



中华人民共和国国家标准

GB/T 22313—2008/ISO 14897:2002
代替 GB/T 12008.6—1989

塑料 用于聚氨酯生产的多元醇 水含量的测定

Plastics—Polyols for use in the production of polyurethan—
Determination of water content

(ISO 14897:2002, IDT)

2008-08-04 发布

2009-04-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用 ISO 14897:2002《塑料——用于聚氨酯生产的多元醇——水含量的测定》。

本标准与 ISO 14897:2002 相比主要变化如下：

——删除了 ISO 14897:2002 的前言，增加了我国标准前言。

——增加了资料性附录 NA“精密度和偏倚”，纳入第 13 章的有关内容。

本标准代替 GB/T 12008.6—1989《聚醚多元醇中水分含量测定方法》。

本标准与 GB/T 12008.6—1989 相比主要变化如下：

——更改了标准名称；

——适用范围扩大，本标准不仅适用于聚醚多元醇，还适用于聚酯多元醇和聚合物多元醇；

——增加了自动库仑法；

——增加了“术语和定义”、“应用”、“干扰”（见第 3 章、第 5 章、第 6 章）；

——删除了原标准中卡尔·费休试剂的配制，附录 A：二氧化硫发生装置，附录 B：“永停”法电量滴定仪。

本标准的附录 A 和附录 NA 为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国塑料标准化技术委员会(SAC/TC 15)归口。

本标准负责起草单位：江苏省化工研究所有限公司。

本标准参加起草单位：中国石化集团资产经营管理有限公司上海高桥分公司、中国石化集团资产经营管理有限公司天津石化分公司、江苏钟山化工有限公司、国家合成树脂质量监督检验中心。

本标准主要起草人：刘蓉、周芩楠。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 12008.6—1989。

塑料 用于聚氨酯生产的多元醇 水含量的测定

1 范围

本标准规定了作为聚氨酯原料的多元醇水含量的测定方法。方法 A 是应用卡尔·费休原理的手动电量法。电量法用于大多数多元醇,包括终点不易观察的有色多元醇。方法 B 包括自动电量法和自动库仑法。库仑法是绝对法,不需要校准,且比电量法灵敏度高。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ISO 3696:1987 实验室分析用水规格和试验方法

ISO 6353-1:1982 化学分析用试剂——第 1 部分:通用试验方法

ISO 6353-2:1983 化学分析用试剂——第 2 部分:规范-第一系列

ISO 6353-3:1987 化学分析用试剂——第 3 部分:规范-第二系列

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

多元醇 polyol

含有两个或两个以上羟基,能与异氰酸酯定量反应的有机化合物。

3.2

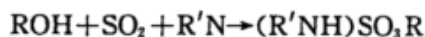
聚氨酯 polyurethane

由有机二或多异氰酸酯与含有两个或两个以上羟基的化合物反应制得的聚合物。

注:聚氨酯可以是热固性,热塑性,硬质或软质以及弹性,多孔或非多孔。

4 原理

4.1 方法 A 和方法 B 用卡尔·费休试剂,用电量法或库仑法滴定。试剂中的二氧化硫首先与醇反应生成酯,酯被试剂中的碱中和。烷基亚硫酸的阴离子为活性组分,滴定时在水存在下,碘将烷基亚硫酸氧化成烷基硫酸,消耗水。反应式如下:



4.2 水分的测定,卡尔·费休试剂[碘、二氧化硫、乙二醇甲醚($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)和吡啶或吡啶的取代物组成的溶液]加入到溶有试样的甲醇或其他醇溶液中,至溶液中所有的水被消耗掉。对于电量滴定法,通过指示两铂电极去极化的电流测量装置来确定终点。在库仑滴定法中,电解产生碘,省去了试剂的标定。

5 应用

本标准试验方法适用于产品检验和科研的质量控制。多元醇的含水量很重要,因为水与异氰酸酯反应生成二氧化碳和胺,消耗额外异氰酸酯。

注:以下关于卡尔·费休测量原理手动滴定法的描述主要是作为参考。方法 B 描述的市售的自动卡尔·费休滴定仪应用广泛。其他细节和数据见 ISO 760:1978,水分的测定——卡尔·费休法(通用法)。

