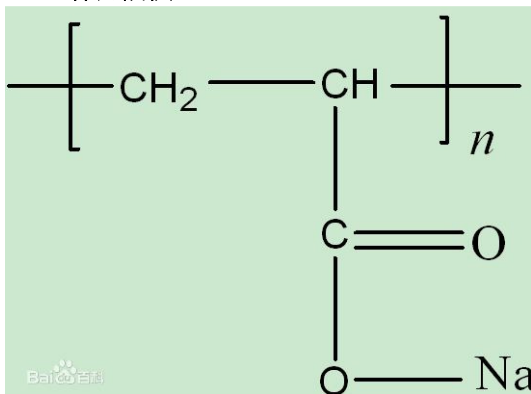


纸尿裤中高吸水树脂含量测定

行业概述

SAP, 即 Super Absorbent Polymer, 高吸水树脂, 也被业界称作 AGM, 即 Absorbent Gelling Material。目前, 市场上用于纸尿裤的 SAP 是“聚丙烯酸钠”, 这类聚合物无毒无害, 有较高的强度, 吸水量可达自重的数百倍, 甚至上千倍以上。由于以上特性, 近年来它作为强大的吸水材料, 被广泛应用于生产纸尿裤和卫生巾等, 需求量增长很快。



上图, 聚丙烯酸钠结构

聚丙烯酸钠的制造方法, 是通过辐射或者引发剂来作用丙烯酸跟 NaOH 中和的产物得到。聚丙烯酸钠有液状, 乳状, 粉末状态, 用于纸尿裤的是分子质量较大的粉末晶状的聚丙烯酸钠。

实验意义与用途

现行的纸尿裤、卫生巾轻工业标准或国标关于吸水树脂都是用前后称重法, 测得吸水量性能。(GBT 22905-2008、QBT4036-2010、QBT4037-2010。)但是实际上, 纸尿裤的还有其他材料具有吸水作用。高吸水树脂作为纸尿裤最重要的材料组成, 成品的添加量显然是一个很重要的质量标准。成品中由于绒毛浆等材料不容易与 SAP 完全分离, 而且 SAP 亦不宜暴露过久, 导致吸收环境中水, 要想从成品中分离提纯, 称重法检定吸水树脂添加量也不现实。

使用梅特勒-托利多 Tx 超越系列电位滴定仪检测纸尿裤中 SAP, 可以为该行业客户提供技术建议, 行业方法, 并可能形成国内纸浆行业参考的质控标准。

样品

纸业公司花王、帮宝适、好奇、礼知天使等各品牌纸尿裤。

关键词

高吸水树脂 (SAP); 纸尿裤; 卫生巾; 聚丙烯酸钠; 超越系列电位滴定仪。

仪器

Tx 电位滴定仪+LabX2014 软件, DG115-SC 电极, DV1020 滴定管 (20ml), 100mL 滴定杯, Inmotion 自动进样器或 Rondolino 自动进样器; 3L 左右的塑料烧杯数个; 50ml 单标移液管。



试剂

- SAP 标准品;
- 去离子水;
- 0.1mol/L NaOH 标准溶液, 精确到+/-
- 0.01mol/L。约准备 1L。实验当天标定;
- 0.1mol/L HCl 溶液。因为每个标准品样品或样品至少要用 1000mL, 又要保证每个样品使用的 HCl 与标准曲线使用的 HCl 浓度一致, 所以约需准备 20L。建议采用 2L 1mol/L 的 HCl 加入 18L 的去离子水混合得到。需要准备一个 25L 左右的容器。

前处理

用标准缓冲溶液校正 DG115 电极, 确保电极状态良好、测量的准确性, 消除测量偏差。

确定 HCl 滴定校准因子:

这里的滴定校准因子是用 NaOH 标准溶液滴定准确量取的 50 毫升 HCl 溶液, 滴定到终点 pH7.0。得到终点时 NaOH 消耗的体积, HCl 校准

$$\text{因子} = \frac{\text{NaOH 体积}}{50} \quad \text{。 (第一个样品结果舍弃, 从}$$

第二个样品开始记录)。

校准因子范围应落在 0.998-1.002 之间, 如超出了该范围, 应往 0.1mol/L 盐酸溶液里添加适量 1mol/L 的盐酸溶液, 或添加适量体积的去离子水。混合均匀后, 重复进行上述 EP7.0 的方法。直到校准因子在目标范围内。

标准品处理:

先选取 5 片规格一致, 没有填装有任何吸水树脂的纸尿裤。将纸尿裤摊平后, 用合适的剪刀, 将全部材料剪成约摸 4cm*4cm 左右的碎片, 装入 3L 左右的塑料烧杯中。

