



中华人民共和国国家标准

GB/T 7383—1997
idt ISO 4327:1979

非离子表面活性剂 聚烷氧基化衍生物 羟值的测定 邻苯二甲酸酐法

Non-ionic surface active agents—
Polyalkoxylated derivatives—Determination
of hydroxyl value—Phthalic anhydride method

1997-10-14 发布

1998-04-01 实施

国家技术监督局 发布

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 4327:1979《非离子表面活性剂——聚烷氧基化衍生物——羟值的测定——邻苯二甲酸酐法》。

与原国家标准 GB/T 7383—87 比较,本次修订主要有以下几方面:

- (1)等同采用 ISO 4327:1979。
- (2)增加了对邻苯二甲酸酐含量的控制。
- (3)修订了羟值定义。

本标准与 ISO 4327:1979 比较存在以下差异:

按 GB/T 1.1 要求对附录 A 计算公式(A1)进行修正。

本标准从生效之日起,同时代替 GB/T 7383—87。

本标准的附录 A、附录 B、附录 C 均是标准的附录。

本标准由中华人民共和国化学工业部提出。

本标准由化工部表面活性剂标准化技术委员会归口。

本标准起草单位:上海市染料研究所。

本标准主要起草人:庄永斌、肖毅。

本标准首次发布于 1987 年。

ISO 前言

ISO(国际标准化组织)是各国标准化协会(ISO 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,都可参加此项工作。ISO 与国际电工委员会(IEC)在电工技术标准化方面密切合作。

各技术委员会采纳的国际标准草案,先发给各成员团体表决,按 ISO 程序要求,至少需经成员团体投票数的 75%通过,方可由 ISO 理事会批准为国际标准。

国际标准 ISO 4327 是由 ISO/TC 91 表面活性剂技术委员会制定的。

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、法国、德国、印度、爱尔兰、日本、韩国、墨西哥、荷兰、新西兰、波兰、罗马尼亚、南非、瑞士、土耳其、英国。

以下国家的成员团体表示不同意该标准文本的技术内容:

智利、西班牙。

中华人民共和国国家标准

非离子表面活性剂 聚烷氧基化衍生物 羟值的测定 邻苯二甲酸酐法

GB/T 7383—1997
idt ISO 4327:1979

代替 GB/T 7383—87

Non-ionic surface active agents—
Polyalkoxylated derivatives—Determination
of hydroxyl value—Phthalic anhydride method

1 范围

本标准规定了用邻苯二甲酸酐酯化羟基以测定聚烷氧基化衍生物的羟值的方法。

本标准适用于测定脂肪族和脂环族的聚烷氧基化衍生物的羟值(特别是伯仲脂肪醇、烷基酚和脂肪酸的环氧乙烷、环氧丙烷及其混合的加成物的羟值)的测定,能用于羟值 10~1 000 的测定。

可能产生干扰的物质如下:

- 伯和仲胺、酰胺、叔醇、硫醇和环氧化物产生副反应而影响方法的准确度。
- 长碳链脂肪酸和酯会生成比邻苯二甲酸酐更稳定的酐,而其在测定终了时也不能完全被分解。
- 其他的游离酸因与氢氧化钠标准溶液反应有干扰;碱包括某些叔胺因与生成的邻苯二甲酸酐反应而产生干扰,在这种情况下,需对酸度或碱度作校正(按 GB/T 6365)。

环氧化物的存在对测定有干扰,若能用低温真空蒸馏法予以除去,并且不改变羟值,本方法仍适用。

试样中存在的水分会与邻苯二甲酸酐反应,但若遵循测定步骤中所述的措施去预防,本方法仍可使用。

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 化学试剂 滴定分析(容量分析)用标准溶液的制备
- GB/T 2384—92 染料中间体熔点范围测定通用方法
- 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—86 表面活性剂 游离酸度和游离碱度的测定 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—1995 表面活性剂和洗涤剂 含水量的测定 卡尔·费休法(eqv ISO 4317:1977)
- GB/T 8170—87 数值修约规则
- GB/T 13173.1—91 洗涤剂样品分样方法(eqv ISO 607:1980)

