



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90101245.9

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

G01N 15/08

[43] 公开日 1990年11月28日

[22] 申请日 90.3.10

[30] 优先权

[32]89.5.19 [33]US [31]353,928

[32]89.10.12 [33]US [31]423,693

[71] 申请人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 丹尼尔·R·桑德斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

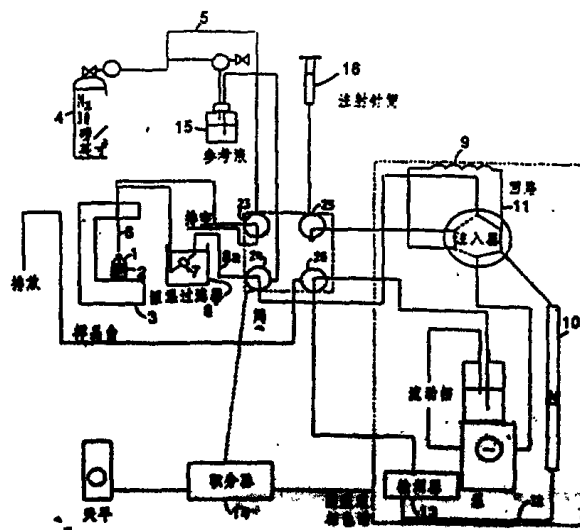
代理人 姜建成 李若娟

说明书页数: 12 附图页数: 1

[54] 发明名称 测量碳黑非孔表面积的方法与装置

[57] 摘要

公开了一种自动测量碳黑非孔表面积的方法。还叙述了实施这一方法的整套装置。在碳黑与CTAB混合之后,不再需要对样品手工处理。系统是全自动化的,测量出CTAB面积只需几分钟。测定温度也可以固定。这就使得特定碳黑的CTAB值具有好得多的可重复性。



<35>

## 权 利 要 求 书

---

1、一种测量多孔碳黑的非孔表面积的方法，它包括：

将预定准确体积的溴化十六烷基三甲铵溶液加到已称重的碳黑样品中；

将溶液中的样品分散，以便使部分溴化十六烷基三甲铵吸附在碳黑上；

使溴化十六烷基三甲铵参考溶液流过计量回路以量取一份预定体积的参考溶液；

令预定体积的参考溶液由计量回路直接流入高压液相色谱柱，以便从溶液中分离出溴化十六烷基三甲铵；

用形成参考色谱峰的方法直接测量溶液中的溴化十六烷基三甲铵；

令碳黑样品分散体自容器流出，并且在预定的时间内直接流过一个装有过滤器的过滤筒，得到不含碳黑的滤液；

使滤液由过滤器直接流过计量回路，量取一份预定体积的滤液；

使预定体积的滤液由计量回路直接流入高压液相色谱柱，以便将溴化十六烷基三甲铵与其余的滤液分开；

利用形成滤液色谱峰的方法直接测定滤液中的溴化十六烷基三

甲铵；

按以下公式确定碳黑的非孔表面积：

$$\frac{K' - K'' \cdot R}{W((100 - M) / 100)}$$

其中  $K'$  和  $K''$  是校准常数， $R$  是滤液色谱峰面积与参考色谱峰面积之比， $W$  是碳黑样品的重量， $M$  为碳黑样品中的水分百分含量。

