

陳志編著

松香生产检验分析

中国林业出版社

松香生產檢驗分析

陳志編著

中國林業出版社

1960年·北京

松香生产檢驗分析

陈 志 編 著

*

中國林業出版社出版

(北京安外和平里)

北京市書刊出版業營業許可証出字第007号

东單印刷厂印刷 新華書店發行

*

737×1092 $\frac{1}{2}$ 1/32 • 25/8 印張 • 61,000字

1960年2月 第一版

1960年2月 第一次印刷

印數: 0001—6,000册

定 價: (9) 0.27元

統一書号: 15346 • 682

前 言

随着我国社会主义建設的大跃进，林产化学工业也在一日千里地飞速发展。松香、松节油在国民經济中的地位更日益显得重要，在松香工业中，如何保证产品质量符合规格，满足国内外市場的需要，是当前的重要任务之一。除了在生产过程中不断提高产品质量以外，分析檢驗工作是一项不可缺少的措施。分析檢驗与生产紧密结合起来，就能起到指导生产的作用。关于松脂、松香、松节油檢驗分析方法，在目前还没有较全面系统的書籍。编写本書的目的是想把本人多年来在梧州松脂厂从事檢驗分析工作所得的操作方法和实际經驗，通过这本小冊子，提供松香工业中的化驗人員和工人閱讀参考。但由于技術理論和知識水平的限制，書中謬誤的地方在所难免，希望讀者批評指正。

陈 志

1959年8月梧州松脂廠

目 錄

一、松脂的分析

(一) 松脂的性質和組成	1
(二) 松脂的取样	1
(三) 含油量的測定	3
(四) 水分的測定	5
(五) 等級的分析和鑑別	9
(六) 雜質含量的測定	12
(七) 水分和雜質同時測定	13
(八) 溶解松脂時加油量的計算	14

二、脂液的分析

(一) 溶解後脂液的分析	15
(二) 澄清後脂液的分析	16

三、松香的分析檢驗

(一) 松香的性質、組成、用途和規格	17
(二) 松香的取样	18
(三) 色澤的測定	22
(四) 軟化點的測定	31
(五) 含油量的測定	37
(六) 酸價的測定	40
(七) 皂化價的測定	42
(八) 不皂化物含量的測定	44
(九) 比重的測定	45

(十) 雜質的測定.....	47
(十一) 水分的測定.....	48
(十二) 灰分的測定.....	50
(十三) 旋光度和碘價.....	51
(十四) 松香結晶的檢查.....	51
(十五) 重量的檢查.....	55
四、松節油的檢驗分析	
(一) 松節油的性質、組成、用途和規格.....	56
(二) 松節油的取樣.....	57
(三) 顏色的測定.....	60
(四) 折光指數的測定.....	61
(五) 蒸餾試驗的測定.....	64
(六) 比重的測定.....	68
(七) 酸價的測定.....	72
五、残渣的化驗分析	
六、松香工廠中的值班化驗工作	
(一) 值班化驗室的設立.....	75
(二) 值班化驗室中的儀器設備.....	76
(三) 化驗的項目和次數.....	77
(四) 怎樣做到及時、準確、指導生產.....	79
參考文獻	80

一、松脂的分析

(一) 松脂的性質和組成

松脂是从各种松树的割口中分泌出来的产物，它的化学组成是固态树脂酸溶解在松节油的溶液。最初从松树流出时是一种无色透明、易流动的液体，含油量可达到35—38%。在空气中由于松节油蒸发很快和氧化作用的结果，树脂酸结晶而使松脂变稠，成为白色或淡黄色的半固体，甚至成为深黄色硬块。当松脂进行加工以后，树脂酸就变成了松香。松节油是萜烯类的混合物，主要成份为 α -蒎烯和 β -蒎烯，它的分子式是 $C_{10}H_{16}$ 。在松脂内的树脂酸是由初生树脂酸，即皮马立克酸和沙平立克酸组成，它和松香内的树脂酸是不同的（后者尚有次生树脂酸）。初生树脂酸和次生树脂酸的分子式都是 $C_{19}H_{31}COOH$ 。松脂品质的好坏，是和树种采割、收集、储运、容器等条件有关的，运到工厂的松脂质量各有不同，一般的情况如下：杂质1%以下，水份3~6%，松节油16~22%，松香70~80%。

