

中华人民共和国国家标准

GB/T 7383—2020
代替 GB/T 7383—2007

非离子表面活性剂 羟值的测定

Non-ionic surface active agents—Determination of hydroxyl value

(ISO 4326:1980, Non-ionic surface active agents—Polyethoxylated derivatives—Determination of hydroxyl value—Acetic anhydride method, MOD)

2020-12-14 发布

2021-07-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 7383—2007《非离子表面活性剂 羟值的测定》，与 GB/T 7383—2007 相比，主要技术变化如下：

- 增加了“GB/T 29858”规范性引用文件(见第 2 章)；
- 增加了“建模样品集”“校正”“校正模型”“预测”“异常值”“马氏距离”“验证样品集”七个术语和定义(见第 3 章)；
- 增加了吡啶色泽为不大于 110 Hazen(见 4.3.1)；
- 修改了邻苯二甲酸酐吡啶溶液(酞化试剂)色泽为 100 Hazen(见 4.3.2.1, 2007 年版的 5.5.1)；
- 修改了回流冷凝管的定义, 取消收集装置的限制(见 4.4.3, 2007 年版的 6.3)；
- 修改了乙酐吡啶溶液(酞化试剂)色泽为 100 Hazen(见 5.2.3, 2007 年版的 5.4.1)；
- 增加了近红外光谱法(见第 6 章)；
- 修改了试验报告(见第 8 章, 2007 年版的第 8 章)；
- 增加了资料性附录 E(见附录 E)。

本标准使用重新起草法修改采用 ISO 4326:1980《非离子表面活性剂 聚乙氧基化衍生物 羟价的测定 乙酸酐法》。

本标准与 ISO 4326:1980 相比在结构上有较多调整, 附录 A 中列出了本标准与 ISO 4326—1980 的章条编号对照一览表。

本标准与 ISO 4326:1980 的技术性差异及其原因如下：

- 关于规范性引用文件, 本标准作了具有技术性差异的调整, 以适应我国的技术条件, 调整的情况集中反映在第 2 章“规范性引用文件”中, 具体调整如下:
 - 用 GB/T 3143 代替了 ISO 2211, 这两个标准技术内容很接近, GB/T 3143 更符合我国国情；
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 6365 代替了 ISO 4314；
 - 用等同采用国际标准的 GB/T 6372 代替了 ISO 607；
 - 用修改采用国际标准的 GB/T 11275 代替了 ISO 4317；
 - 增加引用了 GB/T 601、GB/T 2384、GB/T 8170、GB/T 29858。
- 增加了近红外光谱法, 该方法节能、安全和环保, 更适应我国国情(见第 6 章)。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位: 浙江皇马科技股份有限公司、扬州晨化新材料股份有限公司、辽宁奥克化学股份有限公司、联泓新材料科技股份有限公司、江苏德纳化学股份有限公司、浙江绿科安化学有限公司。

本标准主要起草人: 唐福伟、郑凯瑾、余渊荣、毕继辉、贾正仁、房连顺、董振鹏、刘卫琴、吴炳谋、张晨辉、李爱婷、向珏贻、张学君、徐燕、梁志森。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB 7383—1987、GB/T 7383—1997、GB/T 7383—2007。

非离子表面活性剂 羟值的测定

1 范围

本标准规定了非离子表面活性剂中羟值的测定。

本标准适用于脂肪族和脂环族的聚烷氧基化合物的羟值(伯脂肪醇,烷基酚和脂肪酸的环氧乙烷、环氧丙烷及其混合物的加成物的羟值)的测定,适用于羟值在 10~1 000 的测定。

邻苯二甲酸酐法适用于伯仲脂肪醇、烷基酚和脂肪酸的环氧乙烷、环氧丙烷及其混合物的加成物羟值的测定。

乙酐法适用于伯仲脂肪醇、烷基酚和脂肪酸的环氧乙烷加成物的羟值的测定,不适用于丙氧基化产品的羟值的测定。

近红外法适用于能采用邻苯二甲酸酐法或乙酐法测定羟值的非离子表面活性剂。

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。
- 长碳链脂肪族酸和酯会产生比邻苯二甲酸酐乙酐更稳定的酐,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而有干扰,碱包括某种叔胺因与生成的邻苯二甲酸、乙酸反应而产生干扰。

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。上述的处理可以消除浓度(质量分数)高于 0.5%产生干扰的游离环氧乙烷。

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

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 2384 染料中间体 熔点范围测定通用方法

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

GB/T 6365 表面活性剂 游离碱度或游离酸度的测定 滴定法(GB/T 6365—2006,ISO 4314:1977,IDT)

GB/T 6372 表面活性剂和洗涤剂 样品分样法(GB/T 6372—2006,ISO 607:1977,IDT)

GB/T 8170 数据修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 11275 表面活性剂 含水量的测定(GB/T 11275—2007,ISO 4317:1991,MOD)

GB/T 29858 分子光谱多元校正定量分析通则

ISO 4327 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)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

羟值(OH) hydroxyl value(OH)

