

称样量对炭黑吸碘值测定结果的影响

王定友

(中橡集团炭黑工业研究设计院, 四川 自贡 643000)

摘要: 从炭黑吸碘值测定的吸附理论出发, 以炭黑 N220、N330 和半补强炭黑为例, 研究了称样量对炭黑吸碘值测定结果的影响。试验结果表明, 由于现行国家标准 GB/T 3780.1—1998 及国际相关标准中关于称样量的规定存在缺陷, 无法完全保证吸附平衡溶液中碘分子在炭黑表面达到完整的单分子层吸附, 导致有些品种炭黑吸碘值的测定结果随称样量的改变而发生明显变化, 并使吸碘值测定结果常处于分类交叉区域而无法报出结果。提出了可解决这一问题的新的称样量系统分类方法。

关键词: 称样量; 炭黑吸碘值; 吸附平衡

中图分类号: TQ330.38[†]1 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)10-0617-06

吸碘值是橡胶用炭黑和乙炔炭黑化学性能中最重要的测试项目, 几乎所有的炭黑生产企业、规模较大的轮胎企业及橡胶制品生产企业对每一批炭黑产品都要做吸碘值测定。

炭黑吸碘值测定标准方法具有成熟的理论基础, 多年来的应用表明, 该方法实用性很强。因此, 每个炭黑生产企业和大部分炭黑使用单位均建立了这一方法的操作系统。但该方法在称样量上存在着技术缺陷。在实际工作中, 测试人员在测定吸碘值为 $131 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右的炭黑样品时, 按现行国家标准 GB/T 3780.1—1998 的规定, 试样质量一般为 0.5000 或 0.2500 g , 但通过测定发现当试样质量为 0.5000 g 时, 吸碘值测定结果为 $130 \sim 131 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 而当试样质量为 0.2500 g 时, 测定结果则为 $135 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右, 此时分析人员则无法对外报出分析数据。20 世纪 70 年代以前, 由于炭黑生产工艺落后, 吸碘值在 $130 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右的炭黑品种产量极少, 近年来随着轮胎行业等炭黑使用者对炭黑性能要求的提高及炭黑生产工艺技术的改进, 以炭黑 N234 为代表的高吸碘值炭黑产品大量生产, 使分析人员经常碰

到无法报出分析数据的情形, 现行标准试验技术上的缺陷因此表露无遗。

本工作以炭黑 N220、N330 和半补强炭黑为例详细研究了称样量对炭黑吸碘值测定结果的影响, 并提出了新的称样量系统分类方法。

1 实验

1.1 原材料

炭黑 N220, 武汉葛化集团公司炭黑厂产品; 炭黑 N330, 广东茂名永业(集团)股份有限公司产品; 天然气半补强炭黑, 宁夏白芨沟炭黑有限公司产品。

1.2 测定条件

试验温度 $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$; 试验湿度 $(75 \pm 5)\%$ 。

1.3 测定方法

除称样量外, 所有测定步骤均按 GB/T 3780.1—1998 进行。

2 结果与讨论

2.1 吸碘值测定原理

炭黑吸碘值测定方法是建立在吸附反应和氧化-还原反应原理上的, 很多文献已经对吸碘值的测定原理作过全面、详细的阐述, 在此只有两点需要特别说明: ①该方法中碘酸钾溶液标定硫代硫酸钠标准溶液、硫代硫酸钠标准溶液

作者简介: 王定友(1964)男, 四川荣县人, 中橡集团炭黑工业研究设计院高级工程师, 学士, 一直从事炭黑及其相关产品的理化性能研究及质量检验工作。

滴定碘溶液以及亚砷酸酐标定碘溶液的反应均是不可逆的氧化-还原反应,反应很彻底,也就是说,碘溶液与炭黑吸附达到平衡前、后的溶液浓度可以作准确标定或滴定;②碘溶液中的碘分子与炭黑之间的吸附是以物理吸附为主,进行吸附反应时的环境条件必须作出合理的规定。因此,当测定数据不稳定或误差较大时,除考虑炭黑样品的均匀性外,应重点考虑吸附反应的环境因素。炭黑在碘化钾-碘溶液中进行吸附碘分子的反应时,能够对测定结果产生显著影响的环境因素主要有:试剂的纯度、碘化钾与碘的比例、反应温度、吸附时间和吸附平衡后溶液中碘的浓度。

