

电导率法测定促进剂TBBS灰分含量

师利龙, 张新风

(山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 聊城 252300)

摘要: 介绍利用电导率法快速测定促进剂TBBS灰分含量的方法。促进剂TBBS灰分含量 $W = 1.88 \times 10^{-3} \times (C_2 - 3.74 \times C_1)$, 其中 C_2 为样品溶液的电导率, C_1 为溶解样品所用去离子水的电导率。电导率法测定的灰分含量接近控制指标规定限值时, 建议用高温灼烧减量法进行确认。电导率法测定促进剂TBBS灰分含量简便快捷, 也适用于促进剂M, DM, TBSI, CBS及防焦剂CTP等灰分含量测定。

关键词: 电导率法; 促进剂TBBS; 灰分含量; 高温灼烧减量法

促进剂中的无机盐对轮胎或橡胶制品的性能有很大的影响, 因此, 促进剂的无机盐灰分含量是促进剂的重要质量控制指标。传统的促进剂无机盐灰分含量测定方法为高温灼烧减量法。该法耗时长, 测定一个样品至少需要1 d, 对于连续的橡胶助剂生产过程而言, 这无疑制约生产效率的瓶颈之一, 另外该法耗能大, 而且在测定过程中特别是在炭化阶段会排放大量有毒有害的烟气, 对环境和操作人员有很大危害。为保证连续生产, 各助剂生产厂家目前采用的通用做法是只检测成品的灰分含量, 如果产品指标不合格, 再进行返工处理, 这不仅导致对产品灰分的控制滞后, 而且处理成本高。各助剂厂家为了保证产品灰分指标合格, 通常会加大洗水量, 导致生产成本和含盐有机废水的处理成本增大。因此, GB/T 11409中的高温灼烧减量法对于助剂生产过程控制具有局限性, 适用于产品出厂品质控制或产品质量纠纷仲裁。

黄立新^[1]等将电导率测定原理用于果葡糖浆的灰分含量检测。但是迄今为止, 将电导率法应用于促进剂灰分的测定仍未见相关研究报道。因此, 研究此方法并将其推广应用于促进剂领域具有实际意义, 可为国内助剂行业提供一种快速、高效的促进剂灰分检测方法, 提高生产效率。本工作以促进剂TBBS为例, 利用电导率法测定其灰分, 并对该方法的可行性和准确性进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

促进剂NS半成品, 水含量20%~30%, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 三级去离子水, 市售品, 符合GB/T 6682规定。

1.2 仪器

DDS-307A型电导率仪, 上海精密仪器有限公司产品; CP225D型电子分析天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司产品; 箱式电阻炉, 北京市永光明医疗仪器厂产品; 万用电炉, 上海树立仪器仪表有限公司产品; 30 mL瓷坩埚, 唐山市开平通胜化学瓷厂产品; 100 mL烧杯和 $\Phi 240$ mm玻璃干燥器, 祁阳县欧亚玻璃仪器有限公司产品。

1.3 灰分含量测定方法

1.3.1 高温灼烧减量法

称取样品约3 g (精确至0.0001 g), 置于已预先恒定质量的瓷坩埚中, 在电炉上小心加热除去挥发分, 并在样品不着火的条件下使其全部炭化, 然后将坩埚放入高温炉内, 加盖但略留空隙, 在 $(750 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧2 h, 从高温炉中取出放置3~5 min, 放入干燥器中冷却至定温 (约30 min), 称质量, 再置于高温炉内灼烧30 min, 取出, 冷却后称量。反复操作, 直至连续2次称取的质量变化小于0.0005 g, 记录称量结果。

样品灰分含量按下式计算。

$$X = (m_2 - m_1) / m_0 \times 100\%$$

式中, X 表示灰分含量, m_0 表示样品质量, m_1 表示坩埚质量, m_2 表示灼烧后坩埚和灰分质量^[2-3]。

1.3.2 电导率法

原理: 将促进剂TBBS加到去离子水中, 静置2~10 min, 促进剂TBBS的可溶性灰分溶解在去离子水中。电导率反应水溶性盐类的浓度, 通过测定去离子水的电导率和促进剂TBBS溶液的电导率, 然后应用转化系数计算出灰分含量。

步骤: 在室温下测定去离子水的电导率 C_1 ; 取按现有技术制得的经水洗、压滤或离心后的促进剂TBBS约2.5 g (精确至0.0001 g), 加入去离子水57~67 mL, 搅拌均匀后静置2~10 min, 制得样品溶液, 然后在室温下测定样品溶液的电导率 C_2 ; 促进剂TBBS的灰分含量依据公式 $W = K_2 (C_2 - K_1 \times C_1)$ 计算^[4]。其中, K_1 为去离子水校正因数, K_2 为电导率与灰分含量的转换因数。

