

文章编号: 1005—8893 (2003) 01—0027—03

特种蜡皂化值及酸值测定方法探讨^{*}

杨基和¹, 季敏², 王敬东¹

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 江苏石油化工协会, 江苏 南京 210024)

摘要: 采用4种标准测试方法, 对由石蜡催化氧化制取人造蜂蜡的皂化值和酸值进行了测定和讨论。结果表明: 丁酮不可作溶剂; 溶剂和蜡样应有相当的回流时间; 以甲苯—异丙醇为溶剂, 氢氧化钾—乙醇作碱溶液为最佳体系; 美国 USP Amer WAX 标准是最适宜的测定方法。

关键词: 特种蜡; 皂化值; 酸值; 测试

中图分类号: TE 626.88

文献标识码: A

石油蜡经物理和化学改性可以得到一系列用途的特种蜡, 如人造蜂蜡目前已通过江苏省科技厅组织的鉴定, 填补了国内空白。人造蜂蜡除具有天然蜂蜡特有的蜂蜜气味外, 其关键指标—皂化值和酸值必须达到天然蜂蜡标准^[1] (根据美国药典标准, 分别为 17 ~ 23 mgKOH/g、75 ~ 110 mgKOH/g) 才能满足玉器、漆器、皮革上光剂、光学仪器、化妆品、医药、食品等方面的使用要求^[2]。然而, 有关蜡制品皂化值和酸值的测定方法却一直没有明确的规定, 许多部门各自指定的方法不具有普遍性和结果再现性, 导致了同一产品用不同的测试方法产生不同的结果, 或采用同一种测试方法不能得到相同结果的情况, 严重影响了产品的使用。根据有关文献 [1, 3, 4] 推荐, 本文采用4种测试方法, 进行对比分析, 结果表明美国药典推荐的 USP Amer WAX 方法合理可靠。

1 实验

1.1 实验原理

酸值是指试样中游离脂肪酸的量度标准。其实验原理是: 用标准碱溶液来测定试样中游离脂肪酸, 中和 1 g 试样所需的 KOH 的毫克数称为酸值^[5]。

皂化值是试样平均分子量的量度。其实验原理是碱性溶液中水解 1 g 试样, 皂化时所需 KOH 的毫克数称为皂化值^[5]。

1.2 实验准备

首先精制异丙醇、乙醇溶液, 以去除醇中醛类杂质; 分别配制 0.5 mol/L 氢氧化钾—乙醇标准溶液和 0.5 mol/L 氢氧化钾—异丙醇标准溶液; 配制 0.05 mol/L 盐酸标准溶液; 定期对以上溶液进行标定^[6]; 进行石蜡催化氧化实验制人造蜂蜡^[7]。

1.3 测试方法 1 (ASTM 法^[1])

1.3.1 酸值测定

称 1 g 蜡试样于 300 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 丁酮, 加热至蜡完全溶解, 加入 90 mL 精制的 99% 异丙醇并使之沸腾。保持几分钟平静的沸腾, 加入 1 mL 酚酞指示剂, 趁热用氢氧化钾—异丙醇溶液迅速滴定。

1.3.2 皂化值测定

重新称 1 g 蜡试样置于 300 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 丁酮, 加热至完全溶解, 加入 20 mL 氢氧化钾—异丙醇溶液和 50 mL 精制异丙醇溶液, 加热回流 1.5 ~ 2 h。撤去热源, 再加入 50 mL 精制异丙醇并回流几分钟, 然后加入 1 mL 酚酞, 趁

* 收稿日期: 2003—01—13

作者简介: 杨基和 (1955—), 女, 江苏泰州人, 大学, 副教授。

热用盐酸滴定。空白实验: 10 mL 丁酮溶剂, 20 mL 氢氧化钾—异丙醇溶液和 50 mL 异丙醇。

1.4 测试方法 2 (Awer WAX^[1])

1.4.1 酸值测定

称 1 g 蜡样于 300 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 甲苯, 加热至蜡完全溶解。加入 90 mL 精制异丙醇并使之沸腾。保持几分钟平静的沸腾, 直至不溶物浮起。加入 1 mL 酚酞指示剂, 趁热用氢氧化钾—异丙醇溶液迅速滴定。