为了中和以邻苯二甲酸酐或乙酐酯化 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。

3.2

建模样品集 modeling samples

用来建立校正模型而选用的一系列具有代表性的样品。

3.3

验证样品集 validation samples

用来验证校正模型而选用的一系列具有代表性的样品。

3.4

校正 calibration

将一组样品的成分浓度或者性质与其光谱进行关联,建立模型的过程。

3.5

校正模型 calibration model

表达一组样品的成分和浓度或性质与其光谱之间关联关系的数学表达式。

3.6

预测 estimate

用校正模型和样品的光谱计算样品成分浓度或性质的过程。

3.7

异常值 abnormal value

模型预测值与参考值具有显著性差异的样品对应的数据点。

3.8

马氏距离 mahalanobis distance

表示数据的协方差距离,是有效的计算两个未知样品光谱的相似度的方法。

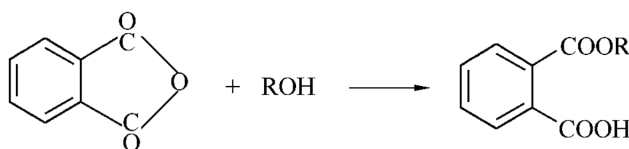
4 方法 A——邻苯二甲酸酐法(仲裁法)

4.1 总则

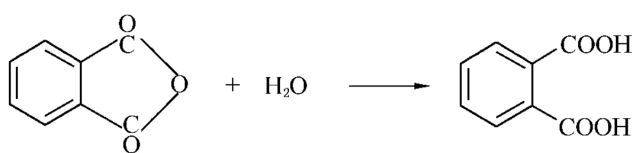
邻苯二甲酸酐法按 ISO 4327 给出的方法进行。

4.2 原理

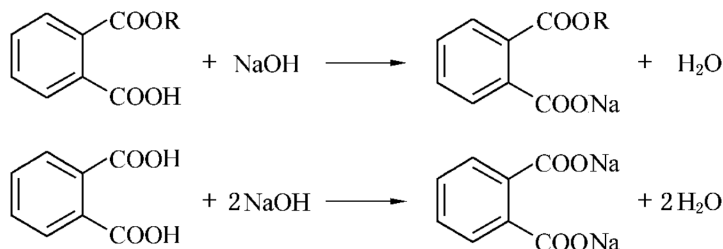
在吡啶溶液中,以邻苯二甲酸酐来酯化羟值。



以氢氧化钠标准溶液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溶液之差来计算羟值。

4.3 试剂和材料

4.3.1 吡啶

沸点在 114 °C~116 °C,用 GB/T 3143 规定的方法测定其色度不超过 110 Hazen 单位。

4.3.2 邻苯二甲酸酐

4.3.2.1 配制

将 139 g~141 g 邻苯二甲酸酐(用 GB/T 2384 中规定的方法测定其熔点 130 °C~132 °C或用附录 B 中规定的方法测定其纯度不低于 99.5%),置于 2L 棕色玻璃瓶中。加入 1 L 吡啶,用力摇动直至完全溶解为止。若用 GB/T 3143 中规定的方法测定其色度超过 100 Hazen 单位,则此溶液不能使用。

4.3.2.2 浓度的验证

用移液管将 25 mL 酰化试剂移入 250 mL 锥形瓶中,在酚酞指示剂存在下,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定,应消耗 83 mL~87 mL 的氢氧化钠标准滴定溶液。

4.3.3 氢氧化钠标准滴定溶液

$c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 的规定制备。

4.3.4 酚酞指示剂

1 g 酚酞溶于 100 mL 吡啶中。

4.4 仪器和设备

4.4.1 碱式滴定管

容量为 50 mL。

4.4.2 磨口平底烧瓶

容量为 250 mL,具有锥形磨口玻璃接头。

4.4.3 冷凝管

有效长度大于 600 mm 的空气冷凝管,带有锥形磨口玻璃接头。

4.4.4 单刻度移液管

容量为 25 mL。

4.5 测定

4.5.1 总则

按照 GB/T 6372 的规定制备和贮存样品,并根据 GB/T 11275 的规定测定样品中的含水量,所有的操作均应在通风良好的通风橱内进行。所用的玻璃仪器应清洁和干燥,同时进行两个样品和两个空白试验的测定。需在通风橱外测定羟值的仪器和方法见附录 C。

4.5.2 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(质量分数)低于 1%时,试样的质量 m_0 按式(1)计算:

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

式中:

m_0 ——试样的质量数值,单位为克(g);

$I(\text{OH})$ ——估计羟值,单位为以氢氧化钾计毫克每克[(以 KOH 计)mg/g]。

注: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(质量分数)大于 1%,小于 40%,试样的质量 m_0 按式(2)或式(3)计算:

$$m_0 \geq \frac{3\ 100}{[100 - w(\text{H}_2\text{O})]I(\text{OH}) + 740w(\text{H}_2\text{O})} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{或 } m_0 \leq \frac{4\ 200}{[100 - w(\text{H}_2\text{O})]I(\text{OH}) + 1\ 040w(\text{H}_2\text{O})} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_0 ——试样的质量数值,单位为克(g);

$w(\text{H}_2\text{O})$ ——试样中水的质量分数,%;

$I(\text{OH})$ ——估计羟值,单位为以氢氧化钾计毫克每克[(以 KOH 计)mg/g]。

注:附录 D 给出含水量(质量分数)从 1%~40%和估计的羟值从 10~1 100, m_0 值的范围。

4.5.3 酰化

用移液管吸取 25 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,回流温度为 113 °C ~ 117 °C,再冷却至室温。

4.5.4 水解和测定

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

4.5.5 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氢氧化钠标准滴定溶液体积之差应在 10 mL~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),应减少试样量,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),应增加试样量。

4.5.6 结果的表述

4.5.6.1 计算

试样的羟值 $I(\text{OH})$ 按式(4)计算:

