

Si69 中硫质量分数的测定

苏桂君,肖秀梅,刘立,郭忠席

(桦林轮胎有限责任公司 监测中心,黑龙江 牡丹江 157032)

摘要:提出了用氧瓶燃烧法测定 Si69 中硫质量分数的方法。通过改变称样量和氧气通入时间的试验,确定称样量为 0.015~0.025 g,氧气通入时间不少于 40 s。该方法可以准确地测定 Si69 中的硫质量分数,测定的绝对误差不大于 0.003,标准偏差不大于 0.002 1。

关键词:Si69;硫质量分数;称样量;通氧气时间

中图分类号:TQ330.38*5;TQ330.1 **文献标识码:**B **文章编号:**1006-8171(2000)11-0692-03

随着轮胎工业的发展,子午线轮胎的地位越来越重要, Si69 作为橡胶活性剂和硫化助剂广泛地应用于子午线轮胎的配方中。硫质量分数是 Si69 质量检测的重要项目之一,其测定方法目前还没有国家标准或行业标准出台,在倍耐力公司的方法中采用氧化硫红外吸收法。本工作提出了用氧瓶燃烧法测定 Si69 中的硫质量分数。

1 实验

1.1 主要原材料

Si69,外观为黑色小颗粒,三乙氧基硅-丙基-四硫化物/高耐磨炭黑混合比例为 1:1,南京曙光化工厂产品(样 1),洪城有机硅厂产品(样 2)。

1.2 主要试剂及配制

(1) 0.01 mol·L⁻¹ EDTA 标准溶液(按 GB 601—88 配制及标定)

(2) 0.01 mol·L⁻¹氯化钡-氯化镁标准溶液的配制和标定

称取 2.4 g 氯化钡及 1.1 g 氯化镁(质量精确至 0.1 g)于 250 mL 烧杯中,加入 1 mL 1:6 (体积比)的盐酸和 100 mL 水溶解,溶解完全后,转移至 1 000 mL 容量瓶中,用新煮沸并冷却的蒸馏水稀释至刻度,摇匀。

准确吸取 20.00 mL 上述溶液于 250 mL 锥形瓶中,加 2 滴甲基橙指示液,溶液呈红色,用 1:1 (体积比)的氨水中和使之呈淡黄色,再加 10 mL 氯化铵-氨水缓冲溶液(pH 值为 10)、5~8 滴铬黑 T 指示液,溶液呈紫红色,用 0.01 mol·L⁻¹的 EDTA 标准溶液滴定至蓝色为终点。

氯化钡-氯化镁标准溶液的浓度 C 按下式计算:

$$C = \frac{C_1 V_1}{V}$$

式中 C_1 ——标定用 EDTA 标准溶液的浓度, mol·L⁻¹;

V_1 ——标定消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V ——吸取氯化钡-氯化镁溶液的体积, mL。

1.3 测试步骤

(1) 称取 0.015~0.025 g 样品(质量精确至 0.000 02 g),用滤纸折叠包好固定在缠好的铂丝上,并留出一小条纸尾。

(2) 在 500 mL 燃烧瓶中加入 20 mL 质量分数为 0.01 的过氧化氢溶液,然后通入氧气,时间不少于 40 s,点燃纸尾,立即插入瓶中,按紧瓶塞,慢慢将燃烧瓶侧倒。此时样品和滤纸在铂丝的催化下在氧气中充分燃烧,温度可达 1 000 ℃。待燃烧完毕后,将燃烧瓶充分振动至瓶内白烟消失,静置 10 min。打开瓶塞,用

少量蒸馏水淋洗瓶塞及铂丝,洗液合并于燃烧瓶中。

(3)准确加入 20.00 mL 氯化钡-氯化镁标准溶液于燃烧瓶中,置电炉上加热,煮沸 1~2 min,冷却至室温,然后加入 10 mL 氯化铵-氨水缓冲溶液,再加入 5~8 滴铬黑 T 指示液,用 0.01 mol L⁻¹的 EDTA 标准溶液滴定,溶液颜色由红→紫→纯蓝色即为终点。

