

涂料酸价电位滴定测定法

国营三七〇厂 孙级三 张立剑

摘 要

涂料酸价电位滴定法是一种新的涂料酸价测定方法。它具有操作简便、测试速度快和准确度高等特点。该方法的应用解决了深色涂料酸价难于测定的问题。

一、前 言

目前国内外对涂料产品酸价的测定,除在ISO 3682中提到可用电位法(尚未形成标准,也未给出具体测定方法)外,其余均采用指示剂法。我国对清油、油基清漆、醇酸清漆和有机硅清漆等酸价的测定,采用HG2-569-77中的混合溶剂法和GB 1981-80电工绝缘有溶剂漆试验方法。指示剂法是在试样中加入混合添加剂和酚酞指示剂,然后以氢氧化钾乙醇溶液滴定,直至溶液呈粉红色,并于10秒钟内不消失即为终点。当漆的颜色较深时,需增加试剂,加入氯化钠饱和水溶液,还要加热。试验过程较为繁琐,试样会干扰指示剂终点颜色的变化,给试验结果带来人为误差。

通过反复试验和探索,自行设计和制造了笔式氧化汞电极,建立了一种新的用电位滴定测定涂料酸价的方法。这种方法在国内外的标准试验方法中尚未采用。电位滴定测定法是通过被测溶液中指示电极的电位变化来指示滴定终点。由于不是通过指示剂颜色的变化来确定滴定终点,从而解决了深色涂料酸价难以测定的问题,消除了指示剂法因判断指示剂颜色变化所产生的人为误差,使试验结果更为准确可靠。试验表明,该方法具有操作简便、测试速度快和准确度高等优点。

二、基本原理

本方法是通过浸在被测溶液中醌氢醌指示

电极,以滴定过程中的电位变化来指示滴定终点。其参比电极是一个特制的氧化汞电极。在滴定过程中其电位的数值保持固定不变,并刚好等于等当时醌氢醌电极的电位。

1. 醌氢醌电极的工作原理

将铂电极浸入含有醌氢醌的溶液中,即构成醌氢醌电极——一个氧化还原电极。

醌氢醌在溶液中离解为等分子的苯醌和氢醌:



其电极电位:

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2]}$$
$$= E_0 + 0.0591 \lg [\text{H}^+] \quad (25^\circ\text{C})$$

由此可见,醌氢醌电极的电位随氢离子浓度的变化而改变。在滴定过程中,它反映了氢离子浓度的变化,是氢离子的指示电极。

2. 氧化汞电极的工作原理

氧化汞电极为电位固定不变的参比电极,其电极电位应与被测溶液等当时醌氢醌电极的电位相等。

氧化汞电极的电极反应:



其电极电位:

$$E = E_0 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{HgO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{Hg}][\text{OH}']^2}$$

因液态汞、水和晶体氧化汞的浓度均可视为1,故由此可得:

$$E = E_0 - 0.0591 \lg [\text{OH}'] \quad (25^\circ\text{C})$$

因 $[\text{OH}']$ 控制为一确定值,故氧化汞的电极电位固定不变,作为醌氢醌电极的参比电

极。

用电位滴定法对 8 批醇酸清漆和清油的酸价进行了测定，其试样编号和测定结果列于表 1 和表 2。

三、测试结果及其数据处理

1. 试样编号和测定结果

表 1

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
试 样	C01-7-1	C01-7-2	C01-7-3	C01-7-4	C01-7-5	C30-11-1	C30-11-2	Y00-1

