

塑料 聚氨酯生产用异氰酸酯
第 1 部分：总氯含量的测定

编制说明

（征求意见稿）

2025 年 6 月

1 任务来源

根据国标委发〔2024〕44号《关于下达2024年第七批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》，国家标准《塑料 聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 总氯含量的测定》由全国塑料标准化技术委员会归口，全国塑料标准化技术委员会聚氨酯分技术委员会执行，沧州大化股份有限公司（以下简称沧州大化）、黎明化工研究设计院有限责任公司（以下简称黎明院）为主要起草单位，该项目计划编号为20242854-T-606，项目周期16个月。

2 制定目的和意义

异氰酸酯是聚氨酯生产中重要的原料，用于生产各种聚氨酯材料，如软质泡沫塑料、涂料、浇铸型弹性体、铺装材料、防水涂料和胶黏剂等产品，其品质的高低对聚氨酯材料品质高低具有重要影响。

在异氰酸酯的生产过程中采用氯苯类有机溶剂，该类溶剂在产品中的残留会直接进入到聚氨酯的最终产品中，从而影响聚氨酯产品的颜色、气味及甲醛含量，严重时會大大降低产品品质及安全性，需要建立一种方法用于控制氯苯类有机溶剂在异氰酸酯中的残留量。

通过测定异氰酸酯中总氯的含量可以得知氯苯类有机溶剂的残留量。该方法的建立能有效控制产品中的不利因素，对提高产品品质及安全性具有重要意义。

3 国内外情况调研

异氰酸酯是所有聚氨酯材料必不可少的原料之一，其种类比较多，从原料工业化来源、经济性和产品物性等方面考虑，目前聚氨酯工业实际使用的异氰酸酯以二苯基甲烷二异氰酸酯（以下简称MDI）、甲苯二异氰酸酯（以下简称TDI）为主。其中MDI多用于制造热塑性聚氨酯、合成革树脂、鞋底树脂、喷涂聚氨酯（脲）树脂、单组分溶剂型胶黏剂等，TDI主要用于制造软质聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯涂料、浇筑型聚氨酯弹性体、胶黏剂、铺装材料和塑胶跑道等。还有一些小品种异氰酸酯，如脂肪族异氰酸酯类的六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、脂环族异氰酸酯类的异氟尔酮异氰酸酯（IPDI）是用于不黄变产品，芳香族异氰酸酯类的苯二亚甲基二异氰酸酯（NDI）、对苯二异氰酸酯（PPDI）用于高性能聚氨酯弹性体等，三异氰酸酯用作聚氨酯及其他树脂的交联剂等。目前行业中异氰酸酯

主要分类及部分年产能情况见表 1。

表 1 异氰酸酯主要分类及年产能

分类	产品名称	产品简称	全球 2024 年产能 (万吨)	国内 2024 年产能 (万吨)
芳香族 异氰酸 酯	二苯基甲烷二异氰酸酯	MDI	1131	380
	甲苯二异氰酸酯	TDI	325.7	126
	奈二异氰酸酯	NDI	—	—
	二甲基联苯二异氰酸酯	TODI	—	—
	对苯二异氰酸酯	PPDI	—	—
脂肪族 异氰酸 酯	六亚甲基二异氰酸酯	HDI	21	13
	四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯	TMXDI	—	—
	苯二亚甲基二异氰酸酯	XDI	—	—
脂环族 异氰酸 酯	异氟尔酮二异氰酸酯	IPDI	9.5	1.5
	二环己基甲烷二异氰酸酯	HMDI	4	1
	氢化 TDI	HTDI	—	—
	环己基二异氰酸酯	CHDI	—	—

目前关于总氯含量测定的标准国内有 GB/T 12009.1-1989 《异氰酸酯中总氯含量测定方法》、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》和石油行业中测试油品中的氯/硫含量普遍采用的微库伦法，国际标准有 ISO 26603:2017《塑料 用于生产聚氨酯的芳香族异氰酸酯 总氯含量的测定》，各种方法的对比见表 2。

