

两种气相法白炭黑水分测定方法的比较

陈 宏, 陶 萍, 陈晓丽, 胡文军

(中国工程物理研究院 结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 使用卡尔·菲休库仑法和重量法分别测定了两种气相法白炭黑微粉中的水分质量分数, 为白炭黑水分测定提供了技术途径, 并对两种测定方法进行了比较。研究表明: 卡尔·菲休库仑法与重量法皆可用于固体物质的水分测定, 且库仑法精度较高, 更适用于微量水的测定, 而重量法适用于较高水分质量分数的测定。

关键词: 卡尔·菲休库仑法; 重量法; 气相法白炭黑; 水分

中图分类号: T Q330. 1; T Q330. 38⁺³ 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)02-0103-03

气相法白炭黑是一种高比表面积、高补强的超细固体微粉, 对其作为补强性填料应用于橡胶制品行业的研究已广泛开展^[1-3], 有实验证明白炭黑水分质量分数对制品性能存在一定影响, 当水分质量分数从 0. 002 9 提高到 0. 086 7 时, 制品的拉伸强度和撕裂强度明显下降, 因此准确地测定白炭黑的水分质量分数对制定白炭黑的脱水工艺和评估脱水效果十分重要。目前, 国内外测定湿度、水分的方法较多, 大体可分为物理测定法和化学测定法两大类, 物理测定法多为相对测定法, 化学测定法为绝对测定法^[4]。本工作分别采用物理测定法中的重量法和化学测定法中的卡尔·菲休(Karl Fischer)库仑法测定了两种气相法白炭黑的水分质量分数, 并对两种测定方法及其结果进行了初步比较和分析。

1 实验

1.1 原材料

试验对象为经硅亚氨表面处理之后的和未经处理的德国 Wacker T40 气相法白炭黑。试样外观皆为白色粉末, 但未处理样品有明显结块现象, 试样中存在较多疏松状颗粒; 经表面处理之气相法白炭黑则呈现均匀的细粉状。

作者简介: 陈宏(1973-), 男, 四川岳池人, 中国工程物理研究院工程师, 学士, 现从事高分子材料研究工作。

1.2 测试仪器与试验条件

CA-06 微量水分测定仪, VA-06 水分蒸发器, 日本三菱公司产品; METTLER AB104 电子天平, 精度为 0. 1 mg, 瑞士产品。

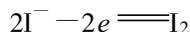
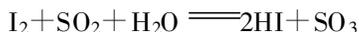
试验条件: 环境温度 19 °C, 相对湿度 60%。

1.3 测试方法

1.3.1 卡尔·菲休库仑法

(1) 测定原理

卡尔·菲休库仑法是一种快速水分测定方法, 具有快速、准确和便于实现自动化等优点, 而且非常适合于微量水测定, 因此, 近年来发展很快, 商品仪器也不断涌现, 日本于 1979 年将该方法定为标准方法。其原理是利用水与碘的定量反应生成碘化氢, 在含有碘化氢吡啶及二氧化硫的有机溶液中通过电解, 使溶液中的碘化氢在阳极上又氧化成碘, 如此重复进行, 直到试剂中的水全部反应完毕为止^[5]。反应的终点用一对铂电极所组成的指示系统来确定。主要反应如下:



按照法拉第(Faraday)定律, 电解产生的碘与消耗的电量成正比。由上式可见, 1 mol 碘与 1 mol 水反应, 因此, 1 mg 水相当于 10. 71 C 电量。基于此原理, 样品中的水分质量分数可根据电解过程所耗的电量求得。

(2) 测试参数

由于固体气相法白炭黑不能溶于卡尔·菲休试剂,因此水分质量分数的测定不能采取直接进样分析的方法,而需借助于 VA-06 水分蒸发器将样品中水分蒸发后,通过载气带入滴定池进行测定。试验中,载气选取纯度为 99.999% 的高纯氮气,为保证管路系统的安全及样品中水分被完全吸收,载气输出压力为 0.2 MPa,最高不超过 0.3 MPa,流速定为 200 mL·min⁻¹,滴定池搅拌速度设定为 4~5 级。滴定参数的设置经对相关资料的研究及对比试验,在 CA-06 主机上按下 TITR 键选择一个滴定文件,设置如下:

- 滴定时间控制参数(TITR TIME)(滴定开始延迟时间-滴定时间): 1-3 min;
- 终点检测水平(SENS): 0.1 μg·s⁻¹;
- 蒸发器温度(VA-T): 200 °C;
- 样品船移动程序(VA-P)(后清洗时间-空白清除时间-样品船冷却时间): 1-2-2 min;
- 计算公式

$$C = \frac{M-B}{W-w} \times 10^{-6}$$

式中 C ——水分质量分数;
 M ——水分测定值, μg;
 B ——空白值, μg;

