

## 电位滴定法测定非离子表面活性剂的羟值（邻苯二甲酸酐法）

方案编号：HM-DW-007

适用仪器：HM-D 系列电位滴定仪（D1-D4 通用）

发布日期：2026 年 4 月 30 日

---

### 1 前言

羟值是衡量非离子表面活性剂中羟基含量的重要指标，定义为中和 1g 试样中的羟基所消耗的氢氧化钾毫克数。羟值直接影响表面活性剂的亲水亲油平衡值（HLB 值）、反应活性及产品性能，是生产控制、质量检验和研发应用中的关键参数。

本方案依据《GB/T 7383-2020 非离子表面活性剂 羟值的测定》，提供邻苯二甲酸酐法（方法 A，仲裁法）测定方法。电位滴定法（基于方法 A/B）自动化程度高、终点判断准确，适用于脂肪族和脂环族聚烷氧基化合物（如脂肪醇、烷基酚、脂肪酸的环氧乙烷/环氧丙烷加成物）中羟值的批量检测。

### 2 仪器与试剂

#### 2.1 仪器

HM-D 系列电位滴定仪（配 pH 复合电极）；分析天平（精确至 0.001g）；碱式滴定管（50 mL）；磨口平底烧瓶（250 mL，具锥形磨口玻璃接头）；空气冷凝管（有效长度≥600mm）；25 mL 单刻度移液管；恒温油浴或加热装置；电磁搅拌器



图 1 HM-D 系列电位滴定仪

#### 2.2 试剂

吡啶：沸点 114°C~116°C，色度≤110 Hazen 单位（Pt-Co 色号）。

邻苯二甲酸酐：纯度≥99.5%，熔点 130°C~132°C。

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

酚酞指示剂：1g 酚酞溶于 100 mL 吡啶中。

不含二氧化碳的水。

### 3 实验方法

#### 3.1 试样制备

按 GB/T 6372 规定制备和贮存样品。根据 GB/T 11275 测定样品含水量。若样品中存在游离环氧乙烷(浓度>0.5%),需在低温真空蒸馏除去。样品若含游离酸或碱,需按 GB/T 6365 测定酸值或碱值进行校正。

#### 3.2 邻苯二甲酸酐法(仲裁法)

##### 3.2.1 原理

在吡啶溶液中,邻苯二甲酸酐与羟基酯化,水解过量酐后,用氢氧化钠标准溶液滴定生成的邻苯二甲酸。

##### 3.2.2 试样称量

将试样按以下计算量称入预先称量的干燥烧瓶中(精确至 0.001g)

当含水量(质量分数)小于 1%,按下式估计羟值 I(OH)

$$m_0 = 365 / I(\text{OH}).$$

若含水量(质量分数)大于 1%,小于 40%,需调整称样量。



图 2 样品称量过程展示图

### 3.2.3 酯化

移取 25.0 mL 邻苯二甲酸酐吡啶溶液加入含有试样的烧瓶中，将预先用吡啶淋洗过的冷凝管与烧瓶连接，缓慢回流 1h (113°C~117°C)，冷却。

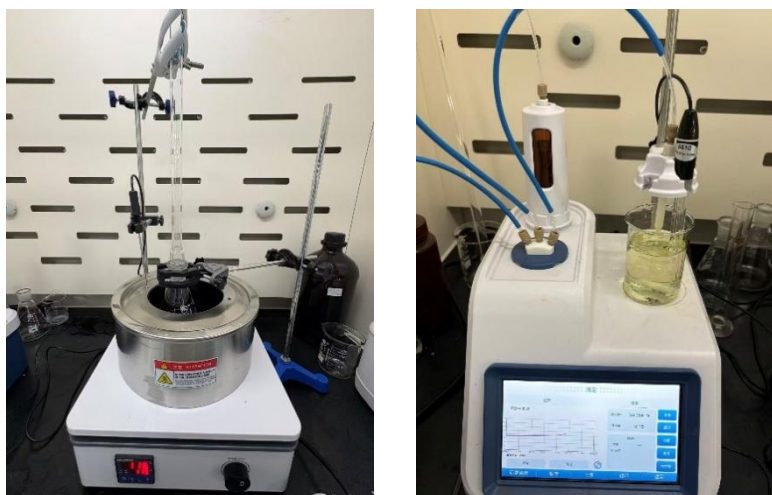


图 3 样品酯化及滴定过程

### 3.2.4 水解与滴定

用吡啶淋洗冷凝管，加入 50.0 mL 氢氧化钠标准溶液及 4~5 滴酚酞指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至粉红色（维持 15 s 不褪）。同时做空白试验。