1.4 试验结果的表述

Si69 中的硫质量分数 S 按下式计算:

$$S = \frac{(CV' - C_1V_1) \times 32.06}{1000m}$$

式中 C ——氯化钡-氯化镁标准溶液的浓度, mol L⁻¹;

V' ——加入氯化钡-氯化镁标准溶液的体积, mL;

C_1 ——滴定用 EDTA 标准溶液的浓度, mol L⁻¹;

V_1 ——试验消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

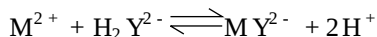
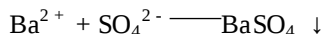
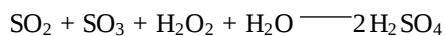
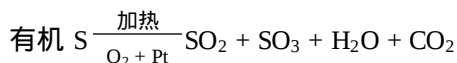
m ——试样的质量, g;

32.06——硫的相对原子质量。

2 结果与讨论

2.1 反应原理

硫质量分数测定的反应原理如下:



2.2 测试条件的选择

(1)称样量

在其它条件不变的情况下,改变称样量进行测定。当称样量分别为 10.37, 10.92, 17.69, 21.59, 27.89, 31.84, 49.67 和 50.99 mg 时,硫质量分数测定结果分别为 0.120 4, 0.108 1, 0.119 2, 0.119 9, 0.110 0, 0.108 1, 0.105 2 和 0.101 5。由此可以看出,称样量大时,燃烧瓶中的氧气量不足,燃烧不完全,使测定结果偏低;称样量较小时,称量误差较大,

且因 Si69 为两种物质的混合物,当试样存在造粒不好引起混合不均匀时,所称试样不能完全代表整体试样的性能,测定结果的偏差较大。通过一系列对比试验,选择称样量在 0.015~0.025 g,测定结果比较准确,精密度也较高。

(2)通氧时间

首先应选好氧气源。如果用钢瓶直接通入,要考虑到通入时钢瓶的压力及与火源的距离。我们选用氧气袋,使用它比较安全,且容易掌握氧气通入量。在其它条件一定的情况下,改变氧气通入时间进行测定。当氧气通入时间分别为 15, 25, 45 和 55 s 时,硫质量分数测定结果分别为 0.100 8, 0.113 0, 0.119 4 和 0.119 7。由此可以看出,氧气量不足时,样品燃烧分解不完全使测定结果偏低。因此通入氧气的的时间应不少于 40 s,而且通入时,导管应尽可能伸入瓶底(但不能接触吸收液),以便充分采集氧气。

(3)与洪城有机硅厂的企业标准相比,本方法省略了“氧瓶中燃烧反应后将燃烧瓶移至电炉上加热驱赶二氧化碳气体”这一步骤,由于加入氯化钡-氯化镁标准溶液后加热使硫酸钡沉淀完全的同时就可驱赶二氧化碳气体,省去前面的电炉加热步骤对测定结果并无影响,并节省了试验时间。

2.3 测试中应注意的几个问题

(1)由于称样量较小,为了减少在转移过程中的损失,可直接在滤纸上称量试样。但滤纸需事先在 105℃ 的烘箱中烘 1 h,滤纸也不应太大,最好在 0.07~0.08 g 以刚好包严试样为宜。滤纸如果太大,不但燃烧时多消耗氧气量,其灰烬也影响操作人员对试样是否燃烧完全现象的观察。

(2)铂丝缠绕滤纸时应使试样缠至铂丝中,使铂起到催化作用。通完氧气应立即点燃试样并放入燃烧瓶中。

(3)在络合滴定中,加入少量铬黑 T 指示剂时,它首先与 Mg^{2+} 生成红色络合物 MgIn^- , 然后与 Ba^{2+} 生成红色络合物 BaIn^- 。当用 EDTA 标准溶液滴定时,EDTA 先与 Ba^{2+} 络合,然后再与 Mg^{2+} 络合而使指示剂变为纯蓝色,指示剂达到终点,颜色由红→紫→紫蓝→纯

