for comparison.

7.3 Number of determinations

Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

7.4 Calculation of results

Calculate the magnesium content, expressed as a percentage on the TSC, using the following formula.

$$Mg_{Based_on_TSC} = \frac{M_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 24,31 \times W_{Total_serum} \times 100}{1000 \times V_{Pipetted_serum} \times ((W_{Latex_sample} \times TSC) / 100)}$$

where:

$Mg_{Based\ on\ TSC}$ is the magnesium content expressed as a percentage of the TSC, in %;

M_{EDTA} is the concentration of EDTA, in mol/dm³;

V_{EDTA} is the volume of EDTA in titration, in cm³;

$W_{Total\ serum}$ is the weight of total serum, in gram;

$$= (W_{\text{Latex sample}} - ((W_{\text{Latex sample}} \times TSC)/100)) + V_{\text{Added water}} + V_{\text{Added acid}}$$

$V_{\text{Pipetted serum}}$ is the volume of pipetted serum, in cm³,

$W_{\text{Latex sample}}$ is the weight of the latex sample, in gram,

TSC is the total solid content, expressed in %.

7.5 Determination

The test result is taken as the average of two determinations, rounded to **to three decimal** places when the concentration is expressed in % magnesium on the TSC.

8 Test report

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this International Standard;
- b) all details necessary for the complete identification of the product tested;
- c) the method of sampling;
- d) the type of instruments used;
- e) the results obtained and the units in which they have been expressed;
- f) any unusual features noted during the determination;
- g) any operations not included in this International Standard to which reference is made, as well as any incident which might have affected the results.

Annex A (informative)

Precision

A.1 Method A – Determination of magnesium content of field latex

A.1.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards*. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.1.2 The precision data are given in Table A.1. The precision parameters should not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95 % confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.1.3 The results contained in Table A.1 are average values and give an estimate of the precision of this test method. The results were obtained from an interlaboratory test programme (ITP) carried out in 2012 where 6 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex.

Before the bulk was sub-sampled into three bottles labelled A, B and C, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus essentially samples A, B and C were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.1.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the ITP.

A.1.5 Repeatability: the repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.6 Reproducibility: the reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.7 Bias: in test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.1 - Level 1 and type 1 - Precision for Mg content in field latex

| Material | Mean | Within lab | | | Between labs | | | |
|----------|-------|------------|-------|--------|--------------|-------|--------|-------------|
| | | s_r | r | $.(r)$ | s_R | R | $.(R)$ | No. of labs |
| A | 0.020 | 0.002 | 0.004 | 21.3 | 0.009 | 0.026 | 131.0 | 6 |
| B | 0.039 | 0.002 | 0.006 | 14.4 | 0.012 | 0.033 | 83.6 | 6 |
| C | 0.068 | 0.002 | 0.004 | 6.4 | 0.020 | 0.056 | 82.4 | 6 |

Notation used:

s_r = Within-laboratory standard deviation (in measurement units)

r = Repeatability (in measurement units)

$.(r)$ = Relative repeatability

s_R = Between-laboratory standard deviation

(for total between-laboratory variation in measurement units)

R = Reproducibility (in measurement units)

$.(R)$ = Relative reproducibility

A.2 Method B – Determination of magnesium content of concentrated natural rubber latex

A.2.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards*. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.2.2 The precision data are given in Table A.2. The precision parameters should not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95 % confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.2.3 The results contained in Table A.2 are average values and give an estimate of the precision of this test method. The results were obtained from an ITP carried out in 2012 where 8 laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely D and E which were prepared from high-ammonia latex. Before the bulk was sub-sampled into two bottles labelled D and E, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus essentially, samples A and B were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.2.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the ITP.

A.2.5 Repeatability: the repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.6 Reproducibility: the reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.2. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.7 Bias: in test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.2 - Level 1 and type 1 - Precision for Mg content in concentrated latex

| Material | Mean | Within lab | | | Between labs | | | |
|---|--------|------------|-------|---------|--------------|-------|---------|-------------|
| | | s_r | r | (r) | s_R | R | (R) | No. of labs |
| D | 0.0042 | 0.0003 | 0.001 | 18.15 | 0.002 | 0.005 | 118.90 | 8 |
| E | 0.0072 | 0.0002 | 0.001 | 8.96 | 0.002 | 0.006 | 85.59 | 8 |
| Notation used: s_r = Within-laboratory standard deviation (in measurement units) r = Repeatability (in measurement units) (r) = Relative repeatability s_R = Between-laboratory standard deviation (for total between-laboratory variation in measurement units) R = Reproducibility (in measurement units) (R) = Relative Reproducibility | | | | | | | | |

ยาง - การวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางธรรมชาติสดและชั้นด้วยการไทเทรต (วิธีปราศจากโซเดียมไนต์)

1 ขอบเขต

มาตรฐานสากลฉบับนี้ครอบคลุมวิธีการไทเทรตแบบปราศจากโซเดียมไนต์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางธรรมชาติสดและชั้น

2 Normative references

เอกสารอ้างอิงที่นำมาใช้ในการจัดทำของเอกสารนี้ สำหรับเอกสารอ้างอิงที่มีการระบุวันที่ให้ใช้ฉบับที่ระบุวันนั้น ๆ สำหรับเอกสารอ้างอิงที่ไม่มีการระบุวันที่ให้ใช้ฉบับที่ปรับปรุงล่าสุด

The following referenced documents are indispensable for the application of this document. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 124, *Latex, rubber — Determination of total solids content*

ISO 648, *Laboratory glassware — Single-volume pipettes*

3 ข้อกำหนดและคำจำกัดความ

ใช้ข้อตกลงและคำจำกัดความต่อไปนี้ สำหรับการใช้อักษรฉบับนี้

3.1 น้ำยางธรรมชาติชั้น

น้ำยางธรรมชาติจากต้นยางพันธุ์ ฮีเวีย บราซิลเลียนซิส (Hevea brasiliensis) โดยการเติมแอมโมเนียและหรือสารรักษาสภาพตัวอื่น ๆ และได้ผ่านกระบวนการใด ๆ ในการทำให้เกิดเป็นน้ำยางชั้น

3.2 น้ำยางธรรมชาติสด

น้ำยางธรรมชาติสดเป็นน้ำยางที่มีหรือปราศจากสารรักษาสภาพ ก่อนที่จะเข้ากระบวนการทำให้เกิดเป็นน้ำยางชั้นหรือกระบวนการต่าง ๆ

หมายเหตุ สารรักษาสภาพน้ำยางถูกเติมเพื่อรักษาสภาพเดิมของน้ำยางให้เหมือนกับน้ำยางที่ได้มาจากต้น

3.3 ปริมาณแมกนีเซียม

ปริมาณแมกนีเซียมที่รายงานเทียบเท่ากับปริมาณโลหะกลุ่มแอลคาไลน์เอิร์ท ส่วนใหญ่ได้แก่แมกนีเซียมและแคลเซียมซึ่งอยู่ในน้ำยางสดและชั้นในรูปที่ละลายได้ และสามารถทำปฏิกิริยาการไทเทรตได้กับกรดเอทิลีนไดแอมมินเตตระอะซิติก (Ethylene diamine tetra-acetic acid, EDTA)

4 อุปกรณ์

4.1 บิวเรต ขนาด 50 ลูกบาศก์เซนติเมตร

4.2 เครื่องชั่ง ที่มีความละเอียดถึง 0.1 มิลลิกรัม

4.3 ปิเปตแบบปริมาตร (Volumetric pipet) ขนาด 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร และ 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตามข้อกำหนดของ ISO 648, class A.