表 2 总氯含量测试方法国内外标准的对比

标准号	标准名称	标准化对象	所用方法	方法优点	方法缺点
GB/T 12009.1-1989	异氰酸酯中总氯含量测定方法	TDI、MDI 和多亚甲基多苯基异氰酸酯	氧瓶燃烧法	设备成本低	检出限高、操作繁琐、有一定的危险性
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	TDI	氧瓶燃烧法	设备成本低	检出限高、操作繁琐、有一定的危险性
			氧弹法	设备成本低，行业中的使用率高	操作繁琐
ISO 26603:2017	塑料 用于生产聚氨酯的芳香族异氰酸酯 总氯含量的测定	芳香族异氰酸酯	氧弹法	设备成本低，行业中的使用率高	操作繁琐
			氧瓶燃烧法	设备成本低	检出限高、操作繁琐、有一定的危险性
石油行业	油品中的氯/硫含量的测定	油品	微库仑法	设备成本高，聚氨酯行业中使用率低	检出限低、操作方便、安全性高、准确度高

由表 2 可以看出，GB/T 12009.1-1989 和 GB/T 32477-2016 的标准化对象有

部分重复，技术内容也有部分重复，故两个标准可以整合为一个标准，且根据目前行业的发展，可扩大标准化对象，同时采标 ISO 26603:2017。

在石油行业中检测油品中的氯/硫含量普遍采用微库伦方法，该方法通过把样品中的氯在硫氯分析仪的裂解石英管中转变为能和电解液中滴定离子发生作用的氯离子，被载气带入滴定池同银离子反应： $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ ；滴定池中银离子浓度降低，指示电极对将变化的信号输入库仑放大器，然后由库仑放大器输出相应电流到电解电极对上。电解阳极电解生出所消耗的银离子，直至恢复原来的银离子浓度，测定所消耗的电量，根据法拉第电解定律就可计算样品中总氯含量。该方法的优点是检出限低、操作方便、安全性高、准确度高。

GB/T 12009.1-1989《异氰酸酯中总氯含量测定方法》和 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》在保障异氰酸酯的产品质量中发挥了重要作用，氧弹法与氧燃烧瓶法已使用多年，技术成熟，检测成本较低；微库伦法有数据验证基础，本次修订补充微库伦法，可将总氯含量测定方法的检出限降低，同时提高该指标检测的准确度、安全性与操作性。

4 主要工作过程

4.1 第一阶段（起草阶段）

2024 年 9 月任务下达后，全国塑料标准化技术委员会聚氨酯塑料分技术委员会（以下简称全国塑标委聚氨酯分委会）秘书处匙丹丹对全国异氰酸酯生产厂家进行了初步的调研，成立了以沧州大化为组长，黎明院、万华化学、美瑞新材、聚银化工等为组员的标准编制组。标准编制组查阅了国内外相关资料，确立了本标准的主题框架及主要技术内容，按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的编写要求，于 2024 年 11 月形成了标准草案稿。

4.2 第二阶段（征求意见阶段）

2024 年 12 月，聚氨酯分委会工作会在浙江杭州召开，沧州大化股份有限公司（以下简称沧州大化）、万华化学集团股份有限公司（以下简称万华化学）、美瑞新材料股份有限公司（以下简称美瑞新材）、甘肃银光聚银化工有限公司（以下简称聚银化工）等单位参会。会议对草案稿进行了讨论，根据各单位提出的意见和建议，沧州大化和聚氨酯分会秘书处匙丹丹对草案稿进行了修改和完善；匙

丹丹编制了验证方案，于 2025 年 2 月发至各参编单位。4 月底，返回有效验证数据的单位有沧州大化（赵大志）、万华化学（王勤隆）、美瑞新材（刘小林）、聚银化工（朱奕臻），赵大志和匙丹丹对数据进行统计分析，并补充至编制说明中，于 2025 年 6 月形成征求意见稿。

4.3 第三阶段（送审阶段）

4.4 第四阶段（报批阶段）

5 主要技术内容的确定原则与验证

5.1 主要技术内容的确定原则

本标准整合修订 GB/T 12009.1-1989《异氰酸酯中总氯含量的测定》和 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》，同时修改采用 ISO 26603:2017《塑料 用于生产聚氨酯的芳香族异氰酸酯 总氯含量的测定》，将标准化对象扩大到目前行业中所有的异氰酸酯，同时列入微库伦法、氧弹法、氧瓶燃烧法三种测定方法，既满足目前行业普遍的测定条件，又引进新技术，提升检测方法技术水平。结合国标体系优化建设改革，本标准名称定为《塑料 聚氨酯生产用异氰酸酯 第 1 部分：总氯含量的测定》，标准号沿用 GB/T 12009.1。

