

前 言

本标准是根据 ISO 4326:1980《非离子表面活性剂——聚乙氧基化衍生物—羟值的测定—乙酰法》对 GB/T 7384—87 进行修订的。在技术内容上等同采用该国际标准,编写上也基本与之等同。

本标准与 ISO 4326 的差异仅是根据近年国际上规定的法定计量单位,将当量浓度 N 改为摩尔浓度 mol/L。

对 GB/T 7384—87 进行修订如下:1)按照 ISO 4326:1980 修订了对冷凝器的要求,除采用 800 mm 空气冷凝管外,还可选用特殊冷凝器,代替原标准 300 mm 球形冷凝器;2)修正了原标准的羟值定义;3)在编写上更靠拢国际标准。

本标准从生效之日起,同时代替 GB/T 7384—87。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由上海市染料研究所归口。

本标准由上海市染料研究所负责起草。

本标准主要起草人:王美芳、李蕾荪。

本标准于 1987 年 3 月首次发布。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国标准化协会(ISO的成员团体)的世界性联合组织。制定国际标准的工作是通过ISO的各个技术委员会进行的。凡对已建立技术委员会的项目感兴趣的每个成员团体,均有权参加该委员会,凡与ISO有联系的政府或非政府的国际组织,都可以参加此项工作。

各技术委员会采纳的国际标准草案,要发给各成员团体赞成后,方可由ISO理事会批准为国际标准。

ISO 4326是由ISO/TC 91表面活性剂技术委员会制定的,于1986年6月发送至各成员团体。

该标准由下列国家的成员团体通过:

澳大利亚、奥地利、比利时、巴西、智利、法国、德国、印度、爱尔兰、日本、朝鲜人民民主主义共和国、墨西哥、荷兰、新西兰、菲律宾、波兰、罗马尼亚、南非、瑞士、土耳其、英国、美国、苏联。

以下国家的成员团体表示不同意该标准文本的技术内容:

西班牙。

中华人民共和国国家标准

非离子表面活性剂 聚乙氧基化衍生物 羟值的测定 乙酐法

GB/T 7384—1996
idt ISO 4326:1980

代替 GB/T 7384—87

Non-ionic surface active agents—Polyethoxylated
derivatives—Determination of hydroxyl
value—Acetic anhydride method

1 范围

本标准规定了一种用乙酐酯化羟基以测定聚乙氧基化缩合物羟值的方法。

本标准适用于测定脂肪族和脂环族化合物的聚乙氧基化缩合物的羟基(特别是伯脂肪醇、烷基酚和脂肪酸的环氧乙烷加成物的羟基)的测定,能用于羟值在 10~1 000 的测定。

可能的干扰物质如下:

伯胺、仲胺、酰胺、叔醇、硫醇可与环氧化物产生副反应而影响方法的准确度。

长链脂肪酸和酯生成比乙酐更为稳定的酐,并且在测定终了时酐也不能完全被分解,因而有干扰。

其他的游离酸与氢氧化钠标准滴定溶液反应而有干扰;碱,包括某些叔胺,与生成的乙酸反应而有干扰。在这些情况下,可对酸度或碱度作校正(按 GB/T 6365)。

已知环氧化物有干扰,若有可能用低温真空蒸馏法予以除去,并且不影响羟值,仍能采用本法。上述的处理可消除高于 0.5% (m/m) 产生干扰的游离环氧乙烷。

试样中存在的水分会与乙酐反应影响测定结果,但若遵循测定步骤中的注意事项,则可以采用。

本方法不适用于丙氧基化产品。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 601—88 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备

GB/T 3143—82 液体化学产品颜色测定法(Hazen 单位——铂-钴色号)

GB/T 6365—85 表面活性剂 游离碱度或游离酸度的测定 滴定法(idt ISO 4314:1977)

GB/T 6372—86 表面活性剂和洗涤剂 粉状样品分样法(neq ISO 607:1980)