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

式中:

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 ——试样耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(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_0 ——试样的质量,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,按 GB/T 6365 的规定进行测定,若此值小于或等于 0.3,应忽略不计,取两次测定结果的算术平均值作为测定结果。

4.5.6.2 精确度

4.5.6.2.1 重复性

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

4.5.6.2.2 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。

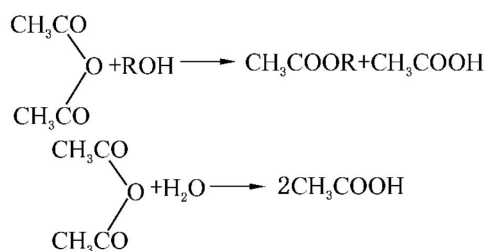
表 1 方法再现性评价

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

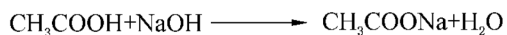
5 方法 B——乙酰法(仲裁法)

5.1 原理

在吡啶溶液中以乙酰来酯化羟基,用水水解过量乙酰。



以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液中和在酯化反应和水解反应中生成的乙酸。



根据滴定空白和试样所耗用的氢氧化钠标准滴定溶液体积之差,计算羟值。

5.2 试剂和材料

5.2.1 吡啶

沸点在 114 °C~116 °C,用 GB/T 3143 规定的方法测定其色度不超过 110 Hazen 单位。

5.2.2 乙酐

5.2.3 乙酐吡啶溶液(酰化试剂)

乙酐吡啶溶液(酰化试剂)的配制:小心混合 1 体积的乙酐和 10 体积的吡啶,避免过热,存放于具有磨口塞的棕色玻璃瓶中。以铂钴色号,按照 GB/T 3143 的规定进行测定,若溶液色度超过 100 Hazen 单位,则不能使用。

5.2.4 氢氧化钠标准滴定溶液

$c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol/L}$,按 GB/T 601 的规定制备。

5.2.5 酚酞指示剂

1 g 酚酞溶于 100 mL 吡啶中。

5.3 仪器和设备

5.3.1 碱式滴定管

容量为 50 mL。

5.3.2 磨口平底烧瓶

容量为 250 mL 具有锥形磨口玻璃接头。

5.3.3 冷凝管

有效长度为 400 mm,内管由相连的球形组成,带有锥形磨口玻璃接头。

5.3.4 单刻度移液管

容量为 15 mL。

5.4 测定

5.4.1 总则

按照 GB/T 6372 的规定制备和贮存样品,并根据 GB/T 11275 的规定测定样品中的含水量,所有的操作均应在通风良好的通风橱内进行。所用的玻璃仪器应清洁和干燥,同时进行两个样品和两个空白试验的测定。需在通风橱外测定羟值的仪器和方法见附录 C。

5.4.2 称量

按表 2 称试样(精确至 0.001 g),置于干燥并已称量的烧瓶中。

表 2 试样称量规定

羟值(以 KOH 计) mg/g	试样 m/g
40	8~10
40~200	$\frac{380}{I(\text{OH})} \pm 0.5$
200 以上	$\frac{380 \pm 100}{I(\text{OH})}$
注：水分质量分数在 0.25%~1%，试样的质量 m 不超过： $\frac{9.3(V_0 + 25)}{I(\text{OH}) + 32w(\text{H}_2\text{O})}$ 式中： V_0 ——用于空白试验的氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)； $I(\text{OH})$ ——估计的羟值，单位为以氢氧化钾计毫克每克〔(以 KOH 计)mg/g〕； $w(\text{H}_2\text{O})$——试样中水分的质量分数，%。	

5.4.3 酰化

用移液管准确移取 15 mL 酰化试剂于平底烧瓶中，用吡啶润湿冷凝管接头，并将冷凝管与平底烧瓶接上，摇匀瓶中的物料。烧瓶内的物料应低于水浴面，在沸水浴中加热 10 min 后，摇动烧瓶继续加热 50 min。

5.4.4 水解和滴定

将 2 mL 水经过冷凝管加入平底烧瓶中，摇匀，在沸水浴中加热烧瓶 5 min，将烧瓶及其物料冷却至室温。经冷凝管再加入 70 mL 水，移去冷凝管，用水冲洗磨口玻璃接头。

用移液管加入 25 mL 氢氧化钠标准滴定溶液，加入 4 滴~5 滴酚酞指示剂，在剧烈搅拌下用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色，并维持 15s 不褪色即为终点。

5.4.5 空白试验

在测定同时，用相同试剂加 2 滴~3 滴水代替试样进行空白试验。

5.4.6 结果的表述

试样的羟值 $I(\text{OH})$ 按式(5)计算：

$$I(\text{OH}) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 56.10}{m} + X \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- 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 ——试样耗用氢氧化钠标准滴定溶液的体积，单位为毫升(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 ——试样的质量，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，按 GB/T 6365 规定的方法测定，若此值小于或等于 0.3，应忽略不计，取两次测定结果的算术平均值作为测定结果。