6 干扰

6.1 氧化物、氢氧化物和强碱性物质与卡尔·费休试剂反应生成定量水,使测定值偏高。因此,此方法不适用于含有氢氧化钾或其他强碱性物质的粗多元醇,除非校正了其生成的多余的水。

6.2 含有胺的多元醇会改变卡尔·费休体系的 pH 值至碱性范围,导致错误结果。在滴定前加入多于化学计量的水杨酸或苯甲酸可以规避这一问题。对特殊型号的多元醇应建立适当的试验方法。

7 试剂

7.1 试剂的纯度

所有的试验应使用试剂级化学品。除非另有说明,所有的试剂均应符合 ISO 6353-1:1982、ISO 6353-2:1983 和 ISO 6353-3:1987 的规定。其他级别的试剂被证实纯度足够高且不会降低测定的精确度时也可以使用。

7.2 水的纯度

除非另有说明,试验用水应符合 ISO 3696:1987 中三级水规格。

7.3 方法 A(手动滴定)用试剂

7.3.1 卡尔·费休试剂

滴定度 $2.5 \text{ mgH}_2\text{O/mL} \sim 3.5 \text{ mgH}_2\text{O/mL}$ 。用等体积的无水乙二醇甲醚(含水量小于 0.1%)稀释市售的稳定的卡尔·费休试剂($6 \text{ mgH}_2\text{O/mL}$)。

注:改进的、无吡啶的卡尔·费休试剂已能买到,推荐将其替代普通试剂。

7.3.2 滴定溶剂(无水甲醇)

除非甲醇足够干燥,否则要消耗大量的稀卡尔·费休试剂与残余的水反应。因此,对溶剂作进一步干燥,在一瓶甲醇试剂中加入未稀释的卡尔·费休试剂($6 \text{ mgH}_2\text{O/mL}$)直至溶液保持淡红棕色。再加入甲醇至溶液呈淡黄色。每 100 mL 处理过的溶剂需加入 1 mL~10 mL 的稀卡尔·费休试剂。

7.4 方法 B 用试剂

卡尔·费休试剂:各种市售的试剂和试剂体系可用于自动滴定仪水含量的测定。这些无吡啶的试剂提高了稳定性,气味也较传统的卡尔·费休试剂小。针对不同水含量范围选购不同浓度的双组分或单组分试剂。单组分试剂包含了卡尔·费休滴定所需的各组分。双组分试剂的溶剂和滴定剂是分开的。

8 仪器

8.1 方法 A(手动滴定)仪器

8.1.1 滴定容器:一个容量约 300 mL 的带有密封盖的容器,以隔绝大气中水分。容器配一根氮气入口管,一支 10 mL 的滴定管,一个搅拌器(最好是磁力搅拌器)以及一个能随时进样和添加溶剂或取出电极的开口。为了将反应废液及时通过真空管导出,同时配一个 1 L 的废液瓶。氮气经过无水硫酸钙的干燥管进入滴定容器。

8.1.2 电极,截面相当于 2 根 26 号金属丝,长 4.76 mm 的铂电极。两金属丝间距离为 3 mm~8 mm,置于容器中能被 75 mL 的溶液浸没。

8.1.3 去极化指示装置,内部电阻小于 5 000 Ω ,电极间施加和指示 ~~20 mV~~ 50 mV 电压,电流计的电流显示范围为 10 μ A~20 μ A。

8.1.4 滴定管装置,通卡尔·费休试剂,包括一支 10 mL 分度值为 0.05 mL 的滴定管,用玻璃或聚乙烯(非橡胶)导管通到试剂。各种型号的自动滴定管均适用。卡尔·费休试剂暴露在空气中极易吸水,因此所有的开孔处均应连接无水硫酸钙干燥管。所有的活塞和连接处应涂上惰性的润滑剂。

8.1.5 注射器,约 1 mL,用于试剂的标定。

8.1.6 注射器,1 mL 和 10 mL,适合称量和移取黏稠样品。

8.1.7 分析天平,分度值为 0.1 mg。

8.2 方法 B(自动滴定)仪器

8.2.1 自动滴定仪:市售的自动滴定仪可用于电量或库仑滴定,结果等同于或优于方法 A 中所述的手动方法。这些仪器包括一个自动滴定装置,一个带有电极的密封滴定容器和废液排出装置。这些自动装置具有以下优点:可以更好地隔绝空气中湿气,校正简便,预中和步骤自动完成,滴定快,消耗试剂少。更新型的自动仪还可以自动计算,显示并打印出水分含量。