5 สารเคมี

สารเคมีทั้งหมดควรเป็นสารเคมีที่มีคุณภาพในระดับสำหรับการวิเคราะห์ และน้ำกลั่นหรือน้ำที่มีความบริสุทธิ์เทียบเท่า น้ำกลั่นจะถูกใช้ในทุกขั้นตอนที่ระบุเรื่องน้ำ

5.1 สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต

ละลาย 1.2324 กรัม แมกนีเซียมซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ในน้ำ ปรับปริมาตรเป็น 1 ลูกบาศก์เดซิเมตรในขวดวัดปริมาตร สารละลายนี้ 1 ลูกบาศก์เซนติเมตรมีปริมาณแมกนีเซียมที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับสารละลายอีดีทีเอความเข้มข้นเท่ากับ 0.005 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร

5.2 สารละลายอีดีทีเอ (EDTA) 0.005 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

ละลายเกลือโซเดียมเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิเตท (อีดีทีเอ) 1.86 กรัม ในน้ำ ทำให้มีปริมาตรเป็น 1 ลูกบาศก์เดซิเมตร หากความเข้มข้นที่แน่นอนโดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมซัลเฟตในข้อ 5.1

5.3 สารละลายกำบัง (Masking agent solution)

ละลายสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ไฮเดรต ($\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ให้ได้ปริมาณสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์อย่างน้อย 1.68 กรัม ถ่ายลงในขวดวัดปริมาตร ปรับปริมาตรเป็น 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร

หมายเหตุ: ในกรณีที่ไม่มีภาระระบุจำนวนโมเลกุลของน้ำ ($x\text{H}_2\text{O}$) ให้คำนวณปริมาณสาร NaHS จากใบข้อมูลที่ยังบอกรายละเอียดของสาร ตัวอย่างเช่น หากมีการระบุปริมาณสาร NaHS ที่วิเคราะห์ได้ (% Assay) เท่ากับ 60% จะต้องชั่งสาร $\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 2.80 กรัม เพื่อให้ได้เนื้อสาร NaHS เท่ากับ 1.68 กรัม

5.4 อินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที (Eriochrome black T)

บดอิริโอโครม แบลค ที 0.3 กรัม และโซเดียมหรือโพแทสเซียมคลอไรด์ 100 กรัม บดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้สากและครกขนาดเล็ก

5.5 สารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

ละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium chloride, NH_4Cl) 67.5 กรัม ในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 250 ลูกบาศก์เซนติเมตร ผสมกับสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, NH_4OH) เข้มข้น 25 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 570 ลูกบาศก์เซนติเมตร ปรับปริมาตรเป็น 1 ลูกบาศก์เดซิเมตรด้วยน้ำปราศจากไอออน สารละลายที่ได้ควรมีค่าความเป็นกรด-ด่างที่ 10.5

5.6 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของอีดีทีเอ

ไปเปิดสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมซัลเฟต 10.0 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงในบีกเกอร์ เติมน้ำ 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร และเติมสารละลายบัฟเฟอร์เพื่อปรับให้มีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 10.3 เติมอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที่ 0.1 กรัม และไทเทรตด้วยสารละลายอีดีทีเอ

5.7 ผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์

6 วิธี A - น้ำยางสด

6.1 หลักการ (Principle)

วิธีการวิเคราะห์นี้ใช้หาความเข้มข้นของไอออนอัลคาไลน์เอิร์ธที่มีประจุเป็นสองบวกที่ละลายในน้ำ ยางหลังทำการเจือจาง ผลที่ได้ถูกแสดงในรูปของปริมาณแมกนีเซียม โดยประมาณว่าไอออนของอัลคาไลน์เอิร์ธที่มีประจุเป็นสองบวกตัวอื่น ๆ เช่นแคลเซียมมีความเข้มข้นอยู่ที่ระดับไมโครโมลาร์เท่านั้น

ทำการเจือจางน้ำยางด้วยน้ำและวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมที่ละลายได้โดยการไทเทรตกับอีดีทีเอ ในรูปของเกลือโซเดียม โดยมีสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ โดยการใส่สารที่สามารถสลายให้ซัลไฟด์ได้เป็นสารกำบังและใช้อิริโอโครม แบลค ที่ เป็นอินดิเคเตอร์

ปริมาณแมกนีเซียมที่ได้รายงานในรูปของร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมดคของน้ำยาง

6.2 วิธีการ

ชั่งน้ำยางสดประมาณ 2.0 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่ และเจือจางด้วยน้ำจนมีปริมาตรรวม 100

ลูกบาศก์เซนติเมตร

เติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 2.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายนี้ให้อยู่ในช่วง 10.0 ถึง 10.5

หลังจากนั้นเติมสารละลาย 0.3 โมลาร์ โซเดียมไฮโครเจนซัลไฟด์ปริมาตร 1.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร ผสมให้เข้ากันดี ตั้งสารละลายทิ้งไว้อย่างน้อย 10 วินาที

เติมผงอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที่ 0.1 กรัม และผสมให้เข้ากันดี

นำไปไทเทรตกับสารมาตรฐานอีดีทีเอเข้มข้น 0.005 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร จนกระทั่งสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีม่วงแดงเป็นสีน้ำเงิน

หลังทำการไทเทรตเสร็จเติมผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 0.5 กรัม ลงในของผสม เขย่าให้เข้ากันดี ทิ้งไว้ประมาณ 1 นาที ก่อนเทสารละลายทิ้ง

หมายเหตุ หากค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายสูงกว่า 11 หลังเติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 2.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถลดปริมาตรของบัฟเฟอร์ลงได้เพื่อให้ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายอยู่ระหว่าง 10.0 ถึง 10.5 นอกจากนี้เนื่องจากจุดยุติของการไทเทรตตัวอย่างน้ำยาก่อนข้างสังเกตได้ยากเล็กน้อย แนะนำให้ทำการไทเทรตชุดการทดลองหนึ่งชุดให้เกินจุดสิ้นสุดปฏิกิริยาไว้ เพื่อใช้สีของสารละลายที่เกินจุดสมมูลในการเปรียบเทียบกับชุดการทดลองที่จะทำการไทเทรต

6.3 จำนวนครั้งในการวิเคราะห์ (Number of determinations)

ดำเนินการวิเคราะห์อย่างน้อยสองซ้ำ แบบแยกชุดการทดลองโดยใช้ตัวอย่างที่เป็นเนื้อเดียวกันจากการผลิตครั้งเดียวกัน

6.4 การคำนวณผล

คำนวณปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของน้ำยางและในหน่วยของปริมาณของแข็งทั้งหมด ดังสูตร

$$Mg_{\text{latex}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24.31 \times 100}{1000 \times W}$$

หรือ

$$Mg_{\text{TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24.31 \times 10000}{1000 \times W \times \text{TSC}}$$

เมื่อ M_{latex} = ปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของน้ำยาง (%)

M_{TSC} = ปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด (%)

M_{EDTA} = ความเข้มข้นของสารละลายอีดีทีเอ หน่วยโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร

V_{EDTA} = ปริมาตรของสารละลายอีดีทีเอที่ใช้ ในของลูกบาศก์เซนติเมตร (cm³)

W = น้ำหนักกรัมของตัวอย่างน้ำยางสด (g)

TSC = ปริมาณของแข็งทั้งหมดของตัวอย่างน้ำยางสด (%)

6.5

ผลการทดสอบใช้ค่าเฉลี่ยจากการวิเคราะห์สองซ้ำ โดยปัดเศษทศนิยมเหลือสองตำแหน่งเมื่อแสดงความเข้มข้นของแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละ

7 วิธี B – น้ำยางข้น

7.1 หลักการ

เตรียมซีรัมจากน้ำยางข้นโดยการเจือจางน้ำยางข้นด้วยน้ำหนึ่งเท่าตัวก่อนทำการจับตัวอนุภาคยางด้วยกรดอะซิติก จากนั้นนำซีรัมที่มีปริมาตรที่แน่นอนมาปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ในช่วง 10.0 ถึง 10.5 ทำการเติมสารก้างโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ และอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที่ก่อนการไทเทรตด้วยกรดเอทิลีนไดเอมีนเตรอะซิติก

7.2 การทดลอง

7.2.1 Test portion

ทำการแบ่งน้ำยางข้นที่ผ่านการผสมให้เข้ากันดี ให้มีประมาณของแข็งทั้งหมดประมาณ 10.0 กรัม วิเคราะห์หาปริมาณของแข็งทั้งหมด (TSC) ของน้ำยางข้นตามวิธีการ ISO 124

7.2.2 การเตรียมสารละลายเพื่อใช้ทดสอบ (Preparation of test solution)

เจือจางตัวอย่างน้ำยางข้น 10.0 กรัม ด้วยน้ำปริมาตร 10.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร และจับตัวเนื้อเยื่อให้เป็นก้อนด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 25 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 5.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร จนกระทั่งได้ซีรัมใส

ไปเปิดซีรัมที่ได้ปริมาตร 10.0 ลูกบาศก์เซนติเมตรลงในขวดรูปชมพู่ และเติมสารละลายบัฟเฟอร์ แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง 10.5 ปริมาตร 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อเพิ่มค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ในช่วง 10.0 ถึง 10.5

เติมสารละลายสารก้างโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้มข้น 0.3 โมลาร์ ปริมาตร 1.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 10 วินาที เติมผงอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที่ 0.1 กรัม และเขย่าให้เข้ากันดี

ไทเทรตหาปริมาณแมกนีเซียมในซีรัมด้วยอีดีเอในรูปของเกลือโซเดียม ในสถานะที่มีสารละลายบัฟเฟอร์และมีอิริโอโครม แบลค ที่ เป็นอินดิเคเตอร์