5.4.7 精密度

5.4.7.1 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%。

5.4.7.2 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%。

6 方法 C——近红外光谱法

6.1 原理

近红外光谱主要是由于分子振动的非谐性使分子振动从基态向高能级跃迁时产生的,它是分子基频的倍频和合频吸收峰,其中因为含氢基团(X-H)伸缩振动的非谐性常数高,其伸缩振动出现红外的高频区,且吸收最强,其倍频及其与弯曲振动的合频吸收恰好落入近红外光谱区,所以近红外区域最常观察的谱带是含氢基团(X-H),含氢基团(X-H)的浓度与其吸光度呈线性关系,以羟值为例,使用化学计量法将已知表面活性剂样品羟值与其吸光度进行关联,确定两者之间的定量关系(校正模型),然后测定未知样品光谱的吸光度,可通过校正模型预测未知样品的羟值。

该检测方法以方法 A 或方法 B 的检测数据为基础,其准确度依赖于方法 A 或方法 B 的准确度,在排除了样品种类、化学组成、物理特性等干扰影响后,检测结果仅对参与校正样品化学组成和羟值范围有效。

6.2 仪器和设备

6.2.1 近红外光谱仪

符合 GB/T 29858 对仪器的要求,配置透射采集附件,随机软件具有近红外光谱的采集、预处理、计算和建模功能。

6.2.2 恒温加热器

6.2.3 近红外样品管

专用石英玻璃管。

6.3 操作步骤

6.3.1 仪器准备

测定前,按照近红外分析仪说明书的要求进行仪器预热和自检测试。

6.3.2 建模样品集的选择

建模样品需要具有代表性,其需要包括待测样品中存在的化学组成,各建模样品间的羟值含量需要分布均匀,涵盖待分析的样品特征,且需要有足够的数量以能统计确定光谱变量和羟值之间的数学关系,每个建模样品集在去除异常值后至少需要包括 30 个样品。

6.3.3 化学法数据的测定

按照方法 A 或方法 B 规定的操作方法,对建模样品集中的样品进行羟值测定,得到标准羟值数据用于模型的建立。

6.3.4 样品谱图采集

6.3.4.1 光谱条件设置

根据产品性质选择合适的光谱扫描范围,光谱分辨率、恒温温度、扫描次数、恒温时间等测试光谱条件,检查仪器信号,设置所测样品信息。

6.3.4.2 光谱测量方式的确定

非离子表面活性剂在一定温度下均为均匀且流动性好的透明液体,选择透射的光谱测量方式,建模过程中的光谱采集温度需与后续检测温度一致。

6.3.4.3 样品采集

将已知羟值的建模样品集样品放入洁净干燥的样品管并进行准确编号,于恒温加热器中恒温不少于 2 min,按照选定的光谱条件对空白进行采集,采集样品光谱,每个样品采集 3 张~4 张谱图,准确记录样品信息并保存。

6.3.5 校正模型的建立

利用化学计量学原理建立校正模型,采用建模软件中提供数据预处理方式对光谱进行预处理,优化随成分羟值变化相关度高的波长或频率,通过校正光谱的交叉验证得出模型的 R^2 和 RMSECV,来评价模型的检测准确度,最终形成校正模型(参见附录 E)。

6.3.6 校正模型的验证

6.3.6.1 验证样品集的选择

模型的验证是通过对验证样品集中验证样品的近红外羟值预测值和化学法标准羟值进行准确性、重复性判断的过程,按照选择校正样品集相同的条件来选择验证样品集,且需遵循以下条件:

- 验证样品集需要有足够数量以反映模型的可行性,其羟值范围至少需覆盖校正样品集羟值范围的 95%,且均匀分布;
- 验证样品集化学组成需在校正样品集之内。

6.3.6.2 模型的验证与优化

通过验证样品的验证,可以评估该模型与仲裁法中 4.5.6.2 和 5.4.7 中精密度要求,必要时可以比较多个不同条件下优化的模型,选择精度最高,重复性最好,最稳健的模型,最终形成可用于检测的校正模型。

6.3.7 模型的更新与维护

在使用过程中为了保证校正模型的准确性,增强模型的适用性,需不断地对模型进行准确性、重复性检测,并对现有模型增加校正样品以增加模型的使用范围。

6.4 羟值的测定

按照确定的光谱条件,将待测样品倒入样品管,放入恒温加热器加热至设定温度,利用软件先进行空白扫描(每次分析之前都需要进行空白测试以扣除空白值)再进行样品测量,仪器会自动给出待测非离子表面活性剂羟值检测结果。其他的游离酸因与氢氧化钠标准溶液反应而有干扰,碱包括某种叔胺因与生成的邻苯二甲酸、乙酸反应而产生干扰,在这种情况下,需对酸度或碱度作校正(按 GB/T 6365 给出的规则进行)。

6.5 结果的处理与表示

结果的处理与表示应符合以下三个要求:

- 为了得到有效的结果,测定结果应在仪器使用的校正模型所覆盖的羟值含量范围之内,该结果的马氏距离应在仪器使用的校正模型限值之内;
- 同一个样品平行测试(需重新装样),以算术平均值报告结果,精确至 0.1;
- 对于仪器报警的异常数据,或与仲裁法有明显差距的异常数据,不作为有效测定结果。

7 仲裁法

该三个方法中方法 A 与方法 B 为仲裁法,当仲裁法与方法 C 检测数据有差异时,以仲裁法的检测结果为准。

8 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 完成样品鉴定所需要的所有资料(比如生产商、生产型号、批号、生产日期等);
- 所有的参考方法(本标准的引用);
- 所使用的方法;
- 未在本标准中说明的所有操作过程;
- 测试结果;
- 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

