

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.017

卡尔费休法测定尼龙 66 切片的含水量

孙海燕¹, 王保玉², 王向丽¹, 李亚情¹

(1. 平顶山神马工程塑料有限责任公司, 河南平顶山 467000; 2. 济源职业技术学院冶金系, 河南济源 459000)

摘要: 针对前期使用卡尔费休法检测尼龙 66 切片含水量时存在较大实验偏差, 与检测要求存在差距的问题, 对载气种类、萃取时间、试样量、滴定度等影响因素逐一进行了分析和优化, 得到了测定的最佳操作条件: 萃取时间延长至 1200 s, 以使试样反应完全, 提高检测平行性; 对一定质量的试样, 减少试样质量误差对测定结果产生的影响; 根据试样含水量的大小, 调节滴定度, 保证仪器的最佳试剂消耗量。采取上述优化措施后, 尼龙 66 切片含水量检测结果的平均偏差不大于 5%, 极大地提高了测量的准确率, 达到了国标要求。

关键词: 卡尔费休法; 尼龙 66 切片; 含水量

中图分类号: TQ245.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0075-03

Moisture Content Measurement of PA66 Slice by Karl Fischer Method

Sun Haiyan¹, Wang Baoyu², Wang Xiangli¹, Li Yaqing¹

(1. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China; 2. Department of Metallurgy and Chemistry Engineering, Jiyuan Vocational College of Technology, Jiyuan 459000, China)

Abstract: Aiming at moisture content measurement results of PA66 slice by Karl Fischer method exiting big experimental deviation, and difficult to meet the testing requirements, influencing factors such as the carrier gas type, extraction time, sample amount and titer were analyzed and optimized. Optimal operating conditions were as follows: extraction time extension to 1200 s in order to make reaction completely and improve the detection parallelism; the mass of the sample was setted to reduce the influence of sample mass on the measurement results; titer was adjusted according to the moisture content of PA66 to ensure the best instrument reagent consumption. After taking the above optimization measures, the average deviation of moisture content measurement results was not more than 5%, the measurement accuracy was greatly improved, which met the requirements of national standard.

Keywords: Karl Fischer method; PA66 slice, moisture content

含水量是评测尼龙 66 切片的一项重要质量指标。尼龙 66 切片中的水分包括材料内部及表面的水分, 在使用尼龙 66 切片前, 用户通常只在低温下除去切片表面的水分。如果尼龙 66 切片内部水分含量过高, 在熔融加工时会发生水解, 聚合度降低, 造成后续加工工艺波动及产品质量劣化, 甚至无法进行后续加工过程。

测定尼龙 66 切片含水量常用的方法有压差法和卡尔费休滴定法。压差法的原理为: 在高温和真空下, 水分从聚合物中溢出形成水蒸气, 从而在压力表上显示出压力差。这种检测方法存在人为误差大、检测时间长、不易标定等不利因素, 利用该方法测得的水分含量偏差高达 15.0%, 不能满足测试需要。卡尔费休滴定法测定含水量灵敏度高、准确高效、重复性好。笔者对卡尔费休滴定法测定尼龙 66 切片中含水量的影响因素进行了研究, 以获得优化的操

作条件。

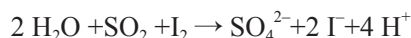
1 仪器与原理

1.1 主要仪器与试剂

卡尔费休水分测定仪: 795 型, 瑞士万通公司;
卡尔费休试剂: KFR-06 型, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 测量原理

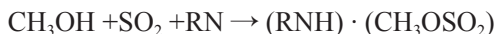
卡尔费休法是一种定量测定液体和固体中含水量的滴定测量法。测定含水量时, 二氧化硫和水与碘发生反应:



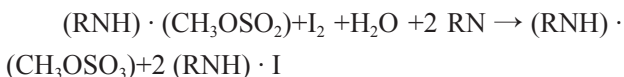
在二氧化硫中添加甲醇或乙醇, 在预反应中生成一种酸性脂类, 然后被碱类 (如咪唑, 以下用“RN”表示) 中和:

联系人: 孙海燕

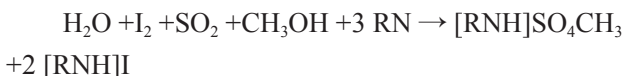
收稿日期: 2013-02-10



在有水存在的情况下,烷基亚硫酸阴离子被碘氧化为烷基硫酸盐。同时,棕黄色的碘被分解为无色的碘化物:



整个反应公式如下:



整个反应过程持续到全部的水消耗完毕,并在滴定溶液中检测到游离碘。

该滴定系统充氮密封,使外界渗入滴定池的空气水分减至最小,从而保证了测试结果的准确性。卡尔费休滴定终点的判断由一个双铂电极显示,有水分时,则有一恒定电流通过该双铂电极,当最后一痕量水分被滴定后,测量电极上的电势几乎降为零,持续一段时间不变,则判断为滴定终点,滴定结束。根据所消耗标准溶液的体积,仪器自动计算出试样的含水量^[1]。

2 结果与讨论

2.1 影响含水量测定结果的因素

(1) 载气种类。

试样中的水分通过卡氏炉加热后产生水蒸气,再由载气带到滴定池中与已知滴定度的卡尔费休试剂进行定量反应,调节转子流量计,控制载气流速,保持滴定池中的气泡均匀成串。分别用干燥空气和氮气(含量为99.99%)作载气,含水量测定结果见表1。从表1可见,氮气作载气要比空气的效果好。

表1 载气种类对含水量测定结果的影响

项目	载气种类	
	空气	氮气
含水量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	571,523,642,752	512,627,526,587
含水量平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	638	586
平均偏差/%	11.4	9.1

(2) 萃取时间。

表2列出萃取时间对含水量测定结果的影响。从表2可知,萃取时间较短时,平均偏差较大。这是因为测定开始阶段水分没有立刻完全蒸发,进入滴

表2 萃取时间对含水量测定结果的影响

序号	萃取时间/s	含水量/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	含水量平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均偏差/%
1	900	493,561,462,625,596	547	10.2
2	1000	508,453,526,587,612	538	9.3
3	1200	489,557,604,581,677	582	8.0

定池中的载气中含有极少量的水分,因此,测定时可

先预设一个测定时间,若超过预设时间仍未达到终止条件,还需延时继续测定,直至达到终点^[2]。

(3) 试样质量。

表3列出试样质量对含水量测定结果的影响。从表3可见,试样质量范围过大,会使平均偏差增大。国标GB/T 12006.2-2009要求试样的切片尺寸不大于4 mm×4 mm×3 mm,试样的制备过程需快速,以降低试样在制作过程中的吸水量。试样越重,试样体积越大,试样在制作过程中吸收的水分就越多,造成测量平均偏差变大。因此,在实际测量过程中,试样水分含量高则相对的取样量要小,水分含量低则相对的取样量要大。因此,要提高测量准确性,必须保证试样质量均匀,降低误差。

表3 试样质量对含水量测定结果的影响

项目	质量范围/g	
	1.4~3.0	1.7~1.8
试样量/g	1.4397,1.5537,1.7235,2.6547,3.0758	1.7268,1.7469,1.7542,1.7653,1.7895
测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	536,596,673,713,798	502,557,581,604,677
平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	663	584
平均偏差/%	11.7	7.7

(4) 滴定度。

表4列出滴定度对含水量测定结果的影响。由表4可知,对于同一批试样,滴定度大小对测定结果影响较大。在保证试剂消耗20%~80%的条件下,调节滴定度。卡尔费休试剂的滴定度随着使用时间的延长是逐步变化的,相对于第一天的滴定度误差也随之变大。因此,需合理确定对卡尔费休试剂滴定度标定的时间间隔,以确保测量的准确度。

表4 滴定度对含水量测定结果的影响

项目	滴定度/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	
	3.5470	1.0801
测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	493,561,462,625,596	443,479,512,493,532
平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	547	492
平均偏差/%	10.2	5.0

2.2 优化结果

按照优化后的载气、萃取时间、试样量、滴定度等操作条件,随机抽取试样,进行含水量测定,测定结果见表5。

表5 操作条件优化后的含水量测定结果

编号	测量值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均值/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均偏差/%
1	817,815,831,823	821.5	2.7
2	798,785,778,793	788.5	1.9
3	712,732,726,740	727.5	4.5
4	726,725,713,738	725.5	3.4
5	746,758,765,770	759.8	4.1

3 结论

载气种类、萃取时间、试样质量和滴定度对卡尔费休水分仪测定尼龙66切片含水量的影响较大。通过对各影响因素进行优化,得到测定的最佳操作条件为:载气使用含量为99.99%的氮气;萃取时间延长至1200 s,以使试样反应完全,提高检测平行性;对于一定质量的试样,尽量减少试样质量误差产生的影响;根据试样水分含量的大小,在保证试剂消耗20%~80%的条件下,调节滴定度。采取上述措施后,测定结果满足国标GB/T 12006.2-2009要求的平均偏差不大于5%的要求。

国内建设大型纤维新材料产业基地

由中国化纤工业协会与浙江余姚市人民政府共同推进的余姚国家新型纤维材料生产基地建设受到了业内的瞩目。该基地以发展高技术、高附加值、差异化产品为主要内容,重点发展资金密集型、科技含量高的纤维新材料及其下游产业用纺织品等。

