



中华人民共和国国家标准

GB/T 32477—2016

塑料 用于聚氨酯生产的甲苯二异氰酸酯 中总氯含量的测定

Plastics—Determination of total chlorine content in toluene diisocyanates for use
in the production of polyurethanes

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

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准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。

本标准负责起草单位：沧州大化股份有限公司。

本标准参加起草单位：甘肃银光聚银化工有限公司、山东一诺威新材料有限公司、黎明化工研究设计院有限责任公司、安徽中意胶带有限责任公司。

本标准主要起草人：张根山、毛志红、刘东华、徐业峰、李亚华、孟柱、宋长江、王海。

塑料 用于聚氨酯生产的甲苯二异氰酸酯 中总氯含量的测定

警告:本标准除与试验有关的特殊安全要求外,使用本标准还应该具有一般的化验室安全健康防护知识。

甲苯二异氰酸酯经皮肤吸收或吸入蒸汽对身体有伤害,试验过程应保持通风并做好防护措施。

1 范围

本标准规定了氧弹法和氧瓶燃烧法测定甲苯二异氰酸酯中总氯的方法。

本标准适用于聚氨酯生产的甲苯二异氰酸酯中总氯的测定。

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

3 原理

将样品中的有机物和氧燃烧破坏,有机氯转变为无机氯,氯离子通过自动电位滴定仪用硝酸银标准滴定溶液测定。

方法 A 为氧弹法,样品在一定压力下在氧弹内燃烧。

方法 B 为氧瓶燃烧法,样品在大气压下在氧瓶内燃烧。

4 干扰

溴离子和碘离子可以与硝酸银溶液反应,造成总氯含量偏高。

5 方法 A——氧弹法

5.1 仪器和设备

5.1.1 点火丝:34 号。

5.1.2 氧弹式量热仪:由氧弹、点火单元、内筒、外筒、燃烧皿等组成。

氧弹技术参数如下:

- a) 容量:300 mL;
- b) 充氧压力:2.0 MPa~3.0 MPa;
- c) 耐压性能水压:20 MPa;
- d) 质量:2.5 kg;

- e) 外型尺寸: $\phi 86.2 \text{ mm} \times 181 \text{ mm}$;
- f) 材料: 由耐热、耐腐蚀的镍铬合金钢制成。

5.1.3 充氧装置。

充氧装置技术参数如下:

- a) 使用工作压力: 最大 4 MPa;
- b) 压力表: 0 MPa~6 MPa;
- c) 正常充氧压力: 3 MPa;
- d) 充氧时间: $\geq 30 \text{ s}$ 。

5.1.4 电位滴定仪: 配有甘汞电极和银-氯化银电极(复合银电极)、搅拌装置和分度值不大于 0.01 mL 的微量滴定管。

5.1.5 吸收管: 100 mL, 带有输送管或弯成 L 型的玻璃管与乳胶管相连。试验前加水到 50 mL 刻度处, 加入 3 mL 0.1 mol/L 的硝酸银溶液和 1 滴浓硝酸, 待用。

5.2 试剂

5.2.1 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。

5.2.2 乙醇。

5.2.3 浓硝酸。

5.2.4 硝酸溶液: 1+1。

将盛有 100 mL 水的烧杯置于冰水浴中, 在搅拌下加入 100 mL 浓硝酸。

5.2.5 氧气: 不含可燃物及卤族化合物, 纯度达到 99.999% 以上。

5.2.6 硝酸银标准滴定溶液: $c = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

按 GB/T 601 规定进行制备和标定。

5.2.7 硝酸银标准滴定溶液: $c = 0.01 \text{ mol/L}$ 。

用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液稀释后保存在棕色瓶中, 备用。

5.2.8 碳酸钠溶液: 50 g/L。

称取 135 g 碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中, 用水稀释到 1 L。

5.2.9 甲基红指示剂: $\rho = 1 \text{ g/L}$ 。

称取 0.1 g 甲基红, 溶于 100 mL 乙醇中。

5.3 测定步骤

5.3.1 确定氧弹、氧气管线及所有附件不能带有任何油脂。

注 1: 少量的油脂也可引起爆炸。

注 2: 氧弹重复使用时, 内壁形成一层膜, 要定期除去这层膜。把氧弹放在车床上, 以 300 r/min 的转速旋转, 用 2/0 号石英砂擦亮内表面, 或用砂纸蘸上少许机油以防划伤内表面, 然后用不含石英砂的氧化铬和水除去污物。在使用氧弹前, 用肥皂水洗去残留的油和污物。内表面有小坑的氧弹不应再继续使用。