本标准与 ISO 4326:1980 相比的结构变化情况

本标准与 ISO 4326:1980 相比在结构上有较多调整,具体章条编号对照情况见表 A.1。

表 A.1 本标准与 ISO 4326:1980 的章条编号对照情况

本标准章条编号	对应的 ISO 4326:1980 章条编号
1	2(其中第四行、第五行、第八行系增加部分)
2	3
3	4
3.2	无(系增加部分)
3.3	无(系增加部分)
3.4	无(系增加部分)
3.5	无(系增加部分)
3.6	无(系增加部分)
3.7	无(系增加部分)
3.8	无(系增加部分)
4	无(系增加部分)
5.1	5/6
5.2	7
5.2.1	7.1
5.2.2	无(系增加部分)
5.2.3	7.2
5.2.4	7.3
5.2.5	7.4
5.3	8
5.3.1	8.1
5.3.2	8.2
5.3.3	8.3
5.3.4	8.4
5.4	10
5.4.2	10.1
5.4.3	10.2.1
5.4.4	10.2.2
5.4.5	10.3
5.4.6	11.1

表 A.1 (续)

本标准章条编号	对应的 ISO 4326:1980 章条编号
5.4.7	11.2
5.4.7.1	11.2.1
5.4.7.2	11.2.2
6	无(系增加部分)
7	无(系增加部分)
8	12
附录 A	无(系增加部分)
附录 B	无(系增加部分)
附录 C	无(系增加部分)
附录 D	无(系增加部分)
附录 E	无(系增加部分)

附 录 B

(规范性附录)

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 吡啶(体积分数为 50%)和水的混合物(该混合物预先用 0.1 mol 氢氧化钠或盐酸溶液在酚酞溶液下中和),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 w_0 ,以质量分数(%)表示,按式(B.1)计算。

$$w_0 = \frac{V_2 \times c \times 0.074}{m_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

V_2 ——所耗用的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(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_1 ——邻苯二甲酸酐样品的质量,单位为克(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 C
(规范性附录)
通风橱外径值的测定

C.1 仪器

C.1.1 滴定管

容量为 50 mL。

C.1.2 磨口平底烧瓶

容量为 250 mL。

C.1.3 冷凝管

带锥形磨口玻璃接头,有效长度 400 mm(见图 C.1)。

C.1.4 磨口玻璃塞

C.1.5 具有中心孔的磨口玻璃塞

见图 C.2 a)。

C.1.6 具有中心孔并带有支管的磨口玻璃塞

见图 C.2 b)。

C.1.7 特殊滴定管

容量为 25 mL,见图 C.2 c)。

C.1.8 冲洗试管

容量为 200 mL,见图 C.2 d)。

C.2 方法

C.2.1 仪器的准备

所用仪器应洁净和干燥。用约 10 mL 吡啶冲洗冷凝管,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,将试样称入该烧瓶(精确至 0.001 g)。

C.2.2 测定

C.2.2.1 酯化

通过具有中心孔的玻璃塞,将 25.0 mL 酰化试剂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。

C.2.2.2 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,用橡皮管将支管和通风口相连,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。在通过玻璃塞中心孔加入 4 滴~5 滴酚酞指示剂。