5.2 验证试验

5.2.1 概述

本标准的本次修订涉及到的主要技术变化有氧瓶燃烧法技术性细节修改、整合氧弹法、新增微库伦法、标准化对象范围扩大等，故验证试验包括三种方法对所有标准化对象的适用性验证、修改后的氧瓶燃烧法的重复性精密度验证、整合氧弹法适用性的验证、新增微库伦法的重复性精密度/正确度验证、氧瓶燃烧法/氧弹法/微库伦法的结果对比验证。

5.2.2 方法A:微库伦法的验证

5.2.2.1 重复性精密度的验证

GB/T 12009.1—198、9GB/T 32477—2016、ISO 26603: 2017 中均不涉及微库伦法，本次修订中的微库伦法为新增方法，目前正处于修订状态的 ISO 26603 中也对该方法进行了补充。经查阅，相关标准有 SH/T 1757-2006《工业芳烃中有机氯的测定 微库伦法》、ASTM D5808-2020《芳香烃类和相关化学品中氯的

测定 微库仑法》。

万华化学、美瑞科技使用正文中描述的微库仑法对各自代表性样品的总氯含量进行六平行测定，测定结果见表 3。

表 3 微库仑法重复性精密度的验证数据

序号	实验室	类别	批号	总氮含量/%							重复性 标准偏差 %	相对 标准 偏差 %	重复性 限 %
				1	2	3	4	5	6	均值			
1	万华化学	MDI	MDI-50-1	0.0007	0.0006	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.00004	6.0	0.0001
2			MDI-50-2	0.0005	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.00005	9.1	0.0001
3			MDI-100-1	0.0006	0.0005	0.0005	0.0006	0.0006	0.0005	0.0006	0.00005	10.0	0.0002
4			MDI-100-2	0.0007	0.0006	0.0006	0.0005	0.0006	0.0006	0.0006	0.00006	10.5	0.0002
5		TDI	TDI80-1	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.00010	2.5	0.0003
6			TDI80-2	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.00025	6.2	0.0007
7		PM	PM-1	0.093	0.086	0.091	0.095	0.091	0.089	0.091	0.00312	3.4	0.0088
8			PM-2	0.091	0.090	0.094	0.088	0.092	0.091	0.091	0.00195	2.1	0.0055
9		HDI	HDI-1	0.005	0.006	0.006	0.005	0.005	0.006	0.005	0.00015	2.8	0.0004
10		IPDI	IPDI-1	0.011	0.011	0.012	0.011	0.011	0.012	0.011	0.00052	4.6	0.0015
11	美瑞科技	MDI	20250319	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.00010	8.3	0.0003
12		CHDI	20250312	0.003	0.003	0.004	0.004	0.003	0.004	0.004	0.00013	3.6	0.0004
13		PPDI	20250221	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005	0.005	0.005	0.00022	4.2	0.0006
14		HMDI	20250314	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.00014	2.8	0.0004
15	美瑞科技	HDI	20250327	0.038	0.038	0.039	0.039	0.039	0.038	0.038	0.00034	0.9	0.0010
16			20250327	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.00013	6.3	0.0004
17			20250327	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.00014	3.4	0.0004
18			20250327	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.00006	1.1	0.0002
19			20250327	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.00013	1.8	0.0004

由表 3 中的数据可以看出，用微库仑法对试样的总氯含量进行测定，总氯含量水平为 0.0006 %~0.091 %，相对标准偏差为 0.9 %~10.5 %，检出限低，重复性好。取 95%置信水平，当总氯含量水平不大于 0.010 %时，重复性限为 0.0001 %~0.0007 %，当总氯含量水平为 0.010 %~0.050 %时，重复性限为 0.001 %~0.002 %，当总氯含量水平大于 0.050 %时，重复性限为 0.006 %~0.009 %。根据该指标在实际中的应用情况及验证数据，本标准规定微库仑法测定异氰酸酯中总氯含量时，当总氯含量水平为不大于 0.010 % 时，两平行测定结果的最大绝对差值不大于 0.001 %，当总氯含量水平为 0.010 %~0.050 %时，两平行测定结果的最大绝对差值不大于 0.003 %，当总氯含量水平大于 0.050 %

