

芳香族异氰酸酯中间物质酸度含量方法优化研究

夏锦正，景霞，张学聪，高倩倩

（万华化学（宁波）有限公司，浙江 宁波，315812）

摘要：按照 GB/T12009.5-2016《聚氨酯生产用芳香族异氰酸酯 第 5 部分：酸度测定》中的方法 A^[1]对芳香族异氰酸酯类中间物质中酸度含量分析时，存在电位曲线对拐点的识别不明显，检测方法在重复性和再现性方面差，样品的复验率高等问题，直接影响分析检测效率，造成很大的资源浪费；

此外，在光气化过程中，多胺与光气及氯气发生反应生成关键的中间物质，如果氢气和甲烷超标，则会与氯气快速反应生成氯化氢，并放出大量的热。由于放热温度到达 250 度以上，在高温下氯气和铁直接反应生成氯化铁，从而破坏设备，所以要尽量减少原料气中的氢为宜，因此通过关键的中间物质中酸度（以 HCl 计）的趋势，可以间接的判断系统中氢离子的波动趋势，避免过高的氢离子引入对下游设备造成腐蚀，以及产品活性的降低，因此分析的意义重大。

关键词：酸度含量；芳香族；方法优化；

1.具体开展工作

1.1. 实验原理

表 1 优化前后方法原理对比

原方法	优化后
异氰酸酯试样与过量的甲醇和共溶剂反应生成氨基甲酸酯，在生成氨基甲酸酯过程中试样中的酸释放到溶剂体系中，用氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液电位滴定，计算出酸度。	异氰酸酯试样与过量的甲醇和共溶剂反应生成氨基甲酸酯，在生成氨基甲酸酯过程中试样中的酸释放到溶剂体系中，加入过量的氢氧化钾-甲醇溶液，然后用盐酸标准溶液滴定氢氧化钾-甲醇，计算出酸度。

图 1 原方法的电位滴定图（如下）

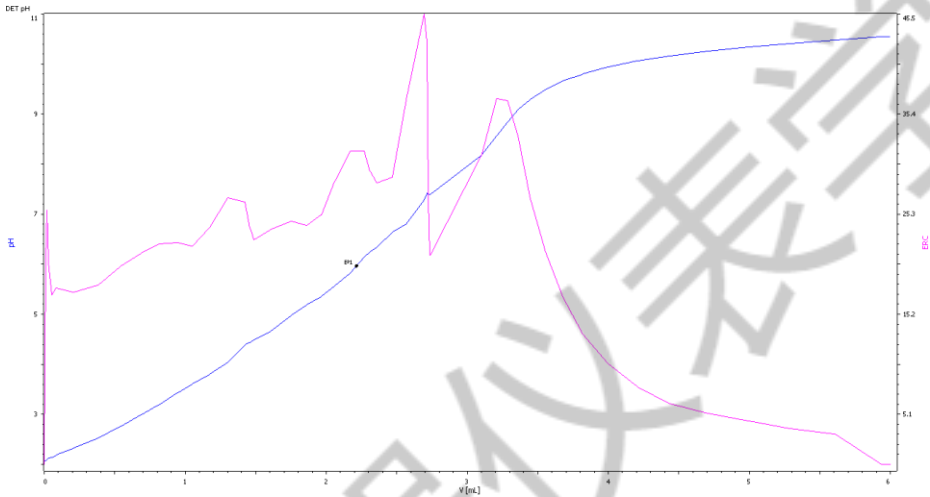
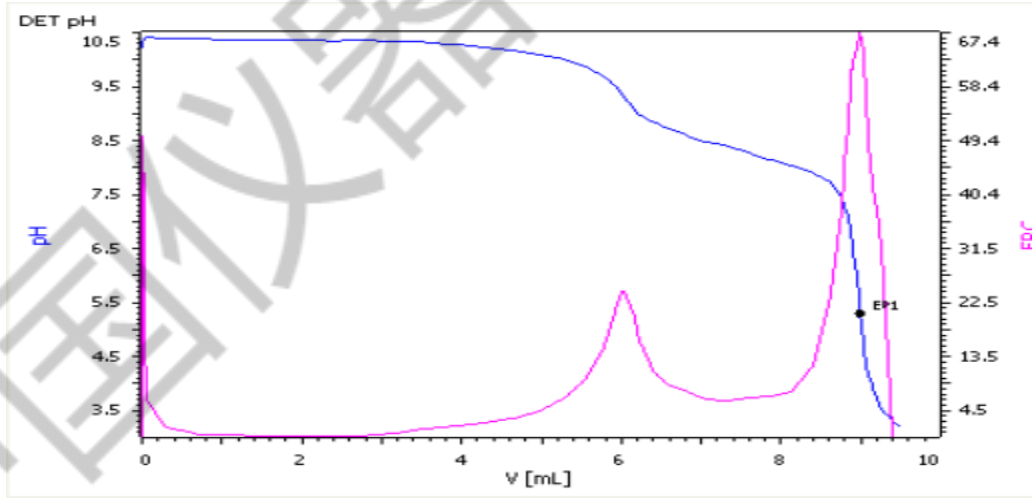


