

产品分析

卡尔费休滴定法测定高分子材料的含水量

张弛, 仝慧娟, 苏博

(双钱集团股份有限公司, 上海 200245)

摘要:介绍用卡尔费休滴定法测定高分子材料的水分含量。先将高分子材料在烘箱中加热以分解出挥发组分, 然后以干燥氮气为载气, 将挥发性组分(包括水分)载入滴定反应池, 再用卡尔费休直接滴定法定量测定水, 而其他挥发组分不参与滴定反应。通过与传统方法的比较表明, 卡尔费休滴定法能够准确地测定出高分子材料中的水分含量, 优于加热法及 ASTM 标准中的挥发减量法。

关键词:卡尔费休滴定法; 水分含量; 高分子材料

水分含量对不同高分子材料的形态和物理性能有较大的影响, 对此已经有广泛的研究。配合剂的水分含量应控制在一定的范围内, 因为水分含量较高可能会使成品性能下降。在某些情况下, 为了使高分子材料通过特定化学反应而获得某种性能, 要求其水分含量为最小值。因此, 检测配合剂水分含量以及其他质量控制参数都是非常必要的。目前已有几种技术可以用来检测化学品的水分含量。卡尔费休(Karl Fischer, 下文简称 KF)滴定法就是其中之一, 并得到了广泛应用。然而, 对于高分子材料, 普通的 KF 滴定技术不适用, 因为高分子材料在 KF 试剂中不溶解。就高分子材料而言, 一般不是测量其水分含量, 而是测量其加热时的挥发减量。另一项技术是共沸点回流。这两种技术都有其局限性, 挥发减量法测的是包含水分的所有挥发组分。当水分含量大于 1% 时适合用共沸点回流法, 而绝大部分高分子材料的水分含量都小于 1%, 在此条件下很难准确测出水分含量。

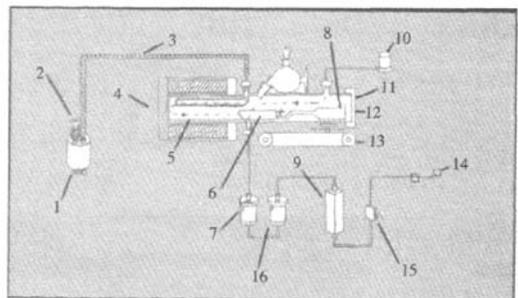
一些用于测定高分子材料水分含量的先进技术已有报道。David 等研究了聚碳酸酯和聚氨酯的水分含量测定方法, 他们在真空条件下中加热样品, 用冷却弯管收集水分, 水蒸气压力的测定值与样品中水分含量有关。Camacho 等通过近红外光谱和化学计量法测定了聚酰胺 66 的水分含量。R. A Nelson 等用差示扫描量热法确定纤维素材

料中的水分含量。

本文介绍了一种测定高分子材料水分含量的方法。其包含以下几个步骤: 先将高分子材料在烘箱中加热; 以干燥氮气为载气, 将挥发性组分(包括水分)载入反应器; 以 KF 滴定技术定量测定水(其他的挥发性组分不发生反应)。加热区。载气通过硅胶和沸石干燥管进行干燥,

1 设备

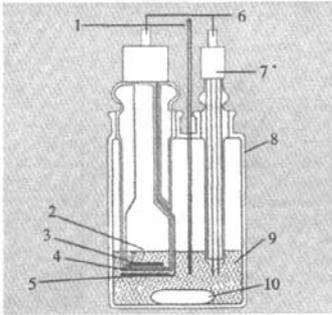
实验设备为 Kyoto 电子产品。它有两个组成模块, 一个 MKC501 型水分测定仪(带隔膜)和一个 ADP511 蒸发仪。图 1 为该设备的测量流程。



1—滴定池; 2—排气管; 3—加热管; 4—加热器; 5—加热区域; 6—样品槽; 7—沸石干燥管; 8—磁铁; 9—流量传感器; 10—抽气机; 11—三通阀; 12—加热室; 13—磁力发动系统; 14—载气入口; 15—流控制; 16—硅胶干燥管