时，两平行测定结果的最大绝对差值不大于 0.010 %。

5.2.2.2 正确度的验证

用标物配置不同总氯含量水平的试样，以理论加标量为可接受参照值，用微库仑法对加标试样进行总氯含量的测定，测定结果见表4。

表 4 微库仑法正确度的验证数据

序号	实验室	类别/批号	理论加标量 X_1 mg/kg	测试加标量 X_2 mg/Kg	偏倚值/(mg/kg)	偏倚 判断
					X_2-X_1	
1	万华化学	TDI80-2	3.55	3.51	-0.04	不显著
2			3.75	3.68	-0.07	不显著
3			1.93	1.97	0.04	不显著
4		PM-1	4.17	4.30	0.13	不显著
5			4.19	4.13	-0.06	不显著
6			4.13	4.11	-0.02	不显著
7	美瑞科技	HDI-20	20.0	19.9	-0.1	不显著
8		HDI-40	40.0	40.7	0.7	不显著
9		HDI-60	60.0	59.9	-0.1	不显著
10		HDI-70	70.0	71.0	1.0	不显著

由表4中的数据可以看出，以理论加标量为可接受参照值，用微库仑法对加标试样的总氯含量进行测定，偏倚值为-0.1 mg/kg~1.0 mg/kg, 偏倚不显著。

综上，用微库仑法对异氰酸酯总氯含量进行测定，检出限低，重复性好，结果正确度高，本标准将微库仑法列为方法A，且为仲裁法。

5.2.3 方法 B：氧弹法的验证

5.2.3.1 精密度的验证

GB/T 12009.1-1989 中不涉及氧弹法，本次修订中的氧弹法，从方法的规范性和严谨性出发，主要依据 GB/T 32477-2016，并对标 ISO 26603: 2017。

a) 修订后的氧弹法与 GB/T 32477-2016 相比变化如下：

- 1) 仪器和设备中，增加了分析天平和称量瓶（见 8.2.6、8.2.7）；
- 2) 试剂和材料中，删除了乙醇、浓硝酸、0.1 mol/L 硝酸银标准滴定溶液（见 2016 版 5.2.2、5.2.3、5.2.6）；
- 3) 结果计算与表达上，增加了平行次数、取值方式、结果保留位数的规定（见 8.4）。

b) 修订后的氧弹法与 ISO 26603: 2017 相比，变化如下：

- 1) 试剂和材料中，删除了乙醇（见 ISO 26603：2017 中 7.1.3），增加了氧气纯度的要求（见 8.1.5，ISO 26603：2017 中 7.1.5），增加了 0.01 mol/L 硝酸银标准滴定溶液保质期的要求（见 8.1.3，ISO 26603：2017 中 7.1.6），增加了甲基红指示液（见 8.1.4）；
- 2) 设备和仪器中，更改了分析天平的精度（见 8.2.6，ISO 26603：2017 中 7.2.1），增加了点火装置的具体设备名称及相关参数（见 8.2.2、8.2.3），更改了气泡计数器的名称（见 8.2.5，ISO 26603：2017 中 7.2.5），更改了精密度要求（见附录 A.2, ISO 26603：2017 中 7.5.1）。

按上述修订后的氧弹法由沧州大化、甘肃银光对各自代表性样品的总氯含量进行测定，测定结果见表 5。

表 5 氧弹法重复性精密度的验证数据

序号	验证单位	类别	批号	总氯含量/%							重复性标准偏差/%	相对标准偏差 %	重复性限 %
				1	2	3	4	5	6	均值			
1	沧州大化	TDI	1#（T-80）	0.022	0.020	0.024	0.021	0.022	0.020	0.021	0.001	6.5	0.004
2			2#（T-80）	0.017	0.016	0.018	0.020	0.020	0.018	0.018	0.001	8.0	0.004
3			3#（T-80）	0.020	0.020	0.023	0.018	0.019	0.017	0.020	0.002	10.6	0.006
4			4#（T-80）	0.019	0.018	0.018	0.022	0.019	0.018	0.019	0.001	6.9	0.004
5			5#（T-80）	0.017	0.017	0.018	0.018	0.021	0.019	0.018	0.002	8.3	0.004
6	甘肃银光	TDI	1#(T-80)	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.000	2.6	0.001
7			2#(T-100)	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.000	4.6	0.001
8			3#(T-65)	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.000	1.5	0.000
9			4#(T-80)	0.011	0.010	0.011	0.010	0.011	0.011	0.011	0.000	2.6	0.001
10			5#(T-80)	0.006	0.006	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006	0.000	3.8	0.001

由表 5 中的数据可以看出，用修订后的氧弹法对试样进行测定，总氯含量水平为 0.004 %~0.021 %，相对标准偏差为 1.5 %~10.6 %，相对标准偏差小，重复性好。取 95 %置信水平，当总氯含量水平为小于等于 0.010 % 时，重复性限