图 2 优化后的电位滴定图（如下）



1.2. 实验分析

1.2.1. 实验设备及参数

- 1)设备：瑞士万通 905 电位滴定仪
- 2)滴定模式：DET-pH 模式
- 3)标液：0.01mol/L 的盐酸
- 4)电极：非水相 pH 电极
- 5)预加体积：4ml 0.02mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液
- 6)滴定速度：用户
- 7)停止等当点：2
- 8)到达等当点后加液体积：1ml
- 9)终点判断：带测量值窗口评估

下限 pH	上限 pH	等当点识别标准	等当点识别
5.0	7.0	5	最大

1.2.2. 实验过程

称取约 10.0000g 的芳香族异氰酸酯类中间物质试样，加入 50ml 甲苯溶解试样，再加入 100ml 甲醇。放入转子搅拌，盖上表面皿，放置在多头磁力搅拌器上搅拌 20min，在搅拌的过程中甲醇与异氰酸根发生醇解反应生成氨基甲酸酯并释放出酸，加入过量的 0.02mol/L 氢氧化钾-甲醇标准溶液与试样中的酸反应，用 0.01mol/L 的盐酸标准溶液滴定剩余的氢氧化钾-甲醇标准溶液，用自动电位滴定仪滴定，同时做空白值。

1.2.3. 结果计算

记酸度以盐酸计为 C，数值以%表示，结果保留五位小数，按下式计算：

$$C = \frac{(V_{\text{空白}} - V_1) \times C_{\text{HCl}} \times 0.03646 \times 100}{M}$$

