

炭黑吸碘值测定原理的讨论

周 胜

(化工部曙光橡胶工业研究所 541004)

摘要 从炭黑的结构分析了炭黑的吸附性质及其对碘的吸附过程,由此对国标 GB/T3780.1—91 规定的炭黑吸碘值测定方法进行了讨论,着重对试验温度、标准溶液浓度及取样量的规定进行论述,认为国标方法主要用于炭黑表面含极性官能团很少的炉法炭黑的吸碘值测定。要使测得的炭黑吸碘值与低温氮吸附法测得的炭黑比表面积相一致,碘溶液浓度($1/2I_2$)应为 $0.0473\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

关键词 炭黑,吸碘值,炉法炭黑,吸附性质

炭黑的比表面积是炭黑的重要性质之一。由于炭黑的吸碘值与其比表面积有很大的相关性,且测定其碘吸附是一种设备简单、操作速度快和费用低廉的试验方法,因而广泛用于炭黑的质量控制。由于炭黑的吸碘过程是个非常复杂的过程,这个过程与炭黑比表面积、表面孔隙的分布性及碘和炭黑的相互作用有关,故 GB/T3780.1—91 炭黑吸碘值测定方法(下简称国标方法)中对温度、吸附质浓度、称样量和平衡时间等都作了规定,领会这些规定对准确地测定炭黑吸碘值是有实际意义的。本文试图从理论上对国标的规定进行分析,望同行指正。

1 炭黑结构与吸附性的相关性

经现代分析方法证实^[1],炭黑中的碳原子是以 sp^2 杂化轨道键合成大 π 电子平面共轭体系,键长 0.142nm ,键角 120° ,碳层面无规重叠成晶子,这些微准石墨晶体再结合成同心取向的粒子和聚集体,晶子周围含有不饱和的自由键,使得碳原子的力场没有呈饱和状态,即尚有剩余价力。炭黑的这种结构赋予了它能吸附其他分子的能力。

2 国标吸碘值测定方法简介

2.1 试验条件

温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(50 \pm 5)\%$,或

者温度 $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(65 \pm 5)\%$ 。

2.2 操作步骤

(1) A 法。取适量炭黑试样置于 125°C 烘箱中干燥 1h。按表 1 规定,称取已干燥炭黑试样于离心管中,加入 $c(1/2I_2) = 0.0473\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘溶液 25mL,加塞振荡 1min,立即进行离心分离。吸取 20mL 清液于碘量瓶中,用 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0394\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至终点。同时做一项空白试验。

表 1 A 法炭黑试样称取量

吸碘值范围, $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	试样量, g
0.0~130.9	0.5000
130.9~280.9	0.2500
280.9~520.9	0.1250
>520.9	0.0625

(2) B 法。取适量炭黑试样置于 125°C 烘箱中干燥 1h。按表 2 称取已干燥炭黑试样于离心管中,加入 $c(1/2I_2) = 0.0473\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碘溶液 40mL,加塞振荡 1min,立即进行离心分离。吸取 25mL 清液于碘量瓶中,用 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0394\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至终点。同时做一项空白试验。

从上面的操作步骤来看,A 法和 B 法是一致的,只是试样称取量、加入碘溶液体积数和吸取清液的体积数不同而已。

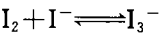
表 2 B 法炭黑试样称取量

吸碘值范围·g·kg ⁻¹	试样量·g
0.0~130.9	0.8000
130.9~280.9	0.4000
280.9~520.9	0.2000
>520.9	0.1000

3 炭黑吸碘值测定原理的讨论

3.1 炭黑吸附碘的动态过程

炭黑吸附碘是碘作为吸附质、炭黑为吸附剂的吸附过程。在碘溶于碘化钾溶液中，碘分子和碘离子共同存在，如下式：



碘是非极性分子，炭黑的结构使之具有吸附碘分子的能力。在较低碘溶液浓度下，吸附等温线属于 Langmuri 单分子层吸附类型^[2]，理想的吸附是炭黑的表面应该光滑均匀，当碘分子碰撞到炭黑表面上时，其中一部分就被吸附而放出吸附热，但是碘分子只有碰撞到尚未被吸附的空白表面上时才能发生吸附作用。当炭黑表面上已盖满一层吸附碘分子之后，炭黑本身具有的不饱和力场得到了饱和。已吸附在炭黑表面上的碘分子，当其热运动的动能足以克服碳原子力场的位垒时，可重新回到碘-碘化钾溶液相。所以碘分子在炭黑表面上的吸附是碘在炭黑表面吸附和解吸两种相反过程达到动态平衡的结果。