表 2

项目 次 试 样 数	酸 价 , mgKOH/g							
	1	2	3	4	5	6	7	平 均 值
1	17.936	17.989	18.064	17.995	17.965	17.954	18.055	17.994
2	14.633	14.663	14.669	14.680	14.663	14.685	14.642	14.662
3	11.723	11.730	11.721	11.747	11.787	11.797	11.805	11.759
4	9.373	9.363	9.372	9.365	9.372	9.359	9.370	9.368
5	7.703	7.701	7.760	7.712	7.709	7.721	7.758	7.723
6	5.515	5.545	5.544	5.482	5.544	5.535	5.592	5.537
7	3.700	3.707	3.737	3.738	3.767	3.760	3.802	3.744
8	1.709	1.732	1.715	1.728	1.763	1.736	1.754	1.734

2. 标准偏差和重复性

各试样酸价的重复标准偏差 S_r ：

$$S_r = [\sum (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)]^{1/2}$$

式中： \bar{X} ——酸价测定结果的平均值， X_i ——各次酸价的测定值； n ——测定次数。

各试样酸价的重复性 $r = \sqrt{2} \cdot t \cdot S_r$ 。计算结果列于表 3。

3. 置信界限

各试样酸价测定结果的置信界限：

$$\Delta = \bar{X} \pm t \cdot S_r / \sqrt{n}$$

计算结果列于表 4。

4. 不同时间的重复测定

用本方法在不同日期对 4 批试样进行了重复测定，所测结果均在确定的精密度之内。由此可见，本方法不受时间因素的影响，测试稳

定，测试数据列于表 5。

表 3

项目 试样	\bar{X}	$\sum (X_i - \bar{X})^2$	S_r	$r, \text{mgKOH/g}$
1	17.994	0.014452	0.049078	0.170
2	14.662	0.002145	0.018908	0.065
3	11.759	0.008069	0.036672	0.127
4	9.368	0.000176	0.005416	0.019
5	7.732	0.003799	0.025163	0.087
6	5.537	0.006700	0.033417	0.116
7	3.744	0.007539	0.035447	0.123
8	1.734	0.002271	0.019455	0.067

表 4

试样	置信水平		90%	95%	99%
	S_r	t	1.943	2.447	3.707
1	0.049078		17.994±0.027	17.994±0.034	17.994±0.051
2	0.018908		14.662±0.014	14.662±0.017	14.662±0.026
3	0.036672		11.759±0.027	11.759±0.034	11.759±0.051
4	0.005416		9.368±0.004	9.368±0.005	9.368±0.008
5	0.025163		7.723±0.018	7.723±0.023	7.723±0.035
6	0.033417		5.537±0.025	5.537±0.031	5.537±0.047
7	0.035447		3.744±0.026	3.744±0.033	3.744±0.050
8	0.019455		1.734±0.014	1.734±0.018	1.734±0.027

表 5

试样	项 目		酸价, mgKOH/g							
	日期	次数	1	2	3	4	5	6	7	平 均
C01-7-2	85.2.7		7.296	7.325	7.264	7.310	7.417	7.423	7.331	7.338
	85.2.8		7.381	7.486	7.264	7.245	7.237	7.348	7.206	7.310
Q98-1-1	84.10.8		5.482	5.515	5.535	5.544	5.544	5.545	5.952	5.537
	84.10.10		5.484	5.489	5.490	5.494	5.490	5.543	5.582	5.510
C01-7-4	85.1.26		4.643	4.643	4.741	4.668	4.643	4.643	4.692	4.668
	85.1.28		4.692	4.692	4.595	4.692	4.546	4.644	4.644	4.644
C01-7-5	85.1.31		4.267	4.175	4.253	4.178	4.275	4.240	4.143	4.219
	85.2.1		4.188	4.139	4.118	4.170	4.194	4.323	4.284	4.202

四、与指示剂法的对比试验

随着涂料工业的发展,国内外都建立了相应的标准试验方法。国内标准:GB1981—80、GB2895—82和HG2—569-77。国外标准:国际标准ISO 3682-83(E)、美国ASTM D1639—83、日本JIS K 0070-66、法国NF T 30—402-75和苏联ГОСТ 22304-77等。这些现行的标准试验方法均为颜色指示剂法,是以指示