GB/T 7380—87 表面活性剂 含水量的测定 卡尔·费休法(eqv ISO 4317:1977)

GB/T 7383—87 非离子表面活性剂 聚烷氧基衍生物 羟值的测定 邻苯二甲酸酐法(eqv ISO 4327:1979)

GB/T 13173.1—91 洗涤剂样品分样方法(eqv ISO 607:1980)

3 定义

本标准采用下列定义:

羟值 $I(\text{OH})$: 酰化 1 g 试样中羟基必需的乙酸,中和该乙酸所需的氢氧化钾的毫克数;或相当于 1 g

试样中羟基的氢氧化钾的毫克数。

注：相当于羟值的氢氧化钾分子数即等于存在于 1 kg 试样中的羟基数。

4 原理

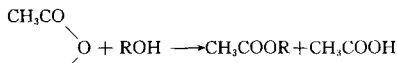
在吡啶溶液中用乙酰酐化羟基。

用水水解过量乙酰酐。

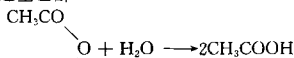
以酚酞为指示剂，用氢氧化钠溶液中和在酯化中所产生的酸度以及水解中生成的乙酸。

根据滴定空白和试液所耗用的氢氧化钠溶液体积之差，计算羟值。反应如下：

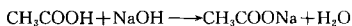
酯化



水解过量乙酰酐



中和生成的乙酸



5 试剂和材料

5.1 吡啶：沸点在 114℃~116℃；

5.2 乙酰吡啶溶液(乙酰化试剂)：小心地混合 1 体积的乙酰酐和 10 体积的吡啶(5.1)，避免过热，存放于具有磨口塞的棕色玻璃瓶中。以铂-钴色号，按 GB/T 3143 测定，若溶液色泽超过 200 Hazen 单位，则不能使用；

5.3 氢氧化钠标准滴定溶液： $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ ，按 GB/T 601 规定制备；

5.4 酚酞指示剂：10 g/L 吡啶溶液；

1 g 酚酞溶于 100 mL 吡啶(5.1)中。

6 仪器

普通实验室仪器，以及

6.1 碱式滴定管：50 mL；

6.2 磨口平底烧瓶：250 mL；

6.3 冷凝器：有效长度 800 mm 空气冷凝管或有效长度 400 mm，带有锥形磨口玻璃接头，能与烧瓶(6.2)配合，并带有能收集冷凝器外部冷却水珠的收集器(见图 1)；

6.4 单刻度移液管：15、25 mL。

7 采样

按照 GB/T 6372 或 GB/T 13173.1 规定制备和贮存聚乙氧基化表面活性剂实验室样品。

8 步骤

所有需用的仪器应清洁和干燥。

8.1 试样

试样中大概的含水量应已知，必要时按 GB/T 7380 规定进行测定。

8.2 称量

按表 1 称取试样(精确至 0.001 g),于干燥并已称量的烧瓶(6.2)中。

表 1 试样称量规定

羟 值 $I(\text{OH})$ KOH mg/g	试 样 m g
40	8~10
40~200	$\frac{380}{I(\text{OH})} \pm 0.5$
200	$\frac{380 \pm 100}{I(\text{OH})}$

注:水分质量百分数在 0.25%~1%,试样的质量 m 不应超过: $\frac{9.3(V_0+25)}{I(\text{OH})+32X_{\text{H}_2\text{O}}}$

式中: V_0 ——用于空白试验的氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;
 $I(\text{OH})$ ——估计的羟值, KOHmg/g;
 $X_{\text{H}_2\text{O}}$ ——试样中水分质量百分数, %。

8.3 测定

以下规定的操作必须在通风良好的通风橱内进行。

8.3.1 乙酰化

用移液管准确移取 15 mL 乙酰化试剂(5.2)于平底烧瓶(6.2)中,用吡啶(5.1)润湿冷凝器接头,并将冷凝器(6.3)与平底烧瓶接上,摇匀瓶中的物料。烧瓶内的物料低于水浴面,在沸水浴中加热 10 min 后,摇动烧瓶继续加热 50 min。