然后预估你的样品 SAP 含量大概落在以下哪个范围内, 称取该范围选取的 5 个点质量的 SAP 标准品置于上述 5 个容器中, 精确到 0.0001g。称取的 5 个质量点如下表所示:

SAP 大约范围	SAP 标准品称重 (g) +/-0.001g					加入 0.1mol/L 盐酸
0-10g	4	6	8	10	12	1000ml
10-18g	8	11	14	17	20	1500ml
18-26g	16	18	20	22	26	2000ml

5 个容器准确加入 1000ml 的 0.1mol/L 盐酸, 每个容器同时充分搅拌 10 分钟以上。过滤得到澄清液后, 5 个点各准确移取澄清液 50ml, 置于 100ml 滴定杯, 平行三份。注意, 标准品不必经过干燥, 5 个容器的搅拌的速度和时间要尽可能平行, 差别太大可能会导致结果偏差。等待分析。

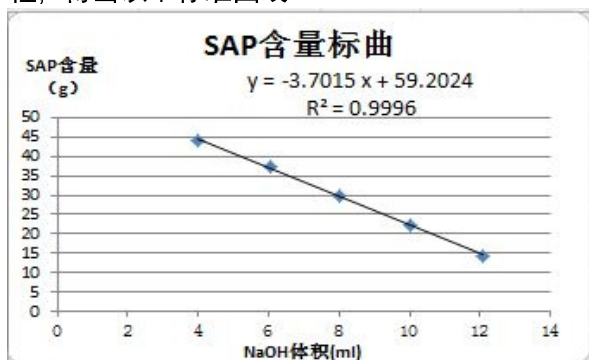
样品处理:

将纸尿裤摊平后, 用合适的剪刀将全部材料剪成约摸 4cm*4cm 左右的碎片, 装入 3L 左右的塑料烧杯中。因为吸水树脂是颗粒状, 过程要小心注意, 所有材料都要装入容器, 不能有任何颗粒, 碎片丢弃。剪好后, 先不加盐酸溶液, 等待建立好标准曲线, 再下一步处理。

分析过程

建立标准曲线:

建立 EP4.5 的方法, 0.1mol/L NaOH 作滴定剂, 滴定处理好的标准品澄清稀释液。记录消耗的 NaOH 体积, 求出每个点平行三份样品消耗 NaOH 的平均值。以 (NaOH 均值*HCl 校准因子) 为纵坐标, SAP 质量为横坐标, 建立线性回归方程, 得出以下标准曲线。



回归方程线性关系良好。截距 (+59.202)、斜率 (-3.702) 将用到样品的 SAP 含量计算公式。

样品分析:

往装盛样品碎片的容器加 1000 毫升 0.1mol/L 盐酸溶液。充分搅拌 10 分钟以上, 取 150ml 过滤得到澄清液后, 准确移取 50ml 到 100ml 的滴定杯, 用于标准曲线同样的滴定方法进行终点滴定, 舍弃第一个样品的第一次结果。第二次移取第一个样品过滤澄清液 50ml 进行滴定分析, 记录 NaOH 消耗体积, 作为第一个样品结果。

此后第二个样品起, 只需取第一次 50ml 澄清液进行滴定分析, 即作为该样品结果。同样要注意, 每个样品的搅拌时间与速度尽可能与标准品处理的过程保持一致。

仪器参数

使用的导出模板

样品 (S1)

样品	
标识数	1
标识 1	--
输入类型	质量
下限 [g]	0.0
上限 [g]	100
密度 [g/mL]	1.0
校正因子	1.0
温度 [°C]	25.0
输入	随时

滴定台 (Titrationstand1)

滴定台	
类型	Rondolino TTL
滴定台	Rondolino TTL 1

搅拌 (Stir1)

搅拌	
速度 [%]	30
耗时 [s]	10
条件	否

滴定(EP) [1] (TitrationEP1)

滴定剂	
滴定剂	NaOH
浓度 [mol/L]	0.1
电极	
类型	pH
电极	DG115-SC
单位	pH
获取温度	
获取温度	否

搅拌	
速度 [%]	30

预滴定

LabX 方法报告

样式优先	无
等待时间 [s]	0

控制

终点类型	绝对
趋势	正向
终点值 [pH]	4.5
控制带 [pH]	2
加液速率(最大值) [mL/min]	5
加液速率(分钟) [μL/min]	100

终止

EP 处	是
终止延迟 [s]	0
Vmax 处 [mL]	50
最长时间无限制	是
最长时间 [s]	∞

同步恒滴定

同步恒滴定	否
-------	---

条件

条件	否
----	---

Consumption (R1)

计算

结果	Consumption
结果单位	mL
公式	R1=VEQ
常数 C=	1
M	M[None]
z	z[None]
小数位数	3
结果界限	否
附加统计功能	否
发送到缓冲区	否
条件	否