2、权利要求 1 的方法，其特征在于，分散体流经过滤器 3 分钟。

3、权利要求 2 的方法，其特征在于，流入高压液相色谱柱的预定体积的滤液为 0.05 毫升。

4、权利要求 1 的方法，其特征在于，将过滤器的温度控制并固定在预定的温度。

5、权利要求 4 的方法，其特征在于，温度为 22℃ 至 25℃。

6、权利要求 4 的方法，其特征在于，温度为 23.5℃。

7、一种自动测定碳黑在溴化十六烷基三甲铵 - 碳黑分散体中吸附溴化十六烷基三甲铵数量的封闭系统，它包括：

一个盛装分散体的容器；

一种将分散体从容器中压出的装置；

一个在流体流动系统中与容器相连的控温过滤器，它将分散体过滤形成滤液；

一个在流体流动系统中与过滤器相连的计量回路，它量取出指

定数量的一份滤液；

一个在流体流动系统中与计量回路相连的高压液相色谱柱，它将溴化十六烷基三甲铵与其余的滤液分开；

一个用来定量检测所分离出的溴化十六烷基三甲铵存在的检测器；

一个积分器，用它确定检测器检测出的溴化十六烷基三甲铵的数量，并将此数量与碳黑吸附的溴化十六烷基三甲铵的数量相联系。

8、权利要求 7 的系统，其特征在于，用来将分散体从容器中压出的装置是一个在流体流动系统中与容器相连的压力源。

9、权利要求 7 的系统，其特征在于，过滤器是一次性过滤器。

## 测量碳黑非孔表面积的方法与装置

本发明的技术领域涉及测量与试验,特别是测量碳黑的非孔表面积。

决定碳黑增强能力的主要性质是其表面积。多年来已建立了很多测量表面积的方法。所用的一种分析方法是氮气吸附。在氮气法中氮被吸附在碳黑上,然后将表面上吸附了氮的碳黑加热,测量释放出的氮气体量,此量与碳黑的表面积相关。用氮气作试验的一个问题是它测量了整个表面积。除了吸附在总体表面上之外,氮气还被吸附到碳黑的孔里。虽然试验相当快(大约需15至20分钟),但它不适于用来测量碳黑的非孔表面积。一种改进的氮气试验法是氮气T面积分析法,此法在不同的压力下使用氮气以测定表面积,但此试验需要几小时才能完成。

曾经建立的另一种测量碳黑表面积的方法是碘值试验法。此分析方法是將一定数量的碘与碳黑混合,测量未被吸附的碘。相对氮气法中应用气体吸附而言,这是一种溶液吸附。此法在某些方面较氮气法为好,因为所吸附的碘分子是相当大的分子,它不能进入孔内(除某些中等大小的孔以外)。碘的另一优点是它易被碳黑吸附。此法也比较容易进行,只需把碘溶在水中并与碳黑混合,将混合物

离心，分出上清液用滴定法测定碘量。但是，碘分析法的缺点是碘值受某些与表面积无关的因素的影响。如果碳黑含有可被溶剂萃取的杂质，它们将影响碘值。例如，飞扬性碳黑的碘值与丸状碳黑的会不同，即使所用的碳黑有同样的非孔表面积。如果碳黑被氧化，也会影响被吸附的碘量。分析结果可能由于非表面积因素而弄错。因此，由于表面杂质的存在，有可能碳黑的碘值相同 但非孔表面积不同，或者是，两种碳黑的碘值不同,但实际上有相同的非孔表面积。

另一种分析方法克服了上述方法的某些缺点，通常称之为 CTAB 分析法。这一分析方法使用大的有机分子溴化十六烷基三甲铵（即 CTAB）。此分析法与碘值分析法的相似处是 CTAB 吸附在碳黑的表面上，但是它不受非表面积因素的影响。另一方面，它比碘值法更费时间，而且由于其它原因而更不准确。象碘值法一样，这也是一种溶液法，因为 CTAB 溶于水。将碳黑放在一个带有搅棒的瓶中，加入 CTAB，搅动混合物以形成分散体。然后将分散体过滤，收集滤液。然后测量滤液中的 CTAB 的数量，由此确定碳黑吸附的 CTAB 的数量和碳黑的非孔表面积。由于此方法需要多次转移试样，CTAB 分析结果常有误差。此方法也很费时间，通常每小时只能作大约四个样品。虽然 CTAB 分析法在某些方面比碘值分析法好,但是它更费时间并且不可靠。

因此，本领域需要一种能克服上述问题的测量碳黑非孔表面积的改良分析方法。

本发明涉及一种测量多孔碳黑的非孔表面积的自动化方法。此

方法包括将碳黑样品分散在溴化十六烷基三甲铵的溶液中，使部分 CTAB 被碳黑吸附。分散体在密闭容器内配制，而且以后的所有步骤均无手工处理。将少量的分散体由样品容器中压出，通过过滤器。滤液随后流过一个计量回路，该回路量出一份预定体积的滤液。然后将这份预定体积的滤液注入高压液相色谱柱（HPLC）中，它将 CTAB 与溶液的其他组分分开，然后测量 CTAB。用此测量结果计算碳黑所吸附的 CTAB 的数量（从而算出碳黑的非孔表面积）。