在现行的国家标准、ASTM 标准和 ISO 标准中,对前 4 个因素均有严格控制,对最后一个因素的控制则明显不合理,本研究主要就是针对这一问题的。

大量研究结果表明,炭黑吸碘值的测定原理是碘分子在炭黑表面形成完整的单分子吸附层,即 Langmuir 型吸附。在这里,“完整”的意义是吸附达到平衡后,平衡溶液中碘分子浓度在一定范围内增减,炭黑的吸碘值不会发生明显变化。研究证明,炭黑与碘分子的吸附达到平衡后,只有在平衡溶液中碘分子浓度保持在 $0.03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,最好是 $0.035 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时,才能保证碘分子在炭黑表面的吸附是 Langmuir 型。由于现行标准对平衡液中碘分子含量规定不严格,或者说不合理,使得部分炭

黑的吸碘值不是在“完整的单分子层吸附”条件下测定的。因此本工作所讨论的称样量问题,实质上就是吸附平衡问题。

2.2 现行标准对称样量规定的缺陷

炭黑吸碘值测定方法的现行国家标准为 GB/T 3780.1—1998,最新版的国际标准为 ASTM D 1510—1997 和 ISO 1304:1985,这 3 个标准规定的炭黑称样量是一致的,如表 1 所示。由表 1 可以看出,为了达到吸附平衡,各标准对炭黑的称样量都作了一定的限制。限制称样量的目的是控制吸附平衡后溶液相中残留的碘分子浓度。表 1 中的规定对实际生产中部分品种的炭黑是适用的,但对于更大范围的吸碘值,其规定就不适用了,它使得有些品种炭黑吸碘值测定的吸附反应过程与理论不相符合,目前大量生产的 N200 和 N100 系列炭黑品种均受到了影响。因此,有必要对表 1 中的规定进行调整,以使所有品种炭黑的吸碘值都符合一个理论,并保证同一水平的精密性。

2.3 吸附平衡后残留液中碘浓度与吸碘值的关系

以炭黑 N220 为例,研究称样量对吸碘值测定结果的影响,试验结果见表 2 和图 1。由表 2 和图 1 可以看出,在碘溶液保持现行标准规定的浓度条件下,通过改变称样量,将滴定吸附平衡液的硫代硫酸钠标准溶液消耗量控制在 $17.5 \sim 23.0 \text{ mL}$ 范围内时,吸碘值能够稳定在 $120 \sim 123 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间,硫代硫酸钠标准溶液消

表 1 现行标准规定的炭黑称样量

项 目	吸碘值范围/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$			
	0~130.9	131.0~280.9	281.0~520.9	≥ 521
试样质量/g	0.500 0	0.250 0	0.125 0	0.062 5
碘溶液体积(mL)与试样质量(g)之比	50:1	100:1	200:1	400:1

表 2 称样量对炭黑 N220 吸碘值测定结果的影响

项 目	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
试样质量/g	0.062 5	0.125 0	0.250 0	0.500 0	0.750 0	1.000 0
空白滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	23.965	23.965	23.965	23.965	23.965	23.965
试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	22.735	21.520	19.100	14.560	10.420	6.875
试样实际消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	1.230	2.445	4.865	9.405	13.545	17.090
吸碘值/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	123.0	122.2	121.6	117.6	112.9	106.8

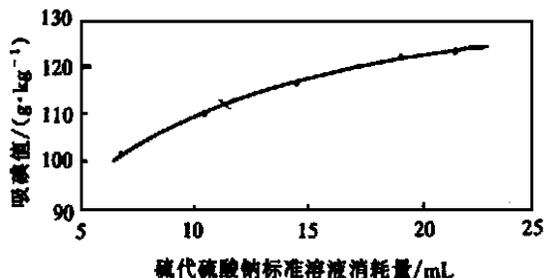


图 1 试样滴定时吸碘值与硫代硫酸钠标准溶液消耗量的关系

耗量低于 17.5 mL 时, 则吸碘值明显减小。当试样质量为 1 g 时, 硫代硫酸钠标准溶液消耗量为 6.875 mL, 从图 1 可以看出, 吸碘值此时正处于快速变化区间, 这表明, 此时平衡液中残留的碘分子浓度不足以保证碘分子在炭黑表面形成完整的单分子吸附层, 溶液条件没有达到建立该方法的理论要求, 故只要称样量发生变化, 吸碘值就会明显改变。

