

电位滴定法测定阻燃剂产品的酸值

一、前言

阻燃剂作为赋予高分子材料阻燃性能的关键功能助剂，广泛应用于电子电器、建筑、交通、纺织等领域。酸值作为评价有机阻燃剂产品质量的核心指标之一，直接反映了产品中游离酸性物质的含量，对阻燃剂的储存稳定性、与树脂基体的相容性、加工设备的腐蚀性以及最终制品的电性能和力学性能均具有显著影响。准确测定阻燃剂酸值，对于原料质量控制、合成工艺优化及下游应用安全均具有重要指导意义。

目前，国内针对阻燃剂产品酸值测定的专用标准尚不完善，行业普遍参照树脂材料酸值测定的相关国家标准执行。GB/T 2895-2008《塑料 聚酯树脂 部分酸值和总酸值的测定》作为测定有机高分子材料酸值的成熟方法，其原理基于酸碱中和反应，以氢氧化钾标准溶液滴定样品中的游离羧酸基团，适用于含有酯基结构的有机化合物。磷酸酯类、卤代磷酸酯等有机阻燃剂在分子结构上与聚酯树脂具有相似的酯基官能团，在溶解特性与反应机理方面具有可比性，因此该标准的方法原理与技术路线对阻燃剂产品具有重要参考价值。

传统的指示剂滴定法依靠酚酞颜色变化判断终点，但对于粘度大、颜色深或浑浊的阻燃剂样品存在明显局限。电位滴定法以电极电位突跃作为终点判定依据，有效避免了视觉判断的主观误差，尤其适用于深色、粘稠样品的测定，具有操作简便、结果准确、重复性好等显著优势。本应用方案基于 T960 电位滴定仪与 9112 复合 pH 非水电极，参照 GB/T 2895-2008 的方法原理，建立了一套适用于磷酸酯类及复合型阻燃剂酸值测定的分析方法。通过对 PPG-TCPP（聚醚改性磷酸酯阻燃剂）、TBP（磷酸三丁酯）、TCPP0（三嗪类溴系阻燃剂）、TEP（磷酸三乙酯）等多种代表性阻燃剂产品的实际检测，验证了该方法在样品溶解性、终点识别准确性及结果重复性等方面的可靠性，为阻燃剂产品质量控制提供了有效的技术支撑。

二、仪器与试剂

2.1、仪器

T960 全自动电位滴定仪，9112 复合 PH 非水电极，10mL 滴定管，万分之一分析天平，量筒

2.2、试剂

0.01mol/L 氢氧化钾乙醇滴定液，无水乙醇，烘干至恒重的邻苯二甲酸氢钾，PH=4.01、6.86 和 9.18 的缓冲溶液

三、实验方法

3.1、实验过程

3.1.1、试剂的配制(按照 GB/T 601)

1) 0.1mol/LKOH-乙醇滴定液：称取 500g 氢氧化钾，加入约 420mL 无二氧化碳的水，摇匀，注入聚乙烯容器中，放置。用塑料管量取 7mL 上清液，用 95%乙醇稀释至 1L，密闭避光放置 2-4 天。待溶液澄清后，用塑料管吸取上清液于另一个聚乙烯容器中。然后按照标准使用邻苯二甲酸氢钾进行标定。