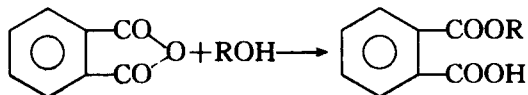
3 定义

本标准采用下列定义。

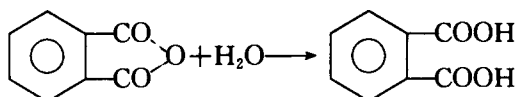
羟值 $I(\text{OH})$:为了中和以邻苯二甲酸酐酯化 1 g 试样中的羟基而生成的酸所需的氢氧化钾毫克数,或相当于 1 g 试样中羟基的氢氧化钾的毫克数。

4 原理

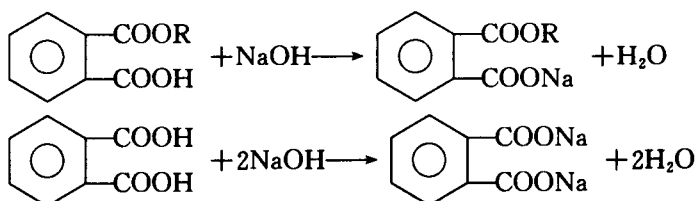
在吡啶溶液中,以邻苯二甲酸酐来酯化羟基。



以氢氧化钠标准滴定溶液中所含的水来水解过量的邻苯二甲酸酐。



以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液中和酯化反应所生成的酸和水解中所产生的邻苯二甲酸。



由滴定试样溶液和空白溶液所耗用的氢氧化钠标准滴定溶液之差来计算羟值。

5 试剂和材料

5.1 吡啶:沸点在 114.5~115.5℃之间。

5.2 邻苯二甲酸酐。

5.3 邻苯二甲酸酐吡啶溶液(酰化试剂)。

5.3.1 配制

将 140±1 g 邻苯二甲酸酐(5.2)(用 GB/T 2384 方法测定其熔点 131±1℃,或用附录 A 中规定方法测定其纯度不低于 99.5%),置于 2 L 棕色玻璃瓶中。

加入 1 L 吡啶(5.1)用力摇动直至完全溶解为止。

若用 GB/T 3143 规定方法测定其色度超过 200 Hazen 单位,则此溶液不能使用。

5.3.2 浓度的验证

用移液管(6.4)将 25.0 mL 酰化试剂(5.3)移入 250 mL 锥形瓶中。在酚酞(5.5)指示剂存在下,用氢氧化钠标准滴定溶液(5.4)滴定。应消耗 83~87 mL 的氢氧化钠标准滴定溶液。

5.4 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$ 。按 GB/T 601—88 中 4.1 规定配制与标定。

5.5 酚酞:10 g/L 吡啶溶液。

6 仪器

普通实验室仪器,以及

6.1 滴定管,50 mL。

6.2 平底烧瓶,250 mL,具有锥形磨口玻璃接头。

6.3 冷凝管,有效长度 400 mm,具有能与烧瓶匹配的锥形磨口玻璃接头。

6.4 单刻度移液管,25 mL。

7 采样

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

8 测定步骤

所用的仪器应清洁和干燥。同时进行两个试样测定。

8.1 试样

按 GB/T 7380 规定的方法测定试样中含水量。

8.2 称量

将试样按以下计算量称入预先称量的干燥烧瓶中(精确至 0.001 g)。

当含水量低于 1%(m/m)时,试样的质量 m_0 (g)应按式(1)计算:

$$m_0 = \frac{365}{I(\text{OH})} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中: $I(\text{OH})$ ——估计羟值,以每克试样耗用氢氧化钾的毫克数计。若最小羟值限制为 10,那么最大试样质量为 36.5 g。

对于含水量大于 1%(m/m)小于 40%(m/m),试样的质量 m_0 (g)应按式(2)或式(3)计算:

$$m_0 \geq \frac{31\,000}{\{100 - [\text{H}_2\text{O}]\}I(\text{OH}) + 740[\text{H}_2\text{O}]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{或 } m_0 \leq \frac{42\,000}{\{100 - [\text{H}_2\text{O}]\}I(\text{OH}) + 1040[\text{H}_2\text{O}]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: $[\text{H}_2\text{O}]$ ——试样中水的质量百分数;