1.4.2 皂化值测定

再称 1 g 蜡样置于 300 mL 锥形瓶中, 加入 10 mL 甲苯, 加热至完全溶解, 用滴定管准确加入 20 mL 氢氧化钾—异丙醇溶液和 50 mL 精制异丙醇溶液, 加热回流 1.5~2 h。撤去热源, 再加入 50 mL 精制异丙醇并回流几分钟, 然后加入 1 mL 酚酞, 趁热用盐酸滴定。用同样方法作空白实验。

1.5 测试方法 3 (GB 标准^[3,4])

1.5.1 酸值测定 (GB/T264—1986)

称试样 8~10 g 于 300 mL 锥形瓶, 加入 50 mL 精制乙醇溶液, 回流 5 min。然后加入碱性蓝溶液, 趁热用氢氧化钾—乙醇溶液滴定 (不能超过 3 min)。

1.5.2 皂化值 (GB/T8021—1987)

测定每组试样应按下列规定同时作一次或更多次的空白实验。于锥形瓶中加入 25 mL 丁酮, 然后准确加入 25 mL 氢氧化钾—乙醇溶液。加热回流 30 min。然后用 50 mL 石油醚冲洗冷凝管内壁, 滴 3 滴酚酞, 趁热用盐酸溶液滴定, 30 s 不再重现颜色, 则表明已到终点。用减差法称试样 2 g, 重复以上过程。在测定过程中需要再加热溶液, 以防止试样凝固。

1.6 测试方法 4 (USP Amer WAX^[1])

1.6.1 酸值测定

称约 3 g 试样置于 300 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 精制异丙醇和甲苯 (5:4) 以及 5~15 滴酚酞指示剂, 并于回流冷凝条件下溶解。完全溶解后, 用 0.5 mol/L 的氢氧化钾—乙醇溶液滴定至持久粉红色, 混合物慢慢沸腾 1 min 不褪色。

1.6.2 酯化值测定

将 15 mL 0.5 N 氢氧化钾—乙醇溶液加入上述测定酸值的溶液中。将 50 mL 精制异丙醇和甲苯

(5:4) 加到另一只 300 mL 锥形瓶中, 并加入 15 mL 0.5 mol/L 氢氧化钾—乙醇和 5~15 滴酚, 作空白实验。将试样溶液和空白溶液同时回流 4 h, 并用盐酸溶液滴定多余的碱, 直至微红色消失。

1.6.3 皂化值由酯化值和酸值确定

皂化值、酸值、酯化值计算公式如下:

$$\text{皂化值} = 56.1 * c * (V_1 - V_2) / m \text{ 或}$$

$$\text{皂化值} = \text{酯化值} + \text{酸值}$$

$$\text{酸值} = V * T / m$$

$$\text{酯化值} = (V_1 - V_2) c * 56.1 / G$$

其中: c ——盐酸标准溶液浓度, mol/L; V_1 ——滴定空白实验时消耗的盐酸标准溶液的体积, mL; V_2 ——滴定试样时消耗盐酸标准溶液的体积, mL; T ——氢氧化钾—乙醇 (或异丙醇) 溶液滴定度, $T = 56.1 * c_0$; c_0 ——氢氧化钾—乙醇 (或异丙醇) 浓度, mol/L; V ——滴定时所消耗氢氧化钾—乙醇 (或异丙醇) 溶液体积, mL; m ——试样质量, g。

2 结果与讨论

4 种测试方法所用溶剂、数量、称样量、称样次数、回流时间等列于表 1。

表 1 实验方法

方法	标准	溶剂 1/2 / mL	碱溶液 / mL	回流时 间/h	试样质 量/g	取样次 数
1	ASTM	丁酮 20/ 异 丙醇 190	氢氧化钾— 异丙醇 70	1.5~2	2	2
2	Amer WAX	甲苯 20/ 异 丙醇 190	氢氧化钾— 异丙醇 70	1.5~2	2	2
3	GB/T8021 —1987	丁酮 25/ 石 油醚 50	氢氧化钾— 乙醇 25	0.5	10	2
4	USP Amer WAX	甲苯 22/ 异 丙醇 28	氢氧化钾— 乙醇 15	4	3	1

2.1 方法 1

所用的溶剂—丁酮加热极易挥发, 对蜡的溶解效果不好, 有几次蜡试样还没有溶解, 溶剂已经全部挥发, 导致测试结果很不稳定。以皂化值为例, 同一试样 3 次测试结果见表 2。