2 结果与讨论

2.1 K_1 的确定

为了消除每次测定所用水的电导率不同对测定结果带来的影响, 本研究使用同一个促进剂TBBS样品, 分别用等量不同电导率的去离子水溶解样品, 并测定样品溶液的电导率。根据去离子水的电导率及其对应的样品溶液的电导率数据建立回归方程, 确定 K_1 ^[1], 结果如图1所示。

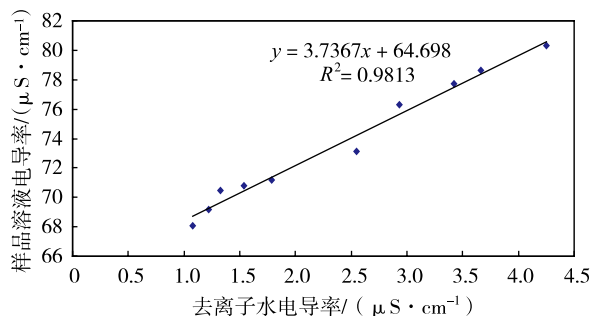


图1 去离子水校正因数 K_1 的确定

从图1可以得出: 按去离子水的电导率和样品溶液的电导率数据建立的回归方程为 $y = 3.7367x + 64.698$, 因而 K_1 的值为3.7367, 计算中保

留2位小数, K_1 取3.74。

2.2 K_2 的确定

不同样品或者同一个样品不同次测定, 电导率与灰分的转换因数会不尽相同。为了方便计算, 以上文所述的高温灼烧减量法和电导率法分别测定一组样品的相关数据, 以高温灼烧减量法测得的样品灰分含量作为样品的真实灰分值, 按照公式 $W = K_2 (C_2 - K_1 \times C_1)$ 推算出多个 K_2 , 取平均值。 K_2 测定结果如表1所示。

从表1可以看出, 不同样品得到的 K_2 的变化范围为: $1.66 \times 10^{-3} \sim 2.14 \times 10^{-3}$, 平均值为 1.88×10^{-3} 。 K_2 的波动主要是由高温灼烧减量法灰分含量的测量误差及电导率法溶液电导率的测量误差所引起的, 但其变化幅度较小, 仅为 4.8×10^{-4} 。为了使测定结果的准确性在误差允许范围之内, 取 K_2 平均值代入公式, 得到 $W = 1.88 \times 10^{-3} \times (C_2 - 3.74 \times C_1)$ 。

2.3 测量结果的精确度

为了验证用电导率法测定的促进剂TBBS灰分含量的精确度, 随机抽取5个促进剂TBBS样品, 测定其灰分含量, 每个样品重复测3次, 结果如表2所示。

从表2数据可以看出, 每个促进剂TBBS样品灰分含量重复测定结果的最大极差值为0.03%, 最小极差值为0.01%, 均符合GB/T 11409中对灰分含量误差的要求。

2.4 电导率法与高温灼烧减量法测定结果的差异

为了考察电导率法与高温灼烧减量法试验结果的差异, 取5个促进剂TBBS样品, 分别按电导率法和高温灼烧减量法测定其灰分含量, 结果如表3所示。

从表3可以看出, 2种方法测定结果的最大差值为0.03%, 最小差值为0, 因此电导率法作为常规检测方法还是比较可靠的, 但当检测结果接近标准规定的限值时, 建议用高温灼烧减量法进行真值确认。

2.5 电导率法影响因素

电导率受测定温度和溶液浓度影响较大, 温度每变化1℃, 测得的电导率变化2%。本研究采用自动温度补偿来消除测量温度的影响, 在室温下

表1 转换因数 K_2 测定结果

样品编号	灰分含量 ¹⁾ /%	K_1	$K_2 \times 10^3$	$C_1 / (\mu S \cdot cm^{-1})$	$C_2 / (\mu S \cdot cm^{-1})$
1	0.16	3.74	1.99	1.31	85.40
2	0.08	3.74	1.75	1.31	50.70
3	0.17	3.74	2.14	1.31	84.20
4	0.18	3.74	1.90	1.31	99.60
5	0.13	3.74	1.74	1.31	79.40
6	0.23	3.74	2.13	1.31	112.80
7	0.18	3.74	2.04	1.31	93.30
8	0.14	3.74	1.67	1.31	88.80
9	0.25	3.74	2.03	1.31	128.00
10	0.19	3.74	1.71	1.31	116.30
11	0.17	3.74	1.68	1.31	105.90
12	0.11	3.74	1.71	1.31	69.40
13	0.09	3.74	1.66	1.31	59.00
14	0.26	3.74	2.09	1.31	129.20
15	0.17	3.74	1.82	1.31	98.30
16	0.12	3.74	1.78	1.31	72.40
17	0.22	3.74	2.01	1.31	114.10
18	0.26	3.74	2.07	1.31	130.50
19	0.24	3.74	1.99	1.31	125.80
20	0.15	3.74	1.74	1.31	90.90
平均值			1.88		