หมายเหตุ หากค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายสูงกว่า 11 หลังจากเติมสารละลายบัฟเฟอร์ แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 4.0 ลูกบาศก์เซนติเมตรแล้ว (หมายเหตุ ตรงจุดนี้ในเอกสาร ISO ต้องแก้จาก 2.0 เป็น 4.0 ลูกบาศก์เซนติเมตร) ควรทำชุดการทดลองใหม่ โดยลดปริมาตรของบัฟเฟอร์ลง เพื่อค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วงระหว่าง 10.0 ถึง 10.5 นอกจากนี้จุดยุติของการไทเทรตด้วยน้ำยางค่อนข้างสังเกตเห็นได้ยากเล็กน้อย แนะนำให้ทำการไทเทรตชุดการ

ทดลองหนึ่งชุดให้เกินจุดสิ้นสุดปฏิกิริยาไว้ เพื่อใช้สีของสารละลายที่เกินจุดสมมูลในการเปรียบเทียบกับชุดการทดลองที่จะทำการไทเทรต

7.3 จำนวนครั้งในการวิเคราะห์ (Number of determinations)

ดำเนินการตามกระบวนการจำนวนสองซ้ำ โดยใช้ตัวอย่างสองส่วนที่มาจากตัวอย่างที่เป็นเนื้อเดียวกันจากการผลิตครั้งเดียวกัน

7.4 การคำนวณผล

คำนวณปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด ดังสูตร

$$\%Mg_{\text{Based_on_TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24.31 \times W_{\text{Total_serum}} \times 100}{1000 \times V_{\text{pipetted_serum}} \times ((W_{\text{Latex_sample}} \times \%TSC)/100)}$$

เมื่อ $Mg_{\text{Based_on_TSC}}$ = ปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด (%)

M_{EDTA} = ความเข้มข้นของสารละลายอีดีทีเอ ในหน่วยโมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร (mol/dm^3)

V_{EDTA} = ปริมาตรของสารละลายอีดีทีเอที่ใช้ในการไทเทรต หน่วยลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3)

$W_{\text{Latex_sample}}$ = น้ำหนักของซีรัมทั้งหมด หน่วยกรัม (g)

$$= (W_{\text{Latex_sample}} - ((W_{\text{Latex_sample}} \times \%TSC)/100) + V_{\text{Added_water}} + V_{\text{Added_acid}})$$

$V_{\text{pipetted_serum}}$ = ปริมาตรของซีรัมที่ไปเปิด หน่วยลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^3)

TSC = ปริมาณของแข็งทั้งหมดของตัวอย่างน้ำยางสด (%)

7.5 ข้อกำหนด (Determination)

ผลการทดสอบจะนำผลการทดลองสองครั้งมาหาค่าเฉลี่ย โดยปัดเศษขึ้นเป็นทศนิยมสามตำแหน่ง

เมื่อความเข้มข้นของแมกนีเซียมอยู่ในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด

8 รายงานผลการทดลอง

รายงานผลการทดลองควรรวมถึงข้อมูลต่อไปนี้:

- อ้างอิงถึงมาตรฐานสากลที่ใช้
- รายละเอียดทั้งหมดที่จำเป็นสำหรับการพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ทดสอบ
- วิธีการสุ่มตัวอย่าง
- ประเภทของเครื่องมือที่ใช้
- ผลที่ได้รับและหน่วย
- สิ่งที่ผิดปกติที่เกิดขึ้นในระหว่างการทดลอง
- การดำเนินการใด ๆ ที่ไม่ได้อยู่ในมาตรฐานสากลที่อ้างอิงนี้ รวมทั้งเหตุการณ์ที่อาจส่งผลกระทบต่อผลการวิเคราะห์

ภาคผนวก A

ความเที่ยง

A.1 วิธี A – การวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด

A.1.1 ได้ทำการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีการตามวิธีมาตรฐาน ISO/TR 9272 ยางและผลิตภัณฑ์ยาง – การวิเคราะห์ความเที่ยงสำหรับมาตรฐานวิธีการทดสอบ

A.1.2 ข้อมูลของความเที่ยงของวิธีทดสอบแสดงไว้ในตาราง A.1 ความเที่ยงแสดงที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซนต์ สำหรับค่า**ความสามารถในการวัดซ้ำ** (Repeatability, r) และ**ความสามารถในการให้ผลซ้ำ** (Reproducibility, R)

A.1.3 ผลที่อยู่ในตาราง A.1 เป็นค่าเฉลี่ยและค่าประมาณของความเที่ยงของวิธีการทดสอบนี้ ซึ่งเป็นผลที่ได้รับจากการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) ดำเนินการใน พ.ศ. 2555 จำนวน 6 ห้องปฏิบัติการ โดยทำการวิเคราะห์น้ำยางสดตัวอย่างละ 2 ซ้ำ จำนวน 3 ตัวอย่าง คือ A, B และ C ซึ่งเตรียมจากน้ำยางแอมโมเนียสูง

ตัวอย่างน้ำยางได้ผ่านการกรองและทำให้เป็นเนื้อเดียวกันโดยการกวนก่อนที่ตัวอย่างจะถูกแบ่งออกมาใส่ในขวดตัวอย่างจำนวน 3 ขวด และติดสัญลักษณ์ A, B และ C ดังนั้นสมบัติของตัวอย่าง A, B และ C จึงถือว่ามียุทธศาสตร์เป็นเนื้อเดียวกัน ห้องปฏิบัติการแต่ละที่ที่เข้าร่วมการทดลองจะต้องดำเนินการทดสอบตัวอย่างทั้ง 3 นี้ ในช่วงวันที่กำหนด

A.1.4 A ชนิดที่ 1 ความเที่ยงจะถูกประเมินตามวิธีการสุ่มตัวอย่างที่ใช้สำหรับ ITP

A.1.5 **ความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability):** ความสามารถในการวัดซ้ำ r (ในหน่วยเดียวกับที่ทำการตรวจวิเคราะห์) ของวิธีการทดสอบแสดงในตาราง A.1 เป็นผลจากการวิเคราะห์สองซ้ำจากห้องปฏิบัติการและสถานะการทดลองเดียวกันที่มีค่าไม่แตกต่างกันเกินกว่าค่า r ในตาราง (ที่ระดับที่กำหนดใด ๆ) และควรได้มาจากตัวอย่างที่แตกต่างกันหลาย ๆ ตัวอย่างในกลุ่มเดียวกัน (Sample populations)

A.1.6 **ความสามารถในการให้ผลซ้ำ (Reproducibility):** ความสามารถในการให้ผลซ้ำ R (ในหน่วยเดียวกับที่ทำการวิเคราะห์) ของวิธีการทดสอบแสดงไว้ในตาราง A.1 เป็นผลจากการวิเคราะห์สอง

ซ้ำจากห้องปฏิบัติการและสถานะการทดลองเดียวกัน ที่มีค่าไม่แตกต่างกันเกินกว่าค่า R ในตาราง และควรได้มาจากตัวอย่างที่แตกต่างกันหลาย ๆ ตัวอย่างในกลุ่มเดียวกัน (Sample populations)

A.1.7 ความลำเอียง (Bias): เป็นศัพท์เฉพาะในการทดสอบ ซึ่งหมายถึงความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยของค่าที่ทดสอบได้กับค่าอ้างอิง (หรือค่าจริง) ในกรณีนี้ไม่มีค่าอ้างอิงจึงไม่สามารถหาค่าความลำเอียงสำหรับวิธีการเฉพาะนี้ได้

ตาราง A.1 ระดับ 1 ชนิดที่ 1 - ความเที่ยงของการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางสด

| Material | Mean | Within lab | | | Between labs | | | No. of labs |
|----------|-------|------------|-------|------|--------------|-------|-------|-------------|
| | | Sr | r | (r) | sR | R | (R) | |
| A | 0.020 | 0.002 | 0.004 | 21.3 | 0.009 | 0.026 | 131.0 | 6 |
| B | 0.039 | 0.002 | 0.006 | 14.4 | 0.012 | 0.033 | 83.6 | 6 |
| C | 0.068 | 0.002 | 0.004 | 6.3 | 0.020 | 0.056 | 82.4 | 6 |

สัญลักษณ์ที่ใช้

S_r = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ทดลองภายในวันเดียวกัน (ในหน่วยที่วิเคราะห์)

r = ความสามารถในการวัดซ้ำ (ในหน่วยที่วิเคราะห์)

(r) = ความสัมพันธ์ของความสามารถในการวัดซ้ำ

S_R = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ทดลองระหว่างวัน (ในหน่วยที่วิเคราะห์)

(ความผันแปรทั้งหมดของห้องปฏิบัติการที่ทดลองระหว่างวัน ในหน่วยที่วิเคราะห์)

R = ความสามารถในการให้ผลซ้ำ

(R) = ความสัมพันธ์ของความสามารถในการให้ผลซ้ำ

A.2 B – การวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางข้น

A.2.1 ได้ทำการตรวจสอบความเที่ยงของวิธีการตามวิธีมาตรฐาน ISO/TR 9272 ยางและผลิตภัณฑ์ยาง – การวิเคราะห์ความเที่ยงสำหรับมาตรฐานวิธีการทดสอบ