研究表明, 当平衡液中碘分子浓度为 $0.03 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硫代硫酸钠标准溶液消耗量应为 15.2 mL; 碘分子浓度为 $0.035 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 硫代硫酸钠标准溶液消耗量应为 17.8 mL, 与表 1 推算出的 17.5 mL 是一致的。

因此, 可以推论, 滴定炭黑与碘溶液吸附平衡液的硫代硫酸钠标准溶液消耗量以 17.5 mL 为界限, 低于此限时, 由于碘分子不具备在炭黑表面形成完整的单分子层的条件, 吸碘值变化的趋势一定是称样量越大, 碘吸附在炭黑表面

形成的单分子层越不完善, 吸碘值必将向更小方向变化; 高于此限时, 炭黑表面的碘分子层已十分符合 Langmuir 型吸附, 吸碘值必将趋于稳定, 不再随称样量变化而发生明显改变。

分别用炭黑 N330 和天然气半补强炭黑对这一推论进行验证, 试验数据见表 3 和 4。表 3 的数据表明, 当滴定吸附平衡液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积在 17.50 mL 以上, 即试样质量控制在 0.250 0 g 以下时, 当试样质量减少一半, 从 0.250 0 g 减少为 0.125 0 g 时, 吸碘值升高 $1.6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 试样质量再减少一半, 从 0.125 0 g 减少为 0.062 5 g 时, 吸碘值升高 $1.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 此时吸碘值的波动是可以接受的; 而对应的, 滴定吸附平衡液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积在 17.50 mL 以下阶段, 当试样质量减少一半, 从 1.000 0 g 减少为 0.500 0 g 时, 吸碘值则升高 $4.8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明此阶段炭黑与溶液中碘分子之间的吸附还没有形成完整的单分子层。由表 4 可以看出, 试样质量在 0.250 0 ~ 1.000 0 g 范围内改变, 所有样品滴定吸附平衡液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积均在 17.50 mL 以上, 相应的, 所有吸碘值测定结果均在 $13.0 \sim 14.0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 范围内, 理所应当表现出很高的一致性。

炭黑 N330 和半补强炭黑吸碘值的测定结果充分证实了所得推论的正确性。

表 3 称样量对炭黑 N330 吸碘值测定结果的影响

项 目	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
试样质量/g	0.062 5	0.125 0	0.250 0	0.500 0	0.750 0	1.000 0
空白滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	23.975	23.975	23.975	23.975	23.975	23.975
试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	23.080	22.205	20.500	17.205	14.150	11.205
试样实际消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	0.895	1.770	3.475	6.770	9.825	12.770
吸碘值/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	89.5	88.5	86.9	84.6	81.9	79.8

表 4 称样量对半补强炭黑吸碘值测定结果的影响

项 目	试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
试样质量/g	0.250 0	0.500 0	0.750 0	1.000 0	1.250 0	1.500 0
空白滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	23.985	23.985	23.985	23.985	23.985	23.985
试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	23.425	22.920	22.425	21.785	21.335	20.820
试样实际消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积/mL	0.560	1.065	1.560	2.200	2.650	3.165
吸碘值/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	14.0	13.3	13.0	13.8	13.2	13.2

2.4 炭黑称样量的合理规定

2.4.1 称样量与适用的吸碘值范围

GB/T 3780.1—1998 中 A 法给出的吸碘值 I 的计算公式为:

$$I = \frac{126.91CV_2(V_0 - V_1)}{mV_0}$$

式中 V_0 ——空白滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_1 ——试样滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——加入碘溶液的体积, mL;

m ——试样质量, g;

C ——碘溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

根据标准的规定, $C=0.0473 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_2=20 \text{ mL}$, $V_0=24.0 \text{ mL}$, 则上式可以简化为^[1]:

$$I = \frac{(24.0 - V_1)}{m} \times 6.25$$

实际测定样品吸碘值时, 将滴定吸附平衡液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 V_1 控制在 $18.0 \sim 23.0 \text{ mL}$ 范围内(为保证吸碘值有更好的重复性和再现性, 这里将 V_1 低限值设定为 18.0 mL , 而不是 17.5 mL)。当 V_1 取低限值 18.0 mL 时, 样品适用的最大吸碘值 I_{max} 计算公式为:

$$I_{\text{max}} = \frac{37.5}{m}$$

当 V_1 取高限值 23.5 mL 时, 样品适用的最小

吸碘值 I_{min} 计算公式为:

$$I_{\text{min}} = \frac{3.12}{m}$$

滴定吸附平衡液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积是通过改变称样量来实现的, 控制滴定平衡液所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积为 $18.0 \sim 23.5 \text{ mL}$ 时, 称样量与适用的吸碘值范围的对应关系见表 5。

