

橡胶耐臭氧试验中臭氧浓度的 电位滴定测定法

三七〇厂孙级三 一二〇厂崔仲姬

一、前言

臭氧(O_3)是一种天兰色的气体,在离地球表面20~30公里的高空有一臭氧层,这对于航空、高空测量和宇宙飞行所用的某些材料的性能有很大影响。虽然臭氧在地球表面上的浓度并不大,但对硫化橡胶的老化却起着极其重要的作用。因此,深入开展橡胶耐臭氧试验的研究,探索造成橡胶龟裂的机理,是一个很有意义的课题。

国外对这项研究工作开展已久,发达的工业国家都制定了橡胶耐臭氧试验方法标准,并不断加以完善,例如英国标准 B.S.903, A23 部分(1963,附录)、美国 ASTM D 1149-64 (1970年重审版)、法国标准 NFT46-019-70 (附录)、国际标准化组织标准 ISO1431-1972 (E)附录、苏联标准 ГОСТ9.026-74(附录)、日本标准 JISK6301-1975 (附录)及西德标准 DIN53509-77 (第二部分),都比较详细地叙述了各自采用的臭氧浓度的测定方法。

在我国,到目前为止尚未颁布臭氧浓度的标准测定方法。设备也只有天津材料试验机厂生产的 XXL-B₂ 型臭氧试验机。该机是用淀粉指示剂法来测定臭氧浓度。其方法是將臭氧通入装有2%碘化钾溶液的孟氏洗瓶中,然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定,直至淀粉指示剂的兰色消失,即为滴定终点,进而算出臭氧浓度。此外,该厂还生产过两台另一型号的臭氧试验机,用一对铂电极自动控制工作室的臭氧浓度,使之稳定在某一确定的数值,但臭氧

浓度的测定仍然采用淀粉指示剂法。

我们在开展橡胶耐臭氧试验过程中,对于臭氧浓度的测定方法进行了新的探索。

1. 在试验过程中,选定了一种国外在臭氧浓度的测定方法中尚未采用的电位滴定方法来测定臭氧浓度。国外一般是采用两支铂电极,以“死停”终点电位滴定法来确定终点。而本方法是以铂电极作为指示电极,以钨电极作为参比电极。在装有铂、钨电极的特制测试瓶中,先加入一定量的碘化钾溶液和硫代硫酸钠标准溶液,然后通入含臭氧的气体,直至检流计的光点出现明显偏移时,即为终点。根据含臭氧气体通入测试瓶的时间,即可算出臭氧浓度。本方法所用之测试线路,要比“死停”终点法简便,而且不必使用干电池。

2. 自行设计了臭氧浓度的测定装置。其中臭氧吸收装置为一特制的测试瓶,如图1所示。国外的测定方法(ASTM D1149-64, 1970年重审版),除改进的喷雾臭氧吸收装置外,

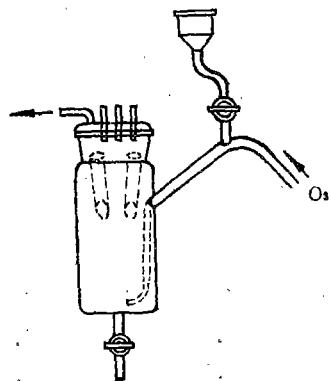


图 1

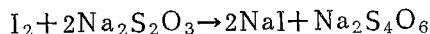
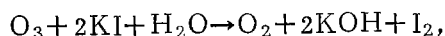
都是将臭氧通入吸收装置中,然后将溶液和洗涤液转移到烧杯里再进行电位滴定。吸收臭氧和电位滴定是在两个容器中,分两步进行。而本方法吸收臭氧和进行电位滴定,都是在同一容器——测试瓶中进行。通臭氧的过程,就是电位滴定的过程。电位滴定的终点,也就是通臭氧的结束时间。因此,该测定装置大大缩短了臭氧浓度的测定时间,并提高了试验结果的准确性。

