
**Пластмассы. Ароматические
изоцианаты для использования в
производстве полиуретанов.
Определение общего содержания
хлора**

iTeh STA *Plastics – Aromatic isocyanates for use in the production of
polyurethanes – Determination of total chlorine*
(standards.iteh.ai)

ISO 26603:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/776f74bc-8beb-4055-9115-13a85e4b8828/iso-26603-2008>

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 26603:2008(R)

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 26603:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/776f74bc-8beb-4055-9115-13a85e4b8828/iso-26603-2008>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2008

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Директивах ISO/IEC, Часть 2.

Основная задача технических комитетов состоит в подготовке международных стандартов. Проекты международных стандартов, одобренные техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения, по меньшей мере, 75 % комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы этого документа могут быть объектом патентных прав. ISO не должен нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

ISO 26603 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 61, *Пластмассы*, Подкомитетом SC 12, *Термореактивные материалы*.

[ISO 26603:2008](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/776f74bc-8beb-4055-9115-13a85e4b8828/iso-26603-2008)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/776f74bc-8beb-4055-9115-13a85e4b8828/iso-26603-2008>

Введение

Изоцианаты обычно получают посредством фосгенирования ароматического амина с использованием хлорзамещенных бензолов (например, о-дихлорбензола) как реакционных растворителей. ISO 15028 используют для определения содержания гидролизуемого хлора в изоцианатах. Методы испытания данного международного стандарта используются для определения общего содержания хлора в ароматических изоцианатах. Разность между общим содержанием хлора и содержанием гидролизуемого хлора является мерой реакционноспособных растворителей, оставшихся в продукте, и, следовательно, полезным инструментом оценки качества продукции.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 26603:2008

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/776f74bc-8beb-4055-9115-13a85e4b8828/iso-26603-2008>

Пластмассы. Ароматические изоцианаты для использования в производстве полиуретанов. Определение общего содержания хлора

Меры предосторожности — Пользователи данного международного стандарта должны быть знакомы с техникой работы в лаборатории, если ее используют. Настоящий международный стандарт не ставит целью решение всех существующих проблем, связанных с безопасностью его применения. Пользователь сам несет ответственность за установление соответствующих мер охраны здоровья и безопасности и обеспечение соответствия требованиям регламентов.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт используется для определения общего содержания хлора в ароматических изоцианатах, используемых в производстве полиуретанов. Разность между общим содержанием хлора и содержанием гидролизуемого хлора (см. ISO 15028) является мерой реакционной способности растворителей, оставшихся в продукте. Оба метода испытания применяются к различным органическим соединениям, включая алифатические изоцианаты, однако иногда требуется регулировать объем испытываемой пробы. Данные методы испытания можно использовать для исследований или для контроля качества.

ПРИМЕЧАНИЕ Настоящий международный стандарт технически равноценен стандарту ASTM D 4661-03.

2 Нормативные ссылки

Нижеследующие документы являются обязательными для применения данного документа. Для датированных ссылок действительно только указанное издание. В случае недатированных ссылок используется последняя редакция документа, на который дается ссылка (включая все изменения).

ISO 3696, *Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытания*

ISO 6353-2, *Реактивы для химического анализа. Часть 2. Технические условия. Первая серия*

ISO 6353-3, *Реактивы для химического анализа. Часть 3. Технические условия. Вторая серия*

3 Термины и определения

Применительно к данному документу используются следующие определения.

3.1

изоцианаты

isocyanates

органические соединения, включающие одну или несколько групп NCO

3.2
полиуретан
polyurethane
полимер, приготовленный посредством реакции органического ди- или полицианата с соединениями, включающими две или несколько гидроксильных групп

3.3
гидролизуемый хлор
hydrolyzable chlorine
органические или неорганические соединения, содержащие хлор, образованные в производстве изоцианатов, которые реагируют с метанолом в условиях, описанных в международном стандарте ISO 15028, с выделением хлористого водорода

3.4
общий хлор
total chlorine
неорганически или органически связанный хлор, присутствующий в изоцианатах, который преобразуется в титруемые хлориды в условиях сгорания

4 Сущность метода

В каждом методе испытания органическое вещество в пробе разлагается при сгорании в кислороде, преобразуя при этом органически связанный хлор в ионный хлорид. Хлорид определяют потенциометрическим титрованием раствором нитрата серебра (AgNO_3).

4.1 Метод испытания А

Сжигание пробы выполняют в кислородной бомбе под давлением.