8.2.2 注射器,1 mL 和 10 mL,适合称量和移取黏稠样品。

8.2.3 分析天平,分度值为 0.1 mg。

9 试样

9.1 在取样过程中避免水分变化很必要。许多多元醇易吸湿,特别是在测定低水分时带来的误差特别明显。即使在没有除湿措施的空调实验室进行检测,易吸湿的样品的水含量也会增加。因此,将样品移到滴定容器时使用带盖的密闭容器,样品尽量装满,减少样品与空气的接触。将整个滴定装置放在氮气(或干燥的空气)净化的封闭环境中,可提高水分测量的准确度。如果可能,避免倒换试样瓶。如对同一样品进行多项目的分析时,应先测定水分。操作时再打开试样。如有条件,尽可能地保证实验室的相对湿度在 50%以下。

9.2 用注射器(8.2.2)取样。取样品后的注射器称量,通过滴定容器的进样口进样,再称量,两次称量之差即为样品质量。

10 试剂的标定

10.1 方法 A(手动滴定)试剂的标定

卡尔·费休试剂(7.3.1)应每天标定,操作过程与样品滴定相同,步骤如下:

向滴定容器(8.1.1)内加入 100 mL 滴定溶剂(7.3.2),按第 11 章所述步骤滴定溶剂中残余的水分。立即用注射器(8.1.5)向这个滴定过的溶剂中加入一滴水,水的质量精确至 ± 0.1 mg。按第 11 章方法用卡尔·费休试剂滴定至终点。

10.2 方法 B(自动电量或库仑滴定)试剂的标定

不同的自动滴定仪标定过程不同,具体操作参见说明书。水是很好的基准物。另外,可用市售的稳定的基准物建立滴定度 F (见 10.3)。

10.3 计算

卡尔·费休试剂的滴定度 F ,以“mg/mL”表示,按式(1)计算:

$$F = \frac{A}{B} \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A ——加入水的质量,单位为毫克(mg);

B ——所用的卡尔·费休试剂体积,单位为毫升(mL)。

11 步骤

11.1 方法 A(手动滴定)的步骤

11.1.1 调整氮气阀使干燥的氮气以低流速(20 mL/min~50 mL/min)进入滴定容器。在滴定容器中加入 100 mL 的滴定溶剂,以保证浸没电极。调整搅拌器使溶液不发生飞溅。用卡尔·费休试剂滴定至终点。

11.1.2 向制备的滴定混合液中,加入表 1 所示的样品量。移取样品时应避免吸收空气中水分,特别是在高湿度的环境下。进样后将溶液搅拌 1 min 或 2 min 至其完全溶解。

表 1 手动滴定法(方法 A)推荐的称样量

水含量/%	称样量
≤0.5	相当于含有 25 mg 水的量 ^a
>0.5	5 g
^a 称样量不能超过 30 g。	

11.1.3 用卡尔·费休试剂滴定 11.1.2 溶液至和前面相同的终点。记录滴定样品水分耗用试剂的体积。

注:滴定终点是指当加入过量 0.05 mL 卡尔·费休试剂(滴定度为 2.5 mgH₂O/mL~3.0 mgH₂O/mL),两个已外加 20 mV~50 mV 铂电极去极化,引起电流从 10 μA~30 μA 变化并保持 30 s 以上。

11.2 方法 B(电量或库仑滴定)的步骤

具体步骤参见所使用的自动滴定仪的使用说明。一般来说,待滴定容器内的试剂预中和后加入样品,将仪器开关拨到滴定模式,电量或库仑滴定仪自动滴定至终点。

特殊仪器的称样量参见所用自动滴定仪的使用说明。如无相关说明,可参考表 2 和表 3。

表 2 电量滴定法(方法 B)推荐的称样量^a

水含量的估计值/%	建议称样量/g
≤0.5	5~10
>0.5~1.0	1
>1.0	0.5
^a 滴定度为 5 mgH ₂ O/mL。	

表 3 库仑滴定法(方法 B)推荐的称样量

水含量的估计值/%	建议称样量/g
≤0.1	5
>0.1~0.5	1
>0.5~1.0	0.1

注:表 2 和表 3 列出了一般称样量的参考值。对于一些特殊的仪器,称样量不同。参见使用说明书推荐的称样量。

12 测定结果的计算与表示

样品中水的质量分数 w ,以“%”表示,按式(2)计算:

$$w(\text{H}_2\text{O}) = \frac{V \times F}{10 m} \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

