

ЭТИЛАМИНЫ ТЕХНИЧЕСКИЕ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Издание официальное

ЭТИЛАМИНЫ ТЕХНИЧЕСКИЕ

Методы анализа

Ethulamines technical
Method of determination of the appearance

ГОСТ
25266—82

ОКСТУ 2409

Дата введения 01.01.83

Настоящий стандарт распространяется на технические моноэтиламин, диэтиламин и триэтиламин и устанавливает метод определения массовой доли амина в водных растворах моноэтламина в пересчете на моноэтиламин, метод определения массовой доли воды методом Карла Фишера и хроматографический метод определения основного вещества и примесей с пределом обнаружения 0,05 %.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ АМИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МОНОЭТИЛАМИНА

1.1. Сущность метода

Метод заключается в титровании пробы серной кислотой в присутствии метилового красного в качестве индикатора.

1.2. Посуда, реактивы и растворы

Бюретка вместимостью 25 см³ с ценой деления 0,1 см³.

Пипетка вместимостью 1 см³.

Колба Кн-1—250—29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч. д. а. или х. ч. раствор концентрации $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5$ моль/дм³ (0,5 н.).

Метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор; готовят по ГОСТ 4919.1.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и погрешностью взвешивания $\pm 0,0003$ г.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1.3. Проведение анализа

1.3.1. Около 0,5 г продукта взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака) и помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, в которую предварительно влито около 50 см³ дистиллированной воды. Затем добавляют 2—3 капли раствора метилового красного и титруют раствором серной кислоты до перехода желтой окраски раствора в красную.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Г.Ф. Терещенко; И.М. Голубков; Ю.П. Петров, Г.П. Воронина; М.Б. Колдобская;
В.П. Строгалева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.05.82 № 2003

Изменение № 2 принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации 15.04.94 (отчет Технического секретариата № 2)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. Стандарт содержит все требования СТ СЭВ 2341—80

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 61—75	2.1	ГОСТ 7822—75	2.1
ГОСТ 427—75	3.2	ГОСТ 9147—80	3.2
ГОСТ 1770—74	3.2	ГОСТ 9875—88	3.2
ГОСТ 3022—80	3.2	ГОСТ 9966—88	3.2
ГОСТ 3118—77	3.2	ГОСТ 9968—86	3.2
ГОСТ 3760—79	3.2	ГОСТ 14870—77	2.1
ГОСТ 4204—77	1.2	ГОСТ 18300—87	3.2
ГОСТ 4919.1—77	1.2	ГОСТ 19234—87	3.2
ГОСТ 6221—90	3.2	ГОСТ 24104—88	3.2
ГОСТ 6613—86	3.2	ГОСТ 25336—82	1.2, 3.2
ГОСТ 6709—72	1.2	ГОСТ 25706—83	3.2
ГОСТ 6995—77	3.2	ГОСТ 28498—90	3.2

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5—6—93)

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июнь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июне 1988 г., марте 1996 г. (ИУС 10—88, 6—96)

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *О.В. Кош*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартельяновой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 24.05.99. Подписано в печать 09.07.99. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,20.
Тираж 130 экз. С3294. Зах. 560.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

1.4. Обработка результатов

1.4.1. Массовую долю моноэтиламина в водном растворе (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,02254 \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора серной кислоты концентрации точно $0,5$ моль/дм³, израсходованный на титрование продукта, см³;

m — масса продукта, г;

$0,02254$ — масса моноэтиламина, соответствующая 1 см³ раствора серной кислоты концентрации точно $0,5$ моль/дм³.

1.4.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное $0,5$ %.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа $\pm 0,5$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

1.4.1, 1.4.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ВОДЫ В ТРИЭТИЛАМИНЕ

2.1. Массовую долю воды определяют методом Карла Фишера по ГОСТ 14870.

Перемешивание допускается проводить барботированием, через раствор сухого азота.

Допускается определение массовой доли воды проводить по ГОСТ 7822 гидридным методом.

При возникновении разногласий в оценке массовой доли воды в продукте определение проводят методом Карла Фишера электрометрическим титрованием. При этом в качестве растворителя используют смесь ледяной уксусной кислоты (ГОСТ 61), пиридина и метанола в соотношении $0,5 : 0,5 : 4$.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, относительное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 10 %.

Допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа ± 5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА И ПРИМЕСЕЙ

3.1. Сущность метода

Метод заключается в хроматографическом разделении отдельных примесей и их идентификации на детекторе по теплопроводности и в обработке по методу «внутреннего эталона».

3.2. Аппаратура, посуда и реактивы

Хроматограф газовый типа ЛХМ-72 или другого типа с детектором по теплопроводности, обладающий аналогичной чувствительностью.

Детектор по теплопроводности с пределом обнаружения по пропану не менее $1 \cdot 10^{-3}$ % (по объему).

Колонка хроматографическая из легированной стали длиной от 3 до 4 м и диаметром от 3 до 4 мм.

Весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г и погрешностью взвешивания $\pm 0,0003$ г.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104, 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Шкаф сушильный, обеспечивающий регулирование температуры до 250 °С с погрешностью ± 5 °С.

Секундомер 2-го класса точности с емкостью шкалы счетчика 30 мин, с ценой деления $0,20$ с, погрешностью $\pm 0,60$ с.

Линейка измерительная металлическая по ГОСТ 427 с пределом измерения 300 мм, ценой деления 1 мм.

Лупа по ГОСТ 25706 с пределом измерения 15 мм, с ценой деления 0,1 мм.

Термометр по ГОСТ 28498 с диапазоном измеряемых температур 0—100 °С, ценой деления 1 °С, погрешностью ± 1 °С.

Сита с сетками проволочными ткаными по ГОСТ 6613.

Шприц медицинский вместимостью 1 см³.

Микрошприц вместимостью 10 мм³.

Баня водяная.

Чашка выпарительная 7 по ГОСТ 9147.

Колба Ки-1—100(250, 500)—29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Колба 2—500—29/32 по ГОСТ 25336.

Пипетки вместимостью 5 см³ с погрешностью $\pm 0,50$ см³ и вместимостью 1 см³ с погрешностью $\pm 0,01$ см³.

Цилиндры 1(3)—50—2, 1(3)—100—2 по ГОСТ 1770 с погрешностью $\pm 1,00$ см³.

Носитель твердый — цветохром ЗК, фракция с частицами размером от 0,200 до 0,315 мм или другой носитель из кизельгура, осуществляющий полноту разделения примесей (например, хроматон Н), поролит (из каолина).

Фаза неподвижная: тритон X-305, Сапал П или любая другая, обеспечивающая разделение компонентов не хуже, чем на типовой хроматограмме (черт. 4).

Полиэтиленимин с молекулярной массой от 3000 до 100000.

Газ-носитель: гелий с объемной долей основного вещества не менее 99,99 % или водород по ГОСТ 3022, марки А или Б, высшего сорта.

Внутренний эталон метанол-яд по ГОСТ 6995, х. ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч. д. а., или по ГОСТ 6221.

Эфир этиловый очищенный.

Моноэтиламин по ГОСТ 19234.

Диэтиламин по ГОСТ 9875.

Триэтиламин по ГОСТ 9966.

Спирт этиловый для хроматографии, х. ч., или по ГОСТ 18300.

Ацетонитрил для хроматографии, х. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор с массовой долей 10 %.

Метилен хлористый по ГОСТ 9968.

Сосуд для приготовления искусственных смесей вместимостью 50 см³ (черт. 1) или любого другого типа с пробкой, обеспечивающей герметичность, и имеющий резиновую мембрану.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление насадки

Около 100 г твердого носителя — поролита или хроматона Н помещают в колбу вместимостью 500 см³, заливают раствором соляной кислоты с массовой долей 10 % и выдерживают 4 ч, затем промывают дистиллированной водой до тех пор пока промывная вода не станет прозрачной и свободной от ионов хлора (проба с раствором азотнокислого серебра). После этого в течение 2 ч высушивают в сушильном шкафу при 105—110 °С. После охлаждения отсеивают носитель с размером частиц от 0,200 до 0,315 мм.

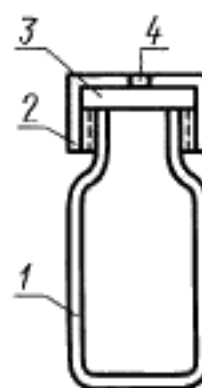
Твердый носитель — цветохром ЗК и другие отечественные носители обработке соляной кислотой не подвергают.

