ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ХЛОРПИКРИН ТЕХНИЧЕСКИЙ

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ГОСТ 12263—77

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 632.95 : 006.354 Группа Л16

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ХЛОРПИКРИН ТЕХНИЧЕСКИЙ

Технические условия

Technical chloropicrin. Specifications

ГОСТ 12263—77*

Взамен ГОСТ 12263—66

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 19 января 1977 г. № 135 срок действия установлен

с 01.01.1978 г.
до 01.01. 1983 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на технический хлорпикрин, применяемый в качестве инсектицида, акарицида и фумиганта.

Формула CCl_3NO_2.

Молекулярная масса (по международным атомным массам 1971 г.) — 164,37.

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. По физико-химическим показателям хлорпикрин должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 1.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

** Переиздание (октябрь 1979 г.) с изменением № 1, утвержденным в апреле 1979 г. (ИУС № 6—1979 г.).*

© Издательство стандартов, 1980

Таблица 1

Наименование показателя	Норма
1. Внешний вид	Маслянистая жидкость бесцветная или слабоокрашенная в желто-зеленый цвет
2. Плотность ρ_{20}, г/см³	1,659—1,663
3. Массовая доля хлорпикрина, %, не менее	99
4. Массовая доля свободных кислот в пересчете на HNO_3, %, не более	0,005
5. (Исключен, Изм. № 1).	
6. Содержание воды, отстоя и взвешенных механических примесей	Не допускается

2. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

2.1. Правила приемки — по ГОСТ 14189—69. Масса партии продукта не должна превышать 10 т.

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

3.1. Пробы отбирают по ГОСТ 14189—69. Масса средней пробы не должна быть менее 500 г. Перед анализом среднюю пробу тщательно перемешивают.

3.2. Внешний вид определяют визуально. Хлорпикрин помещают в бесцветную пробирку и рассматривают на белом фоне.

3.3. Плотность хлорпикрина определяют по ГОСТ 18995.1—73.

3.4. Определение массовой доли хлорпикрина

3.4.1. *Сущность метода*

Сущность метода заключается в разложении хлорпикрина спиртовым раствором перекиси натрия до хлористого натрия с последующим определением его меркурометрическим методом.

3.4.2. *Реактивы, растворы и посуда*

Перекись натрия, 5%-ный водно-спиртовой раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, водный раствор 1 : 3 (по объему).

Метиловый оранжевый по ГОСТ 10816—64, 0,1%-ный раствор, готовят по ГОСТ 4919.1—77.

Натрий нитропруссидный, 10%-ный водный раствор.

Ртуть азотнокислая окисная по ГОСТ 4520—78, 0,1 н. раствор.

Сито № 063 по ГОСТ 6613—73.

Колба коническая со шлифом по ГОСТ 10394—72, вместимостью 250 мл.

Холодильник обратный по ГОСТ 9499—70, типа ХШ—4.

Микробюкса.

Капельница.

Бюретка по ГОСТ 20292—74, вместимостью 50 мл.

Цилиндр по ГОСТ 1770—74, вместимостью 100 мл.

Воронка стеклянная по ГОСТ 8613—75, диаметром 50 мм.

3.4.3. *Подготовка к анализу*

Приготовление 5%-ного водно-спиртового раствора перекиси натрия.

Перекись натрия просеивают через сито № 063, 5 г перекиси натрия взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 50 мл охлажденной до 0—5°С дистиллированной воды, затем вносят в раствор 50 мл охлажденного до 0—5°С этилового спирта (порциями по 10 мл) и перемешивают.

3.4.4. *Проведение анализа*

0,15—0,20 г хлорпикрина взвешивают в предварительно взвешенной и закрытой микробюксе с погрешностью не более 0,0002 г. Микробюксу с навеской хлорпикрина осторожно опускают по стенке в коническую колбу вместимостью 250 мл, в которую предварительно наливают 50 мл водно-спиртового раствора перекиси натрия. Перед опусканием в коническую колбу крышку микробюксы сдвигают легким поворотом, чтобы при кипячении бюкса раскрылась. Колбу присоединяют к обратному холодильнику. Содержимое колбы кипятят 1,5—2 ч, не допуская бурного кипения. Затем раствор охлаждают, обратный холодильник обмывают раствором азотной кислоты, которую собирают в коническую колбу, после этого снимают обратный холодильник. В коническую колбу вносят 2—3 капли раствора метилового оранжевого и добавляют азотную кислоту до розовой окраски раствора. После этого снова кипятят 30 мин раствор (прикрыв колбу стеклянной воронкой) для удаления спирта и разложения перекисных соединений. Воронку промывают водой, промывные воды смешивают с основным раствором. После охлаждения к раствору добавляют 8 капель раствора нитропруссида натрия и титруют 0,1 н. раствором азотнокислой ртути до появления неисчезающего слабого мутнения при рассмотрении раствора на черном фоне.