式中：

V₁——滴定试样时消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

V_{空白}——滴定空白时消耗的盐酸标准溶液的体积，mL；

C_{HCl}——0.01mol/L 盐酸标准溶液的浓度，mol/L；

36.46——常数，HCL 摩尔质量，g/mol

M——样品称取质量；

1.3. 结果验证

1.3.1. 方法间的差异性检验

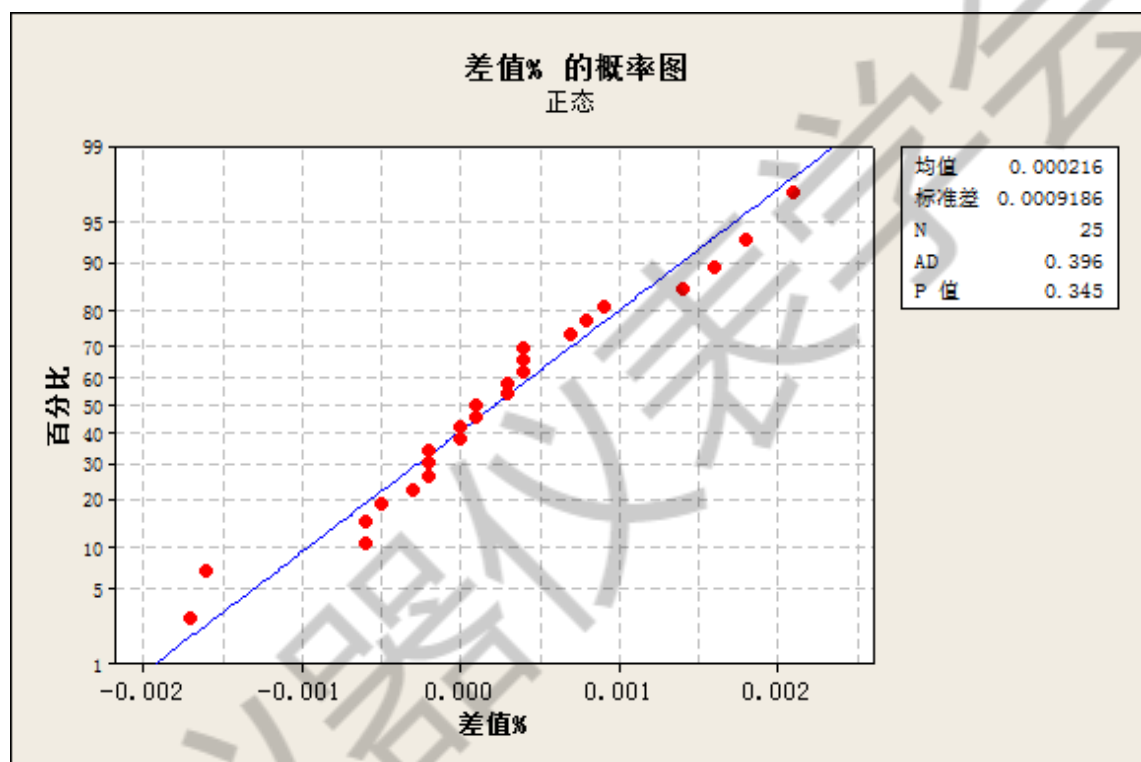
随机选取 25 个样品，分别采用 GB/T12009.5-2016《聚氨酯生产用芳香烃异氰酸酯 第 5 部分：酸度测定》中的方法 A 和优化后的返滴定法的测值的极差进行正态性检验，对两种方法测量结果进行样本配对 T 检验，通过 P 值来反映两种方法的差异性。

表 2 原方法与优化后的返滴定法的数据差值汇总表

序号	位号	返滴定%	直接滴定%（原方法）	差值%
1	A1	0.0148	0.0154	-0.0006
2	A1	0.0123	0.0139	-0.0016
3	A1	0.0128	0.0128	0.0000
4	B1	0.0105	0.0104	0.0001
5	A1	0.0136	0.0136	0.0000
6	A1	0.0109	0.0108	0.0001
7	B1	0.0105	0.0102	0.0003
8	A1	0.0102	0.0104	-0.0002
9	B1	0.0104	0.0096	0.0008
10	B1	0.0088	0.0085	0.0003
11	A1	0.0116	0.0102	0.0014
12	A1	0.0108	0.011	-0.0002
13	A1	0.0104	0.0121	-0.0017
14	A1	0.0111	0.0117	-0.0006
15	A1	0.0121	0.0126	-0.0005
16	A1	0.0098	0.0094	0.0004
17	B1	0.0098	0.0094	0.0004
18	B1	0.0113	0.0092	0.0021
19	A1	0.0141	0.0123	0.0018

20	A1	0.0097	0.009	0.0007
21	A1	0.0099	0.0083	0.0016
22	B1	0.01	0.0091	0.0009
23	A1	0.0131	0.0134	-0.0003
24	A1	0.0107	0.0103	0.0004
25	A1	0.013	0.0132	-0.0002

图3 差值的正态性检验及配对 T 检验结论



配对 T 检验和置信区间: 返滴定%, 直接滴定%

返滴定% - 直接滴定% 的配对 T

	N	均值	标准差	均值标准误
返滴定%	25	0.011288	0.001546	0.000309
直接滴定%	25	0.011072	0.001917	0.000383
差值	25	0.000216	0.000919	0.000184

平均差的 95% 置信区间: (-0.000163, 0.000595)