报告 (Record1)

报告

报告模板	Titration report
打印	否
条件	否

计算公式

$$\text{SAP 含量 (g)} = \frac{\text{NaOH 的体积} * \text{校准因子} - \text{标曲截距}}{\text{标曲斜率}}$$

其中,

校准因子=1.000

标曲截距=+59.202

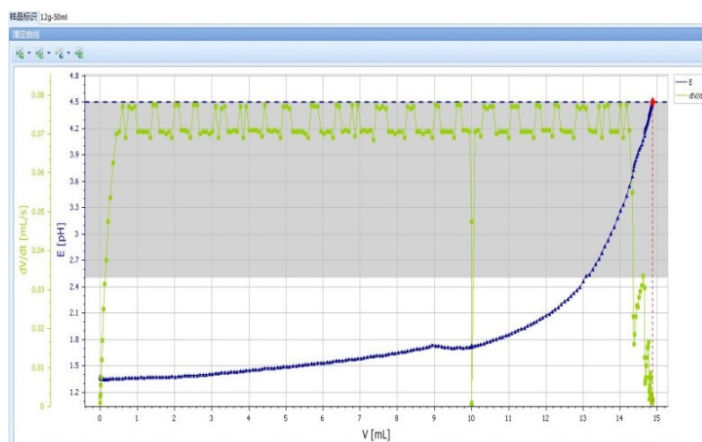
标曲斜率=-3.702

分析结果

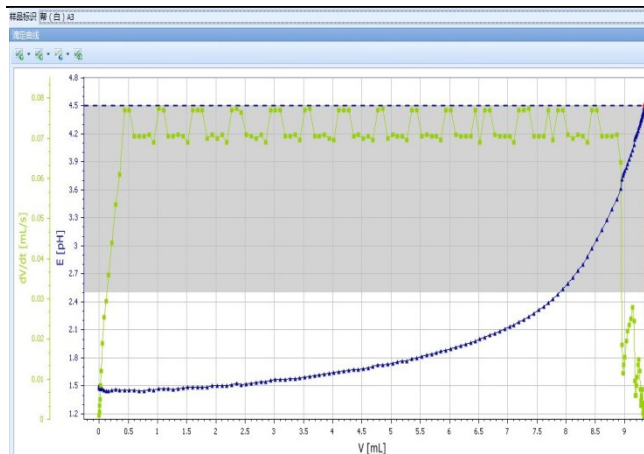
样品	NaOH 体积 (mL)	SAP 含量 (g)
礼知天使 (韩国)	24.830	9.28
	24.832	9.28
日本花王	16.763	11.46
	16.652	11.49
好奇金装	16.920	11.42
	16.988	11.40
帮宝适 (白金帮)	9.353	13.47
	9.310	13.48

图谱

(1) 下图, 标准品 12g 图谱:



(2) 下图, 样品 (帮宝适白金帮) 图谱:



结论

实验原理：聚丙烯酸钠是水溶性物质，具有亲水基，侧链上的（-COONa）在水中的电离使其水溶液呈弱碱性。加入过量的 0.1mol/L 盐酸，使得其羧酸基大部分以不电离的-COOH 存在。聚丙烯酸钠的 pK_a 约=4.5，这个指的是在 $pH=4.5$ 的水溶液中，侧链上 50%的羧基是羧酸形式，其余 50%的羧基是羧酸钠盐的形式。因此以达到平衡常数 $pK_a=4.5$ 时为终点，用 NaOH 滴定过量的 HCl。

先以标准品实验建立 NaOH 消耗体积与 SAP 添加量关系的标准曲线，在同样的条件下测试样品，即可利用回归方程的参数，通过计算获得样品 SAP 的含量。

注意事项

加入盐酸的量（1000ml，1500ml，或 2000ml）要视样品 SAP 含量而定；样品，标准品的前处理（尤其是搅拌条件）条件要平行操作，搅拌后应立即过滤，并移取要求的 50ml 澄清液到滴定杯。经过我的对比实验，搅拌条件不一致，过滤前的放置时间不同，确实对结果有不平行影响；

计算公式中的校准因子，实际可换算成盐酸与氢氧化钠溶液的浓度比。实际操作中，在配制氢氧化钠与盐酸的浓度时，尽量接近即可；

为达到平行操作条件，每个样品的前处理（剪碎，加液，搅拌，过滤，取澄清液）一步到位，待前处理完毕再进行一系列滴定分析。利用 Tx 系列滴定仪可选的 Rondolino 或 Imotion 自动进样器，可提高您的分析工作效率；

另外，要避免 NaOH 浓度受外界条件影响变化。