从上可知，炭黑吸附碘的能力既与炭黑本身性质有关，又与碘分子的热运动有关，而且又是吸附和解吸反复进行着，最后达到平衡的结果。为此，在国标规定的方法中，为使炭黑能充分接触碘溶液，并能对碘起充分的吸附作用而更易达到动态平衡，特别规定了振荡时间和离心分离。

4.2 温度、标准溶液浓度和称样量规定的意义

由于炭黑在合适浓度的碘溶液中，其吸附等温线属 Langmuri 单分子层吸附类型。假设 m_0 代表当炭黑表面上吸满单分子层时

的吸附量， m 代表碘平衡浓度为 c 时的实际吸附量，则炭黑吸附碘的等温过程可表示如下^[3]：

$$c/m = (1/m_0a) + c/m_0 \tag{1}$$

a 为吸附系数，它随温度和吸附热而变化，可用下式表示：

$$a = a_0e^{Q/RT} \tag{2}$$

式中 a_0 ——标准状态下的吸附系数；

Q ——吸附热；

R ——气体常数，8.314J·K⁻¹·mol⁻¹；

T ——温度，K。

对于放热吸附来说，当温度升高时，吸附系数 a 降低，吸附量相应减小；反之，则增加。而炭黑吸附碘属于放热吸附，所以温度升高时，测得的吸碘值是减小的；温度下降时，测得的吸碘值是增大的。

从上面分析可知，温度对炭黑吸碘值测定的影响是不容忽视的。为了消除温度对吸碘值的影响，使测试结果具有可比性，且能真实地表示炭黑比表面积，国标规定了试验的温度条件是很有必要的。

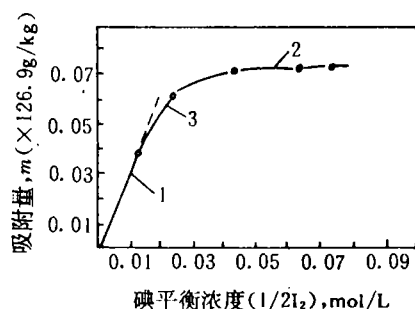
式(1)还可写成：

$$m = am_0c / (1 + ac) = am_0c^n \quad (0 < n < 1) \tag{3}$$

从上式可看出，在达到满单分子层吸附量之前，炭黑吸附碘与吸附后的碘平衡浓度有关，且与溶液中碘的平衡浓度成正比，实验证实了这一结论^[2]。附图为碘在炭黑表面上的吸附等温曲线。

从附图中可看到三种情况：①当吸附后的碘平衡浓度很低或吸附很弱时， $ac \ll 1$ ，则 $m = am_0c$ ， m 与 c 成直线关系；②当吸附后的碘平衡浓度适中时， $m = am_0c^n$ ，即 m 与 c 成指数函数关系；③当吸附后的碘平衡浓度足够高，或吸附很强时， $ac \gg 1$ ，则 $m = m_0$ ，即 m 与 c 无关。

要想测定炭黑的吸碘值，只要选附图中等温曲线的一点浓度来测定即可。但测定吸碘值主要目的是表征炭黑比表面积，即要求



附图 碘在炭黑表面上的吸附等温曲线

$$1-m=am_0c; \quad 2-m=m_0;$$

$$3-m=am_0c/(1+ac)=am_0c^n$$

每千克炭黑吸附碘的克数同低温氮吸附法(BET)测得的炭黑比表面积平方米数值相一致,也就是 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相当于 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。由于碘的浓度影响吸碘值,碘溶液浓度不同得到不同的吸碘值,那么要问碘的浓度是多少时,才能使测得的吸碘值与低温氮吸附法测得的炭黑比表面积两者相一致?据报道^[2],炉法炭黑在碘浓度 $(1/2I_2)$ 为 $0.0473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,碘化钾与碘的比例为 9.5:1 的溶液中,一克的吸碘值相当于一平方米低温氮吸附表面积,在这种条件下测得的吸碘值可直接表示炭黑的比表面积,所以国标方法规定了在测定时加入的碘标准溶液浓度 $(1/2I_2)$ 为 $0.0473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由于定量的碘加入到炭黑中时部分被吸附,会使最后的碘溶液浓度降低,而恰恰是吸附之后的碘平衡浓度影响炭黑的吸碘值,为此,作者认为,要使炭黑的吸碘值与低温氮吸附测得的比表面积相一致,理想的吸附状态是:当吸附与解吸达到平衡时,碘溶液的平衡浓度应由 $0.0473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降为某一定值。这一定值由碘在某种炭黑表面吸附的等温曲线根据低温氮吸附的表面积来决定,即 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相当 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 的碘平衡浓度。我们的实验证实了此碘平衡浓度并不是达到饱和吸附时的平衡浓度,所以那种认为测定时必须使