为 0.000 %~0.001 %，当总氯含量水平为 0.010 %~0.030 %时，重复性限为 0.001 %~0.006 %，远低于原标准中重复性精密度的规定（GB/T 32477-2016 中为不大于 0.010 %，ISO 26603: 2017 中为 0.015 %）。根据该指标在实际中的应用情况及验证数据，本标准规定氧弹法测定异氰酸酯中总氯含量时，当总氯含量水平为小于等于 0.010 % 时，两平行测定结果的最大绝对差值不大于 0.002 %，当总氯含量水平为 0.010 %~0.030 %时，两平行测定结果的最大绝对差值不大于 0.007 %。

因国内验证时间及条件的限制，再现性精密度保留 GB/T 32477-2016 中的不大于 0.025 %，不再进行验证。

5.2.3.2 检出限的验证

在本次修订的调研中，氧弹法是目前国内聚氨酯行业中测量总氯含量最主要的方法，设备成本较低且在行业中有广泛的应用基础，但随着行业产品生产技术水平的提升，产品中总氯的含量越来越低，氧弹法的检出限可能不够低，对总氯低含量水平的样品进行测定存在正确度偏倚较大、重复性精密度较差的问题。

本次修订对氧弹法的检出限进行了验证。由沧州大化、美瑞科技、甘肃银光用氧弹法对梯度含量的样品进行测定，具体测定数据见表 6。

表 6 氧弹法对梯度含量样品的测定结果

序号	实验室	类别	批号	标物 X0 mg/kg	总氯含量/(mg/kg)			偏倚 $ X - X_0 $ mg/kg	相对偏倚 %	平行差 mg/kg	相对平行差 %
					1	2	均值 X				
1	沧州大化	TDI	1# (T-80) 稀释	10.0	-2.1	-16.2	-9.0	19.0	190.0	14.1	156.7
2	甘肃银光	MDI	MDI-100	10.0	2.0	11.0	6.0	4.0	40.0	9.0	150.0
3	美瑞科技	HDI	20250327	20.0	31.0	42.0	36.5	16.5	82.5	11.0	30.1
4	甘肃银光	TDI	4# (T-80) 稀释	20.0	17.0	24.0	20.0	0.0	0.0	7.0	35.0
5	沧州大化	TDI	1# (T-80) 稀释	30.0	31.9	45.2	39.0	9.0	30.0	13.3	34.1
6	甘肃银光	TDI	4# (T-80) 稀释	30.0	29.0	35.0	32.0	2.0	6.7	6.0	18.8
7	美瑞科技	HDI	20250327	40.0	68.7	52.4	60.6	20.6	51.5	16.3	26.9

表 6 氧弹法对梯度含量样品的测定结果(续)

序号	实验室	类别	批号	标物 X0 mg/kg	总氯含量/(mg/kg)			偏倚 $ X - X_0 $ mg/kg	相对偏倚 %	平行差 mg/kg	相对平行差 %
					1	2	均值 X				
8	甘肃银光	TDI	2#(T-100)	40.0	38.0	42.0	40.0	0.0	0.0	4.0	10.0
9	甘肃银光	TDI	TDI-80	50.0	47.0	48.0	48.0	2.0	4.0	1.0	2.1
10	美瑞科技	HDI	20250327	60.0	66.1	70.2	68.2	8.2	13.7	4.1	6.0
11	甘肃银光	TDI	3#(T-65)	60.0	62.0	60.0	61.0	1.0	1.7	2.0	3.3
12	沧州大化	TDI	1#(T-80) 稀释	70.0	58.3	64.3	61.0	9.0	12.9	6.0	9.8
13	美瑞科技	HDI	20250327	70.0	58.7	62.8	60.8	9.2	13.1	4.1	6.7
14	甘肃银光	TDI	1#(T-80)	70.0	72.0	69.0	70.0	0.0	0.0	3.0	4.3
15	沧州大化	TDI	1#(T-80)	200.0	197.1	183.8	190.0	10.0	5.0	13.3	7.0

由表6中的数据可以看出，以标物浓度为可接受参照值，用氧弹法进行标物总氯含量的测定：验证总氯含量小于40.0 mg/kg的标物共8批次，从测定结果的正确度来看，其中5批标物测定结果的相对偏倚为30.0 %~190.0 %，大于15.0 %，另外3批次为甘肃银光检测，为0.0 mg/kg~6.7 mg/kg，小于15.0 %；从重复性精密度来看，8批次标物测定结果的相对平行差为10.0 %~156.7 %，均不小于10 %。验证总氯含量大于40 mg/kg的标物共7批次，从测定结果的正确度来看，7批次标物测定结果的相对偏倚均小于15 %；从重复性精密度来看，7批次标物测定结果的相对平行差均小于10 %。