0,76 г полиэтиленимина растворяют в метаноле и переносят в колбу, которая содержит 60,0 г твердого носителя, с таким расчетом, чтобы раствор полностью покрыл носитель. Содержимое колбы хорошо перемешивают, затем колбу присоединяют к водоструйному насосу, помещают в водяную баню и при перемешивании содержимого растворитель выпаривают досуха при 80—90 °С.

К твердому носителю, пропитанному полиэтиленимином, приливают раствор, состоящий из 16,50 г тритона X-305 в метаноле или в хлористом метиле, и повторяют ту же операцию.

Можно готовить насадку в выпарительной чашке, выпаривая растворитель при постоянном перемешивании и нагревании на водяной бане при 80—90 °С до полного удаления запаха растворителя.

Сосуд для приготовления искусственных смесей



1 — сосуд; 2 — крышка;
3 — резиновая мембрана;
4 — отверстие в крышке

Черт. 1

Готовую насадку с частицами размером от 0,200 до 0,315 мм хранят в сухой плотно закрытой склянке.

Сухую чистую разделительную колонку заполняют насадкой согласно инструкции по эксплуатации, приложенной к прибору, добиваясь равномерного уплотнения.

Колонку подключают к хроматографу и, не присоединяя к детектору, продувают гелием со скоростью 75 см³/мин в течение 2 ч при 100 °С.

Каждую колонку проверяют на разделительную способность с помощью искусственной смеси, состоящей из аммиака, этилового эфира, моно-, ди- и триэтиламина, ацетонитрила, метанола и этанола.

3.3.2. Определение относительных коэффициентов

Для определения относительных градуировочных коэффициентов готовят искусственную смесь, состоящую из определяемых компонентов и «внутреннего эталона» в воде. Для этого во взвешенный сосуд (см. черт. 1) вводят 45 см³ дистиллированной воды и взвешивают (результаты взвешиваний в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Затем в воду шприцем вводят последовательно от 0,0500 до 0,2500 г компонентов, являющихся примесями в анализируемом продукте, и около 0,5000 г «внутреннего эталона» (1 % по массе). Первыми вводят в сосуд наименее летучие, затем наиболее летучие компоненты. При использовании водного аммиака массовую долю аммиака определяют непосредственно перед приготовлением искусственной смеси.

Шприц, которым вводят моноэтиламин и этиловый эфир, охлаждают до плюс 5 °С.

Искусственные смеси для определения относительных градуировочных коэффициентов не подлежат хранению более 2 суток.

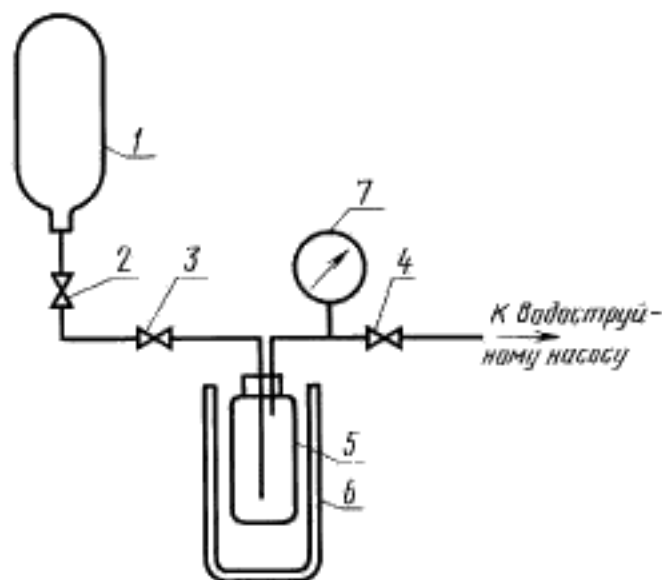
Относительный градуировочный коэффициент находят как среднее арифметическое результатов анализа не менее трех смесей. Для каждой искусственной смеси средний относительный градуировочный коэффициент вычисляют по данным не менее трех хроматограмм.

Определение относительных градуировочных коэффициентов следует проводить 1 раз в квартал, при смене насадки и после ремонта хроматографа.

3.3.3. Подготовка пробы к анализу

Около 30 г сжиженного под давлением моноэтиламина переводят из сосуда с пробой 1 (черт. 2) в сосуд для конденсации 5. Аппаратуру предварительно тщательно продувают анализируемым продуктом. Процесс конденсации считают законченным, если манометр 7 не будет показывать остаточного давления.