A.2.2 ข้อมูลของความเที่ยงของวิธีทดสอบแสดงไว้ในตาราง A.2 โดยความเที่ยงที่แสดงในค่าของ **ความสามารถในการวัดซ้ำ** (Repeatability, r) และ **ความสามารถในการให้ผลซ้ำ** (Reproducibility, R) อยู่ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

A.2.3 ผลที่อยู่ในตาราง A.2 เป็นค่าเฉลี่ยและค่าประมาณการของความเที่ยงตรงของวิธีการทดสอบนี้ ผลที่ได้รับจากการทำโปรแกรมการทดสอบระหว่างห้องปฏิบัติการ (Interlaboratory test programme, ITP) ดำเนินการในปี พ.ศ. 2555 จำนวน 8 ห้องปฏิบัติการโดยใช้น้ำยางสดจำนวน 2

ตัวอย่าง คือ D และ E ซึ่งเตรียมจากน้ำยางแอมโมเนียสูง โดยการกรองและทำให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยการกวนและปั่นเหวี่ยง ตัวอย่างจะถูกแบ่งใส่ขวดตัวอย่าง แล้วติดสัญลักษณ์ D และ E ดังนั้นสมบัติของตัวอย่าง D และ E จะเหมือนกันทั้งหมด แต่ละห้องปฏิบัติการที่เข้าร่วมการทดลองจะต้องดำเนินการทดสอบตัวอย่างทั้ง 2 ในวันที่กำหนด

A.2.4 A ชนิดที่ 1 ความเที่ยงจะถูกประเมินตามวิธีการสุ่มตัวอย่างที่ใช้สำหรับ ITP

A.2.5 ความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability): ความสามารถในการวัดซ้ำ r (ในหน่วยเดียวกับที่ทำการตรวจวิเคราะห์) ของวิธีการทดสอบแสดงในตาราง A.2 เป็นผลจากการวิเคราะห์สองซ้ำจากห้องปฏิบัติการและสถานะการทดลองเดียวกันที่มีค่าไม่แตกต่างกันเกินกว่าค่า r ในตาราง (ที่ระดับที่กำหนดใด ๆ) และควรได้มาจากตัวอย่างที่แตกต่างกันหลาย ๆ ตัวอย่างในกลุ่มเดียวกัน (Sample populations)

A.2.6 ความสามารถในการให้ผลซ้ำ (Reproducibility): R (หน่วยวัด) ของวิธีการทดสอบนั้นต้องทำการพิสูจน์จากค่าที่เหมาะสมที่อยู่ในตาราง A.2 ผลจากการทดลองสองครั้งจากหนึ่งตัวอย่างที่ได้รับจากห้องปฏิบัติการ ภายใต้วิธีการทดลองเดียวกันที่แตกต่างกัน คูได้จากค่า r (ระดับใดก็ตาม) ควรจะพิจารณาว่าแตกต่างหรือไม่แตกต่าง จากประชากรตัวอย่าง

A.2.7 ความลำเอียง (Bias): เป็นศัพท์เฉพาะในการทดสอบ ซึ่งหมายถึงความแตกต่างระหว่างค่าเฉลี่ยของค่าที่ทดสอบได้กับค่าอ้างอิง (หรือค่าจริง) ในกรณีนี้ไม่มีค่าอ้างอิงจึงไม่สามารถหาความลำเอียงสำหรับวิธีการเฉพาะนี้ได้

ตาราง A.2 ระดับ 1 ชนิดที่ 1 - ความเที่ยงของการวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางข้น

| Material | Mean | Within lab | | | Between labs | | | |
|----------|-------|------------|-------|-------|--------------|-------|--------|-------------|
| | | Sr | r | (r) | sR | R | (R) | No. of labs |
| D | 0.004 | 0.00 | 0.001 | 18.15 | 0.002 | 0.005 | 118.90 | 8 |
| E | 0.007 | 0.00 | 0.001 | 8.96 | 0.002 | 0.005 | 85.59 | 8 |

สัญลักษณ์ที่ใช้

S_r = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ทดลองภายในวันเดียวกัน (ในหน่วยที่วิเคราะห์)

r = ความสามารถในการวัดซ้ำ (ในหน่วยที่วิเคราะห์)

(r) = ความสัมพันธ์ของความสามารถในการวัดซ้ำ

S_R = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ทดลองระหว่างวัน (ในหน่วยที่วิเคราะห์)

(ความผันแปรทั้งหมดของห้องปฏิบัติการที่ทดลองระหว่างวัน ในหน่วยที่วิเคราะห์)

R = ความสามารถในการให้ผลซ้ำ

(R) = ความสัมพันธ์ของความสามารถในการให้ผลซ้ำ

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม

การหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางธรรมชาติสดและ

น้ำยางธรรมชาติขึ้นด้วยการไทเทรต

(วิธีปราศจากโซลีน)

1. ขอบข่าย

- 1.1 มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้กำหนดวิธีการไทเทรตเพื่อหาปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางธรรมชาติสดและน้ำยางธรรมชาติขึ้น

2. เอกสารอ้างอิง

- 2.1 เอกสารอ้างอิงต่อไปนี้ใช้ในการนำมาตราฐานวิธีทดสอบฉบับนี้ไปปฏิบัติ สำหรับเอกสารอ้างอิงที่ระบุปีที่ประกาศใช้ ให้ใช้เฉพาะเอกสารอ้างอิงฉบับดังกล่าวเท่านั้น สำหรับเอกสารอ้างอิงที่ไม่ได้ระบุปีที่ประกาศใช้ ให้ใช้เอกสารอ้างอิงฉบับล่าสุด (รวมถึงฉบับแก้ไขเพิ่มเติมใดๆ)

ISO 124, *Latex, rubber — Determination of total solids content*

ISO 648, *Laboratory glassware — Single-volume pipettes*

3. การปรับสถานะของตัวอย่างหรือขึ้นทดสอบ

ความหมายของคำที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ มีดังต่อไปนี้

- 3.1 น้ำยางธรรมชาติขึ้น ซึ่งต่อไปในมาตรฐานนี้จะเรียกว่า “น้ำยางขึ้น” หมายถึง น้ำยางธรรมชาติจากต้นยางพันธุ์ *ฮีเวีย บราซิลเลียนซิส (Hevea brasiliensis)* ที่มีสารแอมโมเนียและ/หรือสารรักษาสภาพอื่น ๆ และได้ผ่านกระบวนการในการทำให้ขึ้น
- 3.2 น้ำยางธรรมชาติสด ซึ่งต่อไปในมาตรฐานนี้จะเรียกว่า “น้ำยางสด” หมายถึง น้ำยางที่มีหรือไม่มีส่วนผสมของสารรักษาสภาพ และอยู่ในสภาพก่อนที่จะเข้ากระบวนการทำให้เกิดเป็นน้ำยางขึ้นหรือกระบวนการต่าง ๆ หมายถึง สารรักษาสภาพถูกเติมผสมเพื่อรักษาสภาพลักษณะทางกายภาพของน้ำยางให้เป็นเช่นเดียวกับที่ได้มาจากต้นยางพารา
- 3.3 ปริมาณแมกนีเซียม หมายถึง ปริมาณแมกนีเซียมซึ่งอยู่ในน้ำยางสดและน้ำยางขึ้นที่รายงานเทียบเท่ากับปริมาณโลหะกลุ่มแอลคาไลน์เอิร์ท โดยมีแมกนีเซียมและแคลเซียมเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งอยู่ในน้ำยางสดและน้ำยางขึ้นในสถานะที่ละลายน้ำได้ และที่สามารถทำปฏิกิริยาโดยการไทเทรตกับกรดเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซิดิกหรืออีดีทีเอ (Ethylene-diamine tetra-acetic acid, EDTA)

4. เครื่องมือ

- 4.1 บิวเรตต์ ขนาด 50 cm³
- 4.2 เครื่องชั่ง ที่มีความละเอียดถึง 0.1 mg
- 4.3 ปิเปตต์แบบปริมาตร (Volumetric pipet) ขนาด 2 cm³ 5 cm³ และ 10 cm³ ตาม ISO 648 class A

5. เมตริกยิลด์ ? (น่าจะเปลี่ยนเป็นภาษาไทย!)