2.4.2 根据吸碘值目标值对炭黑进行分组

由表 5 可以看出, 吸碘值适用范围存在明显的交叉。为规定出合理的称样量, 首先对目前技术条件规定炭黑品种及其吸碘值分布情况进行分析。

依据 GB/T 3777—1996《橡胶用炭黑标准分类命名系统》中列出的各种炭黑的吸碘值目标值、GB 3778—94 中规定的各种炭黑的吸碘值中值及 GB/T 3782—93 中的规定, 可以将炭黑划分为 3 组(见表 6)。

将表 5 和 6 结合在一起进行分析, 可以得出以下结论:

(1) 对于第 1 组, 试样质量为 0.5000 g 是适用的, 其吸碘值适用范围为 $6 \sim 75 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(2) 对于第 2 组, 试样质量为 0.1250 g 是适用的, 其吸碘值适用范围为 $25 \sim 300 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。考虑到实际生产中很少有 N100 系列的炭黑产品, 加上称量的操作误差可能对测定结果造成的影响, 试样质量选择 0.2500 g 也是适用的, 其吸碘值适用范围为 $12 \sim 150 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

表 5 称样量与适用的吸碘值范围的对应关系

项 目	对应 1	对应 2	对应 3	对应 4	对应 5	对应 6
试样质量/ m	1.000 0	0.500 0	0.250 0	0.125 0	0.062 5	0.025 0
吸碘值下限值($V_1=23.5 \text{ mL}$ 时)/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3	6	12	25	50	125
吸碘值上限值($V_1=18.0 \text{ mL}$ 时)/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	38	75	150	300	600	1 500
吸碘值适用范围/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	3~38	6~75	12~150	25~300	50~600	125~1 500

表 6 依据吸碘值对炭黑进行分组情况

项 目	第 1 组	第 2 组	第 3 组
包括炭黑品种	N500~N900、半补强炭黑*	N100~N300、N528、乙炔炭黑	N472、特殊品种炭黑
吸碘值最小值/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	14(半补强炭黑)	68(N351)	> 200
吸碘值最大值/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	43(N539)	160(N115)	> 200
吸碘值范围/($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	14~43	68~160	> 200

注: *N528 除外, 其吸碘值为 $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(3) 对于第 3 组的炭黑 N472 及其它特殊品种, 试样质量为 0.062 5 g 是适用的, 其吸碘值的适用范围为 50~600 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

(4) 其它吸碘值特别大的特殊炭黑品种, 试样质量则一律采用 0.025 0 g, 其吸碘值适用范围为 125~1 500 $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

据此总结出炭黑吸碘值测定中称样量的合理规定范围见表 7。

2.5 建议称样量与现行标准规定的差异

现行标准中规定的称样量及其它数据如表 8 所示。

将表 7 和 8 进行比较, 可以看出:

表 7 依据不同的炭黑吸碘值建议的称样量

项 目	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组
吸碘值范围/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	0~59.9	60.0~199.9	200.0~499.9	500.0~1 500
试样质量/g	0.500 0	0.125 0	0.062 5	0.025 0
碘溶液用量(mL)与试样质量(g)之比	50:1	200:1	400:1	1 000:1
硫代硫酸钠标准溶液消耗量范围/mL	24.00~19.21	22.80~20.00	22.00~19.00	22.00~18.00
硫代硫酸钠标准溶液消耗量净差值/mL	4.79	2.80	3.00	4.00
包括炭黑品种	N500~N900(N528 除外)	N100~N300(含 N528)	N472 等品种	特殊品种