Схема подготовки сжиженного моноэтиламина



1 — пробортборный баллон; 2 — игольчатый вентиль; 3 и 4 — вентили; 5 — сосуд для конденсации; 6 — сосуд глубокого охлаждения с охлаждающей смесью из ацетона и двуокиси углерода; 7 — манометр

Около 10,0000 г дистиллированной воды помещают в колбу вместимостью 100 см³. После этого отбирают от 3 до 4 см³ жидкой фазы моноэтиламина из сосуда для конденсации с помощью пипетки, которую предварительно охлаждают примерно до такой же температуры как проба и переносят в колбу. При этом не должны быть потери пробы из-за испарения. Затем колбу взвешивают с той же погрешностью. После этого с помощью пипетки добавляют 0,15 см³ «внутреннего эталона» и опять взвешивают колбу (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Допускается подготовку пробы моноэтиламина, предназначенного для применения в народном хозяйстве, производить с помощью аппаратуры, показанной на черт. 3.

10 см³ дистиллированной воды и 0,15 см³ метанола взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака) и помещают в сосуд 9 для приготовления пробы, изготовленный из легированной стали, вместимостью около 16 см³.

Сжиженный под давлением моноэтиламин отбирают из пробоотборного баллона 1, к дроссельному вентилю которого присоединена трубка 3 из легированной стали внутренним диаметром от 0,5 до 2,0 мм с медицинской иглой на конце. Баллон укрепляют в стойке вентилем вниз, осторожно открывают вентиль и, когда моноэтиламин начинает выходить из баллона по каплям через прокладку из самоуплотняющейся резины 7 вводят иглу в сосуд 9, помещенный в водяную баню со льдом.

Затем отбирают от 3 до 4 см³ моноэтиламина из баллона, конец отбора контролируя по появлению капли жидкости из иглы для сброса воздуха, и иглы 3 и 4 удаляют, сосуд осушают и взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака). Полученную пробу тщательно перемешивают и используют для анализа по п. 4.2, забирая пробу в шприц через резиновую прокладку.

Шприц и сосуд с пробой предварительно охлаждают.

При возникновении разногласий подготовку пробы производят по схеме см. черт. 2.

Пробы диэтиламина, триэтиламина и водного раствора моноэтиламина готовят смешиванием с «внутренним эталоном». Для этого к 10,0000 г анализируемого продукта добавляют около 0,1000—0,5000 г «внутреннего эталона». Затем смесь тщательно перемешивают.

3.3.1—3.3.3. (Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

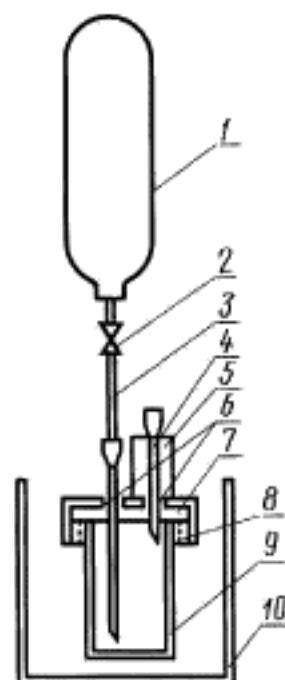
3.4. Проведение анализа

3.4.1. Прибор выводят на заданный режим согласно рабочей инструкции, прилагаемой к прибору.

Режим работы и градуировки хроматографа типа ЛХМ-72

Температура термостата колонок, °С	70
Температура испарителя, °С	110
Температура термостата детектора, °С	120
Расход газа-носителя гелия (измеряется на выходе), см ³ /мин	75
Ток моста детектора, мА	150
Скорость движения диаграммной ленты, мм/ч	600
Плотность заполнения колонки не менее, г/см ³	0,74
Объем анализируемой пробы, мм ³	5—6
Шкала регистратора, мВ	0,9
Продолжительность анализа не более, мин	60

Схема подготовки сжиженного моноэтиламина



1 — пробоотборный баллон; 2 — дроссельный вентиль; 3 — трубка с медицинской иглой; 4 — игла для выхода воздуха; 5 — ограничитель ввода иглы; 6 — отверстие в крышке; 7 — прокладка; 8 — навинчивающаяся крышка; 9 — сосуд для приготовления пробы; 10 — водяная баня