$I(\text{OH})$ ——估计羟值,单位是每克试样所耗用的氢氧化钾毫克数。

附录 B 给出含水量从 (1~40)%(m/m)和估计的羟值从 10~1 100, m_0 值的范围。

8.3 测定

以下规定的所有操作在通风良好的通风橱内进行。

8.3.1 酯化

用移液管(6.4)吸取 25.0 mL 酰化试剂(5.3),加入含有试样的烧瓶(6.2)中,将预先用吡啶淋洗过的冷凝管(6.3)与烧瓶(6.2)相连,旋转摇动,以混匀瓶中的物料,加热烧瓶,使之缓慢回流 1 h,再冷却至室温。

8.3.2 水解和滴定

用吡啶(5.1)淋洗冷凝管(6.3),取下烧瓶(6.2),用水冲洗磨口玻璃接头。在烧瓶(6.2)中放入搅拌磁子,将烧瓶(6.2)置于电磁搅拌器上,开动搅拌器。用滴定管(6.1)准确地加入 50.0 mL 氢氧化钠标准滴定溶液(5.4),加入 4 或 5 滴的酚酞指示剂(5.5),用氢氧化钠标准滴定溶液(5.4),滴定至溶液呈粉红色,并维持 15s 不褪色即为终点。

8.3.3 空白试验

在测定的同时进行两个空白试验。

空白试验和试样所耗用的氢氧化钠标准滴定溶液(5.4)体积之差应在 10~15 mL 之间。

若两体积之差大于 15 mL,说明试样质量太多(羟值比估计值大)须减少试样量,若两体积之差小于 10 mL,说明试样质量太少(羟值比估计值要小),须增加试样量。

9 结果的表述

9.1 计算方法

试样的羟值 $I(\text{OH})$ (KOHmg/g)按式(4)计算:

$$I(\text{OH}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 56.10}{m_0} + X \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中: V_0 ——空白试验耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积, mL;

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_0 ——试样的质量, g;

56.10——氢氧化钠的相对分子质量;

X ——试样的酸碱值,按 GB/T 6365 规定的方法测定。若此值小于等于 0.3,应忽略不计。取两次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

本方法的相对偏差应小于 1.5%。测定结果按 GB/T 8170 处理。

9.2.2 再现性

表 1 中数值是在 21 个实验室里取得,每个实验室里由一个分析人员至少给出两个结果。

表 1

试 样	A	B
平均值 $I(\text{OH})$	51.9	172.3
再现性标准偏差, σ_R	1.15	3.80

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 完成鉴别试样的全部资料;
- 使用的方法(包括本标准中的引用标准);
- 结果和单位的表示方法;
- 本标准或引用标准中未规定的或任选的任何操作细节,以及会影响结果的情况。

附 录 A

(标准的附录)

邻苯二甲酸酐纯度的测定

将邻苯二甲酸酐 1.5 g(精确至 0.001 g)置于 250 mL 锥形瓶中,加入 100 mL 50%(V/V)吡啶和水的混合物(该混合物预先用 0.1 mol/L 氢氧化钠或盐酸溶液在酚酞溶液存在下中和),再用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至稳定的粉红色。

邻苯二甲酸酐纯度 m_0 ,以质量百分数表示,按式(A1)计算。

$$m_0 = \frac{V_2 \cdot c \times 0.074}{m_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (A1)$$

式中: V_2 ——所耗用的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_1 ——邻苯二甲酸酐样品的质量, g;

0.074——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH}) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的以克表示的邻苯二甲酸酐的质量。

附 录 B

(标准的附录)