注：1) 按GB/T 11409中高温灼烧减量法测定。

表2 电导率法测定促进剂TBBS灰分含量的精确度

样品编号	灰分含量/%			极差/%
	第1次测定	第2次测定	第3次测定	
1	0.23	0.22	0.25	0.03
2	0.14	0.16	0.16	0.02
3	0.17	0.16	0.17	0.01
4	0.11	0.13	0.14	0.03
5	0.22	0.22	0.21	0.01

表3 电导率法与高温灼烧减量法测得的灰分含量比较 %

样品编号	电导率法	高温灰化法	差值
1	0.23	0.20	+0.03
2	0.15	0.15	0
3	0.17	0.16	+0.01
4	0.12	0.14	-0.02
5	0.21	0.22	-0.01

的测定值自动换算成25℃的测定值；每克样品用(25±2)mL去离子水溶解，以消除样品溶液浓度对测量结果的影响；另外，样品溶液的静置时间对测

定结果也有影响，静置时间越长，测定结果的重复性越好，因此静置时间应超过2 min，使溶液中的促进剂充分沉淀。

3 结论

(1) 电导率法测定促进剂TBBS灰分含量的计算公式为： $W=1.88 \times 10^{-3} \times (C_2 - 3.74 \times C_1)$ 。

(2) 电导率法测定促进剂TBBS灰分含量简便快捷，便于助剂企业在生产过程中对产品灰分含量进行及时有效控制，也便于企业在成品出厂前对产品

灰分进行快速检测。

(3) 如果用该法测定的灰分含量接近控制指标规定的限值, 建议再用高温灼烧减量法进行确认。

(4) 本方法也适用于灰分为氯化钠等可溶性盐的其它橡胶助剂, 如促进剂M, DM, TBSI, CBS及橡胶防焦剂CTP等灰分含量的测定。

参考文献:

- [1] 黄立新, 罗思, 周彦斌. 电导法测定果葡糖浆灰分的研究[J]. 食品科技, 2010, 35 (3): 272-280.
- [2] GB/T 11409—2008, 橡胶防老剂 促进剂试验方法[S].
- [3] GB/T 21840—2008, 促进剂TBBS[S].
- [4] GB317—2006, 白砂糖[S].

Determination of Ash Content in Accelerator TBBS by Conductivity

Shi Lilong, Zhang Xinfeng

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co. Ltd., Liaocheng 252300, China)

Abstract: Conductivity measurement is very effective in rapid determination of ash content in accelerator TBBS. The experimental results show that the ash content (W) in accelerator TBBS could be calculated by following equation: $W = 1.88 \times 10^{-3} \times (C_2 - 3.74 \times C_1)$, where C_2 is the conductivity of the sample solution, C_1 is the conductivity of the deionized water which is used to dissolve the sample. When the ash content is close to the limiting value, it is recommended to use method of loss on ignition for confirmation. The conductivity method can also be applied to quickly determine the ash content in accelerator M, DM, TBSI, CBS and anti-scorching agent CTP.

Keywords: conductivity method; accelerator TBBS; ash content; method of loss on ignition

信息·资讯

SGB公司和Yulex公司加速育种 使银胶菊橡胶产量翻番

日前, SGB公司和Yulex公司宣布, 双方通过合作开发加速育种平台, 使银胶菊橡胶产量翻番。

SGB公司采用非转基因技术平台, 结合基因组技术, 对包括高通量基因分型、基因组宽性状关联进行研究, 利用基因组选择和专有的植物重新驯化方法, 改进银胶菊的育种和选种。公司将确定遗传标记, 实施新型的育种战略, 加快开发银胶菊

改良品种, 使其拥有较高的橡胶产率、一致性和抗逆性。

银胶菊是一种经济作物, 作为生物橡胶可持续发展的来源, 投入小。银胶菊橡胶可取代传统的天然橡胶或石油基的合成橡胶, 用于医疗、电子和工业等领域。

钱伯章