- 5.0 สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบเป็น ~~ห้าม~~ สารที่มีคุณภาพสำหรับการวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) และน้ำที่กำหนดในมาตรฐานเป็นน้ำกลั่นหรือน้ำที่มีความบริสุทธิ์เทียบเท่า น้ำกลั่น
- 5.1 สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมซัลเฟต
ละลายแมกนีเซียมซัลเฟตเฮปตะไฮเดรต (MgSO₄·7H₂O) 1.2324 g ในน้ำ ปรับปริมาตรเป็น 1 dm³ ในขวดวัดปริมาตร สารละลายนี้ 1 cm³ มีปริมาณแมกนีเซียมที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 cm³ ของสารละลายอีดีทีเอความเข้มข้น 0.005 mol/ dm³
- 5.2 สารละลายอีดีทีเอ (EDTA) 0.005 mol/ dm³
ละลายเกลือโซเดียมของอีดีทีเอ (Sodium salt of EDTA) 1.86 g ในน้ำ ปรับปริมาตรเป็น 1 dm³ หาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมซัลเฟตในข้อ 5.1
- 5.3 สารละลายกำบัง (Masking agent solution)
ละลายสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ไฮเดรต (NaHS·xH₂O) ให้มี ~~ได้~~ ปริมาณสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์อย่างน้อย 1.68 g ถ้วยลงในขวดวัดปริมาตร ปรับปริมาตรเป็น 100 cm³ สารละลายนี้ 1 cm³ มีโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้นเท่ากับ 0.3 mol/ dm³
หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่มีการระบุจำนวนโมเลกุลของน้ำ (xH₂O) ให้คำนวณปริมาณสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ จากข้อมูลที่บ่งบอกรายละเอียดของสารเคมี เช่น หากข้อมูลระบุปริมาณสารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่วิเคราะห์ได้ เท่ากับ 60% แสดงว่า NaHS·xH₂O หนัก 2.80 g ให้สารโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ เท่ากับ 1.68 g
- 5.4 อินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที (Eriochrome black T)
บดอิริโอโครม แบลค ที 0.3 g และโซเดียมหรือโพแทสเซียมคลอไรด์ 100 g ให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน ด้วย ~~ที่~~ เครื่องบดขนาดเล็ก
- 5.5 สารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์
ละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ (Ammonium chloride, NH₄Cl) 67.5 g ในน้ำปราศจากไอออน 250 cm³ และผสมให้เข้ากับสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, NH₄OH) เข้มข้น 25 % ปริมาตร 570 cm³ แล้วปรับปริมาตรเป็น 1 dm³ ด้วยน้ำปราศจากไอออน สารละลายที่ได้มีค่าความเป็นกรด-ด่างที่ใกล้เคียง 10.5
- 5.6 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของอีดีทีเอ

ปิเปตต์สารละลายมาตรฐานแมกนีเซียมซัลเฟต 10.0 cm^3 ลงในบีกเกอร์ เติมน้ำ 200 cm^3 และเติมสารละลายบัฟเฟอร์เพื่อปรับให้มีค่าความเป็นกรด-ด่างเท่ากับ 10.3 โดยเติมอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที่ 0.1 g และไทเทรตด้วยสารละลายอีดีทีเอ

5.7 ผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์

6. วิธีที่ 1 น้ำยางสด

6.1 หลักการ

วิธีวิเคราะห์นี้ใช้เพื่อหาความเข้มข้นของไอออนอัลคาไลน์เอิร์ธประจุสองบวกที่ละลายในน้ำยางที่เจือจางแล้ว ผลที่ได้แสดงในรูปของปริมาณแมกนีเซียม โดยมีสมมติฐานว่าไอออนของอัลคาไลน์เอิร์ธที่มีประจุเป็นสองบวกตัวอื่น ๆ เช่น แคลเซียม มีความเข้มข้นระดับไมโครโมลาร์เท่านั้น

ทำการเจือจางน้ำยางด้วยน้ำและวิเคราะห์หาปริมาณแมกนีเซียมที่ละลายได้โดยไทเทรตกับอีดีทีเอที่อยู่ในรูปของเกลือโซเดียม โดยมีสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ด้วย และใช้สารที่สามารถสลายให้ซัลไฟต์ได้เป็นสารกำบังและใช้อิริโอโครม แบลค ที่ เป็นอินดิเคเตอร์

รายงานผลปริมาณแมกนีเซียมในรูปร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมดของน้ำยาง

6.2 ขั้นตอนการทดสอบ

ชั่งน้ำยางสด **ประมาณ** โกล์เคียงกับ 2.0 g ลงในขวดรูปชมพู่ และเจือจางด้วยน้ำจืดมีปริมาตร 100 cm^3 เติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 2.0 cm^3 เพื่อรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายนี้ให้อยู่ระหว่าง 10.0 ถึง 10.5 (หรือจะเขียนว่าค่อย ๆ เติมสารละลายบัฟเฟอร์...ครั้งละ 1 cm^3 พร้อมวัดค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยเครื่องวัดพีเอชเพื่อรักษาค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายนี้ให้อยู่ระหว่าง 10.0 ถึง 10.5)

หลังจากนั้นเติมสารละลายโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 0.3 M ปริมาตร 1.0 cm^3 ผสมให้เข้ากัน ตั้งสารละลายทิ้งไว้อย่างน้อย 10 นาทีและเติมผงอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที่ 0.1 g ผสมให้เข้ากันดี นำไปไทเทรตกับสารมาตรฐานอีดีทีเอเข้มข้น 0.005 mol/dm^3 เพื่อหาปริมาณแมกนีเซียมคงเหลือในชีรัม จนกระทั่งสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีน้ำเงิน

หลังจากไทเทรตเสร็จแล้ว เติมผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 0.5 g ลงในของผสม เขย่าให้เข้ากัน ทิ้งไว้อย่างน้อย 1 min (หรือนานที่คิดจะ?) ก่อนเทสารละลายทิ้ง

หมายเหตุ หากค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายสูงกว่า 11 หลังเติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ไป 2.0 cm^3 **ห้าม** อาจลดการเติมสารละลายบัฟเฟอร์ลงเพื่อให้มีค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ระหว่าง 10.0 ถึง 10.5

6.3 จำนวนครั้งในการวิเคราะห์

ดำเนินการวิเคราะห์ซ้ำอีกครั้ง แบบแยกชุดการทดลองโดยใช้ตัวอย่างที่เป็นเนื้อเดียวกันจากการผลิตรุ่นเดียวกัน

Field Code Changed

Formatted: Right: 0.63 cm

6.4 การคำนวณ

คำนวณปริมาณแมกนีเซียมที่แสดงในหน่วยร้อยละของน้ำยางหรือในหน่วยของปริมาณของแข็งทั้งหมด จากสมการ

$$Mg_{latex} = \frac{M_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 24,31 \times 100}{1\,000 \times W}$$

หรือ

$$Mg_{TSC} = \frac{M_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 24,31 \times 10\,000}{1\,000 \times W \times TSC}$$

เมื่อ Mg_{latex} คือ ปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของน้ำยาง หน่วยเป็น %

Mg_{TSC} คือ ปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด หน่วยเป็น %

M_{EDTA} คือ ความเข้มข้นของสารละลายอีดีทีเอ หน่วยเป็น mol/dm³

V_{EDTA} คือ ปริมาตรของสารละลายอีดีทีเอที่ใช้ไทเทรต หน่วยเป็น cm³

W คือ น้ำหนักกรัมของตัวอย่างน้ำยางสด หน่วยเป็น g

TSC คือ ปริมาณของแข็งทั้งหมดของตัวอย่างน้ำยางสด หน่วยเป็น %

6.5 การรายงานผล

รายงานผลโดยใช้ค่าเฉลี่ยจากผลการวิเคราะห์สองซ้ำ ปิดเศษทศนิยมให้คงอยู่สองตำแหน่งเมื่อแสดงความเข้มข้นของแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละ

7. วิธีที่ 2 น้ำยางข้น

7.1 หลักการ

เตรียมซีรัมจากน้ำยางข้น โดยเจือจางน้ำยางข้น 10 cm³ ด้วยน้ำ 10 g และใช้กรดอะซิติกจับตัวอนุภาคของน้ำยาง จากนั้นนำซีรัมที่ทราบปริมาตรแน่นอนมาปรับค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ในช่วง 10.0 ถึง 10.5 หลังจากนั้นเติมสารกำบัง ได้แก่ โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ และเติมอิริโอโครม แบลค ที่ เป็นอินดิเคเตอร์ ก่อนไทเทรตด้วยอีดีทีเอ

7.2 ขั้นตอนการทดสอบ

7.2.1 ปริมาณตัวอย่างทดสอบ

แบ่งน้ำยางข้นที่ผสมเข้ากันดี ให้มีประมาณของแข็งทั้งหมดประมาณ 10.0 g แล้ววิเคราะห์หาปริมาณของแข็งทั้งหมด (TSC) ของน้ำยางข้นตาม ISO 124