图 1 设备测量流程

通过流量阀和流量传感器精确控制载气(氮气)的体积流量比。样品放置于样品槽上,通过磁力发动系统可将样品槽移进或移出加热室的干燥后的载气进入样品加热器并带着所有的挥发性组分通过加热管进入滴定室或者以清灰方式进入抽气机。同时必须确保加热管末端插入到阳极溶液中。在样品加热室加热的时候,载气要通入反应池,随后转化为清灰方式。图2为反应池的示意。



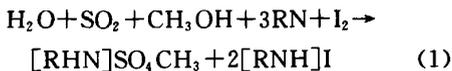
1—载气;2—阴极电解液;3—阴极;4—膜;5—阳极;6—探测器;7—探测电极/一对铂电极;8—滴定池;9—阳极电解液;10—转子。

图2 反应池示意

已有文献报道,在测定含 1 mg 水的水-甲醇混合物时,KF 滴定仪可以精确到 $\pm 1 \times 10^{-6}$ 及相对标准偏差(RSD)低于 3%。通过控制,水分蒸发仪温度可精确到 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

2 测量原理

在卡尔费休水分含量测定中,水在碱性条件下与碘、二氧化硫、甲醇反应:



在容量滴定中,碘作为一种滴定剂。在定容滴定技术中,通过电解反应,阳极产生碘。



滴定室中若有水存在,产生的碘按照反应式(1)与其反应。当所有的水都完全反应,过量的碘出现在阳极(可通过铂电极检测出),碘反应也得终止。根据法拉第定律,产生的碘量与电流量成比例。由反应式(1)知,碘与水的反应摩尔比为 1/1。因此,1 mol 水(18 g)对应于 $2 \times 96\,500$ 库电量。水分总含量可通过测定电子的总消耗量得到。

3 实验

3.1 材料

天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)、聚乙烯醇(PVA)、三元乙丙橡胶(EPDM)、聚酰胺 6,市售标准产品;测定水分含量的 KF 试剂;标准水样(0.1%),符合 NIST 标准 SRM 2890。

3.2 分析

在开始分析前,通过数字控制仪控制好温度及流量比,向加热室和反应室通入干燥的氮气来清除里面的水分。然后,通过预滴定来清除阳极中水分。按照式(3)来计算水分含量 $\phi(10^{-6})$ 。

$$\phi = \frac{(W_d - d \cdot t - b)}{W} \times F \quad (3)$$

式中 W_d ——测得的水量, μg ;

t ——滴定时间, s;

W ——样品质量, g;

F ——因子;

b ——空白值, μg ;

d ——测量前的偏差, $\mu\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

通过测定直接注入到阳极电解液中的标准水溶液的浓度来确定因子,并对试验测得的数据进行校正来精确计算因子。

通入载气(与测量样品时通入载气的时间相同),并测定水分含量,以此来确定 b 值。

任何一次预滴定试验后,当设备稳定时,通过仪器自动计算得到 d 值。

表 1 为试验时设备的操作条件。

表 1 设备操作条件

项 目	数 值
载气流量/(ml/min)	100
样品加热温度/ $^\circ\text{C}$	125
样品加热时间/min	30
$b/\mu\text{g}$	0.0
F	0.96
W/g	2~3
测量(滴定)时间	因样品而不同

试验中,高分子材料被切成约 2~3 g 的小块,然后放入样品槽中进行分析测量。样品在 125°C 恒温条件下加热 30 min。但应注意避免更高的温度,以免样品分解。

表 2 列出了不同高分子材料的水分含量,结果具有可重复性。表中同时也列出了按照 ASTM D1278 及 ASTM D5668 标准测得的高分

子材料如 NR, SBR, BR 中可挥发性组分的含量。结果表明,对于 NR, BR 和 SBR, KF 滴定法得到的水分含量比挥发性组分含量低;而对于 PVA 和聚酰胺 6, 水分含量与挥发性组分含量相当。