Черт. 3

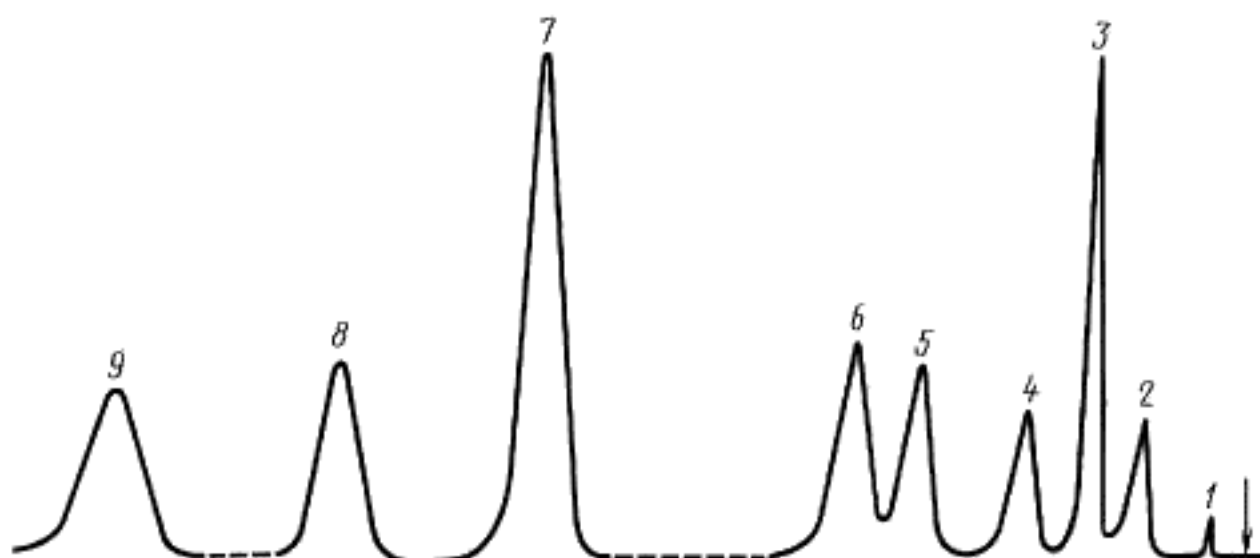
В зависимости от типа хроматографа в режим работы и градуировки прибора могут быть внесены изменения, при этом аппаратура, неподвижная фаза, твердый носитель, длина и диаметр колонки, температурный режим и масса пробы должны обеспечить полное разделение примесей и их обнаружение при массовой доле 0,1 % с высотой пика не менее 10 мм.

3.4.2. Анализ начинают при установлении стабильной нулевой линии регистратора на шкале максимальной чувствительности прибора.

Порядок выхода компонентов и относительное время удерживания указаны в таблице и на черт. 4.

Наименование компонента	Относительное время удерживания t_R
Аммиак	0,30
Этиловый эфир	0,48
Моноэтиламин	0,68
Диэтиламин	1,00
Триэтиламин	1,20
Метанол («внутренний эталон»)	2,18
Этанол	2,80
Ацетонитрил	4,02
Вода	6,10