2) 0.01mol/LKOH-乙醇滴定液：准确量取上述标定好的 0.1mol/LKOH-乙醇滴定液，稀释至 1L。

3.1.2、空白值含量测定

称取 40mL 无水乙醇于干净的滴定杯中，启动测定空白的等量滴定方法，用标定的 0.01mol/L 的氢氧化钾-乙醇滴定液滴定，滴定至出现电位突越点，停止滴定。

3.1.2、试样酸值含量测定

准确称取 20g 样品于滴定杯中，加入 40mL 无水乙醇，溶解试样。用标定的 0.01mol/L 的氢氧化钾-乙醇滴定液滴定，滴定至出现电位突越点，停止滴定。

3.2、仪器参数

含量测定参数设置如下表所示

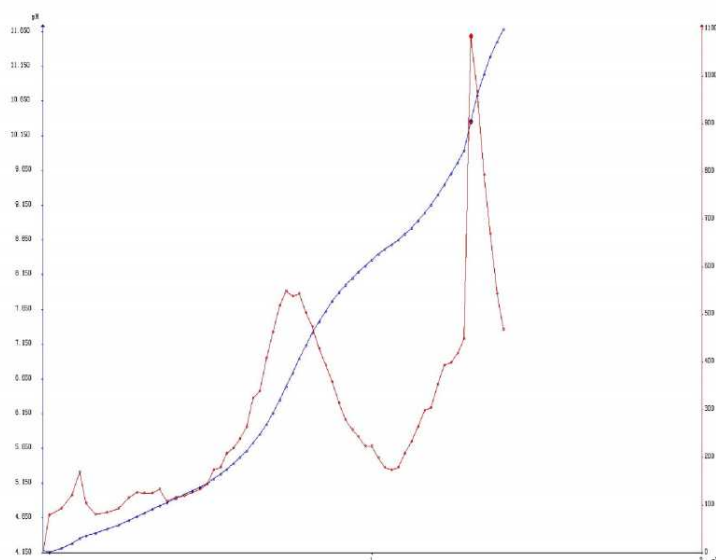
滴定类型：	动态滴定	方法名：	树脂酸值测定
滴定管体积：	10mL	样品计量单位：	g
工作电极：	非水 PH 电极	参比电极：	无
搅拌速度：	6	预搅拌时间：	5s
电极平衡时间：	15s	电极平衡电位：	1mv
滴定速度：	慢	滴定前平衡电位：	6mv
最小添加体积：	0.01mL	结束体积：	30mL
电位突跃量：	300	预控 PH 值：	10
计算公式：	$\frac{(V1 - V0) * c * 56.1}{m}$	结果单位：	%
滴定剂名称：	氢氧化钾	理论浓度：	0.01

四、结果与讨论

经过分析检测，试样酸值测定如下表

样品名称	样品质量(g)	c(NaOH)/(mol/L)	滴定体积 V ₀ (mL)	滴定体积 V ₁ (mL)	酸值 (mg/g)	平均值 (%)
PPG-TCPP 20260226-01	19.9767	0.01010	0.05	0.744	0.0197	0.0199
	19.8688			0.734	0.0195	
	20.1287			0.780	0.0205	
TBP 成品 3260315	20.0555			1.271	0.0345	0.0358
	20.1537			1.299	0.0351	
	17.1684			1.198	0.0379	
TBP 成品 2260308	20.4712			2.742	0.0745	0.0755
	18.2241			2.492	0.0759	
	19.7321			2.697	0.0760	
TBP 成品 2260306	19.8592			4.425	0.1249	0.1250
	18.4860			4.187	0.1268	
	19.7641			4.373	0.1239	
TEP 26021301	18.8168			0.872	0.0248	0.0234
	20.0142			0.843	0.0225	
	19.8670			0.856	0.0230	
TCPPO 精品 1260306	19.3958			0.935	0.0259	0.0262
	20.2471			0.960	0.0255	
	20.1118			1.020	0.0273	

4.2、电位滴定图谱



4.2、结论

本应用方案依据 HG/T 5155-2017《工业用磷酸二异辛酯》标准，建立了电位滴定法测定磷酸二异辛酯含量的检测方法。采用 9112 复合 pH 非水电极，以 0.1mol/L 氢氧化钠滴定液直接滴定，通过识别两个电位突跃点，分别计算磷酸二异辛酯（P204）和磷酸一异辛酯的含量。实验结果表明，该方法测定磷酸二异辛酯含量的平均值为 94.91%（RSD<0.1%），磷酸一异辛酯含量平均值为 2.01%，平行测定结果稳定，相对标准偏差小，显示出良好的重复性和准确性。电位滴定法能够清晰区分单酯和双酯的滴定终点，避免了传统指示剂法终点判断困难的问题，特别适用于工业用磷酸二异辛酯这类有机磷酸酯混合物的精确测定。

该方法操作简便、自动化程度高，测定结果准确可靠，能够满足工业用磷酸二异辛酯产品质量控制的技术要求，可为相关生产企业和质检机构提供标准化、可复现的检测方案。

注意事项

- 1、氢氧化钾滴定液需要先用现配，并及时标定。
- 2、在电位滴定法使用的电位突越代替指示剂来确定终点，电极使用前使用缓冲溶液校准，保证实验过程中电极性能良好。
- 3、该方案中使用的溶剂是乙醇，选择溶剂的标准是保证有效溶解或分散样品，同时考虑溶剂的毒性、挥发性和安全性。两者需要兼备。如果样品难溶解，需要考虑甲苯等挥发性试剂。

电极参考文献

- [1] GB/T 2895-2008 塑料 聚酯树脂部分酸值和总酸值的测定.