

# 电位滴定法测定树脂中异氰酸酯基团含量

## -二正丁胺滴定法

### 一、前言

在化工行业，树脂材料的应用极为广泛，而异氰酸酯基团作为树脂合成中的关键指标之一，其含量的准确测定对于产品质量控制、性能评估以及后续应用开发具有至关重要的意义。传统的二正丁胺滴定法依据 HG/T 2409 标准，使用二正丁胺 - 甲苯溶液作为滴定介质，虽能有效测定异氰酸酯含量，但在实际应用中，甲苯的高毒性、强挥发性以及对环境和人体健康的潜在危害，逐渐凸显出其在安全性方面的不足。随着环保意识的增强和绿色化学理念的深入人心，寻找更安全、环保的替代溶剂成为行业发展的重要趋势。乙酸丁酯作为一种相对低毒、挥发性较低的有机溶剂，其在溶解性能、反应条件稳定性以及对测试结果准确性的影响等方面，展现出与甲苯相近甚至更优的特性，为二正丁胺滴定法的改进提供了新的思路和可能性。

本方案借助 hanon T960 全自动电位滴定仪，在深入研究树脂中异氰酸酯基团反应特性、二正丁胺滴定机理以及乙酸丁酯理化性质的基础上，大胆创新，将二正丁胺 - 甲苯溶液替换为二正丁胺 - 乙酸丁酯溶液，且使用全自动滴定模块，旨在开发一种既符合现代环保要求，又能确保测试结果准确可靠的异氰酸酯含量全自动测定方法。通过优化滴定条件、验证测试精度与重复性，本方案致力于为树脂行业工作人员提供一种更为安全、绿色且有效的质量检测手段，满足日益严格的环保法规和市场对高品质、低风险材料的需求。

### 二、仪器与试剂

#### 2.1、仪器

T960 全自动电位滴定仪，9112PH PH 非水复合电极，10mL 滴定管两个、蠕动泵，磁力搅拌器、万分之一分析天平等

#### 2.2、试剂

乙酸丁酯（分析纯）、无水乙醇（分析纯）、0.5mol/L 二正丁胺-乙酸丁酯溶液、0.1mol/L 盐酸滴定液

### 三、实验方法

#### 3.1、实验过程

##### 3.1.1、试剂的配置

1) 0.1mol/L 盐酸滴定液：称取 9mL 浓盐酸于 1000mL 容量瓶中，加水定容至刻度线，使用高温灼烧至恒重的无水碳酸钠基准试剂进行标定。

2) 0.5 mol/L 二正丁胺-乙酸丁酯溶液：准确称取 64.5g（约 83mL）二正丁胺于 1L 容量瓶中，用乙酸丁酯溶液定容至刻度线。

### 3.1.2、试样预处理

称取一定质量（根据异氰酸酯含量高低确定取样量）的待测样品于滴定杯中，加入 10mL 乙酸丁酯溶液，振荡溶解试样，如发现溶解性较差，放置于电热板上微微加热溶解至样品溶解。

### 3.1.3、上机测试

1) 空白实验：移取 10mL 二正丁胺-乙酸丁酯于滴定杯中，加入 10mL 乙酸丁酯和 40mL 无水乙醇，放置于滴定台上，启动滴定程序，用 0.1mol/L 的 HCl 滴定液滴定至电位突跃终点，滴定体积记为空白体积  $V_0$ 。

2) 试样测定：将上述溶解好样品的滴定杯，加入 10mL 二正丁胺-乙酸丁酯反应 30s，再加入 40mL 无水乙醇，将电极和滴定管插入样品溶液中，应将电极的玻璃泡和滴定管的防扩散头完全浸没在样品溶液的液面以下，且不可触碰滴定杯杯壁和底部，同时打开电极上部的密封塞。启动方法，用 0.1mol/L 盐酸标准滴定溶液进行滴定，滴定至电位突跃终点。