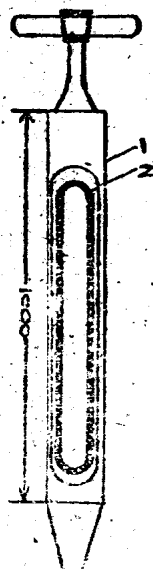


圖1 管狀取樣器

1. 外管 外徑50

2. 內管 外徑42

(二) 松脂的取樣

松脂取样是一个比较复杂的工作，由

于原料來自四面八方，盛器也不一致，有些是用木桶从汽車運來，有些直接放在船艙由水路運來，每桶或每艙的松脂質量也各有不同，一个船艙內就可能有几种等級的松脂。因此，要取得比較准确而又有代表性的样品是很不容易的，下面介紹各种情况下的取样方法。

1. 船上取样的方法：在木船內取样应以船艙或整船为单位进行。在取样前先把松脂面上的水份除去，用管状取样器在船艙四面及中心取样。管状取样器如图 1，它是用两根直徑不同的鋁管造成的。使用時先将管口閉合，直插入松脂內，旋开側面管口，讓松脂流滿在內管，拔出后取出松脂，放入鋁制或玻璃、陶瓷的容器內。取样的数量約为松脂总量的 $0.01-0.02\%$ 。如在同一船內或同一艙內有各种顏色不同的松脂，应按实有数量的比例取样。取得代表性的样品后，立即在容器內攪拌均匀，取一公斤左右，准备分析。

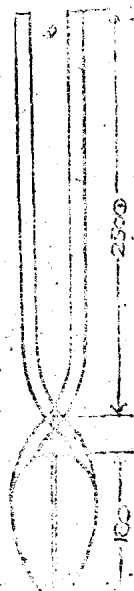


圖2 夾狀取样器。

2. 貯脂池內的取样方法：貯存松脂的地下池，一般容量为几百吨至几千吨。貯脂池的面积很大，高度又很深，取样時应視池的大小，在池內四角及中心按每隔 1—2 米为一点，用夹状取样器分上、中、下三层取样。取样的数量应为 $0.001-0.002\%$ ，每池取样的总量不应少于 5 公斤，浮在松脂面上的油层和水层不必取样，因为这些油层总量占的比例很小。将取得的样品攪拌均匀、取回一公斤左右，准备分析。夹状取样器的式样如图 2。

3. 車間生產時的取样方法：車間生產使用的松脂，一般是從貯脂池用車子運到車間，經過地磅秤過重量以後，再通過螺旋運輸器送到貯脂箱，貯脂箱儲備足夠連續生產8小時使用的數量。為了掌握原料在投入生產時的質量情況，每班必須抽样化驗由本班運輸、下班使用的原料，檢驗松脂的含油量、含水量和等級三個項目。在有螺旋運輸器設備的工廠里，可由螺旋運輸器自動地取样，只需在螺旋運輸器出口的地方，裝上一個用鐵皮做成的取样小槽，使松脂流入貯脂箱時有小部份流入取样槽，取样槽下面放一容器盛接松脂样品，這樣，只要螺旋運輸器一開動，松脂样品就會自動地、均勻地流入容器（木桶）。每8小時取样一次，每次取一公斤。取样時將容器內的松脂充分攪勻。在沒有螺旋運輸器的車間，可以用夾狀取样器（如圖2）按貯脂箱的面積大小在四角、中央各點分上、中、下三層取样，混合後化驗。在沒有螺旋運輸器又沒有貯脂箱設備的小廠中，可以用較短小的夾狀取样器在每桶松脂的中心內取样，充分混合攪勻後取一公斤化驗。