不同含水量和羟值的试样的取样范围

估计 $I(\text{OH})$	含 水 量 % (m/m)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30	35	40
10	18 21															
20	11.5 14	10.3														
30	8.0 10.5	7.0 8.3	6.9													
40	6.6 8.4	5.7 7.0	5.1 6.0	5.25												
50	5.5 7.0	4.9 6.0	4.4 5.3	4.0 4.7	4.2											
60	4.6 6.0	4.2 5.3	3.9 4.7	3.6 4.2	3.3 3.9											
100	2.9 3.8	2.8 3.5	2.6 3.3	2.5 3.0	2.4 2.9	2.7										
200	1.5 2.0	1.5 1.9	1.4 1.9	1.4 1.9	1.4 1.7	1.3 1.7	1.6									
300	1.0 1.4	1.0 1.3	1.0 1.3	0.98 1.3	0.96 1.2	0.95 1.2	0.94 1.2	1.2								
400	0.77 1.0	0.76 1.0	0.75 1.0	0.75 0.98	0.74 0.97	0.74 0.96	0.73 0.94	0.73 0.93	0.92							
500	0.61 0.83	0.61 0.82	0.61 0.81	0.60 0.80	0.60 0.80	0.60 0.79	0.60 0.78	0.60 0.77	0.60 0.76	0.76						

表(完)

估计 $I(\text{OH})$	含水量 % (m/m)															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30	35	40
600	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.50	0.50						
	0.69	0.69	0.68	0.68	0.68	0.67	0.67	0.66	0.66	0.65	0.63					
700	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44					
	0.59	0.59	0.59	0.59	0.59	0.58	0.58	0.58	0.57	0.57	0.56	0.55				
800	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39	0.39				
	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.51	0.51	0.51	0.51	0.50	0.49	0.49			
1 000	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.33	0.33			
	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.41	0.41	0.41
1 100	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.29	0.29	0.30	0.29	0.29	0.29	0.30	0.30	0.31	0.32	0.32
	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.39	0.39	0.39	0.39

举例,若某样品,其估计羟值在 100~200 之间,试样的量取决于含水量:

a)若含水量是 1%,取试样 2.9~2.0 g;

b)若含水量是 4%,取试样 2.5~1.9 g;

c)若含水量是 10%,表中查不出试样的取样范围,这时必需除去部分水,使残留水最多为 5%,然后取样品量为 2.4~1.7 g。

附录 C

(标准的附录)