还叙述了一种自动测定多孔碳黑的非孔表面积的封闭系统。该系统包括由盛装 CTAB-碳黑分散体的容器、将分散体压出容器的装置、过滤分散体用的控温过滤器、量取指定量滤液的计量回路、以及用来将 CTAB 与其它滤出组分分开的高压液相色谱柱。该系统还包括一个用来测量分离出的 CTAB 的数量的检测器和一个确定碳黑吸附 CTAB 数量的积分器。该系统是一个封闭系统，在操作中基本上不需要手工处理溶液。

自动操作的方法与装置减少了对有关材料的手工处理，改善了特定碳黑测量结果的可重复性，缩短了样品测量时间，并且增加了测量的精度。

附图表示了自动测量碳黑 CTAB 表面积的装置。

在图中，容器（1）通常由玻璃制成，能承受用来将分散体压出容器的气体所产生的高压。容器内装有碳黑与 CTAB 的分散体（2）。容器放在一个将其固定的底座（3）上。在操作时，气体（最好是氮气）由气源（4）经过气体管道（5）压入容器中，将分散液压出流动管道（6）穿过一个装有一次性过滤器的圆筒（7）。过滤器

装在杜瓦瓶 (8) 中, 以便在整个过程中恒温控制。滤去了碳黑的 CTAB 溶液由流动管路 (8a) 进入计量回路 (9)。此回路通常为不锈钢制品, 它量取出一份预定数量的滤液。虽然称此测量装置为回路, 但是当然也可以用任何类似的管线内测量装置。例如管、球等等。然后将这份预定数量的滤液经过流体管线 (11) 注入高压液相色谱柱 (10) 上。色谱柱将 CTAB 与滤液的其他组分分离。分离出的 CTAB 随后经过流动管道 (12) 流入检测器 (13), 由检测器形成标准的色谱曲线, 用积分器 (14) 测量曲线下的面积。积分器由此面积计算出特定碳黑的 CTAB 面积。

### 实例

在一只 400 毫升的配衡烧杯中称入 10.974 克 ( $\pm 0.002$  克) CTAB。小心地加入一个 1.5 英寸的小搅棒。在一个 1 升的硅烷化的容量瓶中装有准确 1 升的杂质少于  $10^{-9}\%$  的纯水(以后简称为纯水), 从中取约 300 毫升加入上述烧杯中。用表玻璃盖住烧杯, 利用电热板/搅棒在低热与慢速搅动下将 CTAB 溶解 (在  $35^{\circ}\text{C}$  约 15 分钟溶解完全)。将溶液定量转移到一个装有准确 2 升纯水 (由一个硅烷化的容量瓶中倒出) 的 4 升琥珀色试剂瓶中, 用上述 1 升水的剩余部分进行转移。将溶液略加搅动或摇荡使其均匀。在使用之前将 CTAB 溶液控制在  $23.5^{\circ}\text{C}$  (数字式温度计), 这可以通过将瓶子置于  $23.5^{\circ}\text{C}$  的夹套容器中过夜或是置于一个冷浴中数分钟同时监测温度来达到。将装有 CTAB 的大广口瓶贮存在干燥器中。用一台载量为 1200 克的顶部加料天平称取准确 ( $\pm 0.01$  克) 等重 (各约 350 克) 的纯水和 10 mM 的 CTAB 溶液, 在一升锥形瓶中混合, 配制

成 5 mM 的参考溶液 (图中 15)。摇荡此溶液, 转移到一个 2 升的容器中。按同样方式配制另一份大约 700 毫升的溶液, 加到这个 2 升的容器中。将容器加盖, 加压到 30 磅/平方英寸。关闭阀门使容器内的空气与压力系统隔绝。

在一台顶部加料天平上称取适当重量的 10 mM 的 CTAB 溶液与纯水, 在 140 毫升的瓶中混合, 配成大约为 2、3、4、6、7 和 8 mM 的溶液。称重精确到 0.01 克。

用 1 升的量筒量取约 300 毫升纯水, 溶入 59.5 克试剂级 KBr。溶液经过一个 0.2 微米的尼龙 66 滤膜抽气过滤, 并与余下的水合并 (总体积 1018 毫升)。