加入的碘质量满足单分子层饱和吸附显然是不对的。

由于炭黑的种类很多,比表面积(也可说是吸碘值)相差很大,按标准要求加入一定数量的碘溶液之后,如规定称样量都一样,则吸附后的碘平衡浓度可能不在所要求的浓度范围之内。为了使吸附后的碘平衡浓度为某一定值,即所测的吸碘值 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相当于 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的平衡浓度,必须根据吸碘值的大小来决定称样量。

国标方法依吸碘值的范围规定了不同的称样量,我们分析了它们的吸附情况,见表3。从表3中可知,A法和B法完全一致,两种方法对某一吸碘值范围的炭黑,吸附后的碘平衡浓度都相同。还进一步知道,所有不同吸碘值范围炭黑所规定的称样量,最后碘平衡浓度 $(1/2I_2)$ 都在 $0.0252 \sim 0.0473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。当吸碘值范围大于 $65.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,吸附后的碘平衡浓度 $(1/2I_2)$ 在 $0.0252 \sim 0.0370 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间;当小于 $65.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,吸附后的碘平衡浓度在 $0.0370 \sim 0.0473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。事实上,每种炭黑吸附碘,为了使其吸碘值相当于低温氮吸附的比表面积,需要有相对应的碘平衡浓度,而这只有在一定的碘吸附值之内,规定一个最佳称样量才能做到。而国标方法只是根据一定范围的吸碘值规定了相同的称样量,例如吸碘值在 $0.0 \sim 130.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的炭黑,规定的称样量为 0.5000 g ,笔者认为这是考虑到允许误差之故。

应当指出,硫代硫酸钠标准溶液是用来滴定吸附平衡后剩余的碘溶液,它对炭黑的吸附不会产生影响,如有影响也只是它的浓度与碘的浓度相差较大时,滴定至终点会产生体积误差,带来不准确的结果。所以在滴定分析中,一般要求滴定剂与被滴定物质的溶液浓度尽量接近,以减小实验误差。而从表3可知,在国标方法中规定的称样量在吸附实验后,其碘平衡浓度 $(1/2I_2)$ 往往在 $0.0252 \sim$

表 3 国标规定的称样量加入定量碘的吸附情况

吸碘值, g · kg ⁻¹	称样量, g	加碘量, mg	剩余碘量, mg	吸附后碘浓度(1/2I ₂), mol · L ⁻¹
A 法				
0.0~130.9	0.5000	150.1	150.1~84.6	0.0473~0.0268
130.9~280.9	0.2500	150.1	117.4~79.9	0.0370~0.0252
280.9~520.9	0.1250	150.1	115.0~85.0	0.0362~0.0268
>520.9	0.0625	150.1	<117.5	<0.0370
B 法				
0.0~130.9	0.8000	240.1	240.1~135.4	0.0473~0.0268
130.9~280.9	0.4000	240.1	187.7~127.7	0.0370~0.0252
280.9~520.9	0.2000	240.1	183.9~135.9	0.0362~0.0268
>520.9	0.1000	240.1	<188.1	<0.0370

0.0473mol · L⁻¹,所以对硫代硫酸钠标准溶液浓度的规定可放宽一点,而国标方法规定此标准溶液浓度为 0.0394mol · L⁻¹,似乎没有必要.再说,要配制如此精确的标准溶液也是很费力、费财的事。

3.3 炭黑样品的干燥

炭黑试样必须经烘干除去水分,否则,测得的吸碘值必定小于实际吸碘值。国标方法规定炭黑试样必须在 125℃ 烘箱中干燥 1h 后才能测定吸碘值,其目的就是为了除去炭黑试样的水分,当然也可能失去其它微量挥发性物质。我们对几种炭黑进行了在不同温度下烘干 1h 的失重实验,结果列于表 4。

表 4 几种炭黑在不同温度下干燥 1h 的失重情况

项 目	N220	N330	混气炭黑	天然气半补强炭黑
比表面积 m ² · kg ⁻¹	119	83	85	20
105℃ 失重, %	1.26	1.58	1.79	0.24
115℃ 失重, %	1.40	2.02	2.92	0.22
125℃ 失重, %	1.35	2.04	2.94	0.23

从表中可以看出天然气半补强炭黑在 105℃ 烘干 1h 就能完全除去水分,而其它三种炭黑则不行。根据它们的比表面积和在各种温度下的失重结果,可得出比表面积越大的炭黑越难干燥;反之,则越容易干燥。