取样的工具和容器必須清潔、乾燥、無銹，不能附有水份或油份，装样品的容器必須有蓋密閉，防止水份滴入和松節油揮發。

（三）含油量的測定

松節油含量是松脂的重要質量指標之一，為了切實控制溶解松脂時的加油量和計算總回收率，必須每班化驗一次。化驗方法和蒸餾松香的过程一樣，用水蒸汽活汽蒸出松節油，計算含油量。實際證明、用水蒸汽方法測定松脂含油量是最簡單、迅速、可靠的方法，整個过程只需25分鐘就能得出結果，可以及時指導生產。

1. 总装置如图 3。

2. 仪器：

1) 500 毫升的铝制蒸馏瓶或玻璃的圆底烧瓶，在瓶口加装蒸汽喷管及出口管；

2) 蒸汽发生器一个（可以使用1000毫升的锥形瓶，装上安全管及导汽管）；

3) 可调节的电炉2个(如无电源,可以用炭炉或煤炉代替)；

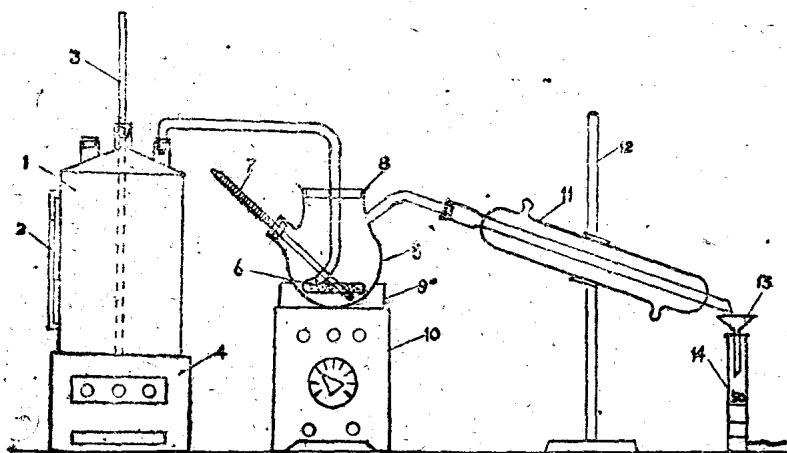


圖3 含油量測定裝置

1. 蒸汽發生器 2. 玻璃水面計 3. 安全管 4. 爐子 5. 鋁制蒸餾瓶 6. 鋁制的有小孔的蒸汽噴管 7. 溫度計 8. 磨口瓶塞 9. 保溫石棉磚 10. 可調節電爐 11. 長500毫米的冷凝器 12. 鐵方座 13. 玻璃漏斗 14. 50毫升的滴定管

4) 250°C 溫度計一支；

5) 400~500毫米的玻璃直形冷凝器一支；

6) 70毫米的玻璃漏斗一只；

7) 50毫升的滴定管一支，具玻塞，出口接橡皮管，自動滴水；

8) 铁方座; 夹子, 橡皮管, 软木塞等。

3. 操作方法: 先把蒸汽发生器的水烧开。在滴定管14内装满水, 打开滴定管下面的玻塞, 接上橡皮管, 橡皮管出口与滴管最高刻度处成水平(即与水面成水平)。装置好以后, 称取搅拌均匀后的松脂100克, 放入清洁无油的蒸馏瓶5内(可直接称入瓶内), 装上温度计7, 放在炉子10上加热, 同时在冷凝器11中通入冷凝水。当瓶内松脂达到 110°C 时, 即通入水蒸汽蒸馏。蒸馏分为三个阶段: 第一阶段蒸馏低沸点的松节油, 温度 $110\sim 160^{\circ}\text{C}$, 时间8分钟; 第二阶段蒸馏高沸点松节油, $160\sim 180^{\circ}\text{C}$, 7分钟; 第三阶段时间最短, 温度最高, 主要是把残存在松香内的极少量重油全部蒸出, $180\sim 195^{\circ}\text{C}$, 5分钟。蒸出的松节油和水蒸汽通过冷凝器流入有刻度的滴定管内, 油水自动分离, 水由滴管下面出口经橡皮管口流出, 油层经常保持在上边, 在整个蒸馏过程中应保持足够的蒸汽量, 用调节电爐或增减煤炭来控制温度。当蒸馏时间达到20分钟、温度同时达到 195°C 时, 即停止加热通汽, 蒸馏完毕。将残留在蒸馏瓶内的松香倒出, 随即趁热加入松节油洗涤, 然后将蒸馏瓶倒置备用。滴定管内的松节油冷至室温后(约3分钟), 读取油的毫升数, 按下式计算含油量:

$$\text{含油量}\% = \frac{\text{油的毫升数} \times 0.88 (\text{松节油的平均比重})}{\text{松脂样品重量}} \times 100$$

