

SBR 中皂含量测定电位滴定终点的研究

赵青¹, 郭洪达², 张原¹, 王晶², 王兴国¹

(1. 兰州大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 国家合成橡胶质量检测中心, 甘肃 兰州 730030)

摘要: 试验研究了用盐酸标准溶液滴定 SBR 中皂含量时电位滴定终点 pH 值对测定结果的影响。结果表明, 按现行方法中规定的滴定终点进行试验, 皂含量测定结果包括了胶料中防老剂及填充油中的其它碱性物质。试验确定了 pH 值 4.8 为新的滴定终点, 使测定值与真实值更为接近, 平行测定相对标准偏差为 1.54% ($n=8$)。

关键词: SBR; 皂含量; 电位滴定法; 滴定终点

中图分类号: T Q330.38 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)03-0170-04

SBR 中的皂含量是控制 SBR 产品质量的指标之一, 合格产品皂质量分数应不大于 0.005。在现行国内外标准中, 皂含量的测定都是以酸碱滴定为理论依据, 采用百里酚蓝作为指示剂, 其变色范围为 pH 值 1.2~2.8。在电位滴定方法中, 亦规定 pH 值 2.8 为滴定终点, 其结果使产品中皂含量的测定值超标。生产厂为了降低 SBR 中皂含量, 在工艺上采用过度酸化的方法, 这样不但使硫酸用量增大, 同时也带来了环保方面的问题, 而且皂含量超标问题仍未能解决。从理论上讲, 经过量的酸中和后皂含量应该降低, 从而达到指标, 但实际结果并非如此。因此, 人们对以 pH 值 2.8 为滴定终点的合理性提出了疑问。为此, 我们对 SBR 中皂含量测定电位滴定终点进行了深入的研究, 并提出了更合理的终点 pH 值。

1 实验

1.1 原材料与试剂

(1) 质量分数为 0.190 9 的脂肪酸钾溶液和质量分数为 0.218 8 的歧化松香酸钾溶液, SBR1500(含防老剂)、SBR1502(非污染型)、SBRI 712(充油、含防老剂), 均为兰化304厂产

品。

(2) 抽提剂 ETA: 体积比为 7:3 的乙醇甲苯共沸混合液。

(3) 浓度为 $0.050 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸标准溶液和浓度为 $0.010 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾-乙醇标准溶液。

1.2 主要仪器

pHS-3C 型精密 pH 计, 上海雷磁仪器厂产品; HY31-05 型四孔自控恒温水浴, 绍兴柯桥医疗器械厂产品。

1.3 试验方法

(1) SBR 抽提液的制备

SBR 抽提液按 ISO 7781: 1996 或 GB/T 8657—92 制备。

(2) 电位滴定

连接好仪器, 用标准缓冲溶液标定。移取待测抽提液 50 mL 于 100 mL 烧杯中, 开动电磁搅拌器, 用盐酸标准溶液滴定, 记录盐酸体积 V 和对应的 pH 值, 作 pH 值- V 曲线图。

(3) 皂的定量加入

为了便于研究待测体系中皂含量测定的规律性, 部分试验需要向体系中定量加入皂。加皂采用两种方法: ① 测定体系是 ETA 共沸液时, 直接加入已知浓度的脂肪酸钾溶液或歧化松香酸钾溶液; ② 测定体系为含有过量有机酸的生胶抽提液时, 定量加入氢氧化钾-乙醇标准溶液, 搅拌反应 10 min, 使其完全转化为有机

作者简介: 赵青(1964-), 女, 四川合江人, 兰州大学工程师, 学士, 主要从事分析化学及 ICP 等离子体发射光谱分析工作。

酸钾皂。

2 结果与讨论

2.1 ETA 中皂的电位滴定

SBR 中的皂一般是脂肪酸钾、歧化松香酸钾或二者的混合物。在脂肪酸钾溶液和歧化松香酸钾溶液中各加入 50 mL ETA, 使体系中皂

质量浓度分别达到 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (相当于皂质量分数为 0.006 2 的生胶抽提液) 和 $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (相当于皂质量分数为 0.002 5 的生胶抽提液), 用盐酸标准溶液进行电位滴定, 试验结果见表 1。由表 1 可以看出, 在 ETA 体系中, 盐酸对上述两种皂溶液进行电位滴定有明显的突跃区间。