通风橱外测定羟值的仪器和方法

本附录规定了需在通风橱外进行测定羟值的特殊仪器和方法。

C1 仪器

普通实验室仪器,以及

C1.1 滴定管:50 mL。

C1.2 磨口平底烧瓶:250 mL。

C1.3 冷凝管:带锥形磨口玻璃接头和能收集外部冷却水珠的收集器,有效长度 400 mm(见图 C1)。

C1.4 磨口玻璃塞。

C1.5 具有中心孔的磨口玻璃塞(见图 C2a)。

C1.6 具有中心孔并带有支管的磨口玻璃塞(见图 C2b)。

C1.7 特殊滴定管,25 mL(见图 C2c)。

C1.8 冲洗试管,200 mL(见图 C2d)。

C2 方法

C2.1 仪器的准备

所用仪器应洁净和干燥。

用约 10 mL 吡啶(5.1)冲洗冷凝管,将洗液收集在烧瓶中,并用磨口玻璃塞塞住冷凝管顶部。

取干燥并预先称量的烧瓶(C1.2),将试样 m_0 (m_0 的取值见 8.2)称入该烧瓶(精确至 0.001 g)。

C2.2 测定

C2.2.1 酯化

通过具有中心孔的玻璃塞,将 25.0 mL 酰化试剂(5.3)从特殊滴定管加入烧瓶中。

将烧瓶与冷凝管连接,即替换掉用于收集吡啶的烧瓶,然后用冷凝管顶部的玻璃塞塞住此烧瓶。

将含有试样的烧瓶加热,使之缓慢回流 1 h,再冷却至室温。

C2.2.2 水解和滴定

用吡啶经冲洗试管冲洗冷凝管。

取下烧瓶,用蒸馏水冲洗磨口玻璃接头。

再把最初收集吡啶冲洗液的烧瓶与冷凝管相连,用玻璃塞塞住冷凝管顶部。

在含有试样的烧瓶中放入搅拌磁子,将烧瓶置于电磁搅拌器上,在瓶口塞上带有中心孔和支管的玻璃塞,用橡皮管将支管与通风口相连,然后开动搅拌器。