在一个 1 或 2 升的聚乙烯瓶中将 300 毫升纯水 ( $\pm 2$  毫升) +100 毫升 ( $\pm 0.5$  毫升) 上述 KBr 溶液一起摇荡。加入 600 毫升乙腈 (ACN) ( $\pm 3$  毫升)。摇荡溶液, 经过一个 0.2 微米的尼龙 66 滤膜抽气过滤。这也起到使溶液脱气的作用。在一个装有 22~25℃ 蒸馏水的试剂瓶上装上一个 50 毫升的 Universal Repipet 分配器。缓慢地升起柱塞以免发生“喷溅”, 然后让柱塞靠重力下降, 以这种方式供水。小心地从系统中排除气泡。在柱塞下降过程中分送出的水收集在一个配衡器皿中, 调节吸管的停止位置直到重量为  $29.922 \pm 0.02$  克。连续取 18 份 30.01 毫升 (29.933 克) 的等分试样, 对每份称重精确到 0.001 克, 以检查精度。结果表明精度为 0.007 克 ( $1\sigma$ ), 即相当于 95% 置信度的变异性 ( $2\sigma$ ) 为 0.05%。在一个分析系列结束时 (例如一天结束时), 将分配器由 CTAB 溶液中取出, 仔细地用蒸馏水冲洗。将分配器在装有蒸馏水 (22 至 35℃) 的大槽

中翻转，慢慢地循环几次以除去积累的 CTAB。要小心避免扰动校准停止位。当要开始一个新的分析系列时（例如第二天上午），将吸管装在 CTAB 溶液瓶（在其恒温浴中）上，用 30 毫升蒸馏水冲洗三次。最后的 30 毫升收集在一个配衡瓶中以便检验校准情况。在针筒与柱塞之间的 CTAB 溶液层易发生沉淀，引起可能的投料误差和 / 或粘附管道作用。分配器内柱塞之下的溶液温度是不可控制的。鉴于这些考虑，紧接在每次取样之前，弃去 30 毫升溶液。要注意确保象在精度研究中一样投料。排出在管道中偶然形成的气泡。分批称重的样品一次投料一个，用硅橡胶隔膜卷边盖好，立即分析。

碳黑每天按随机顺序进行分析。不必将碳黑样品干燥，相反，分析未干燥的样品并测定其水分含量，将所测得的 CTAB 面积作水分含量校正。将碳黑的鉴定结果及其水分含量输入积分器。碳黑称重，装入样品瓶中，其重量 电子传送至积分器。搅棒也加到样品瓶中。将装有碳黑搅棒和 CTAB 的 30 毫升具塞轻质管形样品瓶放在一个三角架形的托架上，托架固定在一个沉浸式搅拌器上，搅拌器则置于一台 Branson B2200 超声波清洗器（100 瓦）的底部。三角架形托架使瓶底与搅拌器之间有 1/8 英寸的空隙，以便让超声激化的水围绕住瓶子。托架也对高速旋转的瓶起稳定作用。搅拌器设定在相应于最大搅速的大约一半，以产生稳定的漩涡。当稳定的漩涡已经目测证实后（大约 5 秒），开动超声处理 3 分钟，起动定在 5.5 分的定时器。加上 2.5 分的超声后搅动时间是为了确保分散后的平衡。在分散某一系列的第一个样品期间，关掉阀 25，打开阀 24，将大约 4 毫升 CTAB 参考溶液压入悬挂的注射器（16）（带有柱

塞)中。然后关上阀 24, 在滤液管道与分散体管道连通的情况下, 用注射器将 CTAB 压送流过回路及流动管线, 除去前一组分析结束时留下的任何水分。打开阀门 25, 将分散体管线与滤液管线隔开并将其抬高以令 CTAB 由针头排放到废料瓶(未画出)中。用薄纸将针头吸干。

过滤器事先未经 CTAB 处理, 而是使用原有的干燥过滤器。将一个 0.1 微米的 Duropore 过滤器 (Millipore Corp.) 与滤液管线相连, 然后与分散体管道接上, 出口朝上地斜着浸放在 23.5℃ 的恒温浴中。在开始分析之前, 过滤器要温度平衡至少一分钟。在 5.5 分钟的分散阶段之后, 立即将瓶 (1) 放在样品台 (3) 上, 按下积分器 (14) 的“注入”钮开始分析。这就产生以下一系列过程。针头移入瓶中将它用氮加压到 30 磅/平方英寸。用 1 毫升 CTAB 参考液冲洗回路, 准确 50 微升的参考液注入高压液相色谱柱。