蓝。在滴定过程中溶液由紫蓝到纯蓝的颜色是逐渐变化的,过渡时间相对较长,需要操作人员非常细心地观察溶液颜色的变化,掌握好指示剂终点的颜色,才能使测定结果准确。

(4)样品燃烧后,应仔细观察溶液中是否有小颗粒,若发现黑色粒状物质存在,则说明样品没有燃烧完全,应弃去重做。

2.4 试验方法的精密度

进行8次平行测定,样品1中硫质量分数测定结果分别为0.119 9,0.119 3,0.116 8,0.118 4,0.116 3,0.121 0,0.122 2和0.120 5,测定结果的平均值为0.119 3,标准偏差为0.002 0;样品2中硫质量分数测定结果分别为0.115 6,0.115 7,0.117 9,0.114 1,

0.118 7,0.113 7,0.115 7和0.119 3,测定结果的平均值为0.116 3,标准偏差为0.002 1。两个样品测定的绝对误差均不大于0.003。

3 结语

采用化学方法测定Si69中的硫质量分数,原理可靠,操作简单安全,测定速度快。在倍耐力公司方法中,Si69中硫质量分数的指标范围是0.11~0.13,本方法的测定结果均在此范围内,标准偏差为0.002 1,证明此方法影响因素较少,精密度较高,对鉴定Si69的质量有一定的参考价值。

收稿日期:2000-06-28

欢迎订阅 2001 年《轮胎工业》

《轮胎工业》是北京橡胶工业研究设计院主办、国内外公开发行的轮胎工业综合性专业刊物,创刊于1981年,刊号为ISSN 1006-8171 CN 11-3478/TQ。

《轮胎工业》报道轮胎行业及相关行业的发展动向、科技研究成果、产品开发和生产经验以及市场信息。设有专论、综述、结构设计、原材料、配方、工艺、设备、行业动态、国内外消息、国内外简讯等栏目。

《轮胎工业》为月刊,大16开国际版,内文为64页胶版纸,彩封彩插为进口铜版纸。每份全年定价120元。

2001年《轮胎工业》征订工作已开始,已入会以及拟入会的单位请按规定交纳会费,其它订阅者请向编辑部索取订单,联系人:张川女士。

欢迎订阅,欢迎撰稿,欢迎刊登广告!

编辑部地址:北京西郊半壁店北京橡胶工业研究设计院

邮政编码:100039

电话:(010) 68182211-2149;(010) 68228465

广告发行部电话:(010) 68156717

传真:(010) 68156717

网址: <http://www.rubbertire.com.cn>

E-mail: cri_public.east.net.cn

美国研究机构预测 2010 年 中国汽车需求近 500 万辆

中图分类号:U469 文献标识码:D

据美国证券研究机构——标准普尔公司8月22日公布的一份报告预测,亚洲汽车需求将持续高速增长,今后10年内,日本以外亚洲地区的汽车需求将以平均每年8.3%的速度增长,到2010年达到1480万辆,占全球需求总量的20%。若将日本包括在内,到2010年亚洲汽车需求将占全球总量的30%。

标准普尔公司预测,汽车需求排名前5位的亚洲国家中,日本的需求将从去年的586万辆增加到2010年的700万辆;中国将从192万辆增加到467万辆;韩国将从127万辆增加到265万辆;印度将从83万辆增加到220万辆;泰国将从22万辆增加到125万辆。

但是这家机构认为,亚洲地区仍然处在金融危机之后的恢复期,近期的汽车需求不如远期那么看好。此外,由于对利率提高和美国经济放慢的担心,亚洲的货币和股市近几个月受到了削弱,提高利率的压力也在增加,从而会影响到汽车的需求。

(摘自《中国汽车报》,2000-08-30)