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

C.2.3 空白试验

按 4.5.5 的规定进行。

C.3 测定结果表示

按 4.5.6 的规定进行。

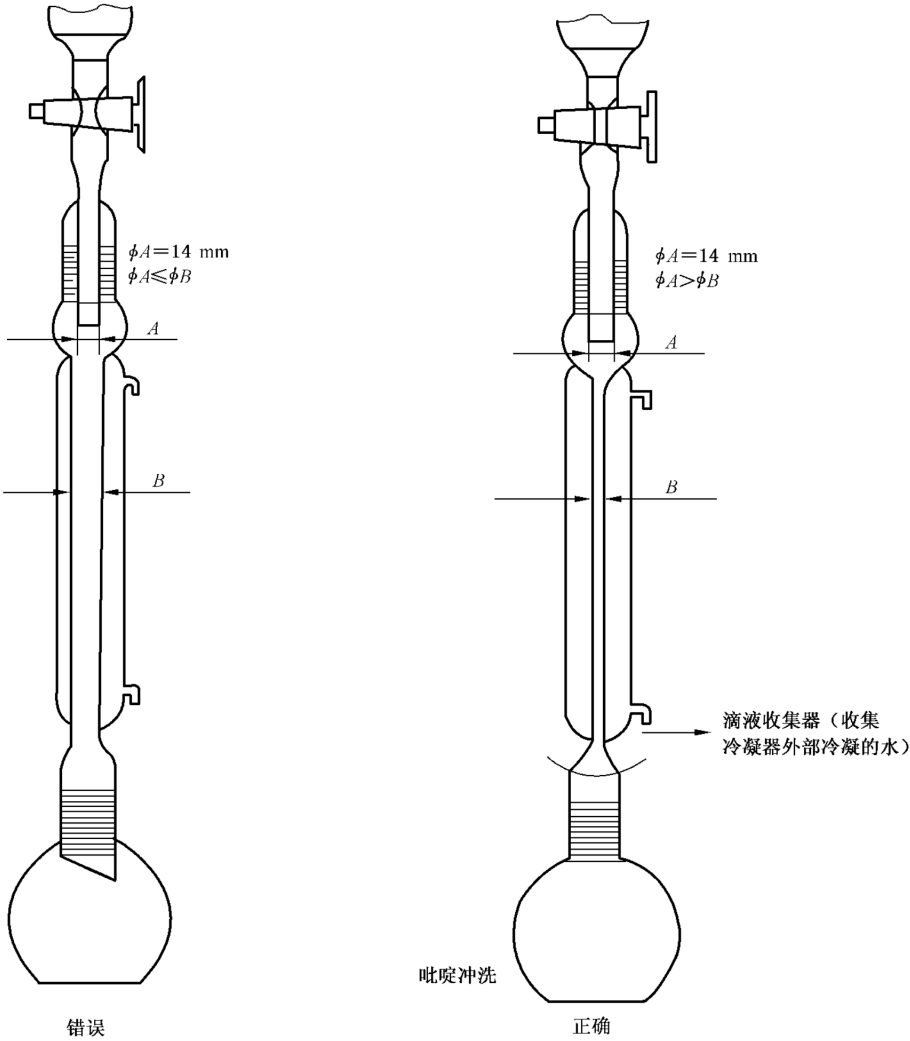


图 C.1 冷凝管实例

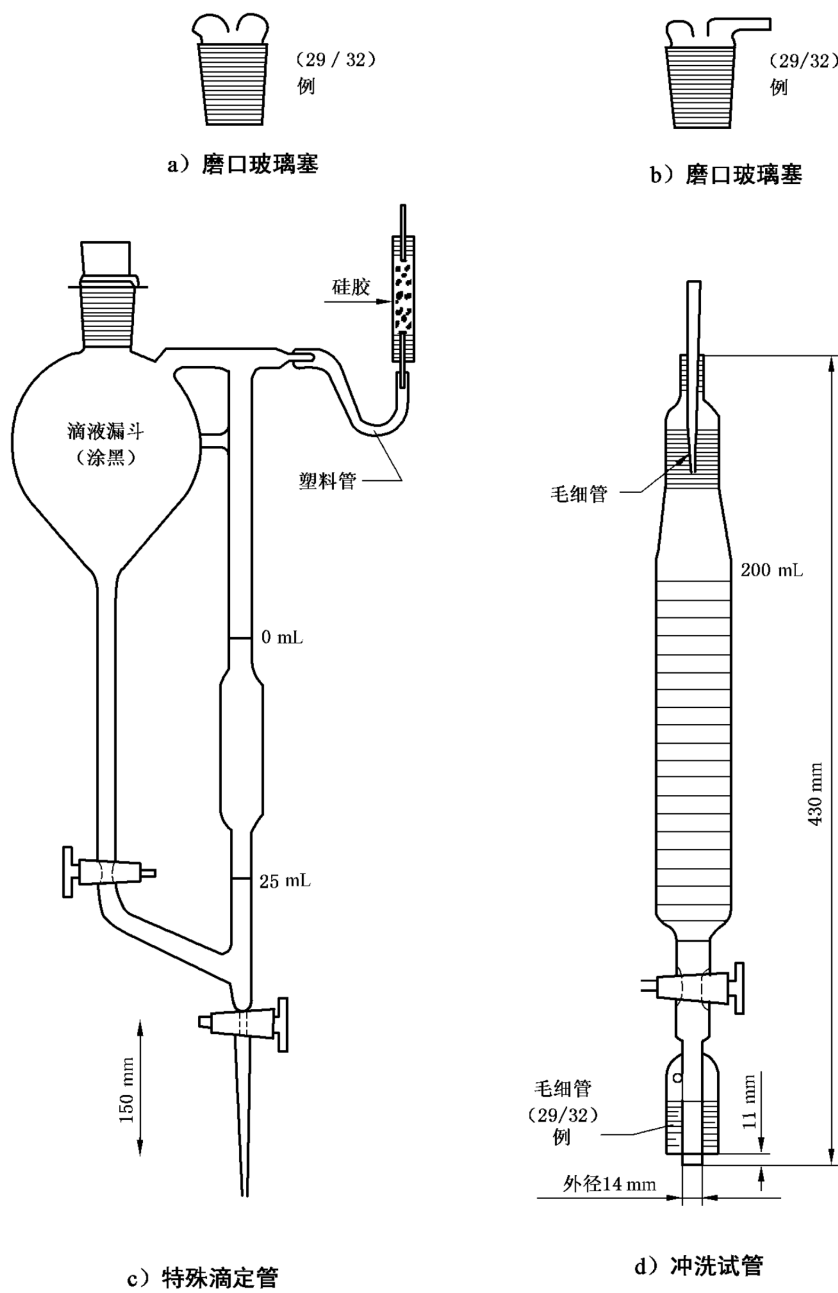


图 C.2 特殊装置

附 录 D
(资料性附录)