W ——试样与进样器质量之和, g;

w ——进样器质量, g。

1.3.2 重量法

参照原化学工业部标准辽 Q 1077—81“气相法白炭黑干燥减量”的方法进行测定。

称取约 0.5 g 气相法白炭黑样品(质量精确至 0.000 2 g)放入已恒定质量的称量瓶(Φ50 mm×30 mm)中。半开瓶盖,将其放入约 106 °C 的恒温烘箱中保持 2 h,然后盖上称量瓶,放入干燥器中,冷却 30 min 后称量。水分质量分数按下式计算:

$$X = \frac{A-B}{G}$$

式中 X ——水分质量分数;

A ——称量瓶与样品质量之和, g;

B ——烘干后称量瓶与样品质量之和, g;

G ——白炭黑样品质量, g。

2 结果与讨论

用卡尔·菲休库仑法测定的两种白炭黑水分质量分数结果见表 1。

用重量法测定的两种白炭黑水分质量分数结果见表 2。

表 1 卡尔·菲休库仑法测定的气相法白炭黑水分质量分数

项 目	试 样 编 号							
	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4
取样量/g	0.018 4	0.018 7	0.018 3	0.018 5	0.016 5	0.021 3	0.019 8	0.023 4
水分净质量/μg	1 267.3	1 270.0	1 234.9	1 238.7	185.9	229.7	219.8	257.7
水分质量分数	0.068 9	0.067 9	0.067 5	0.067 0	0.011 3	0.010 8	0.011 1	0.011 0
水分质量分数均值	0.067 8			0.011 0				
标准偏差	8.06×10 ⁻⁴			2.08×10 ⁻⁴				
相对标准偏差	0.011 9			0.018 9				

注: 1)1-X 代表未经表面处理之 Wacker T40,称为 1 号试样; 2)2-X 代表经硅亚氮表面处理之 Wacker T40,称为 2 号试样。

由表 1 和 2 的数据可以看出,未经表面处理的 Wacker T40 气相法白炭黑水分质量分数约为 0.07,而同批次经有机试剂处理的样品水分质量分数降至约 0.01。其原因主要在于气相法白炭黑具有较高比表面积,表面分布大量的羟基,在氢键的作用下会吸附空气中的水分,长时间存放会造成水分质量分数上升;而有机结构控制剂能与白炭黑上的羟基反应,使一部

分羟基转化为有机基团,从而在白炭黑与空气之间形成了一层隔离层,有效抑制了细粒子白炭黑对水分的吸附,故采用表面处理是白炭黑除水的一个有效途径。

比较卡尔·菲休库仑法与重量法测定的同种试样水分测定值,其水分质量分数较为接近。进一步分析发现,卡尔·菲休库仑法测定结果较重量法水分测定值稍低,1 号试样绝对值相差

表 2 重量法测定的气相法白炭黑水分质量分数

项 目	试 样 编 号							
	1-1	1-2	1-3	1-4	2-1	2-2	2-3	2-4
取样量/g	0.507 5	0.505 0	0.521 3	0.431 9	0.421 8	0.474 7	0.548 0	0.485 2
水分净质量/g	0.036 1	0.036 0	0.037 4	0.030 9	0.004 5	0.005 3	0.006 4	0.005 8
水分质量分数	0.071 1	0.071 3	0.071 7	0.071 5	0.010 7	0.011 2	0.011 7	0.012 0
水分质量分数均值	0.071 4				0.011 4			
标准偏差	2.58×10^{-4}				5.72×10^{-4}			
相对标准偏差	0.003 61				0.050 2			

注: 同表 1。

0.003 6(相对低 5.0%), 2 号试样绝对值相差 0.000 4(相对低 3.5%)。初步分析这种差异与测定方法的不同有关, 因重量法测定时质轻的粉状气相法白炭黑处于大容量的恒温干燥箱内, 其内部热空气场的气流可能将微量白炭黑细粉带出称量瓶, 造成水分测定结果偏高, 此因素对微粉质量更轻的未经表面处理的白炭黑影响更大, 因而导致 1 号试样结果偏差更大一些。

由以上分析可以看出, 虽然测定方法不同使结果存在一定差异, 但这种偏差较小(不大于 5%), 说明两种测定方法皆适用于固体水分质量分数的测定。比较高水分的 1 号试样和低水分的 2 号试样测定结果可知, 1 号试样重量法水分测定相对标准偏差值较库仑法低, 数据更为集中, 因而重量法更适用于高水分质量分数的试样; 而对于低水分的 2 号试样, 库仑法的相对标准偏差值更低, 故卡尔·菲休库仑法更适用于低水分质量分数的试样。由此证实了卡尔·菲休库仑法是适用于微量水分质量分数测定的一种绝对方法。比较重量法与卡尔·菲休库仑法, 在保证一定的数据准确性的基础上, 卡尔·菲休库仑法测定时所需试样量很少, 仅 20 mg 左右, 仪器自动化程度高, 操作简便、快捷, 在较短时间内即可完成测定。另外, 卡尔·菲休库仑法也可用于气体和液体的水分测定, 具有更为

广阔的应用前景。

3 结论

(1) 未经表面处理的气相法白炭黑水分质量分数约为 0.07, 经硅亚氨表面处理的气相法白炭黑水分质量分数约为 0.01, 表面疏水处理是降低气相法白炭黑运输和贮存中吸附水分的有效途径之一;

