

# 高密度聚乙烯高效催化剂和 树脂中钛含量的测定

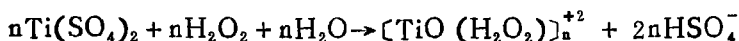
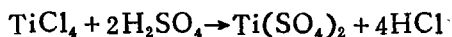
广 州 塑 料 厂  
中山大学化学系高分子专业\*

在低压聚乙烯催化剂体系中，钛的含量和铝钛比值的大小，对催化剂的活性，催化剂效率以及树脂的分子量大小、分子量分布和密度等都有很大的影响<sup>[1,2]</sup>。另一方面，树脂中含钛量也直接影响产品的色泽和电学性能。因此建立一套关于低压聚乙烯体系中钛的测定方法，对于正确使用铝钛比例，进一步选择和控制在生产条件是很必要的。

关于低压聚乙烯体系中钛含量的测定方法，报导的不多<sup>[3,4,5]</sup>。对于总钛的分析，我们采用过氧化氢比色法。由于目视比色法可以省去光电分光光度计等设备，根据我国多、快、好、省地建设社会主义的总路线，为适应石油化学工业大干快上的新形势，我们对简易、快速的目视比色法测定低压聚乙烯高效催化剂和树脂中的钛含量进行了研究，提出了以酸性重铬酸钾溶液代替标准色阶的实验报告，解决了过氧化氢比色法中存在的标准色阶容易过时变色的问题，建立了简易、快速的测定钛的方法。

## 一 原 理

在一定的钛浓度范围内， $Ti^{+4}$ 与 $H_2O_2$ 在酸性介质中形成黄色络合物 $[TiO(H_2O_2)]_n^{+2}$ ，生成的黄色深度与钛浓度成正比例关系，符合于比耳定律。借以进行比色的反应式为：



黄色络合物

本文1976年1月收到。

\* 高分子专业部分72级工农兵学员参加。

## 二 实验操作

### (一) 试剂配制

1、过氧化氢溶液：3%，新配制。如配制的时间过长，可用碘量法进行标定。

2、标准钛溶液：准确称取1.8484克草酸钛酰钾 $[K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O]$ 于100ml烧杯中，用1:1硫酸50ml溶解(可稍加热)，冷却，移至500ml容量瓶中，用水稀释至刻度。该溶液每毫升含0.5毫克钛。

3、标准色阶及标准工作曲线：取一组100ml容量瓶，分别加入20ml 5%的硫酸，并分别吸取标准钛溶液1, 1.1, 1.2, …2.5, 2.6, 2.8, 3.0 ml于100ml容量瓶，分别加入3%的过氧化氢溶液5ml，用5%的 $H_2SO_4$ 稀释至刻度，摇匀，静置3分钟。分别倒50ml溶液于50ml比色管中，剩下的溶液用72型分光光度计，在420nm波长处分别测量其光密度，绘制标准工作曲线。

4、重铬酸钾溶液代标准色阶：取分析纯的 $K_2Cr_2O_7$ 晶体，在150℃烘2小时，冷却，配制成0.1N的重铬酸钾溶液。取一组50ml比色管，先加入40ml 10%的 $H_2SO_4$ ，后各加入适量的重铬酸钾溶液调至与标准色阶颜色相近。然后再用10% $H_2SO_4$ 稀释至近刻度，最后用微量重铬酸钾溶液调至与标准色阶颜色相同。

### (二) 分析步骤

1、氯化镁载体催化剂中的含钛量：称0.1克试样于50ml容量瓶，用5%的 $H_2SO_4$ 溶解并稀释至刻度，摇匀，取三个50ml比色管，各先加10 ml 5%的 $H_2SO_4$ ，然后各加5、10、15ml样品溶液，加入3 ml 3%的过氧化氢溶液，用5%的 $H_2SO_4$ 稀释至刻度，摇匀，静置3分钟，进行比色。计算如下：

$$Ti\% = \frac{50 \cdot C}{1000 \cdot W} \cdot \frac{V_1}{V_2} \times 100\%$$

式中C—相应标准色阶的钛溶液浓度，mg/ml； W—样品重量，克；  $V_1$ —样品溶液的总体积；  $V_2$ —加入比色管中的样品溶液体积。

2、高效催化剂产品树脂的微量钛：取3个100ml恒重瓷坩埚，加入20克左右树脂样品，在105~110℃烘箱中除水2小时，冷却，准确称取样品重量。然后置于马弗炉中升温至400~500℃炭化。待不冒烟后，加入约2至5克焦硫酸钾，升至800℃灼烧20分钟，取出冷却。用10%的 $H_2SO_4$  10~20ml浸取熔块，移至50ml比色管。加入3%过氧化氢3ml，用5%的 $H_2SO_4$ 稀释至刻度，进行比色。

如果原有催化剂的理论效率在10万克PE/克Ti以上的，则称取20~30克样品。常规催化剂生产的树脂，称量的样品减至1~2克左右。

该法可测含钛几个至几十个PPM的样品。

## 三 结果和讨论

### (一) 高效催化剂中含钛量分析结果

1、标准色阶法 关于比色分析,一般认为其误差在1~10%之间,我们在实验中发现,对于含钛量比较恒定的高效催化剂的分析,只要适当地缩小各色阶之间的浓度差,其相对误差可降到3%,甚至更小。表1列出高效载体催化剂ⅡA、ⅡB两批样品的分析结果。