Хроматограмма искусственной смеси этиламинов

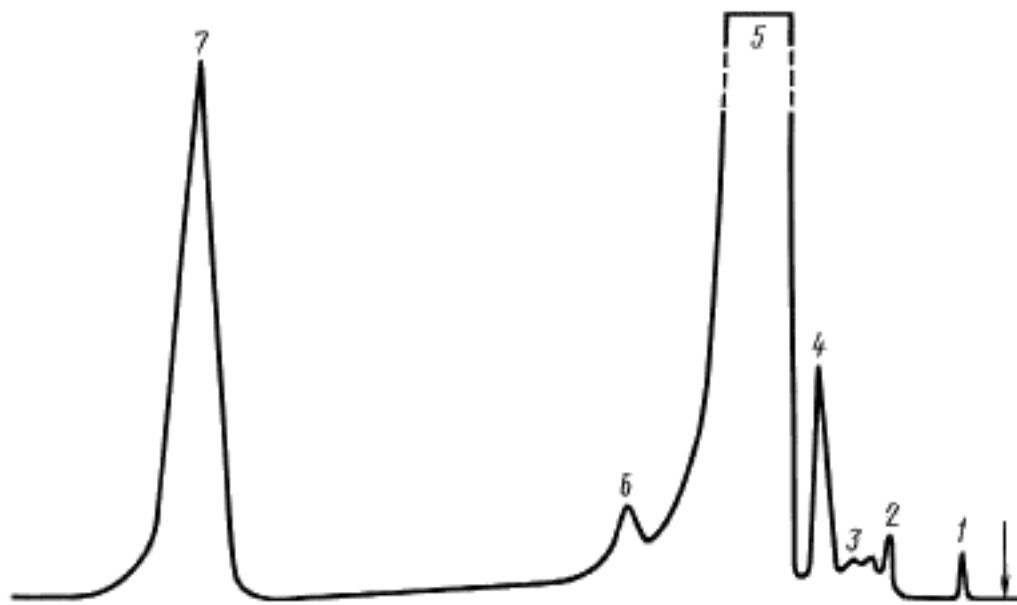


1 — воздух (42 с); 2 — аммиак (2 мин 9 с); 3 — этиловый эфир (3 мин 26 с); 4 — моноэтиламин (4 мин 52 с); 5 — диэтиламин (7 мин 10 с); 6 — триэтиламин (8 мин 37 с); 7 — метанол («внутренний эталон») (15 мин 38 с); 8 — этанол (20 мин 4 с); 9 — ацетонитрил (28 мин 45 с)

Черт. 4

Типовые хроматограммы технических моноэтиламина, диэтиламина и триэтиламина приведены на черт. 5—7.

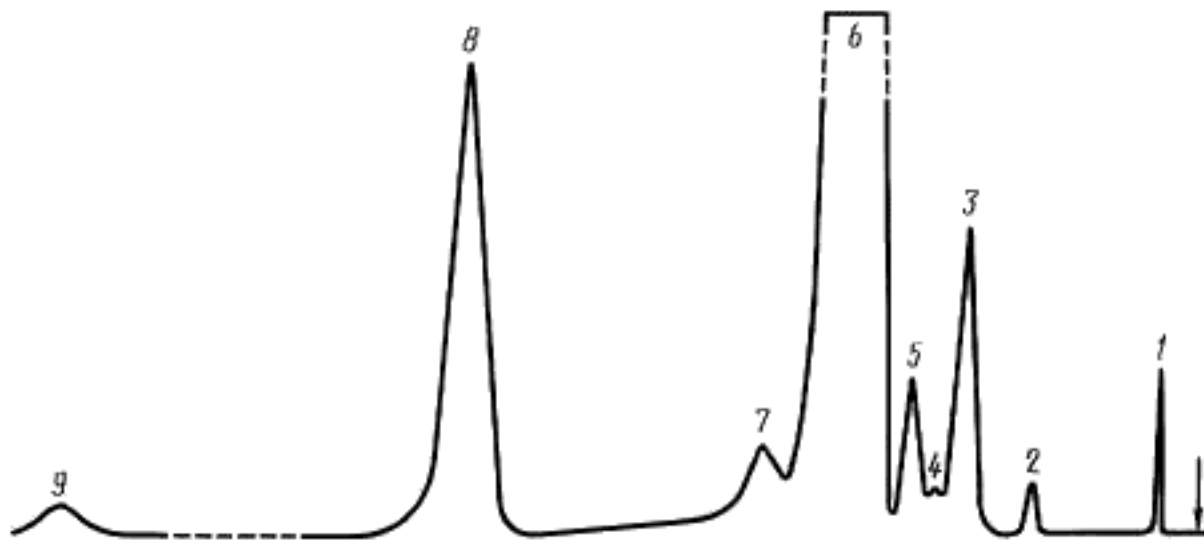
Типовая хроматограмма технического моноэтиламина



1 — воздух; 2 — аммиак; 3 — неидентифицированные примеси; 4 — этиловый эфир; 5 — моноэтиламин;
6 — диэтиламин; 7 — метанол («внутренний эталон»)