3. 调整和改进了臭氧浓度的测试程序,从根本上解决了测定过程中碘的损失问题。

二、测试原理

在臭氧浓度的测定过程中,是以铂电极作为指示电极,以钨电极作为参比电极。当检流计光点发生明显偏移时,即为终点。

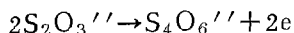
在测试瓶中,所进行的化学反应为:



铂电极的电极反应是:



钨电极的电极反应是:



由于钨电极的电极反应是不可逆的,因此不能依据电位滴定的理论来计算等当点处的电位变化,而只能由试验结果来确定。因为只有当电极反应完全是可逆的情况下,电位滴定理论才可应用。钨电极的电极反应不可逆的原因,目前还不十分清楚,可能其化学反应不是直接进行的简单反应,而是有中间反应的复杂化学反应。

试验表明,在臭氧浓度的测定过程中,铂电极的电位有突变,这时检流计的光点发生明显偏移。为了验证铂电极的电位突变是否发生在被测溶液的等当点处,我们在检流计光点发生明显偏移之前,向测试瓶中加入5毫升1%淀粉溶液作为指示剂。在测试过程中,当检流计光点发生明显偏移时,被测溶液中淀粉指示剂的兰色也同时消失。由此可见,铂电极的电位突变发生在被测溶液的等当点处。检流计

光点发生明显偏移时所指示的滴定终点,是同淀粉指示剂法相吻合的。

三、测试装置

本方法的测试装置,如图2所示。

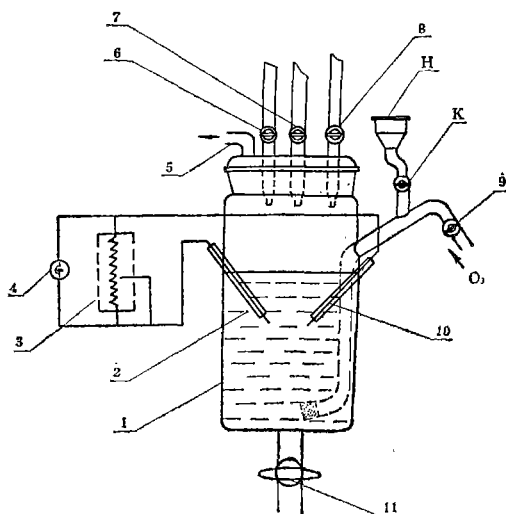


图 2

1—测试瓶; 2—213型铂电极; 3—分流器, 其内阻应等于或略大于检流计的临界电阻; 4—直流复射式检流计, AC9/2; 5—出气管; 6—向测试瓶中加碘化钾溶液之旋塞; 7—向测试瓶中加硫代硫酸钠标准溶液的滴定管之三通旋塞; 8—向测试瓶中加蒸馏水之旋塞; 9—向测试瓶中通入含臭氧气体或空气之旋塞; 10—215型钨电极; 11—排出测试瓶中液体之旋塞。

碘化钾缓冲溶液、硫代硫酸钠标准溶液和蒸馏水的储存瓶,均安放于滴定管上部的框架上。这样在打开旋塞6或8时,碘化钾缓冲溶液或蒸馏水便可借助于静压力自动加入测试瓶中。正向和反向两次旋转滴定管的三通旋塞7时,就可使硫代硫酸钠标准溶液借助于静压力自动加入滴定管,然后再由滴定管准确地自动向测试瓶中加入4毫升硫代硫酸钠标准溶液。因为所用之滴定管可自动对零点,所以使用起来既简便又准确。

四、测试方法

1. 试剂

(1) 碘化钾, 分析纯, 配成2%碘化钾缓冲溶液。缓冲溶液是用0.025M无水磷酸氢二

钠 (Na_2HPO_4) 溶液和 0.025M 无水磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 溶液, 按 15 : 1 的体积比混合配制而成, 其 pH 值为 6.7~7.1。

(2) 硫代硫酸钠, 分析纯, 配成 0.02N 标准溶液。标准溶液的当量浓度值, 还可根据所测臭氧浓度的大小以及滴定终点是否灵敏等具体情况, 另行选定。

2. 测定

(1) 通过旋塞 8, 加注一定数量的蒸馏水于测试瓶中。通过旋塞 9 引入空气, 充分搅动蒸馏水, 冲洗测试瓶。关闭旋塞 9, 打开旋塞 11, 排除洗涤后的水。如此重复几次, 以便将测试瓶冲洗干净。关闭好旋塞 11。

