



中华人民共和国国家标准

GB/T 12009.2—2016
代替 GB/T 12009.2—1989

塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第2部分：水解氯的测定

Plastics—Aromatic isocyanates for use in the production of polyurethane—
Part 2: Determination of hydrolysable chlorine

(ISO 15028:2004, Plastics—Aromatic isocyanates for use in the production
of polyurethanes—Determination of hydrolysable chlorine, NEQ)

2016-02-24 发布

2016-09-01 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

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯
第 2 部分:水解氯的测定
GB/T 12009.2—2016

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址:www.gb168.cn

服务热线:400-168-0010

010-68522006

2016 年 3 月第一版

*

书号:155066·1-52367

版权专有 侵权必究

前 言

GB/T 12009 系列标准分为 5 个部分:

- GB/T 12009.1 异氰酸酯中总氯含量的测定;
- GB/T 12009.2 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 2 部分:水解氯的测定;
- GB/T 12009.3 塑料 多亚甲基多苯基异氰酸酯 第 3 部分:黏度的测定;
- GB/T 12009.4 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 4 部分:异氰酸根含量的测定;
- GB/T 12009.5 塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 5 部分:酸度的测定。

本部分为 GB/T 12009 的第 2 部分。

本部分按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本部分代替 GB/T 12009.2—1989《异氰酸酯中水解氯含量测定方法》,与 GB/T 12009.2—1989 相比,主要技术变化如下:

- 将标准名称改为《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 2 部分:水解氯的测定》;
- 增加了干扰(见第 3 章);
- 细化了不同异氰酸酯的称样量(见 8.1.1、8.2.1,1989 年版的 5.1);
- 去掉了 0.05 mol/L 硝酸银标准滴定溶液(1989 年版的 3.6);
- 增加了附录 A。

本部分使用重新起草法参考 ISO 15028:2004《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 水解氯的测定》编制,与 ISO 15028:2004 的一致性程度为非等效。

本部分由中国石油和化学工业联合会提出。

本部分由全国塑料标准化技术委员会聚氨酯塑料分技术委员会(SAC/TC 15/SC 8)归口。

本部分负责起草单位:江苏省化工研究所有限公司。

本部分参加起草单位:沧州大化股份有限公司、山东一诺威新材料有限公司、甘肃银光聚银化工有限公司、黎明化工研究设计院有限责任公司。

本部分主要起草人:刘艳、周芩楠、邹淑珍、张琼、毛志红、徐业峰、张根山、张义新、唐欢、徐巍、倪新星、史淑慧。

本部分于 1989 年 12 月首次发布,本次为第一次修订。

塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯

第2部分：水解氯的测定

警告——使用本标准的人员应熟悉实验室的常规操作。本标准未涉及所有与使用有关的安全问题。使用者有责任建立适宜的的安全和健康措施并确保首先符合国家的相关规定。

1 范围

GB/T 12009 的本部分规定了用电位滴定法测定聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯中水解氯的方法。

本部分适用于测定甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯和其他可溶性异氰酸酯水解氯的含量。

本部分不适用于含有硫氰酸酯、氰化物、硫化物、溴化物、碘化物或其他能和银离子起反应的及在酸性溶液中能还原银离子的物质。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法(GB/T 6682—2008, ISO 3696:1987, MOD)

3 干扰

硫氰酸盐(酯)、氰化物、硫化物、溴化物、碘化物和其他能与银离子反应的物质，以及在酸溶液中能降低银离子浓度的物质，会对测定有干扰。

4 原理

水解氯主要来自生产过程中的氨基甲酰氯和溶解的光气。这两种物质与醇及水反应生成脲、氨基甲酸酯、二氧化碳和盐酸，生成的盐酸以硝酸银标准溶液用电位滴定法测定。

5 取样

由于有机异氰酸酯与空气中的水反应，取样时要特别注意。通常的取样方法(例如，在敞口容器中取样)，即使取样速度很快，也能引起样品含有不溶性脲，因此要一直用干燥的惰性气体(如氮气、氩气或干燥空气)保护。

注：异氰酸酯经皮肤吸收或吸入蒸气是危险的。提供充足的通风并佩戴防护手套和眼镜。

6 试剂和溶液

6.1 本方法所用试剂和水，除非另有规定，应为分析纯试剂和符合 GB/T 6682 的三级水。

- 6.2 硝酸。
- 6.3 甲醇。
- 6.4 无水乙醇。
- 6.5 丙酮。
- 6.6 硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.1\text{ mol/L}$ 。
按 GB/T 601 中规定的方法进行配制和标定。
- 6.7 硝酸银标准滴定溶液： $c(\text{AgNO}_3)=0.01\text{ mol/L}$ 。
用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液稀释后保存在棕色瓶中。
- 6.8 氯化钠标准溶液： $\rho=1\text{ mg/mL}$ 。
称取 1 g 于 $500\text{ }^\circ\text{C}\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧至恒重的氯化钠，溶于水，移入 $1\,000\text{ mL}$ 容量瓶中，稀释至刻度。