5.3.2 称取 0.7 g~0.8 g 样品, 精确至 0.000 1 g, 置于燃烧皿中。

注: 样品量超过 1 g 就会有很大安全隐患。

5.3.3 按照氧弹式量热仪说明书在氧弹上固定点火丝, 放置燃烧皿, 并调整点火丝, 使之在样品表面下, 但不接触燃烧皿。向氧弹内加入 5 mL 碳酸钠溶液, 用淀帚尽可能完全地涂渍弹体, 拧紧氧弹盖。

5.3.4 按照充氧装置说明书在充氧装置上给氧弹充氧至 2.0 MPa~2.5 MPa(20 大气压~25 大气压), 关闭氧气阀门, 观察氧弹内压力, 如果压力下降, 则表明漏气, 检查并拧紧所有的连接处, 重新充氧至 2.0 MPa~2.5 MPa, 直到氧弹能保住压力。

5.3.5 向氧弹式量热仪的内筒中装入 3/4 容积的水, 将充氧后的氧弹放入水的中心位置, 观察氧弹是

否漏气。漏点没有处理好不要点火。内筒冷却水绕氧弹循环,连接点火单元,点火。点火指示灯应该亮起,又关闭,且温度上升,表明弹体完全点燃。打开点火单元。如果氧弹没有象显示的那样点火,小心地感觉弹体,如果是凉的,表明试验不成功,按照 5.3.1~5.3.5 重新操作。

5.3.6 弹体至少冷却 10 min 后从内筒中拿出,将吸收管与氧弹放气阀相连,均匀、缓慢地放气至少 2 min。有下列情况发生,应重新试验:若吸收管内有沉淀生成,说明氯化氢气体未被完全吸收,应重新试验;当气体全部放出后,打开氧弹检验其内容物,若有不完全燃烧的样品或炭黑,表明燃烧不完全,应重新试验。

5.3.7 倒出内容物,按下述方法仔细洗涤弹头、燃烧皿及内壁:用 100 mL 水充洗氧弹弹头、燃烧皿及内壁。用淀帚擦拭弹体内部及内表面,冲洗淀帚。转移洗涤液至 250 mL 烧杯中,蒸发至约 25 mL 冷却至 10 ℃ 以下,加入 2 滴~3 滴甲基红指示剂,滴加硝酸溶液(5.2.4)酸化至溶液颜色由浅黄色变为红色后再过量 0.1 mL,加入 60 mL~100 mL 乙醇,插入复合银电极,没过电极尖端,用 0.01 mol/L 硝酸银标准滴定溶液进行电位滴定。

注:因为很难从内壁转移所有的氯,所以残留的氯从一个样品可到另一个样品,因此,避免氯含量高和氯含量低的样品交叉进行。

5.3.8 做空白试验。

5.4 结果计算

总氯的质量分数以 w_{Cl} 计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{Cl}} = \frac{35.5 \times (V_1 - V_0) \times c}{m \times 1\,000} \times 100$$

$$= \frac{3.55 \times (V_1 - V_0) \times c}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

35.5 ——结合氯的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

V_1 ——滴定试样消耗的硝酸银标准滴定溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

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

c ——硝酸银标准滴定溶液的浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样的质量的数值,单位为克(g);

1 000——升换毫升的系数。

5.5 精密度

本方法的精密度参见附录 A。

5.6 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- 标明本标准编号;
- 标明样品制造商、型号、批次、生产日期等;
- 检测结果以百分数(%)表示,准确至 0.001 %;
- 试验日期。

6 方法 B——氧瓶燃烧法

6.1 仪器

6.1.1 氧燃烧瓶:分为燃烧瓶和瓶塞两部分。燃烧瓶为磨口硬质、质地均匀的耐压玻璃或石英玻璃锥

形瓶,容量 1 000 mL,瓶口上部呈喇叭形;瓶塞:空心、磨口的硬质玻璃塞,底部熔封铂丝一根(直径约 1 mm),铂丝下端成螺旋状载样装置,瓶塞塞入燃烧瓶后,铂丝载样装置下端距离瓶底约为瓶身高度的 1/3。