表 8 现行标准规定的炭黑吸碘值称样量

项 目	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组
吸碘值范围/ $(\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	0~130.9	131.0~280.9	281.0~520.9	≥ 521
试样质量/g	0.500 0	0.250 0	0.125 0	0.062 5
碘溶液用量(mL)与试样质量(g)之比	50:1	100:1	200:1	400:1
硫代硫酸钠标准溶液消耗量范围/mL	24.00~13.53	18.76~12.76	18.38~13.58	≤ 18.79
硫代硫酸钠标准溶液消耗量净差值/mL	10.47	6.00	4.80	不定
包括炭黑品种	N500~N900、N300、 N200 和部分 N100	N200 和部分 N100、 N472 等	特殊品种	特殊品种

(1) 表 7 中各组包括的炭黑品种分明, 除炭黑 N528 外, 各系列品种之间不存在交叉, 而表 8 在 N100、N200、N472 及 N500~N900 等软质炭黑品种之间发生明显交叉, 在大吸碘值范围和小吸碘值范围内这种交叉同时存在, 从分析技术角度看明显不合理。

(2) 表 7 中硫代硫酸钠标准溶液消耗量均控制在 18.5~23.2 mL 之间, 而且波动的净差值控制在 4.79~2.80 mL 之间, 保证了所有品种的炭黑在碘溶液中的吸附环境具有很强的—致性, 这在技术上保证了碘分子在炭黑表面吸附行为的一致性, 数据具有很好的可比性。而表 8 中硫代硫酸钠标准溶液消耗量在 12.76~24.0 mL 之间, 波动的净差值高达 10.47 mL, 最小的也有 4.8 mL。如此大的波动范围已经完全不能保证各品种的炭黑在碘溶液中吸附环境的一致性, 在技术上也就保证不了碘分子在炭黑表面吸附行为的一致性, 数据的可比性很

差。

(3) 按表 7 的规定进行操作, 分析人员对测定结果将很容易判断, 极少出现因吸碘值范围交叉出现而无法出具分析结果的情况。而表 8 则存在这个问题, 测定数据使人左右为难的情形我们在实际分析工作中已经多次遇到。作为成熟的分析方法, 出现这样的问题是不允许的。因为产品质量是生产出来的, 而不是分析出来的, 分析技术应该服务于生产和工艺, 而不应该让生产来适应分析。

(4) 根据表 5 的数据对表 8 进一步分析还发现, 除第 1 组数据稍好一点外, 其余 3 组规定的称样量均偏大, 使得碘分子在炭黑表面的吸附行为不是 Langmuir 型, 即试样的吸碘值必将随着称样量的变化产生有规律的变化。

3 结语

通过控制称样量, 将滴定吸附平衡液的硫

代硫酸钠标准溶液消耗量控制在 17.5 mL 以上, 炭黑与溶液中碘分子的吸附可形成稳定的单分子层, 最后测得的吸碘值结果具有相当好的重复性和再现性。经过这样的设定后, 炭黑吸碘值的测定结果将不会出现数据处于交叉部

分无法报出的情况。

参考文献:

- [1] 道奈 J B, 沃埃特 A. 炭黑[M]. 王梦蛟, 李显堂, 龚怀耀, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1982. 56-72

收稿日期: 2000-04-23

Influence of sample weight on black iodine absorption determination

WANG Ding-you

(Research and Design Institute of Carbon Black Industry, Zigong 643000, China)

Abstract: Taking N220 black, N330 black and semi-reinforcing furnace black as examples, the influence of the sample weight on the iodine absorption determination for carbon black was investigated based on the absorption theory. The results showed that a whole single molecular layer absorption of iodine on black surface in the equilibrium solution could not be completely insured because there were some shortcomings on the sample weight in the existent national standard GB/T 370.1-1998 and the relevant international standard resulting in the significant variation of the iodine absorption determination for some types of blacks with the sample weight, and the impossibility of reporting the result. A new system classification of sample weights was proposed to solve the above problem.

Keywords: sample weight; carbon black; iodine absorption; absorption equilibrium

MT 炭黑 N990 系列



(即中粒子热裂解法炭黑)

生产商: 加拿大 **cancarb** 公司

分销代理商: 中联橡胶(集团)总公司

地址: 北京市朝阳区安慧里四区十六号楼 邮编: 100723

电话: 010-64931265, 64914455-1314, 1316 传真: 64931264

联系人: 马军华 张 通 E-mail: curc @ mail.cncic.gov.cn

(上海、青岛设有仓库, 可现货供应)(备有资料, 欢迎垂询)