为了检查松脂内的油是否已全部蒸出, 可以用环球法测定放出的松香的软化点。当等于 84°C 以上时, 表示松节油已全部蒸出; 如经常发现低于 84°C , 则适当调整温度和時間。

(四) 水分的测定

松脂含水量也是松脂质量指标之一。在收購原料和生产过

程中，为了正确估价防止掺水，准确计算加油量和总回收率，必须进行化验。化验的方法分为蒸馏法和加热分离法，二者各有优缺点。蒸馏法主要是以松节油为溶剂，通过回流冷凝把比重不同、互不相溶的液体分开而收集水份，这个方法比较准确可靠，但不够快速。加热分离法也是用松节油作溶剂，加热使松脂溶解，用离心机分离出水份，这个方法比较快，能适应大量测定的需要，缺点是准确度比蒸馏法稍差，但一般已能达到要求。

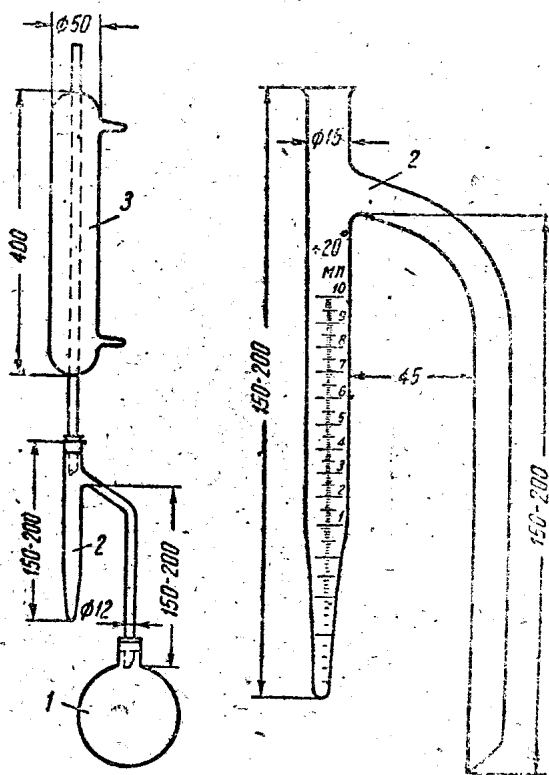


图4 水份测定器

1. 蒸馏瓶 2. 回流集水管 3. 冷凝器

1 蒸馏法:

1) 仪器: 水份测定器一套(如图4);

可变电爐一个(可以炭爐代替,但須加石棉网一块)。

2) 装置如图4。

3) 操作方法: 准确称取搅拌均匀后的松脂样品50克,放入干燥清洁的蒸馏瓶1内(用加入法称取)。按松脂含油情况加入无水的松节油50~70毫升,并加入玻璃珠3~4粒,装上迴流集水管2,并注满无水松节油,装上冷凝器3,放在爐子上加热,也可以用酒精噴灯加热。待瓶内松脂溶解、沸腾,沸腾后的蒸汽升到冷凝器内冷却至重复返回蒸馏瓶内,这时,开始計算時間,保持迴流30分鐘。在15分鐘和20分鐘以及迴流完毕的时候,应用一枝套有橡皮管的长玻璃棒或金属棒从冷凝器的頂部插入,把附在冷凝器内壁的水滴全部推下,使落到集水管内。迴流30分鐘以后,停止加热,分别取下冷凝器和集水管,再把集水管内壁的水滴全部推到底部,待油水冷至室温后,讀取水份的毫升数。在迴流过程中,特别注意不能使沸腾过于激烈,否則松节油很容易从冷凝器頂部冲出,流到爐子上,发生火警。因此,在将要沸腾时,必須調节降低爐子的加热溫度,待正常迴流以后再适当提高。每次蒸馏完毕以后,倒出瓶内的松脂和松节油,用松节油洗净瓶子,倒置晾干,不必用水洗滌;集水管可用吸水紙把水吸干。含水量按下式計算:

$$\text{水份}\% = \frac{\text{水的毫升数}}{\text{松脂重量}} \times 100$$

2. 加热分离法

1) 仪器装置:

电动或手搖式离心沉淀分離机一部;

10毫升有刻度的离心管2~4支;

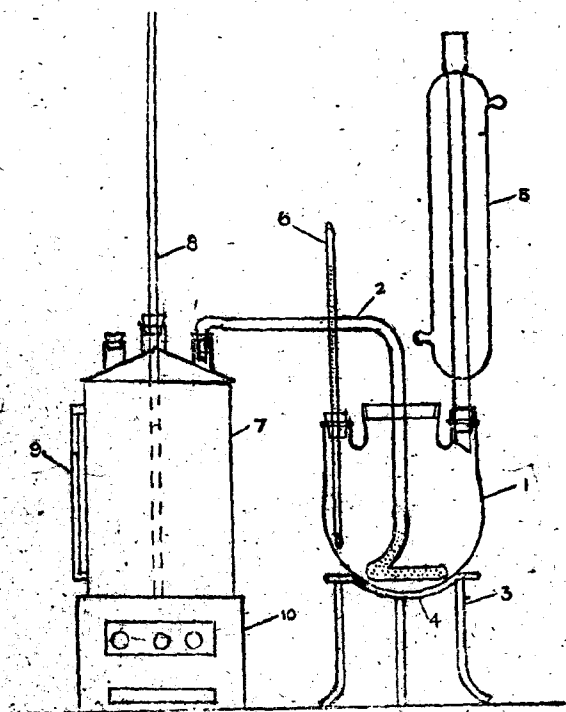


圖5 溶解松脂的裝置

1. 三口瓶 2. 蒸汽導管和噴管 3. 三腳架 4. 銅絲網 5. 迴流
冷凝器 6. 溫度計 7. 蒸汽發生器 8. 安全管 9. 水面計
10. 爐子

水浴鍋一個。

2) 操作方法:

称取松脂样品5克，放入離心管内，加入无水松节油5毫升，用木塞塞好管口。在水浴上加熱（90°C）約5分鐘，松脂溶解后，放入離心机內。开动離心机分離水份，轉速应

由慢到快。电动离心机分离 3 分钟，手摇离心机则需 5 分钟。取出后读取离心管底部水份的毫升数，按下式计算含水量：

$$\text{水份}\% = \frac{\text{水的毫升数}}{\text{松脂重量}} \times 100$$

(五) 等级的分析和鉴别

松脂等级的鉴别对工厂生产过程中原料质量的控制和质量计划的完成起着重要作用。在大规模连续生产的松香工厂中，对原料等级的控制是非常严密的，从原料进厂开始就进行化验或鉴定，分清等级分别贮存，在贮存期间定期化验，使用前和使用时都要进行化验。松脂品质的好坏主要是从颜色、含油、杂质三方面决定，而其中又以颜色等级最重要。一般地说好的松脂应该是：颜色雪白，含油量高，杂质少，没有粒状的氧化松脂。鉴别松脂等级主要用蒸馏法或比色法和凭经验用眼评定。蒸馏的方法比较科学和准确，但在大量松脂进厂时，也不可能完全用蒸馏法化验，因为化验时间较长，须要很多的设备和人力，一般进厂松脂只须凭经验和标准鉴定，分级入池；遇到难以判别的时候，才使用蒸馏法。蒸馏法化验的过程和生产过程相同，必须经过溶解、澄清和蒸馏等三个手续，所不同的只是在规模和数量上而已。

1. 蒸馏法：

1) 溶解：

①装置如图 5。

②仪器：铝制或玻璃的容量为 1,000 毫升的三口瓶；铝制的蒸汽导管和喷管（有小孔），如用玻璃瓶时，可使用直的玻璃管插到瓶底；三脚架，上铺铜丝网；铝制或玻璃迴流冷凝器；110°C 温度计；蒸汽发生器；玻璃安全管；水面计；爐子。