(2) 通过旋塞 6 和 7 分别加注 2% 碘化钾缓冲溶液 200 毫升和 0.02N 硫代硫酸钠标准溶液 4 毫升于测试瓶中。

(3) 打开旋塞 9, 将所测含臭氧的气体通入测试瓶, 并同时开动秒表。

(4) 将分流器分流开关由 0 调至适当分流比。注意观察检流计光点的偏移。检流计光点的轻微摆动, 预示着已接近终点, 直至光点发生明显偏移时, 即为终点, 并立即关闭秒表记下所测时间。

(5) 记录气体转子流量计的数值。

3. 计算

在标准状态下 (0°C 和 760 毫米汞柱) 的臭氧浓度 (体积比):

$$\text{O}_3 \text{ ppm} = 3120 \text{NBT} / \text{FPt}$$

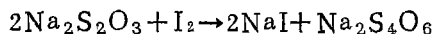
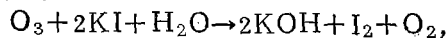
式中 N— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的当量浓度; B—所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的毫升数; T—绝对温度 ($^\circ\text{C} + 273$); P—大气压力, 毫米汞柱; F—流速, 米³/分, 由气体转子流量计测得; t—向测试瓶中通入含臭氧气体时间, 分。

因在本方法中 B 值固定为 4 毫升, 故得

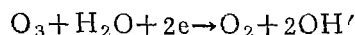
$$\text{O}_3 \text{ ppm} = 12480 \text{NT} / \text{FPt}$$

该臭氧浓度计算公式的推导如下:

在测定臭氧浓度时, 所进行的化学反应方程式为:



氧化剂 O_3 的半反应式为:



因在氧化还原反应中, 氧化剂当量 $E = M/n$, 其中 M 为氧化剂式量, n 为得到电子数, 故得 O_3 的当量 $E_{\text{O}_3} = \text{O}_3 \text{ 式量} / 2 = 48 / 2 = 24$

根据当量定律 (物质相互作用时, 它们的克当量数相等), 可以推导出被测物质的重量与标准溶液用量之间的换算关系式为:

$$W = \text{NBE} / 1000$$

式中 W—被测物质的重量, 克; E—被测物质的当量; N—标准溶液的当量浓度; B—所用标准溶液的毫升数。

由此可得, O_3 的重量:

$$\text{WO}_3 = \text{NBE}_{\text{O}_3} / 1000 = 24 \text{NB} \times 10^{-3}.$$

由化学手册查得标准状况下 O_3 的密度 $\text{DO}_3 = 2.14$ 克/升, 故标准状态下所取气体试样 O_3 的体积为:

$$\begin{aligned} \text{VO}_3 &= \frac{\text{WO}_3}{\text{DO}_3} = \frac{24}{2.14} \text{NB} \times 10^{-3} \text{ (升)} \\ &= \frac{24}{2.14} \text{NB} \times 10^{-6} \text{ (米}^3\text{)} \dots\dots (1) \end{aligned}$$

根据道尔顿定律 $\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$ (等式的

右方为标准状态下的参数, 左方为试验时的参数), 则得标准状态下所取气体试样的体积为:

$$V_0 = \frac{T_0 PV}{P_0 T} = \frac{273 \text{FPt}}{760 T} \dots\dots (2)$$

(1) 式 \div (2) 式得:

$$\text{VO}_3 / V_0 = (3120 \text{NBT} / \text{FPt}) \times 10^{-8}$$

从而得出: $\text{O}_3 \text{ ppm} = 3120 \text{NBT} / \text{FPt}$

五、结 论

1. 由于自行设计了新的测试装置, 并选定了国外在臭氧浓度测定方面尚未采用的电位滴定方法, 因而使本方法具有操作简便、测试速度快和试验结果更为准确等特点。同国外现行的测试方法相比, 仍具有一定的优越性。