从表中可见,ⅡA和ⅡB两个样品在用目视和仪器两种不同的方法进行比色时,

表1 ⅡA、ⅡB样品的含钛量

Ti% / 样品	次数	一	二	三	四	五	六	结果	理论值**
		—	—	—	—	—	—		
ⅡA	目视*	3.03	3.15	3.13	2.90	3.17	2.89	3.04±0.11%	3.02%
	仪器	3.12	3.07	3.04				3.08±0.03%	
ⅡB	目视	3.00	2.89	3.10	3.08	2.85		2.98±0.07%	3.14%
	仪器	3.00	2.94	3.13				3.02±0.07%	

注: \*目视是指标准色阶比色 \*\*理论值按制备时的投料量计

结果是一致的。其平均偏差大部分都在±0.1左右,而且实际测定结果与理论值也相符合,这可以满足工厂对钛分析工作的要求。

2.代色阶法 过氧化氢与四价钛形成络合物的黄色并不稳定。我们曾用各种浓度的标准溶液及样品溶液进行反复测试。从实验上看,这些溶液在24小时内颜色比较稳定,而大部分溶液在一天之后开始褪色。图1作出同一组溶液分别在新配制、放置24小时和56小时测得的光密度。从图可见,在24小时内测的光密度与新配制的光密度重合,而在56小时后测的光密度则开始减少,而且这种变化在所配的范围并不具有线性关系。因此,如果用标准钛溶液制作色阶进行目视比色,就会给工厂的经常分析操作带来很大的麻烦。为了克服这个困难,我们研究了使用代色阶进行目视比色的方法。

我们用酸性重铬酸钾溶液代替标准钛溶液制作代色阶。重铬酸钾溶液在酸性条件下是非常稳定的。我们在不同时间里用新配标准色阶反复检查重铬酸钾溶液的变化情况。结果见表2。

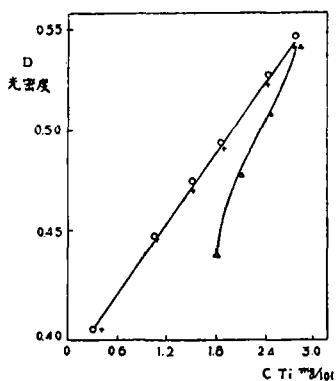


图1 一定浓度的标准溶液  
在不同时间的光密度  
+新配制, 0 24小时 △65小时

表2 重铬酸钾溶液在不同时间的稳定性

代色阶浓度C 间隔时间	初始浓度 (相当于Ti mg/50ml)	6小时后 (相当于Ti mg/50ml)	6天后 (相当于Ti mg/50ml)	30天后 (相当于Ti mg/50ml)	6个月后 (相当于Ti mg/50ml)
1*代色管	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
11*代色管	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
19*代色管	0.84	0.84	0.84	0.84	0.84

从表3可见,在我们进行实验的半年时间内,重铬酸钾溶液的颜色不变,即相当于标准色阶的钛浓度不变。这就使代色阶具有很大的优点,解决了标准色阶变色的问题。表3列出用代色阶测定几批高效催化剂样品的分析结果。

表3 几批高效催化剂样品的总含钛量

Ti% 样品编号	次数						结果 %	理论值 %
	一	二	三	四	五	六		
9B	3.11	3.23	3.18	3.11	3.23	3.20	3.18±0.04	3.29
10B	3.19	3.03	3.38	3.31	3.28	3.17	3.21±0.08	3.20
10A	3.10	3.16	3.20	3.23			3.17±0.04	3.26
①A	2.92	2.99	3.05	2.99			2.99±0.03	3.02

表中数据说明,代色阶的分析结果与理论值基本一致,因此代色阶的方法是可靠的。应注意的是重铬酸钾溶液的黄色毕竟与 $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{+2}$ 络合物的黄色稍有差别,但只要认真掌握其特点,误差就会减少到最低程度。

### (二) 产品树脂中钛含量分析结果

为了分析产品树脂中的微量钛,我们配制了每毫升含钛0.60, 0.75, 0.90……微克等一系列代色阶。在含钛量这样低和色阶之间的浓度间隔这样稠密的情况下,溶液颜色之间差别仍然能够分辨清楚,这说明目视比色是足够灵敏的。它可用于高效催化剂的产品树脂中微量钛的分析。表4列出用代色阶分析几批产品的结果,可见这一方法是完全符合要求的。

表4. 几批树脂的含钛量(单位PPM)

含钛量 样品	次数	一	二	三	平均值	平均偏差	结果
高-1		43	39	39	40	±2	40±2
高-6		15	17		16	±1	16±1

## 参 考 文 献

- [1] Europ. Polymer, J.6(1)29(1970).  
 [2] Recueil DRS Travaux Chimiquea Des PAYS—BAS 79, 1—12, p.91 (1960).  
 [3] 高分子分析ハンドブック昭和40年, p.418 (1965).  
 [4] Anal. Chem. 29 p. 90 (1957).  
 [5] 工业化学杂志 65 1028 (1962).