③ 操作方法：称取松脂样品 250 克放入三口瓶内，加入优级松节油 50 毫升、食盐 10 克。将瓶放在三脚架上，装上迴流冷凝器、溫度計及蒸汽噴管；使用鋁制三口瓶時裝置如图 5，如使用玻璃三口瓶，冷凝器可裝在中間的大口上，兩旁小口裝蒸汽噴管及溫度計，玻璃噴管應彎成約 120° 角，使裝入後能直射瓶底中心，造成翻騰的良好條件。全部裝置完畢後，隨即塞好安全管的木塞，通入蒸汽溶解。溶解時間約為 20 分鐘，至松脂沒有白色粒狀全部溶解為止（可以在溶解前把粒狀松脂粉碎，以易溶解）。溶解過程必須保持足夠的蒸汽，溫度保持在 95° 左右，溶解完畢隨即進行過濾。

2) 過濾和澄清：過濾的裝置是用一個漏斗（最好是搪瓷漏斗）架在 300 毫升的錐形燒瓶上，漏斗內鋪一層銅絲網和一層棉花（脫脂棉、約厚一厘米）。把溶解好的松脂（即脂液）趁熱過濾，然後將脂液和水份連同錐形瓶一起放在 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 的熱水浴中澄清 30 分鐘，使脂液內的水份全部沉到瓶底，沉清完畢即可進行蒸餾。

3) 蒸餾：

① 儀器的裝置与图 5 相同（參照含油量的測定）。

② 操作方法：称取過濾澄清後的脂液 100 克，放入蒸餾瓶內，插入溫度計，放在爐子上迅速加熱到 140°C ，隨即通入水蒸汽蒸餾，將松節油蒸出。蒸餾過程分為三個階段，各階段的時間、溫度分配如下：

第一階段 $140\sim 160^\circ\text{C}$ 4 分鐘；

第二階段 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 4 分鐘；

第三階段 $180\sim 190^\circ\text{C}$ 5 分鐘。

在蒸餾過程中必須保持足夠的水蒸汽，並切實控制好溫度

和時間。蒸餾完畢，立即停止通汽，迅速把松香倒入清潔的紙角內（快速倒出松香是為了不使松香在高溫時間變色而影響準確性）。經過3~5分鐘，約冷卻至120°C左右，即分2次倒入22×22毫米的立方模型內。模型內先放置一個用22×110毫米道林紙摺成的紙圈（參考本書松香樣品的制取）。松香完全冷卻後，在熱鋁板上磨平至22毫米的高度，然後評定松香的等級。如評為特級松香，則所分析的松脂等級即為特級，也就是說，這種特級松脂可以生產出特級松香（生產過程中氧化、變色等原因而不能生產特級松香的例外）。

2. 簡易比色法：取各種等級的松脂樣品（尤其要取特級、一級和二級），經過蒸餾方法測定屬於某一級松脂的最低標準後，作為一種標準松脂，放入比色管中。比色管為無色玻璃製成，厚度一致，內徑為28毫米，高240毫米，外徑為33毫米。放入松脂後，管口用軟木塞塞緊，用虫膠或白蠟封口，不使漏氣，以免氧化變質。各級標準松脂應同時製備2套或3套，將備用的放在黑暗的地方，不露光線。經常使用的一套，因常受太陽光紫外線的照射而容易變色，必須經常校對，發現顏色不同，應即作廢更換。在使用時只須把松脂放入另一比色管內與標準松脂比較顏色，就可以決定松脂的等級，方法比較簡便。

3. 用眼睛觀察鑑定松脂等級：

根據作者實際工作中體會，擬出松脂等級的標準如下表（全國未訂出統一的標準）。

用眼睛鑑定松脂等級時，必須將上、中、下各層松脂翻動，詳細檢查。這個方法只適用於大量松脂、粗略地分級貯存時使用。由最有經驗的工人負責掌握。經驗豐富的人員鑑定等級的結果與蒸餾法比較，其準確程度相差不超過一個等級。用眼睛很難分別等級時，應使用蒸餾法分析。