平均差 = 0 (与 ≠ 0) 的 T 检验: T 值 = 1.18 P 值 = 0.251

通过差值的正态分布概率图可以知晓 P 值为 $0.345 > 0.05$, 数据满足正态分布。

通过两个方法间的配对 T 检验分析得知，P 值为 $0.251 > 0.05$ ，说明两个方法间没有显著性的差异，可以相互替代。

1.3.2. 测量系统稳定性试验

随机选取 10 个样品，由高、张、景三人用返滴定法对每个样品测量三次，测量结果进行 MSA 分析，根据分析结果来判定测量系统的稳定性。

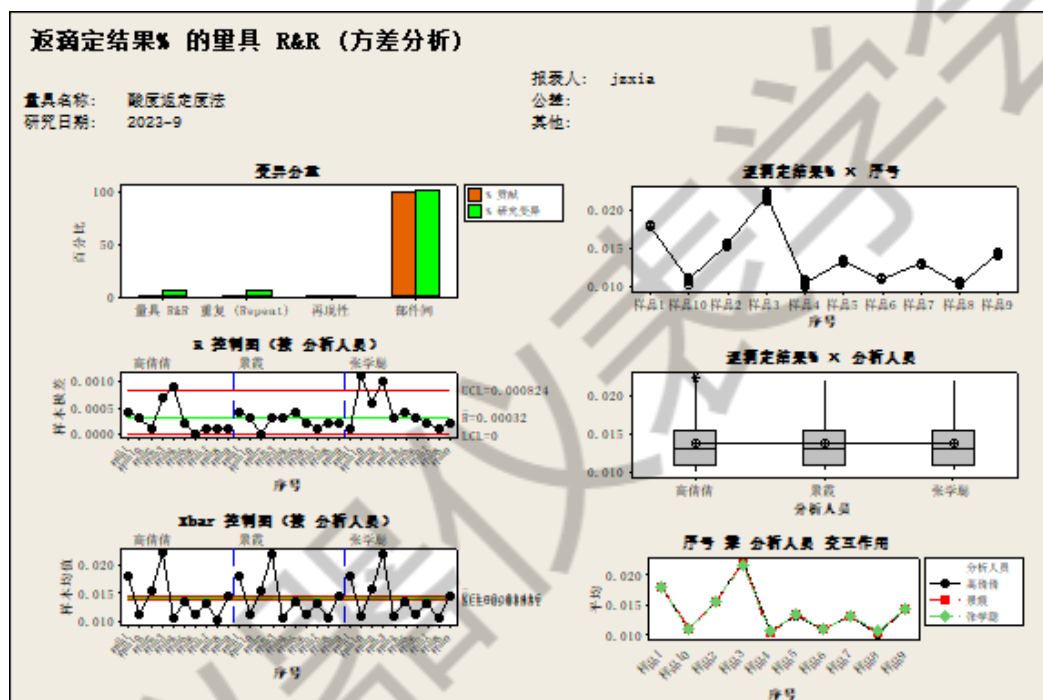
表 3 优化后的返滴定法稳定性检验原始数据

序号	返滴定结果%	分析人员	序号	返滴定结果%	分析人员
样品 1	0.0182	高	样品 6	0.0108	张
样品 1	0.0178	高	样品 6	0.0111	张
样品 1	0.018	高	样品 6	0.0109	张
样品 1	0.0182	景	样品 6	0.011	景
样品 1	0.0178	景	样品 6	0.0108	景
样品 1	0.018	景	样品 6	0.0109	景
样品 1	0.0179	张	样品 6	0.0109	高
样品 1	0.0179	张	样品 6	0.0109	高
样品 1	0.018	张	样品 6	0.0109	高
样品 2	0.0155	高	样品 7	0.013	高
样品 2	0.0154	高	样品 7	0.0131	高
样品 2	0.0154	高	样品 7	0.0131	高
样品 2	0.0154	景	样品 7	0.013	景
样品 2	0.0154	景	样品 7	0.013	景
样品 2	0.0154	景	样品 7	0.0129	景
样品 2	0.0152	张	样品 7	0.0131	张

样品 2	0.0158	张	样品 7	0.0129	张
样品 2	0.0155	张	样品 7	0.0129	张
样品 3	0.0225	高	样品 8	0.0104	张
样品 3	0.0223	高	样品 8	0.0105	张
样品 3	0.0218	高	样品 8	0.0104	张
样品 3	0.0219	景	样品 8	0.01	高
样品 3	0.0222	景	样品 8	0.0101	高
样品 3	0.0221	景	样品 8	0.01	高
样品 3	0.0214	张	样品 8	0.0101	景
样品 3	0.0216	张	样品 8	0.0101	景
样品 3	0.0224	张	样品 8	0.0103	景
样品 4	0.0106	高	样品 9	0.0143	高
样品 4	0.0108	高	样品 9	0.0144	高
样品 4	0.0099	高	样品 9	0.0144	高
样品 4	0.0105	景	样品 9	0.0141	景
样品 4	0.0104	景	样品 9	0.0143	景
样品 4	0.0102	景	样品 9	0.0142	景
样品 4	0.0107	张	样品 9	0.0142	张
样品 4	0.0106	张	样品 9	0.0142	张
样品 4	0.0104	张	样品 9	0.0144	张
样品 5	0.0135	张	样品 10	0.0111	张
样品 5	0.0131	张	样品 10	0.011	张
样品 5	0.0131	张	样品 10	0.01	张