表 1 ETA 中皂含量的电位滴定结果

项目	V_1/mL							V_2/mL						
	0	0.090	0.175	0.260	0.305	0.350	0.390	0	0.045	0.090	0.135	0.180	0.220	0.260
pH	8.32	8.05	7.74	7.21	6.34	2.82	2.49	8.27	7.94	6.81	2.89	2.56	2.40	2.30
ΔpH	—	0.27	0.31	0.53	0.87	3.52	0.33	—	0.33	1.13	3.92	0.33	0.16	0.10
$\Delta V/\text{mL}$	—	0.090	0.085	0.085	0.045	0.045	0.040	—	0.045	0.045	0.045	0.050	0.040	0.040
$\Delta\text{pH}/\Delta V$	—	3.0	3.6	6.2	19.3	62.7	8.2	—	7.3	25.1	87.1	7.3	4.0	2.5
$\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)$	—	—	0.6	2.6	13.1	43.4	-54.5	—	—	17.8	62.0	-79.8	-3.3	-1.5

注: V_1 —脂肪酸钾溶液中盐酸标准溶液的加入量; V_2 —歧化松香酸钾溶液中盐酸标准溶液的加入量。

根据电位滴定方法通则, 盐酸对皂滴定反应的化学计量点为一级微商 ($\Delta\text{pH}/\Delta V$) 最大、二级微商为零的点。按该标准规定的方法计算, 脂肪酸钾化学计量点消耗盐酸标准溶液的体积为 0.325 mL, 对应的 pH 值为 4.8; 歧化松香酸钾化学计量点消耗盐酸标准溶液的体积为 0.110 mL, 对应的 pH 值为 5.1。

2.2 不同牌号 SBR 抽提液的电位滴定

用盐酸标准溶液对 SBR1500, SBR1502 和 SBR1712 抽提液进行电位滴定, 试验结果见图 1。由图 1 可以看出, 由于 3 种生胶中皂含量很低, 曲线中滴定的突跃范围难以确定。

2.3 加皂的不同牌号 SBR 抽提液的电位滴定

为了获得生胶抽提液中盐酸与皂反应的完

整滴定曲线, 求得滴定突跃区间和化学计量点, 取 SBR1502, SBR1712 和 SBR1500 的抽提液各 50 mL, 分别加入氢氧化钾-乙醇标准溶液, 使 SBR1502, SBR1712 和 SBR1500 体系中的皂质量浓度分别达到 $0.03 \sim 0.12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (相当于皂质量分数为 0.001 9~0.007 5), $0.075 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (相当于皂质量分数为 0.004 7) 和 $0.115 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (相当于皂质量分数为 0.007 2)。分别对以上溶液进行电位滴定, 其中 SBR1502 的滴定结果及微商计算值见表 2。由表 2 可以看出, 一级微商最大、二级微商为零对应的盐酸标准溶液体积在 0.20~0.22 mL 之间, 其化学计量点的盐酸体积为 0.216 mL, 对应的 pH 值为 5.0。

3 种 SBR 抽提液加皂后的电位滴定 pH 值 - V 关系见图 2。由图 2 可以看出, 当 SBR1502

表 2 加皂的 SBR1502 抽提液电位滴定结果

V/mL	pH 值	ΔpH	ΔV	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	$\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)$
0	8.01	—	—	—	—
0.100	7.67	0.34	0.100	3.4	—
0.140	7.44	0.23	0.040	5.8	2.4
0.180	7.04	0.40	0.040	10.0	4.2
0.200	6.62	0.42	0.020	21.0	11.0
0.220	3.86	2.76	0.020	138.0	117.0
0.240	2.96	0.90	0.020	45.0	-93.0
0.260	2.66	0.30	0.020	15.0	-30.0