2.2 方法 2

皂化值的终点难以判断, 用盐酸滴定时, 在锥形瓶底部始终有一点红色不能褪去, 有时看似褪了, 但很快又泛起。经分析, 可能与所用的氢氧化钾—异丙醇碱溶液有关, 该溶液配制比较困难, 且稳定性差, 静置 1 天后, 溶液中出现白色悬浮物并逐渐

变黄。后改用氢氧化钾—乙醇溶液后无此现象。皂化值测试结果见表 2。

2.3 方法 3

为我国石油产品皂化值测定法国家标准。当时比较相信此法，但多次测试结果却大相径庭。究其原因，发现其仅适用蓖麻油、菜籽油及动物油脂等物质。实验用该法测蓖麻油的皂化值相当准确。为什么油类适用而蜡类不适用？应是如下两方面的原因：其一，前者在丁酮中很快溶解，丁酮挥发少；第二是该方法回流时间太短，仅 30 min，蜡中的酸没有充分抽提出来，皂化不完全，因而测试的皂化值偏小。而易溶解的物质酸易抽提，故油类适用于此法。皂化值测试结果见表 2。

2.4 方法 4

用甲苯作溶剂，挥发量比丁酮少，蜡能完全溶解。同时使用精制的 99%异丙醇溶液、氢氧化钾—乙醇碱溶液，可以充分抽提试样中有机酸。据文献 [4] 报道，异丙醇抽提效果好于乙醇，但该方法又避免了氢氧化钾—异丙醇碱溶液的不稳定性，同时回流时间为 4 h，酯与碱溶液可以彻底皂化，所得结果准确、稳定，见表 2。

表 2 不同试验方法皂化值测试结果

方法	1	2	3	4
1	21	48	33	86
2	73	66	28	82
3	56	22	25	89

上述 4 种方法中，前 3 种酸值、皂化值必须分别称样，在两个瓶中测试。而方法 4 仅需一次称样，两相指标在同一瓶中测试，减少了称量误差和工序，且所用溶剂量最少，节约了操作费用。由于石蜡的皂化值及酸值几乎为零，故上述 4 种方法缺乏可比性，而将 4 种方法分别用于其它虫蜡、鲸蜡的测试，得到于蜂蜡测试的相同结果。

3 结 论

通过 4 种测试方法的分析和讨论，可以得出准确测定特种蜡皂化值、酸值的几点结论：不可用丁酮作溶剂；应有相当的回流时间；以甲苯、异丙醇为溶剂，氢氧化钾—乙醇作碱溶液为最佳体系；USP Amer WAX 标准是测定蜡制品最好方法。

参考文献:

[1] H 内贝特. 工业用蜡 [M] . 北京: 石油工业出版社, 1982 下册 212—215, 上册 375—441.
[2] 袁泽良, 冯峰. 蜂产品加工技术与保健 [M] . 北京: 科学技术文献出版社, 2001. 274.
[3] GB/T8021—1987, 石油产品皂化值测定法 [S] .
[4] 鄢国英, 巫淼鑫, 林西平, 等. 植物油制备生物柴油 [J] . 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (3): 8—11.
[5] 徐寿昌. 有机化学 [M] . 北京: 人民教育出版社, 1993. 341—342.
[6] 中华人民共和国石油化学工业部. 石油和石油产品试验方法 [M] . 北京: 技术标准出版社, 1987. 400—456.
[7] 杨基和, 李肖, 陈敏. 石蜡改性制人造蜂蜡 [J] . 石油化工, 2002, 31 (4): 283—285.

Mensurating the Saponification—number and Acid—number of Special—Wax

YANG Ji—he¹, JI Min², WANG Jing—dong¹

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The items of saponification numbers and acidity of the synthetic beeswax made from catalyze—oxidation of paraffin were tested and discussed by four standard—testing methods. Results indicated that methyl ethyl ketone could not be used as solvent; efficient circumfluence time was necessary for the refining solvent and wax; toluene and isoptopyl alcohol were useable as solvent; and the best system was potassium hydroxide—ethanol used as alkali solution. American standard USP Amer WAX was the most feasible determination method for ameri wax.

Key words: special olefin; saponification numbers; acidity; mensuration