在第 0.31 分时打开阀 24 与 25 开始过滤。这使得滤液围绕着回路(仍处于注入状态)流到无柱塞的注射器中。这一最初的清洗操作排除了过滤器中的大部分空气, 并且避免了回路中滞留气泡。过滤器的取向(不垂直)也有助于将气泡截留在过滤筒的最上部分(见图)。在 0.82 分时回路回到加料状态, 以使约一半滤液(大约 1 至 1.5 毫升)冲洗回路。在 1.3 分时将阀 26 由循环状态改为排放状态以防止 CTAB 累积在流动相中。每次运行过程中排放掉 11.4 毫升流动相并且用大量的水冲洗。

在 3.3 分时关上阀 25 将回路加压。这将减小由于回路中可能滞留气泡所造成的体积误差。在 3.5 分时, 刚好在参考峰洗脱出之

后，滤液被注入柱中（在 0.12 与 0.3 分之间对 CTAB 参考溶液类似地加压）。记录收集在注射器中的总体积（参考液加滤液）并弃去滤液。在 3.55 分钟时样品瓶排空，针头由样品瓶中自动抽出。在针头下放置一个废料瓶，弃去过滤器，抬高分散体管线以便排放。

取下样品瓶，打开盖子，通过一只放在水槽中的篮子将它倒空，以便收回搅棒。用温水冲洗瓶子两次并检查分散可能不完全的迹象（极少会这样），例如碳黑粘在壁上。将瓶浸入装有含中性肥皂的温水槽中，针头则用薄纸擦干，如前所述装上一个新的过滤器。此时离该样品的分析得出最后结果和分散下一个样品（这二者几乎是同时的）有大约两分钟的时间。在按动积分器上的“注入”钮开始上述的一系列操作之后，分析人员立即象上述第一个样品一样加入 CTAB 并进行分散，开始下一个样品的分析。定时应该安排得刚好在积分器得出前一样品的结果时，本次样品已准备放在样品台上。虽然每个样品的整个操作时间为 14 分钟，但是有 7 分钟的重叠，净时间消耗为 7 分钟，因此在 63 分钟内分析了 8 个样品。在最后一个样品之后，打开阀 25，滤液管道与分散体管道相连，用一个装满纯水的针筒将水压出流过回路、管路和针头，流到废料瓶。避免引入空气，将阀 25 关上以防虹吸。高压液相色谱仍继续开动。

虽然任何比表面积的碳黑都可以用本发明进行分析，但本发明的特定系统是为测量总表面积为 30 到 70 平方米的碳黑样品而专门设计的，以表面积为 50 平方米的样品为具体对象。由于用这样表面积的碳黑样品，各样品瓶设计成准确装有 30 毫升浓度为 10 mM 的 CTAB（每份样品 0.3 毫摩尔）。

CTAB 与碳黑分散约 3 分钟（通常继之以 2.5 分钟的超声后搅动）。这通常在 23.5℃ 的温度下进行，但是从约 22℃ 至 25℃ 的温度都可以用，只要样品进行分析时的温度与校准时采用的温度相同。用来对系统加压的气体是氮气。对体系加压和将溶液压出样品瓶所用的压力为 30 磅/平方英寸（± 2 磅/平方英寸）。

所用的过滤筒是一个单一元件、一次性使用的塑料 Millex Duropore 过滤筒。元件中的过滤材料是孔度为 0.1 微米的 Duropore PVDF（聚偏二氟乙烯）。所用的管子是外径 1/16 英寸，内径 0.5 毫米的聚四氟乙烯管。计量回路由不锈钢制成，最好是 316 不锈钢。量取出来送入高压液相色谱柱中的样品体积为 25 微升至 75 微升，最好是 50 微升。

高压液相色谱柱是一种强阳离子型交换柱（Alltech SCX），即，磺酸根结合在硅胶粒子（直径 5 微米）上。用来测量 CTAB 的检测器是差示折光计。将所形成的峰下面的面积积分，得出 CTAB 面积（米<sup>2</sup>/克）。