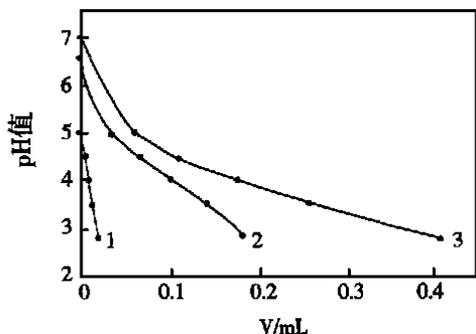


图 1 不同牌号 SBR 抽提液电位滴定的 pH 值 - V 曲线

1—SBR1502; 2—SBR1500; 3—SBR1712

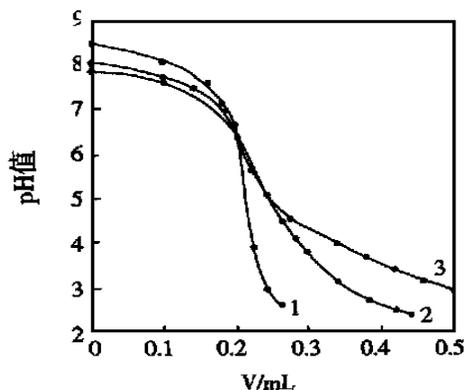


图2 不同牌号SBR抽提液加皂后电位滴定的pH值-V曲线
注同图1

抽提液中的皂含量达到可检测量时,盐酸对它的滴定曲线有明显的滴定突跃,滴定终点明确;SBR1500中由于含有复合防老剂8PPD,滴定开始有突跃迹象,在pH值小于5.0以后,pH值下降速度变慢,曲线产生畸变,无明显的突跃下限,没有典型的突跃区间;SBR1712中的防老剂和填充油所含的碱性物质(含氮有机物)对滴定结果影响较大,曲线畸变更加严重,没有完整的突跃区间。

2.4 复合防老剂和填充油的影响

为了研究防老剂和填充油对皂含量测定体系的影响,配制了3组测定体系。体系A:在50 mL ETA中加4 mg防老剂8PPD;体系B:在50 mL SBR1502抽提液中加4 mg防老剂8PPD和5.65 mg皂;体系C:在50 mL SBR1502抽提液中加4 mg防老剂8PPD、5.65 mg皂和225 mg油(相当于填充28%油的生胶抽提液),用盐酸标准溶液进行电位滴定,结果见图3。

一般橡胶防老剂大多为胺、氮杂环化合物,填充油含有碱性物质(含氮有机物),它们都可以与盐酸发生反应。从图3可以看出,pH值在5.0以下,油和防老剂都表现出明显消耗盐酸的趋势,并且随着溶液酸性的增强,酸消耗量显著增大。SBR1500(含防老剂)的滴定曲线(图1中的曲线2)与加防老剂的ETA溶液的滴定曲线(图3中的曲线1)相似,比较图3中的曲线2、3及图1中的曲线3,可以看出油和防老

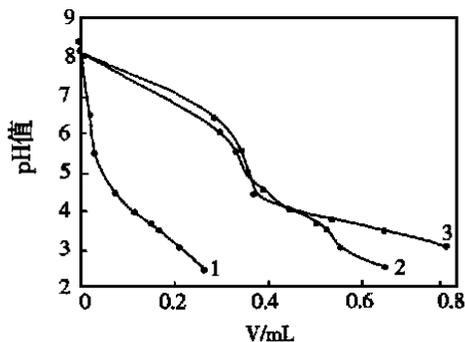


图3 复合防老剂和填充油对滴定体系的影响
1—体系A; 2—体系B; 3—体系C

剂对皂含量滴定的影响,它们使滴定曲线畸变更加明显,影响测定结果,尤其是滴定终点选择在pH值较低时,影响会更大。由此可见,滴定终点选择在pH值为2.8时,测定结果的数值除了皂外,还包含了防老剂及填充油中的其它碱性物质,实际上是把总碱度误当作了皂含量,使测定值高于实际皂含量。

2.5 皂的回收测定

在SBR抽提液中加入已知量的皂,用盐酸标准溶液进行电位滴定,测定不同pH值下的回收率(回收皂量/加入皂量 $\times 100\%$),测定结果见表3。由表3可以看出,对非污染型SBR1502,选定pH值5.0~3.5为滴定终点,回收结果均令人满意。对污染型SBR1500和SBR1712取不同pH值为终点时,随pH值减小,测定误差显著增大,选择pH值5.0为终点时,测定值与真实值最为接近,如果pH值在

表3 SBR中皂的回收率测定

项目	pH值				
	5.0	4.5	4.0	3.5	3.0
SBR1502 ¹⁾					
回收量/mg	3.746	3.747	3.770	3.784	4.024
回收率/%	99.5	99.5	100.2	100.5	106.9
SBR1500 ²⁾					
回收量/mg	4.027	4.602	5.341	5.917	6.512
回收率/%	96.1	109.8	127.5	141.2	155.4
SBR1712 ³⁾					
回收量/mg	5.611	5.869	6.405	7.032	7.808
回收率/%	99.4	104.0	113.4	124.6	138.3