注：本次实验过程中加液过程均由仪器完成，10mL 二正丁胺-乙酸丁酯溶液是使用的滴定单元进行添加，40mL 无水乙醇是使用蠕动泵进行添加。

### 3.2、仪器参数

异氰酸酯测定过程 T960 全自动滴定仪参数设置如表 1 所示：

|          |         |         |                             |
|----------|---------|---------|-----------------------------|
| 滴定类型：    | 动态滴定    | 方法名：    | 异氰酸酯含量测定                    |
| 滴定管体积：   | 10mL    | 样品计量单位： | g                           |
| 工作电极：    | pH 复合电极 | 参比电极：   | 无                           |
| 搅拌速度：    | 7       | 预搅拌时间：  | 5s                          |
| 滴定速度：    | 慢       | 预添加体积：  | 3mL                         |
| 电极平衡时间：  | 6s      | 电极平衡电位： | 1mv                         |
| 滴定前平衡电位： | 10mV    | 结束体积：   | 30mL                        |
| 电位突跃量：   | 300     | 预控值：    | 无                           |
| 结果单位：    | %       | 计算公式：   | $(V_0 - V_1) * 4.2 * C / m$ |
| 辅助试剂：    | 二正丁胺    | 添加体积：   | 10mL                        |
| 添加时间：    | 滴定前     | 延时时间    | 30s                         |

|        |      |       |      |
|--------|------|-------|------|
| 辅助试剂:  | 无水乙醇 | 添加体积: | 40mL |
| 添加时间:  | 滴定前  | 延时时间: | 30s  |
| 滴定剂名称: | HCl  | 理论浓度: | 0.1  |

表 1 异氰酸酯测定实验滴定仪参数设置

#### 四、结果与讨论

##### 4.1、实验结果

1、经过分析检测，不同含量的树脂使用二正丁胺-乙酸丁酯测试的异氰酸酯含量数据如下表：

表 2 异氰酸酯测试结果

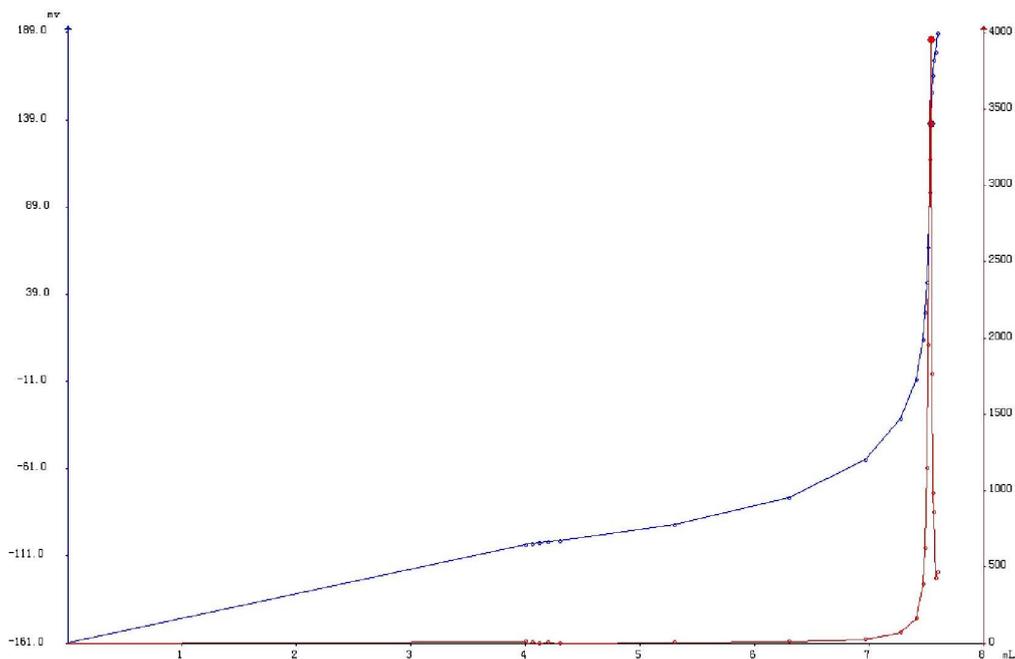
| 样品名称 | c(HCl)<br>(mol/L) | 称样量<br>(g) | 滴定体积<br>$V_1$ (mL) | 空白体积<br>$V_0$ (mL) | 异氰酸值<br>(%) | 平均值 (%) | 允许差(%) |
|------|-------------------|------------|--------------------|--------------------|-------------|---------|--------|
| 1#树脂 | 0.1223            | 0.2203     | 7.191              | 17.250             | 23.465      | 23.430  | <0.11  |
|      |                   | 0.2133     | 7.540              |                    | 23.394      |         |        |
| 2#树脂 |                   | 0.4836     | 4.883              |                    | 13.142      | 13.119  | <0.11  |
|      |                   | 0.5325     | 3.680              |                    | 13.096      |         |        |
| 3#树脂 |                   | 0.5689     | 11.833             |                    | 4.893       | 4.905   | <0.11  |
|      |                   | 0.6072     | 11.442             |                    | 4.916       |         |        |
| 4#树脂 |                   | 0.6895     | 13.429             |                    | 2.848       | 2.843   | <0.11  |
|      |                   | 0.6730     | 13.533             |                    | 2.838       |         |        |