将过滤器浸没在杜瓦瓶中，杜瓦瓶中装有水和铜质螺旋管，将 23.5℃ 的水泵送流过螺旋管，用这种方法控制过滤器的温度。

最初的 10 mM CTAB 溶液、超声浴和过滤器用一个由抽气泵辅助的冷冻浴循环压缩机维持在 23.5℃（± 0.2℃）。高压液相色谱由一台带有装在外部的柱（设定在 30℃）的 Spectra Physics 8100 泵构成。在实例中流动相是 60% 的乙腈水溶液，50 mM KBr。泵速为每分钟 2 毫升，压力约为 2200 磅/平方英寸。仪器中的注入阀是一只 Valco 6 CW 阀。检测器是 Knauer 198 型差示折光计。阀门是

由压缩空气（60 磅 / 平方英寸的过滤空气）驱动的聚四氟乙烯三通滑阀，Altex 或 Rheodyne 公司的产品，它们由 Rheodyne 公司的电磁阀控制，利用 Rainin 公司的电磁阀接口连接到积分器上。

与溴化十六烷基三甲铵的吸附有关的碳黑非孔表面积，按下列公式确定：

$$\frac{K' - K' \cdot R}{W((100 - M) / 100)}$$

式中  $K'$  与  $K''$  是校准常数， $R$  是滤液色谱峰面积与参考色谱峰面积之比， $W$  是碳黑样品的重量， $M$  是碳黑样品中的水分百分含量。

在本系统上用拥用 30 至 70 平方米表面积的适当重量的 ASTM 参考碳黑 IRB#3（每克表面积为 83 平方米）作试验，得到一条六点校准曲线，由它得出的线性回归常数即  $K'$ （截距）与  $K''$ （斜率）。事实上，本发明系统的一个优点就是当配制一份新的 CTAB 溶液（或参考溶液）时无需重新校准，只要溶液是由同一批 CTAB 粉配制的就行。这就使分析人员能够在重新校准之前分析大约 4500 个样品（假定每瓶 CTAB 粉重 1 千克）。

积分器为 Spectra Physics 4270 型，带有 BASIC 程序、串联接口、以及外部事件模块（带线）。用积分器根据上述公式计算样品的 CTAB 面积，其中  $K'$  和  $K''$  由上面详细说明的方法测得分别为 95.37 和 48.63。样品台由一个多次取样器改装而成，按单样品模式操作。将 18 号针头装入一铅块内，利用一个 Techno 公司生产的气动线型气缸可以使铅块上升或下降，该气缸则由驱动阀 23（压力 /

放空阀) 的同一电磁阀控制。液体管道全都是内径 0.5 毫米的聚四氟乙烯管 (外径 1/16 英寸), 以突缘连接器相联结。用 Luer 连接器联结到过滤器上。气动管线是外径 1/4 英寸的聚氯乙烯管或外径 1/8 英寸的聚四氟乙烯管。

5 mM 溶液的容器是 Rainin 公司的容量 2 升的高压液相色谱溶剂容器, 涂有塑料, 底部呈锥形, 并且有一个 Kontes 公司三孔聚四氟乙烯盖。过滤器恒温装置是一只 500 毫升的杜瓦瓶, 其中浸没着一个 1/4 英寸的铜质螺旋管, 管中循环着 23.5℃ 的水。循环的过滤装置是一只装有 Gelman 0.2 微米膜的聚四氟乙烯圆筒 (直径 1 英寸)。样品瓶 (轻质管形瓶) 是 Pierce 公司的 30 毫升玻璃瓶。50 毫升的吸量管购自 Lab Industries 公司。浸入式搅拌器和外部控制器得自 Whatman Lab Sales。

由上述可见, 准确配制 CTAB 溶液, 利用恒温防止沉淀, 以极其精确的方式将 CTAB 分散, 改进了分散方法, 使用了小容量与一次性筒形过滤器, 滤液的分析不用手工操作, 吸附与过滤的温度也固定不变。所有这些都助于改进本系统和方法的准确度与可重复性。

如上所述, 购买碳黑的用户在将他们的碳黑用于其产品时已经逐渐信赖特定的 CTAB 数值。为了预测性能, 重要的是这些数值要尽可能准确。迄今为止的常用的 CTAB 试验还没有达到所要求的可靠程度。这一问题的产生部分是由于常规 CTAB 试验中有大量必需的手工操作。本发明的 CTAB 试验法已排除了以前存在的手工操作问题。另外, 测量时用量较少, 费时较短。还有, 在关键部分控制

温度进一步增加了 CTAB 测量的准确性。

# 说 明 书 附 图