据余姚市招商局副局长武彦介绍,余姚国家新型纤维材料生产基地产业定位于服装、家纺用合成纤维的差别化产品、新型聚酯纤维、再生纤维、产业用纺织品的终端制品以及产业用纺织品专用纤维、生物质技术成纤材料和生物质纤维及原料。所涉及的项目均为化纤行业当下及未来发展的重点项目,符合行业的发展潮流趋势,市场需求空间巨大。基地位于余姚市滨海新城的西北角,邻近杭州湾跨海大桥,交通便利,地理位置优越。该基地总面积超过415.541 hm²,均为工业用地,适合成片开发。

武彦说,基地建设由中国化纤工业协会、中国纺织建设规划院与当地政府部门科学布局与深入探讨后才开工建设,建设起点高,基地建设之初就旨在为我国化纤行业的转型升级做出带头示范作用。基地科学统筹规划,避免了盲目建设和粗放发展的老路。

在谈到余姚国家新型纤维材料生产基地与中国(萧山)化纤科技城的定位区别时,武彦说,科技城更加注重研发与人才培育,余姚国家新型纤维材料生产基地更加突出产业链的整合。两者的定位分工各有侧重,但是都是我国化纤行业转型升级工作中的重要组成部分。

基地为余姚滨海新城的重点工程,而滨海新城在浙江海洋经济上升为国家战略后,被列入了《宁波市海洋经济发展规划》重点建设的十大产业集聚区之一,同时也是《余姚海洋经济发展示范区规划实施意见》中“一极、两带、四区”中的“一极”。2013年,滨海新城计划投入10亿元,进一步拉开园区框架,完善路、水、电等“九通一平”基础配套设施,营造一流的投资创业环境,规划建设了多个“园中园”。国家新型纤维材料生产基地正是其中的一园。

产业集群发展的首要因素是具有行业领先的主导企业

参考文献

- [1] 黄志文. 卡尔费休滴定仪在测定聚酯切片微量水分中的应用[J]. 福建轻纺, 2001(6):6-10.
Huang Zhiwen. Application of Karl Fischer titrator for determining the traces water in drying polyester chips[J]. Fujian Textile, 2001(6):6-10.
- [2] 郑卓, 高晓丹, 丁月秋, 等. 卡尔费休法测定PVC糊树脂中的水分含量[J]. 聚氯乙烯, 2011, 39(10):35-36.
Zheng Zhuo, Gao Xiaodan, Ding Yueqiu, et al. Measurement of moisture content in paste PVC resins by Karl Fischer method[J]. Polyvinyl Chloride, 2011, 39(10):35-36.

和相对完整的产业链,两者缺一不可。武彦说,余姚国家新型纤维材料生产基地正是认清了这一点,目前正在积极引进化纤龙头企业,同时大力扶植本地化纤企业,努力构建具有高附加值的产业链条。余姚国家新型纤维材料生产基地的建设目标是要成为国内最大的纤维新材料产业基地。

(中化信网)

2013年全球木塑复合材料市场前景预测

最近,英国Bristol应用市场信息咨询公司市场调研结果显示,预计2013年木塑复合材料继续保持大幅增长。其中最大的增幅预期在房屋建材和室内装饰部分,户外地板仍将在国际市场木塑复合材料应用中占主导地位。

在维也纳举办的第八届木塑复合研讨会上,巴顿菲尔辛辛那提技术实验室展示的木塑复合共挤生产线生产的七腔户外地板线速度达到2.25 /min,产量达到400 kg/(6 h)。此户外地板型材不仅顺应日益增长的市场需求,且与使用纯新材料生产的型材相比,由于其内层使用回收材料,原料成本节省高达25%。生产演示原料和规格为160 cm×30 cm的模具由合作伙伴比利时的一家公司提供。该挤出生产线的核心部分是一台fiberEX92挤出主机和一台结构紧凑的fiberEX38共挤机。

另一个合作伙伴,来自荷兰的三角洲木制品公司在巴顿菲尔辛辛那提技术实验室同时展示了一套全新的木塑复合材料房子。基于组装件“简易房”概念,专为自己动手安装而设计,尤其考虑到在灾区的应用,该公司展示了其创新的木塑型材应用领域。除了承重结构中采用金属加固,房屋结构最大强度来自木塑型材内部的木材颗粒的有效排序。

(慧聪网)

营口10万tPBT生产线试产

不久前,位于辽宁沿海产业基地的营口康辉石化有限公司第一条年产10万t聚酯(PBT)工程塑料生产线投入试生产。据悉,总投资100亿元的营口康辉石化有限公司年产80万吨新型聚酯产品项目一期工程共建4条生产线,其它3条生产线正在加紧建设中,预计8月底可全部进行生产作业。

(中化新网)