2、经过分析检测，不同含量的树脂使用二正丁胺-甲苯测试的异氰酸酯含量数据如下表：

表 3 异氰酸酯测试结果

| 样品名称 | c(HCl)<br>(mol/L) | 称样量<br>(g) | 滴定体积<br>$V_1$ (mL) | 空白体积<br>$V_0$ (mL) | 异氰酸值 (%) | 平均值 (%) | 允许差(%) |
|------|-------------------|------------|--------------------|--------------------|----------|---------|--------|
| 1#树脂 | 0.1223            | 0.2512     | 5.820              | 17.280             | 23.433   | 23.448  | <0.11  |
|      |                   | 0.2203     | 7.221              |                    | 23.465   |         |        |
| 2#树脂 |                   | 0.5021     | 4.053              |                    | 13.532   | 13.499  | <0.11  |
|      |                   | 0.5287     | 3.419              |                    | 13.467   |         |        |
| 3#树脂 |                   | 0.5235     | 11.903             |                    | 5.276    | 5.235   | <0.11  |
|      |                   | 0.5904     | 11.310             |                    | 5.194    |         |        |
| 4#树脂 |                   | 0.6921     | 13.072             |                    | 3.123    | 3.146   | <0.11  |
|      |                   | 0.6930     | 13.006             |                    | 3.168    |         |        |

##### 4.2、滴定图谱



#### 4.3、结论

本方案基于 HG/T 2409《聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定》，且进行了二正丁胺滴定法的改进研究与实验验证，选择异氰酸酯含量从高到低不同种类样品，我们成功地将传统的二正丁胺-甲苯溶液替换为二正丁胺 - 乙酸丁酯溶液用于树脂中异氰酸酯含量的测定，发现该方法测试能够准确、快速地测定出树脂中异氰酸酯的含量，测试结果的精密度和准确度均符合质量控制要求，为树脂行业质量检测方法的优化与升级提供了有力依据和实践指导。与传统使用二正丁胺 - 甲苯溶液的方法相比，改进后的方案在测试结果上具有良好的一致性，且未出现明显的偏差或异常情况，充分证明了乙酸丁酯作为替代溶剂在该测试方法中的有效性与可靠性。

#### 参考文献

[1]HG/T 2409-92 聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定[S].

#### 注意事项

- 1、使用乙酸丁酯可能会使反应速度稍慢，所以在参数设置上选择滴定速度为慢，而使用甲苯作为溶剂时，滴定速度选择标准或者快即可。不过，由于乙酸丁酯的溶解能力和反应条件与甲苯略有不同，在测试结果上稍有偏低，具体数据对比请看表二和表三。
- 2、在实际测试中，可以根据树脂的类型、溶解性以及测试结果精度的要求等因素，选择合适的溶剂。若在测试过程中发现在加热状态下乙酸丁酯无法溶解样品，请改用甲苯溶解方案。