8.3.2 过量乙酰水解和滴定

将 2 mL 水经冷凝器加入平底烧瓶中,摇匀,在沸水浴中加热烧瓶 5 min,将烧瓶及其物料冷却至 30℃ 以下。经冷凝器再加入 70 mL 水,移去冷凝器,用水冲洗磨口玻璃接头。

用移液管(6.4)加入 25 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(5.3),加 0.2 mL 酚酞指示剂溶液(5.4),在剧烈搅拌下用氢氧化钠标准滴定溶液(5.3)滴定溶液呈粉红色,维持 15 s 不褪色即为终点。

8.3.3 空白试验

在测定同时,用相同试剂加 2~3 滴水代替试样进行空白试验。

9 结果的表述

9.1 计算

试样的羟值 $I(\text{OH})$ 以 KOHmg/g 表示,按式(1)计算:

$$I(\text{OH}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 56.10}{m} + X \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中: V_0 ——空白试验时,耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

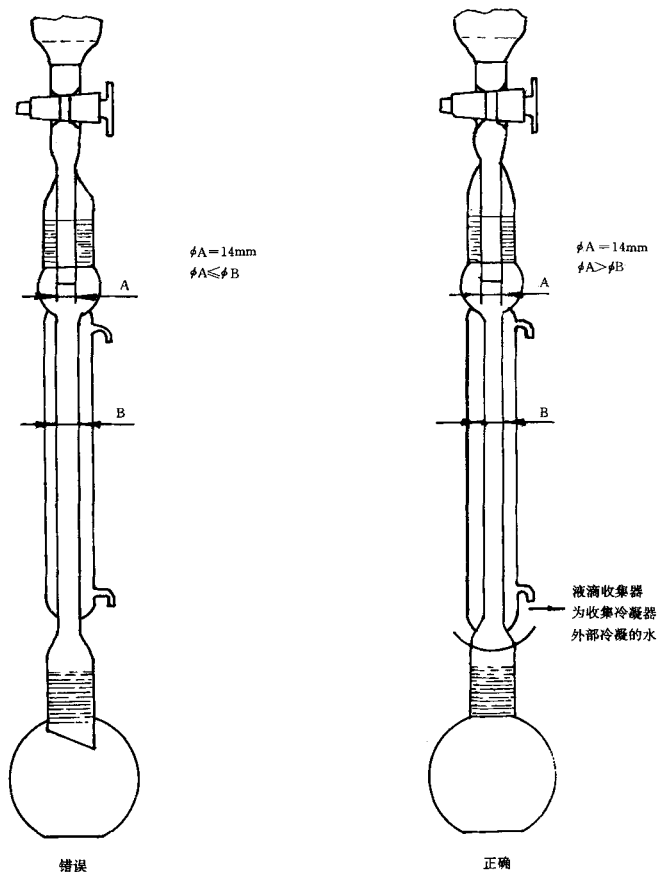


图1 冷凝器实例

V_1 —— 试样耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

c —— 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度, mol/L;

m —— 试样的质量, g;

56.10 —— 氢氧化钾的相对分子质量;

X —— 试样的正酸值或负碱值(按 GB/T 6365), 若此值等于或小于 0.3, 应予忽略。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。

9.2 精密度

9.2.1 重复性

由同一分析者用同一仪器, 对相同试样同时或相继测定两次, 所得结果之差不应大于平均值的

1.1%。

9.2.2 再现性

在两个不同实验室中对相同试样的测得结果之差不应大于平均值的 2.8%。

10 试验报告

试验报告应包括以下各项：

- a) 鉴别试样所需的全部资料；
 - b) 采用的方法(包括本标准中的引用标准)；
 - c) 结果和采用的表示方法；
 - d) 试验条件；
 - e) 本标准未规定的任选的任何操作细节,以及可能会影响结果的情况。
-