剂颜色的变化来确定滴定终点。其中ISO 3682虽然提到可用电位法测定,但还未形成标准,也未给出具体测定方法。为了考察所建立的电位滴定法和指示剂法的关系,对两者进行了对比试验。测试结果列于表6:A代表指示剂法,B代表电位滴定法。

由此可见,电位滴定法和指示剂法的测定结果是相当接近的。为了定量地确定两者之间的关系,选用t检验法进行比较。

当两种方法的测定次数相同时,则有:

表 6

试 样 方 法	项 目 次 数	酸价, mgKOH/g							
		1	2	3	4	5	6	7	平 均
X-7-2	A	9.748	9.748	9.630	9.630	9.677	9.630	9.630	9.670
	B	9.572	9.621	9.621	9.671	9.671	9.671	9.671	9.643
C01-7-6	A	7.807	7.860	7.870	7.915	7.964	7.963	7.965	7.906
	B	7.843	7.851	7.854	7.855	7.867	7.874	7.889	7.861
Q01-1-7	A	4.315	4.360	4.210	4.157	4.289	4.157	4.263	4.250
	B	4.188	4.139	4.118	4.170	4.194	4.323	4.284	4.202

$$t = \frac{\bar{X}_A - \bar{X}_B}{S} \sqrt{\frac{n}{2}}$$

$$\text{而 } S = \left[\frac{\sum (X_A - \bar{X}_A)^2 + \sum (X_B - \bar{X}_B)^2}{2n - 2} \right]^{1/2}$$

式中, \bar{X}_A ——指示剂法所测酸价的平均值; \bar{X}_B ——电位滴定法所测酸价的平均值; n ——测定次数。

各试样的 t 值, 列于表7。

当 $2n-2=12$ 时, $t_{0.95}=2.179$, $t_{0.99}=3.055$, 均大于表7中计算所得的 t 值。

表 7

试 样	项 目	\bar{X}_A	\bar{X}_B	S	t
X-7-2		9.670	9.643	0.048099	1.050
C01-7-6		7.906	7.861	0.045538	1.849
Q01-1-7		4.250	4.202	0.076696	1.170

三个试样所用的指示剂法分别为HG2—569中的乙醇法、混合溶剂法和溶剂抽出法。由此可见, 本方法与这三种指示剂法是等效的, 不存在实质上差异, 所测结果是一致的。

五、准确度试验

选定两个纯有机酸(基准试剂: 苯甲酸; 光谱纯: 草酸), 用乙醇溶解在容量瓶中配制成三个样品作为标样, 进行酸价测定, 其有关数据列于表8。

表 8

标 样	平行试验		平均值	理论值	绝对偏差	相对偏差, %
	1	2				
1	0.661	0.668	0.664	0.657	0.007	1.07
2	1.887	1.881	1.884	1.870	0.014	0.75
3	3.452	3.479	3.466	3.505	-0.039	-1.11

由此可见, 所测结果的准确度很好, 均在 $\pm 1.5\%$ 以内。

六、结论

1. 本方法具有操作简便、测试速度快和准确度高等特点, 滴定终点指示清晰、灵敏, 消除了指示剂法因判断终点颜色所产生的人为误差, 解决了深色涂料酸价难于测定的问题, 优于国内外现行的颜色指示剂标准试验方法。

2. 本方法的精密度和置信界限, 达到了标准试验方法的要求, 在ISO 3682-83 (E)、GB 1981-80和HG2-569 77所规定的精密度之内。

3. 本方法与HG2-569中乙醇法、混合溶剂法和溶剂抽出法等效, 所测结果一致, 不存在实质性差异; 适用于硝基、油基、醇酸、有机硅清漆、清油以及稀释剂、脱漆剂等酸价的测定。

4. 自行设计和制造的笔式氧化汞电极, 使用方便, 质量稳定, 可满足本方法的使用要求, 填补了一项空白。