4.2 Метод В

Сжигание пробы выполняют при атмосферном давлении в кислородной колбе Шёнигера (Schöniger).

ПРИМЕЧАНИЕ В отношении дополнительной информации о колбе Шёнигера см. Ссылку [6].

5 Мешающие соединения

Тиоцианат, цианид, сульфид, бромид, иодид или другие вещества, способные реагировать с ионами серебра, а также вещества, способные восстанавливать ионы серебра в кислом растворе, будут мешать определению.

6 Отбор проб

Поскольку органические изоцианаты реагируют с атмосферной влагой, необходимо принимать специальные меры при отборе проб. Обычные методы пробоотбора, даже выполняемые быстро, могут подвергнуть изоцианат воздействию влаги и вызвать загрязнение пробы нерастворимой мочевиной; поэтому пробу всегда покрывают слоем инертного газа (например, азота, аргона или сухого воздуха).

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Органические изоцианаты представляют опасность при впитывании через кожу или при вдыхании паров.

ВНИМАНИЕ — Необходимо обеспечить адекватную вентиляцию в помещении и пользоваться защитными перчатками и очками.

7 Метод испытания А. Определение общего хлора в кислородной бомбе

7.1 Реактивы

7.1.1 Чистота реактивов

Во всех испытаниях необходимо применять химические вещества аналитической чистоты. Можно использовать другие классы чистоты, если заранее определить, что реактив имеет достаточную чистоту и позволит применять его без снижения точности определения. Если нет иных указаний, предполагается, что все реактивы должны соответствовать техническим условиям ISO 6353-2 и ISO 6353-3.

7.1.2 Чистота воды

Если нет иных указаний, используемая вода должна соответствовать классу 2 по ISO 3696.

7.1.3 Этиловый спирт — в соответствии с ISO 6353-2.

7.1.4 Азотная кислота (разбавленная) — При энергичном перемешивании добавляют 100 мл азотной кислоты (HNO_3 , удельная масса 1,42) к 100 мл воды, охлаждаемой на ледяной бане.

7.1.5 Кислород — Не содержащий воспламеняемых материалов и галогенных соединений.

7.1.6 Нитрат серебра, стандартный раствор (0,01 М) — Готовят 0,01 М-раствор нитрата серебра (AgNO_3), т проверяют достаточно часто, чтобы обнаружить изменение концентрации на 0,000 5 М, либо гравиметрическим способом, либо потенциометрическим титрованием с использованием стандартного раствора соляной кислоты (HCl).

7.1.7 Раствор карбоната натрия (50 г/л) — Растворяют 135 г декагидрата карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в воде и доводят водой до 1 л.

7.2 Аппаратура

7.2.1 Бутыль для взвешивания и весы — подходящие для взвешивания жидкой пробы по разности с точностью до 0,5 мг.

7.2.2 Кислородная бомба — Коррозионно-стойкий стальной реактор, обеспечивающий обработку чистым кислородом под давлением 40 атмосфер с последующим электрозажиганием искрой пробы с помощью находящейся внутри плавкой проволоки. Бомба должна выдерживать создание давления в результате горения пробы. Подходящим реактором можно считать Part Bomb No. 1108 (см. Рисунок 1). Можно использовать равноценное оборудование с внесением соответствующих изменений в процедуру.

7.2.3 Плавкая проволока — железо-никель-хромовая, No. 34 B & размера S.

7.2.4 Титриметр — автоматический (предпочтительно) или ручной, оснащенный парой хлор-серебряных электродов и микробюреткой вместимостью 10 мл.

7.2.5 Счетчик пузырьков — мерный цилиндр вместимостью 100 мл и подающая трубка или изогнутая в форме "L" стеклянная трубка, соединенная с отрезком резиновой трубки. Мерный цилиндр наполняют до отметки 50 мл водой, в которую добавляют 3 мл раствора AgNO_3 концентрацией 0,1 М и 1 каплю концентрированной азотной кислоты. Появляющаяся муть указывает, что при продувании бомбы удаляется газообразный HCl .