图 4 空白实验滴定曲线

### 3.3 电位滴定仪参数设置

参数项	设置值	说明
滴定类型	酸碱	酸碱滴定
终点方法	自动	/
滴定方式	动态	自动控制滴定速度
滴定剂浓度	0.5028mol/L	/
最小添加体积	0.005mL	精细控制
最大添加体积	0.1mL	滴定效率
推挤等待	1000ms	系统平衡，数据稳定
突跃量	0.8	灵敏度调节
预加滴定体积	0	未知样品，避免偏差
搅拌速度	中速 (9-10)	混合均匀，防气泡

参数项	设置值	说明
预搅拌时间	10s	体系均一性
电极类型	酸碱复合电极	酸碱反应体系

## 4 结果与讨论

### 4.1 计算公式（方法 A/B）

试样的羟值 I(OH) 按下式计算

$$I(OH) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 56.10}{m} + X$$

其中：I(OH) — 羟值，mg KOH/g；

$V_0$  — 空白试样耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

$V_1$  — 试样消耗 NaOH 体积，mL；

$c$  — 氢氧化钠标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）；

$m$  — 试样质量，单位为克 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（若 $\leq 0.3$ 可忽略）。

### 4.2 测试结果

样品名称	滴定剂浓度 mol/L	空白实验体积 $V_0$ /mL	滴定体积 V/mL	试样质量 m,g	X mg/g	羟值 I(OH),mg/g	平均值 I(OH), mg/g
样品 3-1	0.5028	34.865	19.540	22.1498	0.27	19.79	19.66
样品 3-2			20.439	21.1354		19.52	

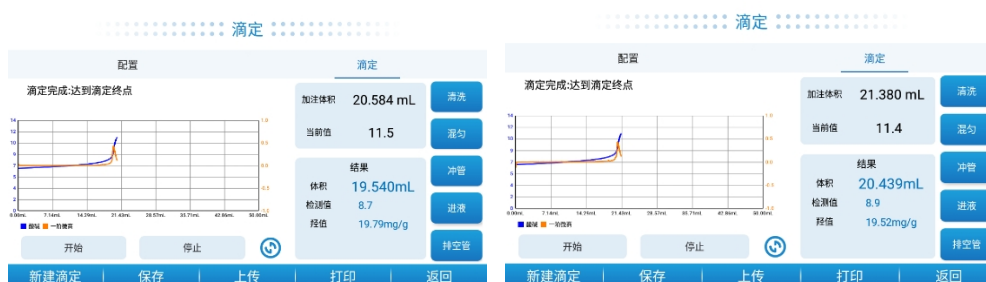


图 5 羟值滴定曲线图

### 4.3 方法精密度

#### 4.3.1 重复性

本方法的相对偏差应小于 1.5%，测定结果按 GB/T 8170 的规定进行。

#### 4.3.2 再现性

表 1 中数值是在 21 个实验室里取得的，每个实验室里有一个分析人员至少给出两个结果。

表 1 方法再现性评价

试样	A	B
平均值 I(OH)	51.9	172.3
再现性标准偏差 $\sigma$	1.15	3.80

## 5 结论

本方案提供了基于 GB/T 7383-2020 的非离子表面活性剂羟值完整检测方案。仲裁法精度高、可靠性强；结合 HM-D 系列电位滴定仪，可满足研发、质检及生产控制的多层次需求。

## 6 参考文献

- [1] GB/T 7383-2020 非离子表面活性剂 羟值的测定[S].
- [2] GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S].
- [3] GB/T 6365 表面活性剂 游离碱度或游离酸度的测定[S].
- [4] GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则[S].

---

山东恒美电子科技有限公司 应用研究部