V ——卡尔·费休试剂消耗的体积,单位为毫升(mL);

F ——卡尔·费休试剂的滴定度,单位为毫克每毫升(mg/mL);

m ——样品的质量,单位为克(g);

10——由 g 转化成 mg,并以百分数表示的数据转换常数。

13 精密度

由于尚未得到试验室间的试验数据,故未知本试验方法的精密度。如果得到上述数据,则在下次修订时加上精密度说明。ISO 14897:2002 精密度数据参见附录 A。

14 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 本标准的标准号;
- b) 所测样品的详细描述;
- c) 所选用的滴定方法(自动库仑法、自动电量法或手动电量法);
- d) 检测结果,包括单位;
- e) 本标准中没有规定的但对检测结果有影响的情况描述;
- f) 分析的数据。

附录 A

(资料性附录)

实验室间精密度研究

附录 A 中给出的精密度研究是基于 2000 年在实验室间对三种水分含量分别为 0.03%、0.42% 和 1.6% 的多元醇样品进行的研究。选取 9~12 个实验室,每个实验室选一名分析员对加倍抽取的样品进行两次分析检测,重复试验在第二天进行。样品用电量法和库仑法两种方法分析。根据 ASTM 工业化学品分析和检测方法中精密度的测定标准 ASTM E 180 得出的精密度数值列于表 A.1。水含量以质量分数表示。

表 A.1 实验间精密度研究结果

	平均值	s_r	s_R	r	R	n
电量法						
低水分	0.028 1	0.000 8	0.001 6	0.002 3	0.004 5	10
中水分	0.425 7	0.0025	0.006 7	0.006 9	0.018 8	9
高水分	1.645 1	0.006 3	0.029 5	0.017 7	0.082 7	10
库仑法						
低水分	0.025 2	0.000 3	0.001 4	0.000 7	0.004 0	6
中水分	0.417 8	0.004 6	0.004 8	0.013 0	0.013 5	7
高水分	1.622 8	0.017 8	0.030 3	0.049 9	0.084 8	8
注: s_r ——重复性标准差; s_R ——再现性标准差; r ——重复性限($2.8 \times s_r$); R ——再现性限 ($2.8 \times s_R$); n ——提供有效数据的实验室数。						

附 录 NA

(资料性附录)

精密度和偏倚

NA.1 概述

目前还没有令人满意的手动电量法精密度和偏倚的说明。因此没有给出方法 A(手动滴定)精密度和偏倚的相关数据。

NA.2 方法 B 的精密度和偏倚

NA.2.1 精密度

以下的数据可用于判断结果可信度(95%的置信度):

重复性(一个分析人员):同一分析人员在同一仪器上同一天对同一样品进行同样的分析,如果分析试样含水量得出的两个数值相对百分误差大于表 NA.1 所列相近水含量的数据,那么所测的数据可疑。

表 NA.1 方法 B 重复性数据

水分质量分数/%	电量法/%	库仑法/%
0.03	8.2	2.8
0.42	1.6	3.1
1.6	1.1	3.1

再现性(多个实验室):同一样品在不同实验室进行同样的分析,如果相应水分含量的样品得出的两个数值的相对百分误差大于表 NA.2 所列出的数据,那么所得的数据不同。

表 NA.2 方法 B 再现性数据

水分质量分数/%	电量法/%	库仑法/%
0.03	16.0	15.9
0.42	4.4	3.2
1.6	5.0	5.2

NA.2.2 偏倚

偏倚是测试结果的期望与接受参照值之差。本方法的偏倚没有测量。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 用于聚氨酯生产的多元醇
水含量的测定
GB/T 22313—2008/ISO 14897:2002

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 15 千字
2008年12月第一版 2008年12月第一次印刷

*

书号: 155066 · 1-34813 ;

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533



GB/T 22313-2008