综上，用氧弹法对总氯含量进行测定，当总氯含量小于等于40 mg/kg时，测定结果的正确度偏倚较大，重复性精密度较差，当总氯含量大于40 mg/kg时，测定结果的正确度偏倚小，重复性精密度好，氧弹法测定异氰酸酯总氯含量的检出限大致为40 mg/kg。故在本标准中，将氧弹法列为方法B，适用于总氯含量大于40 mg/kg样品的测定。

5.2.4 方法 C：氧瓶燃烧法的验证

在国内的调研中，氧瓶燃烧法因设备的安全防护性不高，已基本不再使用，

但在国际标准的修订中，本方法仍在用，为与 ISO 26603 对标，本次国标的修订中仍保留该方法，顺序调整至方法 C，并结合目前的技术水平，对该方法的技术细节进行更新与完善。

5.2.4.1 试剂和材料

修订后的氧瓶燃烧法中试剂和材料与 GB/T 12009.1-1989 、GB/T 32477-2016 和 ISO 26603: 2017 内容的对照如下：

- a) 修订后的标准与 GB/T 12009.1-1989 相比，删除了标定或配标准滴定溶液时的溶液（见 1989 版中的 3.1 氯化钠标准溶液），删除了不再使用的辅助材料（见 1989 版中的 3.7 透明胶纸袋），增加了辅助材料（见 9.1.5 氧气、9.1.7 滤纸），增加了脱脂棉的要求（见 9.1.6）；
- b) 修订后的标准与 GB/T 32477-2016 相比，删除了标定或配标准滴定溶液所用试剂浓硝酸；增加了 0.01 mol/L 硝酸银标准滴定溶液的有效期（见 9.1.3），增加了甲基红指示液（见 9.1.4），更改了脱脂棉重量要求（见 9.1.6, 2016 版 6.1.2）；
- c) 修订后的标准与 ISO 26603: 2017 相比，增加了 0.01 mol/L 硝酸银标准滴定溶液有效期的具体要求（见 9.1.3），增加了甲基红指示液（见 9.1.4），增加了辅助材料（见 9.1.6 脱脂棉、9.1.7 滤纸），增加了氧气纯度的要求（见 9.1.5）。

5.2.4.2 仪器设备

修订后的氧瓶燃烧法中仪器设备与 GB/T 12009.1-1989 、GB/T 32477-2016 和 ISO 26603: 2017 的对比如下：

- a) 修订后的标准与 GB/T 12009.1-1989 相比，增加了氧燃烧瓶质地、瓶口、瓶塞的要求（见 9.2.1, 1989 版中的 4.1），增加了铂篮载样装置制作的具体操作步骤及安装位置的要求（见附录 B），增加了电位滴定仪的要求（见 9.2.2, 1989 版中的 4.2），删除了 pH 计、银电极、双液接甘汞电极、磁力加热搅拌器、滴定管（见 1989 版中的 4.3、4.4、4.5），增加了称量瓶规格的要求（见 9.2.3, 1989 版中的 4.7）；
- b) 与 GB/T 32477-2016 相比，增加了铂篮载样装置制作的具体操作步骤（见附录 B）；

- c) 与 ISO 26603: 2017 相比, 增加了铂篮载样装置安装位置的要求(见附录 B), 增加了电位滴定仪中搅拌装置和微量滴定管的要求(见 9.2.2), 增加了称量瓶规格的要求(见 9.2.3)。

5.2.4.3 测定步骤

修订后的氧瓶燃烧法中测定步骤与 GB/T 12009.1-1989、GB/T 32477-2016 和 ISO 26603: 2017 的对比如下:

a) 修订后的标准与 GB/T 12009.1-1989 相比, 更改了称量样品与氧气吹扫的顺序(见 9.3.1、9.3.2, 1989 版中的 5.1、5.2), 更改了氧气吹扫氧燃烧瓶的时间(见 9.3.1, 1989 版中的 5.2), 更改了称量样品的精确位数(见 9.3.2, 1989 版中的 5.1), 更改了燃烧完成后的放置时间(见 9.3.4, 1989 版中的 5.4), 增加了燃烧样品的次数(见 9.3.5、9.3.6), 更改为电位滴定(见 9.3.7, 1989 版中的 5.5);

b) 修订后的标准与 GB/T 32477-2016 相比, 没有技术变化;