不同含水量和羟值的试样取样范围

表 D.1 规定了不同含水量和羟值的试样的取样范围。

表 D.1 不同含水量和羟值的试样质量的取样范围

估计 $I(\text{OH})/$ [(以 KOH 计) mg/g]	含水量(质量分数)/%															
	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														
40	6.6 8.4	5.7 7.0	5.1 6.0													
50	5.5 7.0	4.9 6.0	4.4 5.3	4.0 4.7												
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											
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										
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									
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								
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							
600	0.51 0.69	0.51 0.69	0.51 0.68	0.51 0.68	0.51 0.68	0.51 0.67	0.51 0.67	0.51 0.66	0.50 0.66	0.50 0.65						
700	0.44 0.59	0.44 0.59	0.44 0.59	0.44 0.59	0.44 0.59	0.44 0.58	0.44 0.58	0.44 0.58	0.44 0.57	0.44 0.57	0.44 0.56					
800	0.39 0.52	0.39 0.52	0.39 0.52	0.39 0.52	0.39 0.55	0.39 0.52	0.39 0.51	0.39 0.51	0.39 0.51	0.39 0.51	0.39 0.50	0.39 0.49				
1 000	0.31 0.42	0.31 0.42	0.31 0.42	0.31 0.42	0.31 0.42	0.31 0.41	0.32 0.42	0.32 0.42	0.32 0.42	0.32 0.42	0.32 0.42	0.33 0.42	0.33 0.42			
1 100	0.28 0.38	0.28 0.38	0.28 0.38	0.28 0.38	0.28 0.38	0.29 0.38	0.29 0.38	0.30 0.38	0.29 0.38	0.29 0.38	0.29 0.38	0.30 0.38	0.30 0.39	0.31 0.39	0.32 0.39	0.32 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:

——若含水量是 1%,取试样 2.9 g~2.0 g;

——若含水量是 4%,取试样 2.5 g~1.9 g;

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

附录 E
(资料性附录)
校正模型建立示例

E.1 仪器型号及试验条件

傅里叶变换近红外光谱仪,透射扫描方式,扫描分辨率 8 cm^{-1} ,扫描次数为 16,光谱范围 $12\,000\text{ cm}^{-1}$ ~ $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

E.2 样品的选择与制备

建模样品集为:异构十三醇聚氧乙烯醚 30 个,用于建立校正模型,建模样品集羟值检测值需均匀分布,尽可能保证建模样品集样品代表性分布广泛。

验证样品集为:异构十三醇聚氧乙烯醚 5 个,用于验证所建立的校正模型的准确性,验证集所使用的样品没有参与过校正模型的建模。

E.3 化学法数据的检测

按照方法 A 规定的操作方法,对建模样品的 35 个样品进行羟值检测,得到标准羟值数据备用(见表 E.1)。

表 E.1 异构十三醇聚氧乙烯醚建模样品集明细表

编号	样品名称	$I(\text{OH})/[(\text{以 KOH 计})\text{mg/g}]$
1	1320-1	50.9
2	1320-2	51.5
3	1320-3	51.9
4	1310-4	89.7
5	1310-5	90.3
6	1310-6	91.0
7	1310-7	91.4
8	1310-8	91.8
9	1308-9	96.2
10	1308-10	99.2
11	1308-11	102.1
12	1308-12	102.4
13	1308-13	102.5
14	1308-14	103.1
15	1308-15	103.2

表 E.1 (续)

编号	样品名称	$I(\text{OH})/[(\text{以 KOH 计})\text{mg/g}]$
16	1308-16	103.5
17	1308-17	103.6
18	1308-18	105.4
19	1307-19	109.5
20	1307-20	112.4
21	1307-21	112.7
22	1307-22	114.4
23	1306-23	122.5
24	1306-24	123.8
25	1306-25	124.6
26	1305-26	134.4
27	1305-27	136.7
28	1305-28	136.9
29	1305-29	137.1
30	1305-30	139.0
31	1305-31	139.6
32	1304-32	151.7
33	1304-33	151.9
34	1304-34	144.5
35	1304-35	148.7

E.4 样品近红外光谱的采集

将建模样品集样品放入样品管中,于恒温加热器上恒温 2 min 以上,保证样品为均匀的透明液体,利用软件先进行空白采集,随后采集建模样品集透射模型,每个样品采集 4 次(见图 E.1),准确记录样品信息并保存,完成光谱和对应标准羟值数据的校正数据阵。

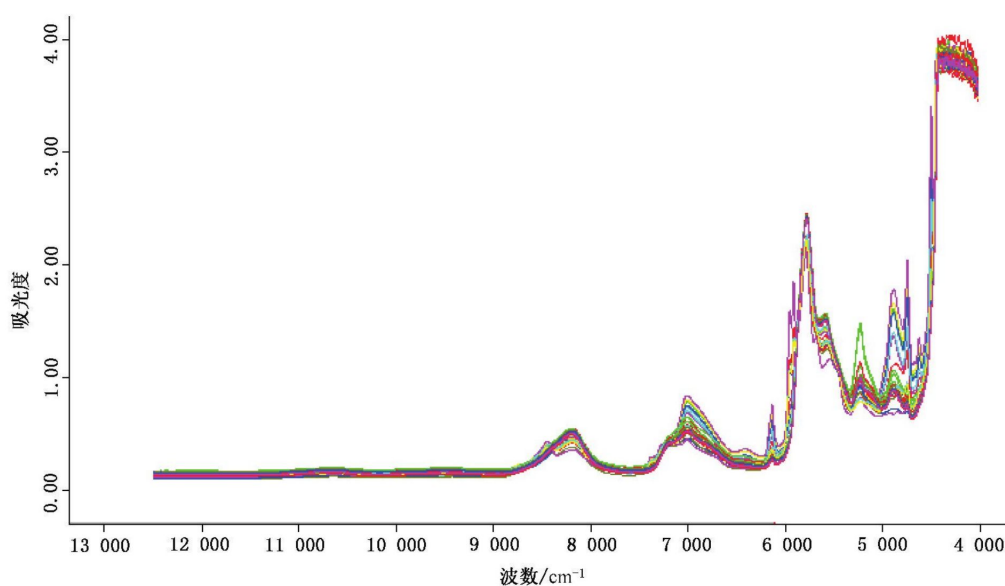


图 E.1 异构十三醇聚氧乙烯醚样品的近红外光谱图

E.5 建立校正模型

采用一阶导数和矢量归一化对光谱进行预处理,并选择全波段分析对该系列光谱进行优化,通过 R^2 、RMSECV 评价模型的优化结果,在该过程中需不断剔除异常值,直到得到满足该系列产品羟值检测精度要求的校正模型(见图 E.2)。