表 2 卡尔费休滴定法测得的不同高分子材料含水量

材料	KF 滴定法测得含水量/%		挥发性组分含量/%
	实测值	平均值	
SBR	0.110, 0.089, 0.111, 0.096	0.1	0.14
NR	0.392, 0.388, 0.384, 0.351	0.38	0.51
PVA	2.981, 3.100, 3.062, 3.000	3.04	3.07
BR	0.101, 0.110, 0.087, 0.113	0.1	0.17
聚酰胺 6	1.672, 1.701, 1.730, 1.713	1.7	1.72

为了检验方法的可靠性,以间苯二酚为试验样品,采用不同的方法进行测定比较。一是将间苯二酚样品直接放入反应室,以氮气为载气,通过 KF 直接滴定法测定其水分含量;二是以加热方式测定水分含量;三是按照 ASTM D 4571(2002) 标准测定样品的挥发性组分含量。选择间苯二酚

作为试验样品是由于它能够很好地溶解在阳极液直接液中。测定的结果见表 3。结果表明,按照 KF 滴定和加热方法测定的水分含量有很好的—致性,但挥发性组分含量测定值相对较高。

表 3 间苯二酚含水量测定结果

方法	测量值/%	平均值/%
KF 直接滴定法	0.101, 0.101, 0.098, 0.097, 0.106	0.100
加热法	0.106, 0.1, 0.097, 0.099, 0.103	0.101
挥发减量法	0.161, 0.153, 0.159, 0.163, 0.164	0.160

4 结语

卡尔费休滴定法可用于高分子材料水分含量的测定,但需要注意的是要防止样品过热,材料样品应切成小块使水分容易挥发。这种方法也可以用于测定废胶末、可回收高分子材料、炭黑、粘土等的水分含量。这种方法还可以用于橡胶化学品的分析。

米其林推出超宽基 X One XDN2 轮胎

米其林轮胎公司近日向北美市场推出一款超宽基 X One XDN2 轮胎,该款轮胎使用寿命长和牵引性能优越,是一款出色的绿色节能轮胎。X One XDN2 轮胎采用米其林独有的矩阵刀槽花纹技术(Matrix Siping Technology)制造,胎面花纹块刚性良好,有助于提高轮胎的牵引性能和耐磨性能。X One XDN2 轮胎的规格有 445/50R22.5 和 455/55R22.5。

罗永浩

轮位的 F815 型花纹,3 条主花纹沟配合胎肩沟槽及曲折钢片结构,使轮胎具有良好的牵引性、制动性和防侧滑性,优化结构的曲折钢片和胎肩钢片使轮胎具有良好的散热性能,强劲的花纹块使轮胎具有优异的耐切割性能。该轮胎适合在高等级和普通公路上长距离、高速行驶。

王雷

诺基亚推出

Forest Rider 林业子午线轮胎

诺基亚轮胎公司近日宣布,该公司将向市场推出一款用于小型林业机械上的 Forest Rider 林业子午线轮胎。这款轮胎具有良好的驾驶舒适性、耐久性能和牵引性能。与斜交轮胎相比,Forest Rider 子午线轮胎的牵引性能尤为突出;胎面的扩展式花纹结构和较宽的接触面积使轮胎在丛林中操作自如,具有较好的行驶性能和较低的滚动阻力;低噪声和节能环保特征将成受到用户欢迎。Forest Rider 规格为:650/45R24.5 161A8/168A2, 600/55R26.5 165A8/172A2 和 710/45R26.5 168A8/175A2。

尚轮

玲珑集团 6.50R16LT 全钢轻型 载重子午线轮胎研制成功

由玲珑集团独自承担计划项目而研发的 6.50R16LT 全钢轻型载重子午线轮胎通过了公司检测中心检测,现已投入正常生产。

6.50R16LT 全钢轻型载重子午线轮胎是专为国内小型客、货运输车设计的。该轮胎采用新颖的胎侧曲线,有效提高了胎侧的刚性和强化了胎肩的支撑能力,使轮胎具有承载能力强、通过性好等特点;胎面花纹采用适合小型客、货运输车全