样品 5	0.0133	高	样品 10	0.0108	景
样品 5	0.0131	高	样品 10	0.0109	景
样品 5	0.0131	高	样品 10	0.0111	景
样品 5	0.013	景	样品 10	0.011	高
样品 5	0.0133	景	样品 10	0.0108	高
样品 5	0.0134	景	样品 10	0.0107	高

图 4 优化后的返滴定法稳定性检验 R&R 分析报告



返滴定结果% 的里具 R&R

量具名称: 酸度返定度法

研究日期: 2023-9

报表人: jzxia

公差:

其他:

包含交互作用的双因子方差分析表

来源	自由度	SS	MS	F	P
序号	9	0.0011722	0.0001302	3194.02	0.000
分析人员	2	0.0000000	0.0000000	0.07	0.929
序号 * 分析人员	18	0.0000007	0.0000000	0.81	0.679
重复性	60	0.0000030	0.0000001		
合计	89	0.0011760			

删除交互作用项选定的 Alpha = 0.25

不包含交互作用的双因子方差分析表

来源	自由度	SS	MS	F	P
序号	9	0.0011722	0.0001302	2711.03	0.000
分析人员	2	0.0000000	0.0000000	0.06	0.940
重复性	78	0.0000037	0.0000000		
合计	89	0.0011760			

量具 R&R

来源	方差分量	方差分量 贡献率
合计	量具 R&R 0.0000000	0.33
重复性	0.0000000	0.33
再现性	0.0000000	0.00
分析人员	0.0000000	0.00
部件间	0.0000145	99.67
合计变异	0.0000145	100.00

来源	标准差(SD)	研究变异 (6 * SD)	%研究变 异 (%SV)
合计	量具 R&R 0.0002192	0.0013151	5.75
重复性	0.0002192	0.0013151	5.75
再现性	0.0000000	0.0000000	0.00
分析人员	0.0000000	0.0000000	0.00
部件间	0.0038035	0.0228208	99.83
合计变异	0.0038098	0.0228587	100.00

可区分的类别数 = 24

通过分析得知，系统的方差分量贡献率为 0.33<1%，%研究变异（%SV）为 5.57%<10%，可区分的类别数为 24>10。综合来看，返滴定法测量系统稳定性很好，能够满足分析检测要求。

1.3.3. 准确性验证

按照返滴定的方法，向已知酸度含量的约 10g 芳香族异氰酸酯类中间物质样品中额外再加入一定体积的 0.01007mol/L 的盐酸，增加样品中酸度含量，滴定前，加入过量已知浓度的 0.02025mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液，最后用标准溶液 0.01007mol/L 的 HCl 标定，测试加标回收率的情况。

表 4 酸度的加标回收率

加入盐酸体积 mL	酸度理论含量%	酸度滴定含量%	加标回收率%
2	0.0073	0.0069	95
3	0.0110	0.0114	103
4	0.0147	0.0144	98

由上表可以看出加标回收率在 95%-105%之间，满足检测定量要求。

1.4. 结论

优化后的芳香族异氰酸酯类中间物质中酸度分析方法，虽然只是将原来先加强酸，后用强碱滴定，优化为先加强碱，后用强酸滴定，但是正是由于这样的顺序改变，将不稳定的弱酸或多元酸彻底反应掉，再用强酸滴定过量的强碱的简单酸碱滴定模式，能有效地消除复验带来的各类资源浪费，改善分析效率。

通过配对 T 检验、测量系统稳定性检验和加标回收率，证明了优化后的返滴定方法分析结果可靠和稳定。

参考文献

[1]中国石油和化学工业联合会.中国标准书号：GB/T 12009.5-2016[S]. 北京：中国标准出版社,2016