(2) 卡尔·菲休库仑法与重量法皆适用于气相法白炭黑等固体微粉水分质量分数测定;

(3) 由数据精确度可见, 卡尔·菲休库仑法更适于微量水测定, 而重量法则适于较高水分质量分数的测定;

(4) 卡尔·菲休库仑法更为高效, 应用面更广。

参考文献:

- [1] 李光亮. 二氧化硅对硅橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1991, 14(6): 433.
- [2] 王月眉. 白炭黑及其对硅橡胶力学性能的影响[J]. 有机硅材料及其应用, 1991(5): 11.
- [3] 王伟良. 白炭黑在硅橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品, 1991, 12(1): 23.
- [4] 李英干, 范金鹏. 湿度测量[M]. 北京: 气象出版社, 1990. 414.
- [5] 严辉宇. 库仑分析[M]. 北京: 新时代出版社, 1985. 321.

收稿日期: 1999-08-09

Comparison between two determinations for water content in fumed silica

CHEN Hong, TAO Ping, CHEN Xiao-li, HU Wen-jun

(Institute of Structure Mechanics, CAEP, Mianyang 621900)

Abstract: The water content in fumed silica was determined by Coulometric Karl Fischer titrimetry and gravimetric method respectively and these two determinations were compared. The results

showed that both could do for determining the water content in fumed silica, but the former was more suitable for determining the micro content of water in fumed silica because of its higher accuracy.

Keywords: Coulometric Karl Fischer titrimetry; gravimetric method; fumed silica; content of water

马朗贡尼胎面公司推出 非破坏性轮胎检验机

中图分类号: TQ336.1+9 文献标识码: D

英国《轮胎和配件》1999 年第 6 期 32 页报道:

马朗贡尼胎面公司为翻胎工业开发了两款非破坏性轮胎检验机, 用于中到大型翻胎厂的 ITT S2000 和用于中型翻胎厂的 ITT S1000。

经过多年研究, 马朗贡尼发现最可靠的检验方法是真空室剪切成像术, 但必须找到解决这一技术成本过高问题的途径。通过简化计算机软件程序和采用新的激光技术可降低这一方法的成本。

新型检验机以剪切成像术为基础, 这一技术特别适于辨认脱层, 从而避免了漏检最危险的胎体破坏, 降低了翻新成本。与以气、水为基础的超声波检验系统相比, 剪切成像术有一系列的优点。采用气体超声波检验, 在出现内部异常情况时信号会产生偏离, 而在水中进行超声波检验, 由于要擦净和干燥轮胎, 需要较长的处理时间。

高档的 ITT S2000 可以在打磨前鉴定带束层脱层, 也可用于翻新后的成品检验。剪切成像术可逐段分析轮胎, 最多可将轮胎分为 8 段, 操作人员可在屏幕上观察其中的任意一段, 也可同时观察所有段。

将特定部位放大后观察和利用机器的打印设备可更精细地分析有缺陷的断面。试验机显像分辨率为 $2 \sim 5 \text{ mm}^2$, 从而可甄别微小的脱层。完成 8 段检验时间为 2 min, 如果分析的节段较少, 则所需检验时间相应减少。ITT S2000 的其它特点包括可保存受检轮胎的数据, 自动装胎、卸胎等。

ITT S1000 是为中型翻胎厂设计的, 是

ITT S2000 的廉价替代型。尽管 ITT S1000 的精度与 ITT S2000 非常接近, 但其软件不够灵活。该机只能同时检验 8 段, 不能任选检验的段数。此外, 装胎需用人工, 尽管可任选一台提升机, 能辨认的缺陷大于 5 mm^2 , 总检验时间为 4 min。ITT S2000 和 ITT S1000 都可检验断面 $44.45 \sim 60.96 \text{ cm}$ 的轮胎。两种机型都已经过检验, 可以投放市场。

(涂学忠摘译)

美国管带供求量

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: E

万美元

项 目	1992 年	1997 年	2002 年
胶带销售量			
汽车	52 000	71 000	87 500
家电和办公设备	21 000	28 500	36 000
工业机械和设备	11 000	15 000	18 500
非公路用设备	8 000	12 400	16 000
非汽车输送设备	6 800	8 000	11 000
其它市场	5 000	7 000	9 000
胶带产量			
平带	44 100	65 500	82 000
非平带	55 600	65 000	74 000
胶管销售量			
汽车	62 500	75 000	99 000
家电和办公设备	22 000	28 000	34 000
工业机械和设备	16 000	24 000	30 500
非公路用设备	11 800	16 000	20 000
非汽车输送设备	10 500	12 000	17 500
其它市场	3 000	6 900	9 000
胶管产量			
汽车胶管	57 100	84 000	115 000
液压胶管	21 200	30 500	39 000
其它工业胶管	28 800	42 500	56 000
水管	13 000	11 500	13 000
气管	12 000	11 500	13 000

涂学忠摘译自美国“Rubber & Plastics News”

1999-07-14, P13