7.2.2 การเตรียมสารละลาย

เจือจางตัวอย่างน้ำยางข้น 10.0 g ด้วยน้ำ 10.0 cm³ และค่อย ๆ เติมกรดอะซิติกเข้มข้น 25% ปริมาตร 5.0 cm³ ให้เนื้อยางจับตัวเป็นก้อน จนกระทั่งได้ซีรัมใส

ปิเปตซ์รีม 10.0 cm³ ลงในขวดรูปชมพู่ และเติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง 10.5 ปริมาตร 4.0 cm³ เพื่อให้มีค่าความเป็นกรด-ด่างให้อยู่ในช่วง 10.0 ถึง 10.5

เติมสารละลายสารกำบังซึ่งได้แก่โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ ความเข้มข้น 0.3 M ปริมาตร 1.0 cm³ ตั้งทิ้งไว้อย่างน้อย 10 s เติมผงอินดิเคเตอร์ อิริโอโครม แบลค ที 0.1 g และเขย่าให้เข้ากัน

ไทเทรตเพื่อหาปริมาณแมกนีเซียมคงเหลือในซีรัมด้วยเกลือโซเดียมของอีดีเอ ที่มีสารละลายบัฟเฟอร์ และมีอิริโอโครม แบลค ที เป็นอินดิเคเตอร์

หลังจากไทเทรตเสร็จแล้ว เติมผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 0.5 g ลงในของผสม เขย่าให้เข้ากัน ตั้งไว้อย่างน้อย 1 min ก่อนเทสารละลายทิ้ง

หมายเหตุ 1) หากค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายสูงกว่า 11 หลังจากเติมสารละลายบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 4.0 cm³ แล้ว (หมายเหตุ ตรงจุดนี้ในเอกสาร ISO ต้องแก้จาก 2.0 เป็น 4.0 ถูกบาทสะเซนติเมตร, ถูกต้องค่ะ) ควรทำชุดการทดลองใหม่ โดยลดปริมาตรของบัฟเฟอร์ลง เพื่อค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วงระหว่าง 10.0 ถึง 10.5 (หรือจะเขียนว่า "การเติมสารบัฟเฟอร์แอมโมเนียมคลอไรด์/แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ค่อย ๆ เติมครั้งละ 1 cm³ พร้อมวัดค่าความเป็นกรด-ด่างด้วยเครื่องวัดพีเอช จนได้ค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายอยู่ระหว่าง 10.0 ถึง 10.5)

2) **ข้อนี้** จุดยุติของการไทเทรตด้วยน้ำยาสังเกตได้ยาก ให้ทำการไทเทรตชุดการทดลองไว้ล่วงหน้า **อีก** หนึ่งชุด โดยให้ไทเทรตเกินจุดสิ้นสุดปฏิกิริยาไว้ เพื่อใช้สีของสารละลายที่เกินจุดสมมูลเปรียบเทียบกับชุดการทดลองที่จะทำการไทเทรต

7.3 จำนวนครั้งในการวิเคราะห์

ดำเนินการวิเคราะห์ซ้ำอีกครั้ง แบบแยกชุดการทดลองโดยใช้ตัวอย่างที่เป็นเนื้อเดียวกันจากการผลิตรุ่นเดียวกัน

7.4 การคำนวณ

คำนวณปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด ดังสมการ

$$Mg_{Based_on_TSC} = \frac{M_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 24,31 \times W_{Total_serum} \times 100}{1000 \times V_{Pipetted_serum} \times ((W_{Latex_sample} \times TSC) / 100)}$$

และ

$$W_{total\ serum} = W_{Latex_sample} - ((W_{Latex_sample} \times \%TSC) / 100) + V_{Added_water} + V_{Added_acid}$$

| | | |
|-------|------------------------------|---|
| เมื่อ | Mg _{Based_on_TSC} | คือ ปริมาณแมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด หน่วยเป็น % |
| | M _{EDTA} | คือ ความเข้มข้นของสารละลายอีดีเอ หน่วยเป็น mol/dm ³ |
| | V _{EDTA} | คือ ปริมาตรของสารละลายอีดีเอที่ใช้ในการไทเทรต หน่วยเป็น cm ³ |
| | V _{pipetted sample} | คือ ปริมาตรของซีรัมที่ปิเปตต์ หน่วย cm ³ |
| | TSC | คือ ปริมาณของแข็งทั้งหมดของตัวอย่างน้ำยางสด (%) |

Field Code Changed

Formatted: Right: 0.63 cm

| | |
|--------------------------|---|
| $W_{\text{total serum}}$ | คือ น้ำหนักของซีรัมทั้งหมด หน่วยเป็น g |
| $V_{\text{added water}}$ | คือ ปริมาตรน้ำที่เติมเพื่อเจือจางตัวอย่างในขั้นตอน 7.2.2 หน่วยเป็น cm^3 |
| $V_{\text{added acid}}$ | คือ ปริมาตรของกรดอะซิติกที่เติมเพื่อให้อนุภาคในน้ำขังจับตัวเป็นก้อน หน่วยเป็น cm^3 |

Formatted: 07 พัวซอเยอ 1.1.x, Indent: Left: 0 cm, First line: 0 cm

7.5 การรายงานผล

รายงานผลโดยใช้ค่าเฉลี่ยจากผลการวิเคราะห์สองซ้ำ ปัดเศษทศนิยมให้คงอยู่สามตำแหน่งเมื่อแสดงความเข้มข้นของเมกนีเซียมในหน่วยร้อยละของปริมาณของแข็งทั้งหมด

8. การรายงานผล

การรายงานผลต้องประกอบไปด้วยข้อมูลต่อไปนี้:

- ก) มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ที่ใช้อ้างอิง
- ข) รายละเอียดทั้งหมดที่จำเป็นสำหรับการแสดงเอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ทดสอบ
- ค) วิธีการชักตัวอย่าง
- ง) เครื่องมือที่ใช้ทดสอบ
- จ) ผลการทดสอบและหน่วยที่ใช้แสดง
- ฉ) สิ่งผิดปกติที่เกิดขึ้นระหว่างการทดสอบ
- ช) การดำเนินการใด ๆ ที่ไม่ได้กำหนดในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ รวมถึงเหตุการณ์ที่อาจส่งผลกระทบต่อผลการทดสอบ

Formatted: Right: 0.63 cm

INTERNATIONAL STANDARD

ISO 17403

First edition
2014-03-01



Rubber — Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latices by titration (cyanide-free method)

*Caoutchouc — Détermination par titrage de la teneur en magnésium
du latex de plantation et du latex concentré de caoutchouc naturel
(méthode sans cyanure)*

เอกสารมีลิขสิทธิ์ ใช้เฉพาะงานของ สมอ. เท่านั้น
ห้ามคัดลอกโดยไม่ได้รับอนุญาต

TISI Library
ห้องสมุดมาตรฐาน



50113523

Thai Industrial Standards Institute : TISI
Rama VI Rd., Rajathevsee Bangkok 10400 Tel : 202-3510

163382

Add



Reference number
ISO 17403:2014(E)

21 APR 2014

© ISO 2014



COPYRIGHT PROTECTED DOCUMENT

© ISO 2014

All rights reserved. Unless otherwise specified, no part of this publication may be reproduced or utilized otherwise in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, or posting on the internet or an intranet, without prior written permission. Permission can be requested from either ISO at the address below or ISO's member body in the country of the requester.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Published in Switzerland

Contents

Page

| | |
|--|-----------|
| Foreword | iv |
| 1 Scope | 1 |
| 2 Normative references | 1 |
| 3 Terms and definitions | 1 |
| 4 Apparatus | 1 |
| 5 Reagents | 2 |
| 6 Method A — Determination of magnesium content of field latex | 2 |
| 6.1 Principle | 2 |
| 6.2 Procedure | 3 |
| 6.3 Number of determinations | 3 |
| 6.4 Calculation of results | 3 |
| 6.5 Expression of result | 3 |
| 7 Method B — Determination of magnesium content of concentrated latex | 4 |
| 7.1 Principle | 4 |
| 7.2 Procedure | 4 |
| 7.3 Number of determinations | 4 |
| 7.4 Calculation of results | 5 |
| 7.5 Expression of result | 5 |
| 8 Test report | 5 |
| Annex A (informative) Precision | 7 |
| Bibliography | 10 |

Foreword

ISO (the International Organization for Standardization) is a worldwide federation of national standards bodies (ISO member bodies). The work of preparing International Standards is normally carried out through ISO technical committees. Each member body interested in a subject for which a technical committee has been established has the right to be represented on that committee. International organizations, governmental and non-governmental, in liaison with ISO, also take part in the work. ISO collaborates closely with the International Electrotechnical Commission (IEC) on all matters of electrotechnical standardization.

The procedures used to develop this document and those intended for its further maintenance are described in the ISO/IEC Directives, Part 1. In particular the different approval criteria needed for the different types of ISO documents should be noted. This document was drafted in accordance with the editorial rules of the ISO/IEC Directives, Part 2 (see www.iso.org/directives).

Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this document may be the subject of patent rights. ISO shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights. Details of any patent rights identified during the development of the document will be in the Introduction and/or on the ISO list of patent declarations received (see www.iso.org/patents).

Any trade name used in this document is information given for the convenience of users and does not constitute an endorsement.

For an explanation on the meaning of ISO specific terms and expressions related to conformity assessment, as well as information about ISO's adherence to the WTO principles in the Technical Barriers to Trade (TBT) see the following URL: Foreword - Supplementary information.

The committee responsible for this document is ISO/TC 45, *Rubber and rubber products*, Subcommittee SC 3, *Raw material (including latex) for use in the rubber industry*.

Rubber — Determination of magnesium content of field and concentrated natural rubber latices by titration (cyanide-free method)

1 Scope

This International Standard specifies a cyanide-free titration method for the determination of the magnesium content in field and concentrated natural rubber latex.

2 Normative references

The following documents, in whole or in part, are normatively referenced in this document and are indispensable for its application. For dated references, only the edition cited applies. For undated references, the latest edition of the referenced document (including any amendments) applies.

ISO 124, *Latex, rubber — Determination of total solids content*

ISO 648, *Laboratory glassware — Single-volume pipettes*

3 Terms and definitions

For the purposes of this document, the following terms and definitions apply.

3.1

natural rubber latex concentrate

natural rubber latex from *Hevea brasiliensis* containing ammonia and/or other preservatives, which has been subjected to some process of concentration

3.2

field natural rubber latex

natural rubber latex with or without a preservative and prior to concentration or any other processing

Note 1 to entry: The preservative is added to maintain the original state of the latex as it came from the tree.

3.3

magnesium content

content of magnesium equivalent to alkaline-earth metals, mainly magnesium and calcium, present in all soluble forms that may be titrated with ethylenediaminetetraacetic acid in field or concentrated natural rubber latex

4 Apparatus

4.1 **Burette**, 50 cm³ graduated.

4.2 **Analytical balance**, accurate to 0,1 mg.

4.3 **Volumetric pipettes**, of capacities 2 cm³, 5 cm³ and 10 cm³ complying with the requirements of ISO 648, class A.

5 Reagents

Use reagents of recognized analytical quality. And, wherever water is specified, use distilled water or water of equivalent purity.

5.1 Magnesium sulfate solution.

Dissolve 1,232 4 g magnesium sulfate heptahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in water and make up to 1 dm³ in a flask. 1 cm³ of this solution contains magnesium which is equivalent to 1 cm³ of 0,005 mol/dm³ EDTA.

5.2 EDTA solution, 0,005 mol/dm³.

Dissolve approximately 1,86 g of sodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in water and make up to 1 dm³. Standardize against the standard solution of magnesium sulfate specified in 5.1.

5.3 Masking agent solution.

Dissolve sufficient sodium hydrogen sulphide hydrate ($\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) to give at least 1,68 g sodium hydrogen sulfide (NaHS). Transfer into a 100 cm³ volumetric flask and make up to volume with water. 1 cm³ of this solution is equivalent to 1 cm³ of 0,3 mol/dm³ NaHS.

NOTE If the number of hydrate groups is not indicated ($x\text{H}_2\text{O}$), NaHS content may be calculated from the percentage of NaHS assay in the specification data. For example, if the percentage of NaHS assay equals 60,0 %, 2,80 g of $\text{NaHS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ is necessary to give 1,68 g of NaHS.

5.4 Eriochrome black T indicator.

Grind together, in a small pestle and mortar, 0,3 g of Eriochrome black T and 100 g of sodium or potassium chloride to give a homogeneous mixture.

5.5 Buffer solution of ammonium chloride/ammonium hydroxide.

Dissolve 67,5 g of ammonium chloride (NH_4Cl) in 250 cm³ of deionized water, mix with 570 cm³ of 25 % ammonium hydroxide (NH_4OH) and make up to 1 dm³ with deionized water. The solution should have a pH of about 10,5.

5.6 Standardization of EDTA.

Pipette 10 cm³ of the standard magnesium sulfate solution into a beaker. Add 200 cm³ of water and adjust the pH to 10,3 by adding 6 cm³ of the buffer solution. Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator and titrate with EDTA solution.

5.7 Calcium hydroxide powder.

6 Method A — Determination of magnesium content of field latex

6.1 Principle

This method determines the soluble concentration of divalent alkaline earth ions present in the latex after the dilution. The results are expressed as magnesium content on the assumption that other divalent alkaline earth ions, such as calcium, are only present at the micromolar concentration level.

The latex is diluted with water. The soluble magnesium content in the latex is determined by titration with the sodium salt of EDTA in the presence of $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ buffer using sulfide releasing agent as masking agent and Eriochrome Black T as indicator.

The magnesium content is expressed as a percentage of the total solids content of latex.

6.2 Procedure

Weigh approximately 2,0 g of the field latex into a conical flask and dilute to 100 cm³ with water.

Add 2,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution to keep the pH of latex solution between 10,0 and 10,5.

Then add 1,0 cm³ of 0,3 mol/dm³ NaHS to the latex solution, mix well and leave the solution for at least 10 s.

Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well.

Then titrate with the standard 0,005 mol/dm³ EDTA solution until the colour of the solution loses the last trace of red and becomes pure blue.

At the end of titration, add approximately 0,5 g of calcium hydroxide into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before disposing.

NOTE If the pH value of the solution is higher than 11 after adding 2,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution, the volume of buffer could be reduced in order to keep pH value in the range of 10,0 to 10,5.

6.3 Number of determinations

Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

6.4 Calculation of results

Calculate the magnesium content expressed as a percentage of the latex or a percentage of the total solid content using the following formula:

$$Mg_{\text{latex}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 100}{1\,000 \times W}$$

or

$$Mg_{\text{TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times 10\,000}{1\,000 \times W \times \text{TSC}}$$

where

Mg_{latex} is the magnesium content expressed as a percentage of the latex, in percent (%);

Mg_{TSC} is the magnesium content expressed as a percentage of the total solid content, in percent (%);

M_{EDTA} is the concentration of EDTA solution used, in moles per cubic decimetre (mol/dm³);

V_{EDTA} is the volume of EDTA solution used, in cubic centimetres (cm³);

W is the mass, of field latex taken, in grams (g);

TSC is the total solid content of field latex, expressed in percent (%).

6.5 Expression of result

The test result is the average of two determinations, rounded to two decimal places when the magnesium concentration is expressed as a percentage.

7 Method B — Determination of magnesium content of concentrated latex

7.1 Principle

Serum from concentrated latex is prepared by diluting 10 g of concentrated latex in 10 cm³ water, before coagulating with acetic acid. A certain portion of serum is then buffered to pH in the range of 10,0 to 10,5. Then masking agent, NaHS, and Eriochrome black T indicator are added before titration with ethylenediaminetetraacetic acid.

7.2 Procedure

7.2.1 Test portion

Take a portion of thoroughly mixed concentrated latex containing about 10,0 g of total solids. Determine the total solid content (TSC) of concentrated latex according to ISO 124.

7.2.2 Preparation of test solution

Dilute 10,0 g of concentrated latex sample with 10,0 cm³ water and coagulate with 5,0 cm³ of 25 % acetic acid solution until clear serum is obtained.

Pipette 10,0 cm³ of serum into a conical flask and add 4,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution pH 10,5 to raise the pH to the range of 10,0 to 10,5.

Add 1,0 cm³ of masking agent solution, 0,3 mol/dm³ NaHS, to the latex solution and mix well for at least 10 s. Add 0,1 g of Eriochrome black T indicator to the latex solution and mix well.

Titrate the residual magnesium content present in the resultant serum with the sodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in the presence of a buffer using Eriochrome Black T as indicator.

At the end of titration, add approximately 0,5 g of calcium hydroxide into the mixture, shake well and leave for at least 1 min before disposing.

NOTE If the pH value of solution is higher than 11 after adding 4,0 cm³ of ammonium chloride/ammonium hydroxide buffer solution, the volume of buffer could be reduced in order to keep pH value in the range of 10,0 to 10,5. The end-point is a little difficult to detect with latex and it is advisable to have an over-titrated solution at hand for comparison.

7.3 Number of determinations

Carry out the procedure in duplicate, using separate test portions obtained from the same batch of homogenized sample.