6.1.2 脱脂棉:剪成重约 20 mg 的正方形。

6.1.3 滤纸:剪成 6.4 mm×25.4 mm 的纸条。

6.1.4 称量瓶或滴瓶,125 mL。

6.1.5 镊子。

6.1.6 电位滴定仪:仪器具备带有甘汞电极和银-氯化银电极(复合银电极)、搅拌装置和分度值小于或等于 0.01 mL 的微量滴定管。

6.2 试剂

6.2.1 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。

6.2.2 浓硝酸。

6.2.3 硝酸溶液:1+1。

将盛有 100 mL 水的烧杯置于冰水浴中,在搅拌下加入 100 mL 浓硝酸。

6.2.4 氧气:不含可燃物及卤族化合物,纯度达到 99.999%以上。

6.2.5 硝酸银标准滴定溶液: $c=0.01\text{ mol/L}$ 。

用 0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液(5.2.6)稀释后保存在棕色瓶中,备用。

6.2.6 碳酸钠溶液: $\rho=10\text{ g/L}$ 。

称取 27 g 碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)溶解于水中,用水稀释到 1 L。

6.3 测定步骤

6.3.1 在氧燃烧瓶中加入 25 mL 碳酸钠溶液,以合适的速度吹扫氧燃烧瓶约 30 s 以置换空气。吹扫完后,用镊子在螺旋状载样装置中放置脱脂棉和滤纸条(点火用)。

注:因为手指含有少量的氯,和手接触影响较大。整个操作过程,使用镊子夹取吸收棉和滤纸,以免直接接触手指。

6.3.2 用减量法称取约 200 mg 样品置于脱脂棉上,精确至 0.000 1 g。一手平握燃烧瓶,另一只手抓住瓶塞在酒精灯上点燃滤纸条,迅速将瓶塞插入燃烧瓶内,并用手顶住瓶塞将瓶底向上倾斜,使吸收液封住瓶口。

注:燃烧时瓶内压力会突然增大,操作者戴好手套和防护面罩,以防止燃烧瓶破碎伤人。

6.3.3 燃烧完全后,小心轻摇燃烧瓶使吸收液润湿内壁,但不能润湿铂丝,放置 5 min~10 min。

6.3.4 打开瓶塞,以合适的速度吹扫氧燃烧瓶以置换空气。

6.3.5 在同一个燃烧瓶内,按 6.3.2~6.3.4 再燃烧两份约 200 mg 的同一样品,精确至 0.000 1 g。转移吸收液至 100 mL 烧杯中,用 25 mL 碳酸钠溶液冲洗燃烧瓶,一并转移到 100 mL 烧杯中。加 2 滴~3 滴甲基红指示剂,滴加硝酸溶液(6.2.3)酸化至溶液颜色由浅黄色变为红色后再过量 0.1 mL,插入复合银电极,没过电极尖端,用硝酸银标准滴定溶液进行电位滴定。

6.3.6 做空白试验。

6.4 结果计算

总氯的质量分数以 w_{Cl} 计,数值以 % 表示,按式(2)计算:

$$w_{\text{Cl}} = \frac{35.5 \times (V_2 - V_0) \times c}{m_1 \times 1\,000} \times 100$$

$$= \frac{3.55 \times (V_2 - V_0) \times c}{m_1} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

35.5 ——结合氯摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);

V_2 ——滴定三次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_1 ——三次试样总质量的数值,单位为克(g);

1 000——升换毫升的系数。

6.5 精密度

本方法的精密度参见附录 A。

7 试验报告

按 5.6 规定进行。

附 录 A
(资料性附录)
有限试验数据获得的精密度

A.1 方法 A——氧弹法

重复性——同一个操作者使用相同的仪器设备在同一天所得平行样的结果,差值应不大于 0.010% (95%置信水平)。

再现性——不同实验室同一样品平行样的结果,差值应不大于 0.025% (95%置信水平)。

A.2 方法 B——氧瓶燃烧法

重复性——同一个操作者使用相同的仪器设备在同一天所得平行样的结果,差值应不大于 0.010% (95%置信水平)。

再现性——不同实验室同一样品平行样的结果,差值应不大于 0.025% (95%置信水平)。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
塑料 用于聚氨酯生产的甲苯二异氰酸酯
中总氯含量的测定

GB/T 32477—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: 155066·1-52134

版权专有 侵权必究



GB/T 32477-2016