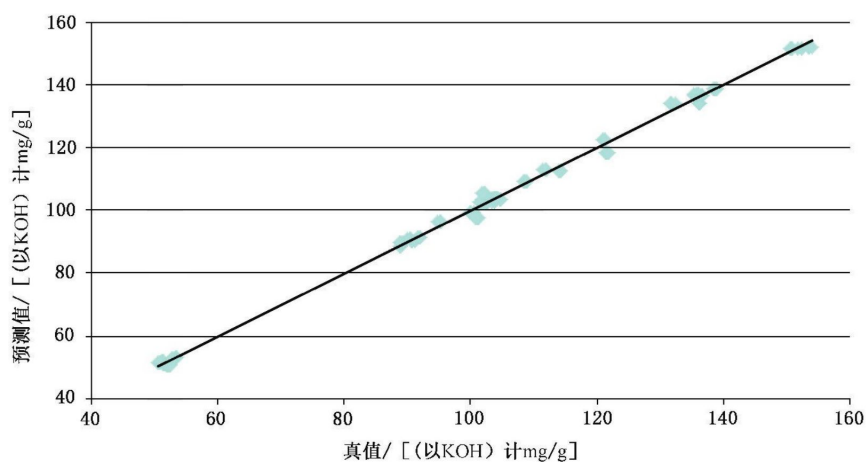


图 E.2 异构十三醇聚氧乙烯醚样品的校正模型

E.6 校正模型的验证

使用验证样品集样品对校正模型进行验证,每个样品分别用 3 支样品管装样品于恒温加热器恒温 2 min,使用校正模型进行检测,对结果进行重复性和再现性评价(见表 E.2、表 E.3、表 E.4)。

表 E.2 验证样品羟值测量结果

单位为(以 KOH 计)mg/g

样品编号	方法 A 测量值	序号	A	B	C	D	平均值
验证样品-1	122.90	1# 样品管	122.6	122.5	122.1	122.9	122.50
		2# 样品管	122.8	123.0	122.6	122.7	122.80
		3# 样品管	122.1	122.6	122.5	122.6	122.50
验证样品-2	55.80	1# 样品管	55.62	55.69	55.72	55.75	55.70
		2# 样品管	55.62	55.59	55.72	55.63	55.64
		3# 样品管	55.57	55.52	55.49	55.62	55.55
验证样品-3	157.40	1# 样品管	158.6	157.5	157.9	156.9	157.70
		2# 样品管	158.9	160.3	159.7	159.0	159.50
		3# 样品管	159.8	159.4	158.9	158.0	159.00
验证样品-4	104.40	1# 样品管	104.7	104.0	104.5	105.0	104.60
		2# 样品管	104.1	104.2	104.5	104.0	104.20
		3# 样品管	103.9	104.5	104.3	104.6	104.30
验证样品-5	90.61	1# 样品管	90.51	90.46	90.49	90.95	90.60
		2# 样品管	90.26	90.31	90.28	90.82	90.42
		3# 样品管	90.21	90.56	90.77	90.59	90.53

表 E.3 方法重复性评价

样品编号	标准方法测量值 (以 KOH 计)mg/g	平均值 $\bar{X}$ (以 KOH 计)mg/g	与化学测量值的 相对偏差 %	相对偏差 %	重复性标准 偏差 s_r %	重复性相对标 准偏差 RSD %
验证样品-1	122.90	122.50	0.325	0.184	0.265	0.216
		122.80	0.244	0.102	0.171	0.139
		122.50	0.325	0.143	0.238	0.194
验证样品-2	55.80	55.70	0.178	0.072	0.051	0.092
		55.64	0.287	0.072	0.056	0.101
		55.55	0.448	0.081	0.057	0.103
验证样品-3	157.40	157.70	0.209	0.525	0.713	0.452
		159.50	1.304	0.450	0.655	0.410
		159.00	1.029	0.575	0.776	0.485
验证样品-4	104.40	104.60	0.144	0.292	0.422	0.401
		104.20	0.192	0.143	0.226	0.210
		104.30	0.077	0.220	0.315	0.302
验证样品-5	90.61	90.60	0.011	0.192	0.233	0.257
		90.42	0.210	0.222	0.269	0.298
		90.53	0.089	0.178	0.234	0.259

表 E.4 方法再现性评价

样品编号	标准方法测量值 (以 KOH 计)mg/g	平均值 X (以 KOH 计)mg/g	再现性与化学测 量值的相对偏差 %	再现性相对 偏差 %	再现性标准偏 差 s_R %	再现性相对标准 偏差 RSD %
验证样品-1	122.90	122.60	0.244	0.109	0.173	0.141
验证样品-2	55.80	55.63	0.335	0.096	0.075	0.136
验证样品-3	157.40	158.70	0.826	0.900	0.477	0.300
验证样品-4	104.40	104.50	0.038	0.120	0.170	0.170
验证样品-5	90.61	90.48	0.143	0.094	0.023	0.122

验证结果均符合方法 A 对结果数据重现性和再现性的要求,模型精度达到要求。