7.4 Calculation of results

Calculate the magnesium content, expressed as a percentage on the total solid content, using the following formula:

$$Mg_{\text{Based on TSC}} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} \times 24,31 \times W_{\text{Total serum}} \times 100}{1000 \times V_{\text{Pipetted serum}} \times \left(\frac{W_{\text{Latex sample}} \times TSC}{100} \right)}$$

where

- $Mg_{\text{Based on TSC}}$ is the magnesium content expressed as a percentage of the total solid content, in percent (%);
- M_{EDTA} is the concentration of EDTA, in moles per cubic decimetre (mol/dm³);
- V_{EDTA} is the volume of EDTA in titration, in cubic centimetres (cm³);
- $V_{\text{Pipetted serum}}$ is the volume of pipetted serum, in cubic centimetres (cm³);
- $W_{\text{Latex sample}}$ is the mass of the latex sample, in grams (g);
- TSC is the total solid content, expressed in percent (%);
- $W_{\text{Total serum}}$ is the mass of total serum, in grams (g):

$$W_{\text{Total serum}} = W_{\text{Latex sample}} - \left(\frac{W_{\text{Latex sample}} \times TSC}{100} \right) + V_{\text{Added water}} + V_{\text{Added acid}}$$

where

- $V_{\text{Added water}}$ is the volume of water added to dilute the sample at the beginning of the procedure (7.2.2), in cubic centimetres (cm³);
- $V_{\text{Added acid}}$ is the volume of 25 % acetic acid added to the serum for coagulation (7.2.2), in cubic centimetres (cm³).

7.5 Expression of result

The test result is taken as the average of two determinations, rounded to three decimal places when the concentration is expressed in % magnesium on the TSC.

8 Test report

The test report shall include the following information:

- a reference to this International Standard, i.e. ISO 17403;
- all details necessary for the complete identification of the product tested;
- the method of sampling;
- the type of instruments used;
- the results obtained and the units in which they are expressed;
- any unusual features noted during the determination;

- g) any operations not included in this International Standard to which reference is made, as well as any incident which might have affected the results.

Annex A (informative)

Precision

A.1 Method A — Determination of magnesium content of field latex

A.1.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272[1]. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.1.2 The precision data are given in Table A.1. The precision parameters should not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95 % confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.1.3 The results contained in Table A.1 are average values and give an estimate of the precision of this test method. The results were obtained from an interlaboratory test programme (ITP) carried out in 2012 where six laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely A and B which were prepared from high-ammonia latex.

Before the bulk was sub-sampled into three bottles labelled A, B and C, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus essentially samples A, B and C were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.1.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the ITP.

A.1.5 Repeatability: the repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.6 Reproducibility: the reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in Table A.1. Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.1.7 Bias: in test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.1 — Level 1 and type 1 precision data for magnesium content in field latex

| Material | Mean | Within-laboratory | | | Between laboratories | | | Number of laboratories |
|----------|-------|-------------------|-------|---------|----------------------|-------|---------|------------------------|
| | | s_r | r | (r) | s_R | R | (R) | |
| A | 0,020 | 0,002 | 0,004 | 21,3 | 0,009 | 0,026 | 131,0 | 6 |
| B | 0,039 | 0,002 | 0,006 | 14,4 | 0,012 | 0,033 | 83,6 | 6 |
| C | 0,068 | 0,002 | 0,004 | 6,4 | 0,020 | 0,056 | 82,4 | 6 |

s_r is the within-laboratory standard deviation (in measurement units);
 r is the repeatability (in measurement units);
(r) is the relative repeatability;
 s_R is the between-laboratory standard deviation (for total between-laboratory variation in measurement units);
 R is the reproducibility (in measurement units);
(R) is the relative reproducibility.

A.2 Method B — Determination of magnesium content of concentrated natural rubber latex

A.2.1 The precision of the test method was determined in accordance with ISO/TR 9272[1]. Refer to this document for terminology and other statistical details.

A.2.2 The precision data are given in [Table A.2](#). The precision parameters should not be used for acceptance or rejection of any group of materials without documentation that the parameters are applicable to those particular materials and specific test protocols of the test method. The precision is expressed on the basis of a 95 % confidence level for the values established for repeatability r and reproducibility R .

A.2.3 The results contained in [Table A.2](#) are average values and give an estimate of the precision of this test method. The results were obtained from an ITP carried out in 2012 where eight laboratories took part in performing duplicate analyses on two samples namely D and E which were prepared from high-ammonia latex. Before the bulk was sub-sampled into two bottles labelled D and E, it was filtered and homogenized by thorough stirring. Thus essentially, samples D and E were the same and were treated as such in the statistical computations. Each participating laboratory was required to carry out the test using these two samples, on the dates given to them.

A.2.4 A Type 1 precision was evaluated based on the method of sampling used for the ITP.

A.2.5 Repeatability: the repeatability r (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in [Table A.2](#). Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated r (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.6 Reproducibility: the reproducibility R (in measurement units) of the test method has been established as the appropriate value tabulated in [Table A.2](#). Two single test results, obtained in the same laboratory under normal test method procedures that differ by more than the tabulated R (for any given level) should be considered to have come from different, or non-identical, sample populations.

A.2.7 Bias: in test method terminology, bias is the difference between an average test value and the reference (or true) test property value. Reference values do not exist for this test method since the value (of the test property) is exclusively defined by the test method. Bias cannot therefore be determined for this particular method.

Table A.2 — Level 1 and type 1 precision data for magnesium content in concentrated latex

| Material | Mean | Within-laboratory | | | Between laboratories | | | Number of laboratories |
|----------|---------|-------------------|-------|---------|----------------------|-------|---------|------------------------|
| | | s_r | r | (r) | s_R | R | (R) | |
| D | 0,004 2 | 0,000 3 | 0,001 | 18,15 | 0,002 | 0,005 | 118,90 | 8 |
| E | 0,007 2 | 0,000 2 | 0,001 | 8,96 | 0,002 | 0,006 | 85,59 | 8 |

s_r is the within-laboratory standard deviation (in measurement units);
 r is the repeatability (in measurement units);
 (r) is the relative repeatability;
 s_R is the between-laboratory standard deviation (for total between-laboratory variation in measurement units);
 R is the reproducibility (in measurement units);
 (R) is the relative reproducibility.

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินเฉพาะทางของ สทอ. เท่านั้น
 ห้ามทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต

Bibliography

- [1] ISO/TR 9272, *Rubber and rubber products — Determination of precision for test method standards*

ตาราง output โครงการ RDG5450025

โครงการ “การพัฒนาวิธีการไทเทรตที่ปราศจากไซยาไนด์สำหรับวิเคราะห์ปริมาณแมกนีเซียมในน้ำยางพาราเพื่อเสนอกำหนดเป็นมาตรฐานไทยและมาตรฐานระหว่างประเทศ”

| Output | | ในกรณีล่าช้า (ผลสำเร็จไม่ถึง 100%) ให้ทำนาระบุสาเหตุ และการแก้ไข | |
|---|-------------|--|--|
| กิจกรรมในข้อเสนอทั้งโครงการ | ผลสำเร็จ(%) | ระยะเวลา เดือนที่ | ที่ทำนดำเนินการ |
| 1.1 ดำเนินการค้นคว้าเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 100% | 1-6 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว |
| 1.2. ศึกษาการตรวจสอบความน่าเชื่อถือของวิธีตามมาตรฐานของ ISO | 100% | 2-9 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว |
| 1.3. ติดต่อห้องปฏิบัติการทั้งภายในประเทศ | 100% | 2-9 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว |
| 1.4. ติดต่อห้องปฏิบัติการภายนอกประเทศ | - | 2-9 | ไม่ได้ดำเนินการเนื่องจากข้อมูลภายในประเทศเพียงพอต่อการยื่นเอกสารต่อสถาบัน ISO |
| 2.1 ตรวจสอบความน่าเชื่อถือของวิธีตามมาตรฐานของ ISO | 100% | 2-9 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว |
| 2.2 เปรียบเทียบกับวิธีทางสเปกโทรสโคปี | 100% | 2-9 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว |
| 3.1 ตรวจสอบวิธีร่วมกับห้องปฏิบัติการภายในประเทศ | 100% | 5-20 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว |
| 3.2 ตรวจสอบวิธีร่วมกับห้องปฏิบัติการภายนอกประเทศ | - | 5-20 | ไม่ได้ดำเนินการเนื่องจากข้อมูลภายในประเทศเพียงพอต่อการยื่นเอกสารต่อ ISO และทาง ISO ยอมรับในผลที่ได้รับแล้ว |
| 4.1 สรุป นำเสนอผลงานและปรับปรุงแก้ไขวิธีและจัดทำร่างมาตรฐานเสนอสมอ. | 100% | 1-24 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว โดยส่งร่างฉบับภาษาไทยให้ กว.253 เรียบร้อยแล้ว |
| 4.2 สรุป นำเสนอผลงานและปรับปรุงแก้ไขวิธีและจัดทำร่างมาตรฐานเสนอ ISO | 100% | 1-24 | ดำเนินการศึกษาเสร็จสิ้นแล้ว ประกาศเป็นมาตรฐาน ISO แล้ว ในปี 2557 หมายเลข ISO 17403:2014 |