7 仪器

- 7.1 称量瓶或其他能称量液体试样的器皿。
- 7.2 磁力搅拌器(可加热)。
- 7.3 滴定仪：自动(首选)或手动，配 5 mL 或 10 mL 的滴定管，配有银-氯化银电极对。
- 7.4 烧杯： 300 mL 。

8 测定步骤

8.1 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸酯(TDI)

- 8.1.1 称取 $9\text{ g}\sim 11\text{ g}$ 试样(水解氯含量小于 0.01% ，则推荐称取 $18\text{ g}\sim 22\text{ g}$)，精确至 0.01 g ，置于洁净干燥的烧杯中，加入 20 mL 丙酮溶解试样(测定甲苯二异氰酸酯时可不加丙酮)。
- 8.1.2 烧杯中放入转子，盖上表面皿，将烧杯移至搅拌器上搅拌至样品完全溶解，加入 50 mL 甲醇(试样水解反应剧烈时，可用无水乙醇水解)，盖上表面皿，连续搅拌至反应液发热并在杯壁上析出晶体表示反应开始，持续搅拌至溶液变浑浊；有些异氰酸酯不易反应，需要稍微加热来促进反应开始，直至出现晶体；但另有些异氰酸酯以反应液变热表示反应开始，但不一定有晶体出现。
- 8.1.3 向烧杯中快速加水约 150 mL ，继续搅拌并加热煮沸 30 min 。
- 8.1.4 用水冲洗烧杯壁和表面皿，收集洗液于烧杯中。将烧杯置于冰浴中冷却至 $10\text{ }^\circ\text{C}$ ，加入 10 滴硝酸。用 0.01 mol/L 硝酸银标准滴定溶液进行电位滴定。
- 8.1.5 如果水解氯含量低，滴定时电位变化不明显，可在滴定前加入 2 mL 浓度为 1 mg/mL 的氯化钠标准溶液，再用 0.01 mol/L 硝酸银标准溶液滴定。
- 8.1.6 如果水解氯含量大于 0.2% ，用 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液滴定。
- 8.1.7 同时做空白试验。

8.2 多亚甲基多苯基异氰酸酯(聚合 MDI)

- 8.2.1 称取约 1 g 样品置于烧杯内，精确至 0.1 mg 。
- 8.2.2 加入丙酮 20 mL ，烧杯中放入转子，盖上表面皿，将烧杯移至搅拌器上搅拌至样品完全溶解。
- 8.2.3 加入 50 mL 甲醇(试样水解反应剧烈时，可用无水乙醇水解)，盖上表面皿，搅拌至样品由浑浊变为澄清后，快速加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 8.2.4 停止加热，继续搅拌反应 45 min 。
- 8.2.5 迅速加入 150 mL 水搅拌均匀，再加热搅拌至样品微沸，微沸温度一般为 $72\text{ }^\circ\text{C}\sim 75\text{ }^\circ\text{C}$ ，微沸状态保持 60 min 。

8.2.6 用水冲洗烧杯壁和表面皿,收集洗液于烧杯中。将烧杯置于冰浴中冷却至 10℃,加入 10 滴硝酸。用 0.01 mol/L 硝酸银标准滴定溶液进行电位滴定。

8.2.7 如果水解氯含量大于 0.2%,用 0.1 mol/L 硝酸银标准溶液滴定。

8.2.8 同时做空白试验。

9 结果计算

水解氯的质量分数以 $w_{\text{水解氯}}$ 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{水解氯}} = \frac{35.5 \times (V - V_0) \times c}{1\,000 \times m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

35.5——氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

V ——滴定试样消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白消耗的硝酸银标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——硝酸银标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g)。

分析结果以两个平行测定结果之算术平均值表示。

10 精密度

附录 A 给出了 ISO 15028:2004《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 水解氯的测定》的精密度,本方法的精密度参见附录 A。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 标明引用本部分;
- b) 确认样品所需的所有细节(如制造商、型号、批次、生产日期);
- c) 水解氯含量试验结果,准确至 0.000 1%;
- d) 试验日期。

附 录 A
(资料性附录)

ISO 15028:2004《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 水解氯的测定》的精密度

本标准的精密度报告是基于有限的三个实验室所做的数据,因此,本测试方法不用于有争议的仲裁。

水解氯含量值在 0.001%~0.2%之间,那么同一实验员使用同一设备在同一天所作的平行试验结果的差值大于 0.000 5%,则被评估为可疑。

不同实验室之间的试验结果差值如果大于 0.003%,则被评估为可疑。