Черт. 5

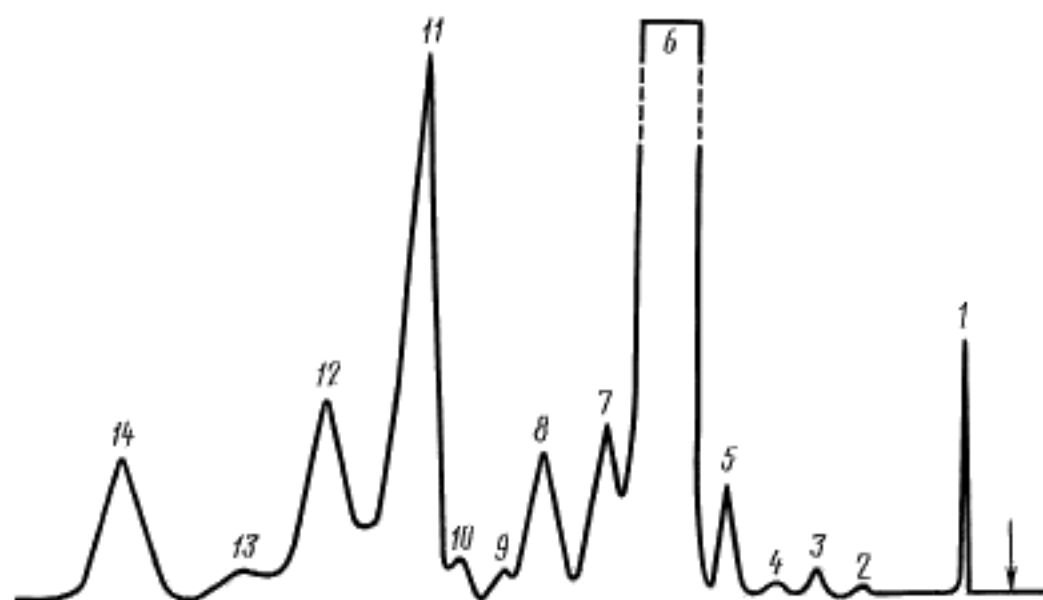
Типовая хроматограмма технического диэтиламина



1 — воздух; 2 — этиловый эфир; 3 — моноэтиламин; 4, 5 — неидентифицированные примеси; 6 — диэтиламин;
7 — триэтиламин, 8 — метанол («внутренний эталон»), 9 — ацетонитрил

Черт. 6

Типовая хроматограмма технического триэтиламина



1 — воздух; 2 — этиловый эфир; 3 — моноэтиламин; 5 — диэтиламин; 6 — триэтиламин; 11 — метанол («внутренний эталон»); 4, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 — неидентифицированные примеси

Черт. 7

3.4.1, 3.4.2 (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.5. Обработка результатов

3.5.1. Площади пиков вычисляют умножением высоты пика на ширину, измеренную на половине высоты. Ширину пика измеряют от внешней стороны одной линии, прочерченной пером потенциометра, до внутренней стороны противоположной линии. Среднюю линию проводят перпендикулярно высоте.

Нулевую линию на хроматограммах искусственной смеси и хроматограммах анализируемых продуктов проводят идентично.

Измерения производят с помощью измерительной линейки и микрولупы с 10^{\times} увеличением.

Наличие пиков по высоте, менее чем в 2 раза превышающих уровень флуктуационных помех, считают отсутствием массовой доли примеси. Такие пики обсчету не подлежат.

3.5.2. Относительный градуировочный коэффициент (K_i) для определяемого компонента вычисляют по формуле

$$K_i = \frac{m_i \cdot S'_{эт}}{m'_{эт} \cdot S'_i},$$

где m_i — масса определяемого компонента в искусственной смеси, г;

$S'_{эт}$ — площадь пика «внутреннего эталона», мм²;

$m'_{эт}$ — масса «внутреннего эталона» в искусственной смеси, г;

S'_i — площадь пика определяемого компонента, мм².

Для неидентифицированных примесей относительный градуировочный коэффициент K_i принимают равным 1.

3.5.1, 3.5.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.5.3. Массовую долю каждой примеси (X_i) в процентах вычисляют по формуле

$$X_i = K_i \frac{S_i \cdot m_{эт}}{S_{эт} \cdot m} 100,$$

где K_i — относительный градуировочный коэффициент i -го компонента;

- S_i — площадь пика i -го компонента, мм²;
 $S_{ст}$ — площадь пика «внутреннего эталона», мм²;
 m — масса анализируемого амина, г;
 $m_{ст}$ — масса «внутреннего эталона», г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,08 %.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа $\pm 0,1$ % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.5.4. Массовую долю примесей (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \sum X_i,$$

где X_i — массовые доли отдельных примесей, обнаруженные в анализируемом продукте, %.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.5.5. Массовую долю этиламина (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = 100 - X_1 - X_3,$$

где X_3 — массовая доля воды, определенная по разд. 2 настоящего стандарта, %.

Округление результатов измерений проводят до первого десятичного знака.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.6. Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже указанных в настоящем стандарте.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).