注: 1)皂加入量为3.764 mg; 2)皂加入量为4.190 mg; 3)皂加入量为5.646 mg。

4.5 以下,测定的回收率大于 104%,进一步验证了 2.4 中的结论。

2.6 方法的精密度

取 8 份 SBR1712 抽提液各 50 mL,分别加入皂 4.02 mg,以 pH 值 4.8 为滴定终点测定皂含量,测定结果分别为 4.09, 4.11, 4.08, 4.05, 4.08, 3.94, 4.00 和 3.97 mg,平均值为 4.04 mg,测定的相对标准偏差为 1.54%;回收率分别为 101.8%, 102.2%, 101.5%, 100.7%, 101.5%, 98.00%, 99.48% 和 98.75%,平均回收率为 100.5%。作为微量物质的测定结果,其精密度令人满意。

3 结论

综上所述,以 ETA 为介质,用盐酸标准溶液滴定皂含量时,脂肪酸钾溶液电位滴定终点为 pH 值 4.8,歧化松香酸钾溶液电位滴定终点为 pH 值 5.1, SBR1502 中的有机酸皂电位滴定终点为溶液 pH 值 5.0。据此, SBR 中皂含量测定的电位滴定终点也宜控制在溶液 pH 值为 5.1~4.8。考虑到生产控制的可靠性及产品质量的先进性,测定终点宜选择下限,即 pH 值 4.8 更合理。该终点的确定既兼顾了方法原理的科学性又保证了产品质量的实用性,是较为理想的结果。

收稿日期: 2000-11-13

国内外简讯 10 则

△陕西省合阳县源源化工有限责任公司研究开发的 J52-1 型氯化橡胶防腐涂料近日投入批量生产。该产品由氯化橡胶、增韧剂、合成树脂、填料及其它助剂组成,具有优良的防腐性能,能抵抗水及各种酸、碱、盐等强腐蚀介质的侵蚀,漆膜抗渗透性好,抗暴晒性能优异,能在 -20~45℃ 的环境中施工,并可防火阻燃。

(摘自《中国化工报》)

△哥伦比亚化学公司宣布,由于原料油价格居高不下,欧元汇率持续走低,该公司被迫提高销往欧洲橡胶用炭黑的价格。自 2000 年 9 月 1 日起,每吨炭黑将提价 50 欧元。

TTL, [3], 6(2000)

△国际天然橡胶组织(INRO)原定于 2001 年 6 月前将其 14 万 t 缓冲贮备胶出售完毕,但由于目前生胶价格低于其预定的每千克 70 美分的售价,故其抛售终止日期将推迟。

IRJ, [50], 31(2000)

△2000 年 7 月份泰国宣布,泰国、印度尼西亚和马来西亚决定成立一个联合委员会,共同制定每天 NR 最低销售价格。这三国的 NR 产量占全世界 NR 总产量的 80%。

IRJ, [50], 31(2000)

△美国大陆碳炭黑公司将出资 2 000 万美元兼并印度东方碳化公司的炭黑分公司,并将

其年产量提高到 10 万 t。

IRJ, [50], 31(2000)

△大湖化学公司宣布 2000 年 9 月 1 日起将该公司在世界各地销售的 Lowinox[®] 和 Anox[™] 专用防老剂价格提高 10%。

IRJ, [50], 39(2000)

△泰国、马来西亚和印度尼西亚 2000 年 9 月份聚会马来西亚讨论限定 NR 最低价格未能达成一致协议。但三国考虑采取抑制生产措施,使最低价格保持每千克 1 美元。目前 NR 价格均为每千克 65 美分。

IRJ, [51], 39(2000)

△国际天然橡胶组织(INRO)决定在 8 个月内卖掉其所有存胶,2000 年 10 月份宣布的此一计划将刷新 30 年来 NR 价格最低记录。

IRJ, [51], 40(2000)

△拜耳将在德国布伦斯布特尔建立世界上最大的 TMQ 生产厂。该厂预计于 2001 年第 2 季度投产,年产量为 1.5 万 t。TMQ 是仅次于 PPD、对橡胶工业第二重要的防老剂。

IRJ, [51], 78(2000)

△德国凤凰汽车公司与美国固特异工程制品公司建立了技术和生产联盟,在全世界范围内提供汽车冷却胶管。两家公司 1999 年汽车胶管销售额分别为 1 亿多美元。

ERJ, 182[11], 2(2000)