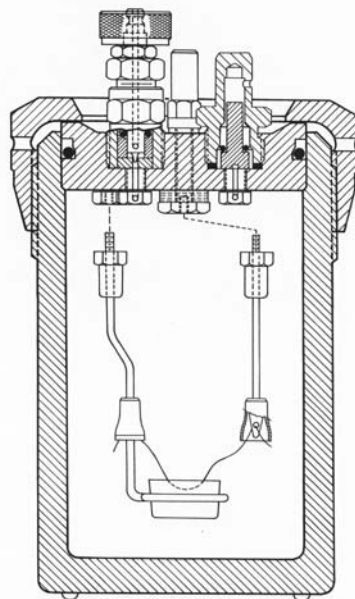


Рисунок 1 — Кислородная бомба Парра

7.3 Проведение испытания

7.3.1 Необходимо убедиться в отсутствии масла и смазки в бомбе, кислородных линиях и фитингах.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Незначительные количества масла и смазки могут вызвать сильный взрыв.

Если бомбой пользуются неоднократно, то на ее внутренней поверхности может образоваться пленка. Эту пленку удаляют путем вращения бомбы на токарном станке со скоростью 300 об/мин и полированием внутренней стороны наждачной бумагой Grit No. 2/0 или равноценной, покрытой светлым машинным маслом, затем пастой, изготовленной из оксида хрома и воды без крупки. С помощью этой процедуры удаляют пленку почти отовсюду, даже из глубоких выемок, при полировании поверхности. Перед применением бомбы промывают ее с мылом и водой, чтобы удалить остатки смазочно-охлаждающей жидкости или пасты. Бомбы с поверхностями, имеющими вмятины, использовать нельзя, потому что в выемках может остаться хлор из пробы.

7.3.2 Берут навеску 0,9 г пробы по разности с точностью до $\pm 0,0005$ г в капсулу для сжигания.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Если использовать более 1 г пробы, возникает значительная опасность.

7.3.3 На двух электродах закрепляют 100 мм железо-никелевую плавкую проволоку (7.2.3). Помещают капсулу для горения на петлевой электрод и устраивают проволоку в капсуле таким образом, чтобы она располагалась под поверхностью пробы, но не касалась капсулы. Наливают примерно 5 мл раствора Na_2CO_3 (7.1.7) в бомбу и небольшим резиновым шпателем смачивают внутреннюю поверхность бомбы, включая головку, по возможности, тщательно. Помещают головку бомбы в цилиндр, а наверх головки контактное кольцо, вручную плотно завинтив крышку. Закрывают наружный клапан с помощью специального ключа и осторожно открывают главный кислородный баллон. Помещают бомбу в настольный держатель и закрепляют держатель подходящего размера гексагональным ключом. Устанавливают переходник на заполненном кислородом соединении на входной клапан бомбы. Кислород подают медленно (чтобы предотвратить выдувание пробы из полости) под давлением от 20 до 25 атмосфер (от 2,03 МПа до 2,53 МПа). Закрывают рабочий клапан кислородного баллона и наблюдают за давлением по манометру на бомбе. Если постепенное понижение давления указывает на утечку, проверяют и подтягивают все соединения. Продолжать испытание, пока не устранена утечка и бомба не держит давление, нельзя. Сбрасывают давление из

кислородного резервуара и отсоединяют бомбу. Помещают гайку с накаткой на впускной клапан для кислорода и прочно закручивают.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Необходимо соблюдать особую осторожность с этого момента и до горения бомбы, охлаждения и выдувания кислорода.

7.3.4 Выдергивают штепсель блока зажигания бомбы. Резервуар блока зажигания бомбы заполняют на три четверти водой. Помещают бомбу в середину приемника блока зажигания и визуально контролируют утечку кислорода. Если игольчатый клапан не держит газ, слегка подтягивают набивной сальник. Не допускается поджигание бомбы, пока не будут устранены все утечки. Пускают воду для циркуляции и охлаждения вокруг бомбы, не отключая, пока бомба находится в приемнике.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Возникает серьезная опасность удара вблизи приемника блока зажигания бомбы при закорачивании блока зажигания. Прежде чем касаться приемника, необходимо отсоединить электрический штепсель.

7.3.5 Соединяют клемму в верхней части приемника блока зажигания с клеммой в верхней части бомбы. Вставляют пробки в охлаждающий приемник, подключают штепсель электрического блока поджигания и поджигают бомбу. Красный свет индикатора должен загореться, и затем погаснуть, показывая, что бомба горит надлежащим образом. Отключают электрический штепсель. Если бомба не зажглась, по указанию индикатора, осторожно трогают бомбу. Если она холодная, то испытание не прошло, и требуется повторить 7.3.1 - 7.3.5.

7.3.6 Дают бомбе остыть в течение не менее десяти минут, затем вынимают ее из приемника и присоединяют счетчик пузырьков к выходному клапану. Медленно и равномерно сбрасывают давление в течение примерно 2 мин. Когда весь газ вышел, открывают бомбу и исследуют содержимое. Следы непрогоревшей пробы или сажа указывают на неполное сгорание, тогда испытание требуется повторить.