c) 修订后的标准与 ISO 26603: 2017 相比, 更改了称量样品的精确位数(见 9.3.2, ISO 26603:2017 中的 8.3.2)。

5.2.4.4 结果计算与表达、精密度和偏差

修订后的氧瓶燃烧法中结果计算与表达、精密度和偏差与 12009.1-1989、GB/T 32477-2016 和 ISO 26603: 2017 的对比如下:

a) 修订后的标准与 GB/T 12009.1-1989 相比, 增加了结果保留位数的规定(见 9.4), 更改了重复性精密度的规定(见附录 A.2, 1989 版中的第 7 章), 增加了再现性精密度的规定(见附录 A.2);

b) 修订后的标准与 GB/T 32477-2016 相比, 增加了平行次数、取值方式、结果保留位数的规定(见 9.4), 更改了重复性精密度的规定(见附录 A.2, 2016 版中的附录 A.2);

c) 修订后的标准与 ISO 26603: 2017 相比, 增加了平行次数、取值方式、结果保留位数的规定(见 9.4); 更改了重复性精密度和再现性精密度的规定(见附录 A.2, ISO 26603: 2017 中的 8.5)。

综上所述, 修订后的氧瓶燃烧法的技术变化是依据了 GB/T 12009.1-1989、GB/T 32477-2016、ISO 26603: 2017, 从技术的严谨性出发, 整合了三个标准的

相关内容。对修订后的氧瓶燃烧法由沧州大化对本单位 5 批代表性样品、美瑞科技 7 批代表性样品、甘肃银光 5 批代表性样品的总氯含量进行测定，测定结果见表 7。

表 7 氧瓶燃烧法重复性精密度的验证数据

序号	样品	总氯含量/%			平行差/%
		1	2	均值	
1	TDI-1	0.020	0.025	0.022	0.005
2	TDI-2	0.017	0.015	0.016	0.003
3	TDI-3	0.021	0.019	0.020	0.002
4	TDI-4	0.017	0.019	0.018	0.002
5	TDI-5	0.018	0.016	0.017	0.002
6	万华 TDI	0.002	0.003	0.003	0.001
7	万华 MDI	0.001	0.000	0.001	0.001
8	美瑞 HDI-20	0.003	0.003	0.003	0.000
9	美瑞 HDI-40	0.005	0.004	0.004	0.001
10	美瑞 HDI-60	0.005	0.006	0.005	0.001
11	美瑞 HDI-70	0.008	0.007	0.007	0.001
12	美瑞 CHDI-35	0.005	0.005	0.005	0.001
13	美瑞 PPDI-40	0.002	0.002	0.002	0.000
14	聚银化工-1	0.007	0.007	0.007	0.001
15	聚银化工-2	0.006	0.007	0.007	0.001
16	聚银化工-3	0.007	0.007	0.007	0.000
17	聚银化工-4	0.009	0.009	0.009	0.001
18	聚银化工-5	0.007	0.006	0.007	0.001

由表 7 中数据可以看出，沧州大化用氧瓶燃烧法对 18 批的异氰酸酯中总氯含量进行测定，总氯含量水平为不大于 0.030 %，当总氯含量水平为小于等于 0.010% 时，平行差为 0.000 %~0.001 %，当总氯含量水平为 0.010 %~0.030 % 时，平行差为 0.002 %~0.005 %，远低于原标准中重复性精密度的规定（GB/T 12009.1—1989 为不大于 0.015 %、GB/T 32477—2016 为不大于 0.010 %、ISO 26603: 2017 为 0.015 %）。根据该指标在实际中的应用情况及平行验证数据，本标准规定氧瓶燃烧法测定异氰酸酯中总氯含量时，当总氯含量水平为小于等于 0.010 % 时，两平行测定结果的最大绝对差值不大于 0.002 %，当总氯含量水平为 0.010 %~0.030 %时，两平行测定结果的最大绝对差值不大于 0.007 %。