3.4 炭黑吸碘值的评价

用炭黑的吸碘值来表征炭黑比表面积时,要考虑到吸碘值的测定只适宜于表面光

滑、均匀的单分子层物理吸附;若炭黑的表面及内部含有官能团及杂质,则对吸碘值测定产生很大的影响。这些官能团主要有羟基、羧基、酯基、醚基、内醚基等,它们均含有电负性很强的氧原子,都属于极性官能团。在以水为溶剂的碘溶液中,碘是非极性分子,水是极性分子,根据相似相容原理,上述极性官能团首先吸附极性较强的水分子而占据一定炭黑表面积,使碘不能在极性官能团区域内吸附,只能吸附在没有极性官能团的区域,导致炭黑表面吸附既有碘分子,也有水分子,因而碘的吸附不是满分子层吸附,使测试结果偏低,与用低温氮吸附法所测的炭黑比表面积结果相差较大。这些极性官能团比较稳定,在 125℃ 热空气中不能除去,只有在隔绝空气下高温加热才能被热裂解而释放出氢、一氧化碳、二氧化碳等^[4]。这些极性官能团的数量随炭黑挥发分含量成正弦分布,所以挥发分含量越多,对炭黑的吸碘值影响越大。

因此,炉法炭黑的表面含极性官能团少,挥发组分低,国标吸碘值测定方法适用于其质量控制,而对于 S 系列炭黑、天然气槽法炭黑及混气炭黑因含有大量的极性官能团,挥发组分多则不适用。

4 结语

炭黑的吸碘过程是碘在炭黑表面吸附和解吸两种相反过程达到动态平衡的结果。吸附量的大小与温度和碘溶液浓度有关,温度

升高,吸附量减少,在未达到满分子层饱和吸附时,吸附量与碘溶液的平衡浓度成正比。要使测得的吸碘值与低温氮吸附法的比表面积相一致,理想状态的吸附条件是吸附质碘溶液浓度($1/2I_2$)为 $0.0473\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,吸附平衡后,碘溶液浓度应降为某一定值,即测得的吸碘值 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 相当于 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的碘平衡浓度。称样量的确定就是根据某一种炭黑的吸碘值范围来考虑,使之吸附达到平衡后碘溶液浓度在此值附近。炭黑表面吸附的水分会使测得的吸碘值下降,其干燥难易与比表面积有关,比表面积越大,则越难干燥。

国标吸碘值测定方法只适用于炭黑表面光滑、均匀的单分子层物理吸附。若炭黑表面含有极性官能团及杂质,则测得的吸碘值不

能真实地反映该炭黑的实际比表面积。炭黑中的水分及某些低温挥发组分可加热除去,但其中的官能团则不能除去,因而国标吸碘值测定方法主要用于含极性官能团很少的炉法炭黑的质量控制,而不适用于含大量极性官能团、挥发组分多的炭黑的质量控制。

参考文献

- 1 邓方明,炭黑工业,28[3],28(1983)。
- 2 橡胶工业手册编写小组,橡胶工业手册第六分册,162,化学工业出版社,北京,1979。
- 3 南京大学编,物理化学下册,309,高等教育出版社,北京,1984。
- 4 橡胶工业手册编写小组,橡胶工业手册第二分册,195,化学工业出版社,北京,1984。

收稿日期 1993-11-10

Discussion of Determination of Iodine Absorption of Carbon Black

Zhou Sheng

(Shuguang Institute of Rubber Industry 541004)

Abstract The absorption characteristics of the carbon blacks with different structures and their iodine absorption processes were analysed. The determination of the iodine absorption of carbon black specified in GB/T 3780.1—91 was discussed with the emphasis on the requirements of test temperature, standard solution concentration and sample amount. It is considered that GB/T 3780.1—91 is mainly applicable to the determination of iodine absorption of furnace carbon black which contains only few polar functional groups on its surface. The concentration of iodine solution ($1/2I_2$) should be $0.0473\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in order that the determined iodine absorption of carbon black is in accordance with the specific surface area of carbon black determined by BET absorption.

Keywords carbon black, iodine absorption, furnace carbon black, absorption characteristics

《轮胎摩擦与磨耗》出版发行

《轮胎摩擦与磨耗》(“Трение и износ шин”)是俄罗斯 Третьяков О. Б. 等编著,1992年由俄罗斯化学出版社于莫斯科出版。全书

除前言外,共分五章。章名依次是:汽车轮胎的性能;轮胎摩擦与磨耗机理;影响胎面磨耗的因素;胎面磨耗的测定;提高新胎和翻新胎的磨耗性能。书后附参考文献 86 篇。

(叶可舒供稿)