7.3.7 осторожно моют головку бомбы, электроды, капсулу и стенки цилиндра водой следующим образом: споласкивают стенки цилиндра объемом порядка 25 мл воды для анализа и наполняют капсулу. Внутреннюю и наружную поверхность крышки бомбы скребут небольшим резиновым шпателем, затем споласкивают шпатель, так чтобы ополоски попали в бомбу. Смывают содержимое бомбы в химический стакан вместимостью 250 мл.

ПРИМЕЧАНИЕ Поскольку сложно сполоснуть последние следы хлорида со стенок бомбы, остаточный хлорид переносится от пробы к пробе. Поэтому рекомендуется избегать чередовать пробы с высоким и низким содержанием хлора.

Выпаривают смывы в химическом стакане примерно до 20 мл. Охлаждают до температуры ниже 10 °C и подкисляют раствор до реакции индикатора метилового красного добавлением по капле разбавленной HNO₃ (7.1.4). Вставляют хлор-серебряные электроды и добавляют от 60 мл до 100 мл этилового спирта, чтобы закрыть концы электродов. Охлаждают раствор до 10 °C, и титруют потенциометрически раствором 0,01 M AgNO₃, добавляя раствор AgNO₃ порциями объемом 0,1 мл вблизи конечной точки.

7.3.8 Титруют холостую пробу точно в соответствии с 7.3.1 - 7.3.7, без добавления испытуемой пробы.

7.4 Расчет

Рассчитывают общий хлор, в процентах, по формуле

$$3,55(A - B)C / m$$

где

A — раствор AgNO₃, потребовавшийся для титрования испытуемой пробы, мл;

B раствор AgNO_3 , потребовавшийся для титрования холостой пробы, мл;

C молярность раствора AgNO_3 ;

m масса использованной пробы, в г;

и 3,55 константа, соединяющая атомную массу хлора (35,5), преобразование миллиграммов в граммы (1 000), и преобразование в проценты (100).

7.5 Прецизионность и систематическая погрешность

Среди лабораторий PURMAC были проведены ограниченные межлабораторные испытания. Полученные результаты показали следующие значения прецизионности и систематической погрешности метода.

7.5.1 Прецизионность

7.5.1.1 Параллельные результаты одного и того же аналитика следует считать сомнительными, если они отличаются более чем на 0,015 % общего хлора.

7.5.1.2 Результаты, сообщенные разными лабораториями, следует считать сомнительными, если они отличаются более чем на 0,03 % общего хлора.

7.5.2 Систематическая погрешность

Систематическая погрешность представляет собой разность между ожиданием результатов испытания и принятым аттестованным значением. Не существует признанных стандартов, в соответствии с которыми можно оценить систематическую погрешность данного метода.

8 Метод испытания В. Определение общего хлора в кислородной колбе Шёнигера

8.1 Реактивы

8.1.1 Азотная кислота (разбавленная) — При энергичном перемешивании добавляют 100 мл азотной кислоты (HNO_3 , удельная масса 1,42) к 100 мл воды, охлаждаемой на ледяной бане.

8.1.2 Кислород — Не содержащий воспламеняемых материалов и галогенных соединений.

8.1.3 Нитрат серебра, стандартный раствор (0,01 М) — Готовят 0,01 М-раствор нитрата серебра (AgNO_3), т проверяют достаточно часто, чтобы обнаружить изменение концентрации на 0,000 5 М, либо гравиметрическим способом, либо потенциометрическим титрованием с использованием стандартного раствора соляной кислоты (HCl).

8.1.4 Раствор карбоната натрия (10 г/л) — Растворяют 27 г декагидрата карбоната натрия ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в воде и доводят водой до 1 л.

8.2 Аппаратура

8.2.1 Колба Шёнигера для сжигания — Химически стойкая, вместимостью 1 000 мл, узкогорлая (стандартное конусное соединение 24/40) колба Эрленмейера с платиновой проволокой размером 100 мм (априблизительно 4 дюйма) No. 18 , вплавленной в стеклянную пробку. С помощью пинцета, чтобы избежать загрязнения от пальцев, делают корзинку из платиновой сетки 45 меш 0,20 мм (0,007 8 дюйма) следующим образом.

ПРИМЕЧАНИЕ Ввиду незначительных количеств хлора, загрязнение от пальцев может дать заметную ошибку.