通过玻璃塞的中心孔用滴定管准确加入 50.0 mL,氢氧化钠标准滴定溶液(5.4)。

再通过玻璃塞中心孔加入 4 或 5 滴酚酞指示剂(5.5)。

用氢氧化钠标准滴定溶液(5.4)继续滴定至溶液呈粉红色,并维持 15 s 不褪色即为终点。

C2.3 空白试验

按标准文本 8.3.3 进行。

C3 测定结果的表示

按本标准第 9 章进行。

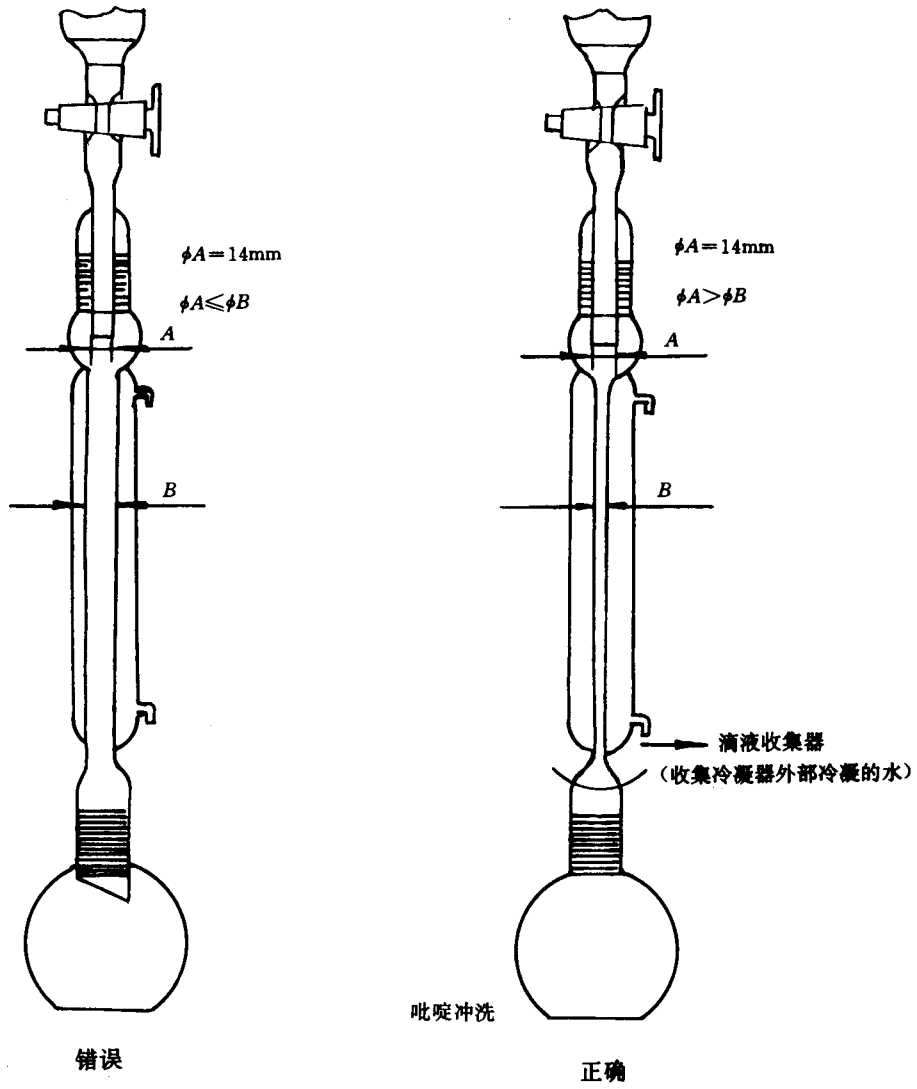


图 C1 冷凝管实例

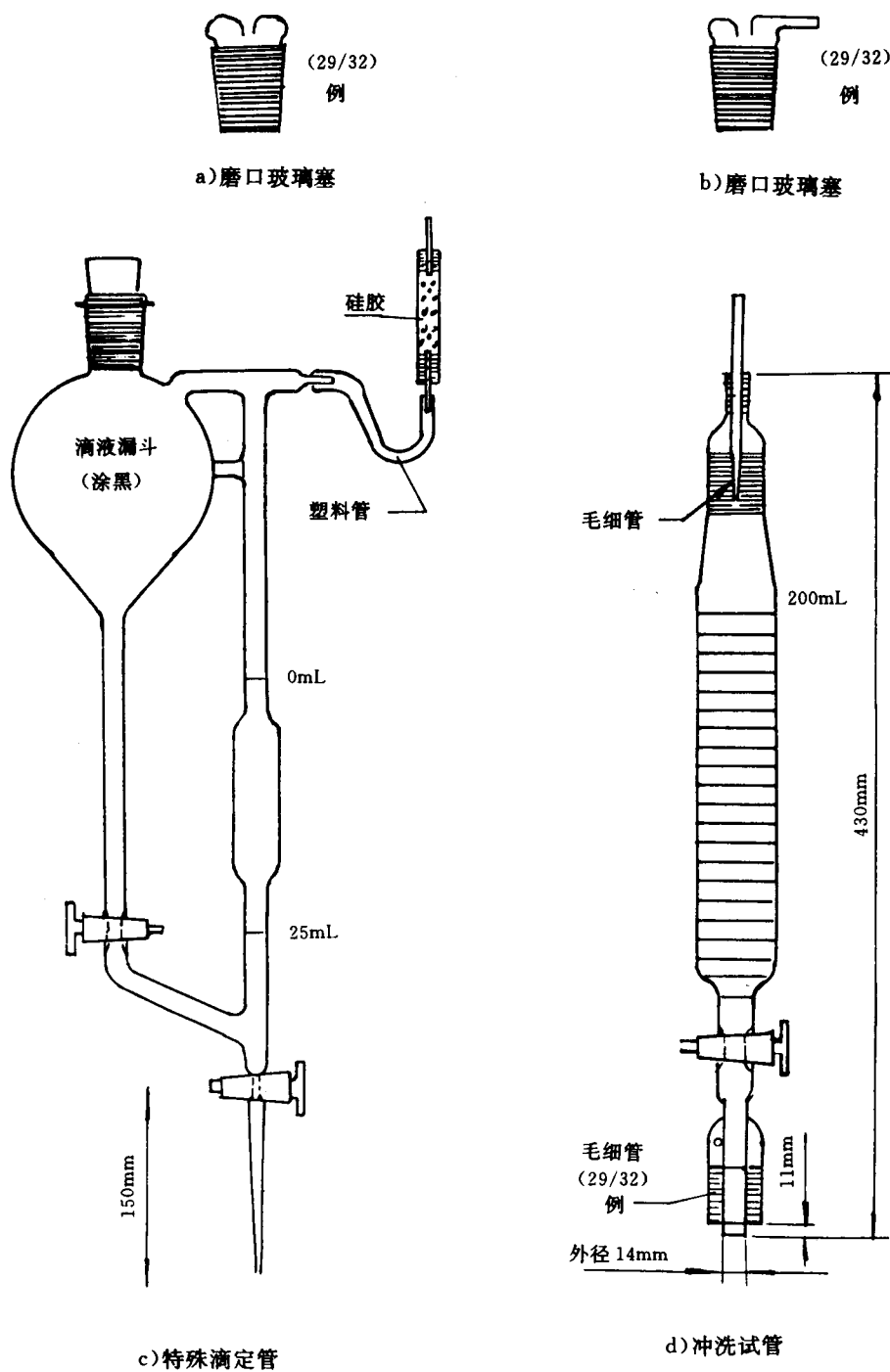


图 C2 装置

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
非离子表面活性剂 聚烷氧基化衍生物
羟值的测定 邻苯二甲酸酐法
GB/T 7383—1997

*

中国标准出版社出版
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

电 话:68522112

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
版权专有 不得翻印

*

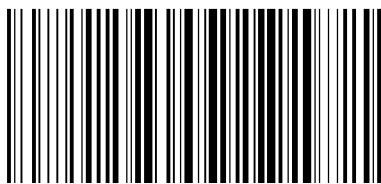
开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 20 千字
1998年4月第一版 1998年9月第三次印刷
印数 2 201—3 200

*

书号: 155066·1-14670 定价 12.00 元

*

标 目 333—19



GB/T 7383—1997