(下转第 39 页)

讨论和评述

从上述试验结果可以看出, 纺丝法制备的碳化硅纤维的室温拉伸强度、弹性模量与日本报导的数据基本相符, 单丝平均拉伸强度为 302 ± 44.6 公斤/毫米², 束丝平均拉伸强度为 229 ± 13.3 公斤/毫米², 弹性模量为 18038 ± 317 公斤/毫米²。束丝强度比单丝强度低得多, 这是由于束丝中有相当一部份纤维呈弯曲状态, 拉伸时不能同时受载所致。应用时一般以束丝形态使用, 因此, 束丝性能具有实际意义。与CVD法SiC纤维相比, 束丝室温拉伸强度低于CVD法SiC纤维的室温强度(260公斤/毫米²)。

从图4、图5中可以看出, 无论单丝或束丝, 其强度随热暴露温度的升高而降低, 900℃以下变化不明显, 900℃以上则陡然下降。这与日本报导的数据出入较大。报导称, 该纤维在空气中加热到1000℃后其室温强度不变; 在氩气中加热到1200℃保温1小时后其强度保持原来的70%。我们的试验结果表明, 纤维在空气、氩气、真空中加热到1000℃、保温1小时后, 其室温拉伸强度已下降29.7~36.7%, 即使经700℃、800℃(空气), 900℃(空气、氩气、真空)热暴露1小时后, 其室温拉伸强度也分别下降4.8~6.3%, 6.6~15.2%, 7~27.1%。而经1100℃热暴露1小时后, 其室温拉伸强度下降更多, 约38~51.5%。经1200℃热暴露1小时后纤维很脆弱, 无法测定强度。

该纤维在1100℃以下经1小时热暴露后的室温强度同环境气氛关系不大, 说明抗氧化性比较好。而在真空中经1200℃热暴露1小时后, 比在空气、氩气介质中同样温度下热暴露后的更脆弱。X光结构分析证明, 经1200℃真空热暴露1小时后晶粒明显长大, 这可能是导致强度明显下降的原因。

与CVD法的粗SiC纤维相比, 在空气中于900℃以下热暴露后强度变化幅度相近; 超过900℃, 强度下降幅度大。该纤维的高温瞬时强度也不如粗SiC纤维, 超过1000℃的高温瞬

时强度, 前者已下降50%, 而后者只下降10%。

这表明Nicalon纤维的耐高温性能不如CVD法制备的粗SiC纤维。

我们认为, 该纤维的室温性能尚可, 抗氧化性较好, 高温性能较差。可作为900℃以下的增强纤维使用。

☆ ☆ ☆ ☆

(上接第36页)

2. 本方法之终点指示灵敏、准确, 远远优于淀粉指示剂法。在指示剂法中, 淀粉指示剂容易失效, 要经常更换。失效时, 含碘的溶液变成淡紫色, 失去了应有的纯兰色。在判断指示剂由兰色变为无色的滴定终点时, 也易于产生人为误差。

3. 在美国ASTMD1149-64、国际标准化组织ISO1431-72(E)和日本JISK6301-75中的臭氧喷雾吸收方法, 以及苏联ГОСТ9.026-74中的电位滴定方法和淀粉指示剂法, 都是将臭氧通入碘化钾溶液中, 使之析出碘, 再将溶液转移到烧杯中, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定碘。由于碘容易挥发, 因此存在着碘的损失问题, 要在臭氧浓度的计算公式中引入修正值。而本方法是将臭氧通入含有硫代硫酸钠的碘化钾溶液中, 所析出的碘便立即同硫代硫酸钠起反应。因此不存在碘的损失问题, 减少了试验误差。

4. 本方法在测定过程中, 臭氧不断通入测试瓶中, 被测溶液为气泡充分搅拌, 从而省去了专用的搅拌装置。所用之电位滴定线路, 也比“死停”终点法简便, 不需干电池。

5. 本方法之测试装置还适用于淀粉指示剂法来测定臭氧浓度。淀粉指示剂可通过旋塞K, 由H处加入到测试瓶中。

(参考文献从略)