因国内验证条件的限制，再现性精密度保留 GB/T 32477-2016 中的不大于 0.025%，不再进行验证。

5.2.5 氧弹法/氧瓶燃烧法与微库仑法间测定结果的验证

各参编单位使用正文中描述的微库仑法、氧弹法、氧燃烧瓶法分别测定各自单位代表性样品的总氯含量，测定结果见表8。

表 8 微库仑法、氧弹法、氧瓶法的测定结果对比

序号	验证单位	类别	批号	方法 A mg/kg	方法 B mg/kg	方法 C mg/kg	相对偏差/%	
							(A-B) /A	(A-C) /A
1	美瑞科技	MDI	20250319	12.0	2.0	-6.0	83.3	150.0
2	美瑞科技	HDI-20	20250327	20.0	37.0	26.0	85.0	30.0
3	甘肃银光	TDI	1 [#] (T-80)	30.8	69.3	68.8	125.3	123.4
4	甘肃银光	TDI	2 [#] (T-100)	31.3	40.0	65.4	27.8	108.9
5	甘肃银光	TDI	5 [#] (T-80)	34.8	63.2	67.6	81.6	94.3
6	美瑞科技	CHDI	20250312	35.0	48.0	51.0	37.1	45.7
7	美瑞科技	HDI-40	20250327	41.0	61.0	44.0	48.8	7.3
8	甘肃银光	TDI	3 [#] (T-65)	41.9	61.7	71.0	47.3	69.5
9	美瑞科技	PPDI	20250221	51.0	28.0	19.0	45.1	62.7
10	美瑞科技	HDI-60	20250327	60.0	68.0	51.0	13.3	15.0
11	美瑞科技	HDI-70	20250327	71.0	61.0	75.0	14.1	5.6
12	甘肃银光	TDI	4 [#] (T-80)	85.0	104.8	91.1	23.3	7.1
13	沧州大化	TDI	1 [#] (T-80)	197.4	214.2	233.1	8.5	18.0
14	沧州大化	TDI	2 [#] (T-80)	211.1	181.3	158.5	14.2	24.9
15	沧州大化	TDI	3 [#] (T-80)	194.8	195.3	200.5	0.3	2.9
16	沧州大化	TDI	4 [#] (T-80)	216.4	189.1	176.1	12.6	18.6
17	沧州大化	TDI	5 [#] (T-80)	213.4	182.0	165.3	14.7	22.5

由表8中数据可以看出，分别用微库仑法、氧弹法、氧瓶法对同一样品的总氯含量进行测定，以微库仑法为对照值，对总氯含量水平低于60.0 mg/kg的样品，氧弹法与微库仑法的相对偏差为27.8 %~125.3 %，氧瓶燃烧法与微库仑法的相对偏差为7.3 %~150 %，氧弹法、氧瓶燃烧法与微库仑法偏差大；对总氯含量水平不小于60.0mg/kg的样品，氧弹法与微库仑法的相对偏差为0.3 %~23.3 %，氧瓶燃烧法与微库仑法的相对偏差为2.9 %~24.9 %，氧弹法、氧瓶燃烧法与微库仑法偏差行业可接受。

6 本标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准不涉及专利问题。

7 预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

异氰酸酯是聚氨酯生产中重要的原料，用于生产各种聚氨酯材料，如软质泡沫塑料、涂料、浇铸型弹性体、铺装材料、防水涂料和胶黏剂等产品，在异氰酸

酯的生产过程中采用氯苯类有机溶剂，该类溶剂在产品中的残留会直接进入到聚氨酯的最终产品中，从而影响聚氨酯产品的颜色、气味及甲醛含量，严重时會大大降低产品品质及安全性。

本标准通过测定异氰酸酯中总氯的含量可以得知氯苯类有机溶剂的残留量。为了保障异氰酸酯的产品质量，适应现行市场情况与企业实际使用，修订该标准的是非常必要的。该标准的修订符合国家对产品质量控制的相关法律法规及政策规划。该标准实施后，能大大的促进异氰酸酯产业的发展，从而提高该产业整体的技术水平。

本标准的修订对有效控制产品中的不利因素提高产品品质及安全性具有重要意义。

8 与国际、国外对比情况

本标准将GB/T 32477-2016进行整合到GB/T 12009.1-1989的同时修改采用ISO 26603: 2017并将应用范围扩展至异氰酸酯，并添加新的测试方法微库伦法。并对测定的结果表达的有效位数和精密度进行了规定。

本标准通过对国内几家代表性异氰酸酯厂家样品进行验证实验，通过实验数据的对比分析确定了各方法的检出限及重复性、精密度，完善了各检测方法的适用范围。

基于上述内容的完善，经审查会专家讨论，认为本标准水平为国际先进水平。

9 与现行相关法律、法规、规章和强制性标准的关系

本标准与现行法律、法规、规章和强制性标准协调一致。

10 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准制定过程中无重大分歧意见。

11 标准性质的建议说明

本标准建议为推荐性标准。

12 贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准自发布之日起三个月后实施。