Одновременно проводят контрольный опыт без добавления хлорпикрина.

3.4.5. *Обработка результатов*

Массовую долю хлорпикрина (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}005479 \cdot 100}{m},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора азотнокислой ртути, израсходованный на титрование образца, мл;

V_1 — объем точно 0,1 н. раствора азотнокислой ртути, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

0,005479 — масса хлорпикрина, соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора азотнокислой ртути, г;

m — масса навески хлорпикрина, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 1%.

3.5. Определение массовой доли свободных кислот в пересчете на HNO_3

3.5.1. *Реактивы, растворы и посуда*

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 0,1 н. раствор.

Метиловый красный по ГОСТ 5853—51.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Воронка делительная по ГОСТ 8613—75.

3.5.2. *Проведение анализа*

50 г хлорпикрина взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, вносят в делительную воронку и хорошо взбалтывают со 100 мл воды; после отстаивания хлорпикрина его отделяют от водной фазы, обработанный хлорпикрин снова переносят в делительную воронку и повторно взбалтывают со 100 мл новой порции воды.

Соединенные водные фазы титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии метилового красного до изменения окраски раствора до оранжево-желтого цвета.

3.5.3. *Обработка результатов*

Массовую долю свободных кислот в пересчете на HNO_3 (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V \cdot 0{,}0063 \cdot 100}{m},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование, мл;

0,0063 — количество азотной кислоты, соответствующее 1 мл точно 0,1 н. раствора едкого натра, г;

m — масса навески хлорпикрина, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 5% относительно среднего результата определения вычисляемой концентрации.

3.6. **(Исключен,** Изм. № 1).

Колба коническая по ГОСТ 10394—72.

Колба Вюрца вместимостью 250—300 мл.

Термометр ртутный стеклянный по ГОСТ 2045—71, укороченного типа, с ценой деления 0,1°С.

Холодильник Либиха по ГОСТ 9499—70, с внутренней трубкой длиной 950 мм и муфтой длиной 700 мм.

3.6.2. *Проведение анализа*

Во взвешенную колбу Вюрца помещают 110—130 мл хлорпикрина и взвешивают с погрешностью не более 0,01 г. По разности масс пустой колбы и с хлорпикрином вычисляют массу навески хлорпикрина, взятого для разгонки.

Колбу с хлорпикрином закрывают пробкой со вставленным термометром, а затем помещают ее в масляную баню и соединяют с холодильником.

Термометр устанавливают в пробке так, чтобы шарик термометра находился в центре расширения горла колбы. Установив прибор, приступают к перегонке, нагревая масляную баню. Масло в бане размешивают постоянно в течение всего процесса перегонки. Масляную баню нагревают при первой фракции до 130°С и в дальнейшем повышают температуру до 140°С.

Первая фракция, перегоняющаяся ниже 109,5°С, не учитывается. Вторую фракцию, перегоняющуюся при 109,5—113°С и атмосферном давлении 101325 Па (760 мм рт. ст.), собирают в предварительно взвешенную коническую колбу и после окончания перегонки взвешивают. При отклонении величины атмосферного давления от 101325 Па (760 мм рт. ст.) собирают фракцию, кипящую при температурных пределах, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Атмосферное давление		Предел кипения, °С
Па	мм рт. ст.	
101325,00	760	109,5—113,0
100658,39	755	109,3—112,8
99992,78	750	109,0—112,5
99326,17	745	108,8—112,3
98659,56	740	108,6—112,1
97992,95	735	108,3—111,8
97326,34	730	108,1—111,6
96659,73	725	107,9—111,4
95993,12	720	107,7—111,2

3.6.3. *Обработка результатов*

Массовую долю хлорпикрина, перегоняющуюся в указанных в табл. 2 температурных пределах (X_2), в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m},$$

где m_2 — масса колбы с фракцией хлорпикрина, собранная при 109,5—113°С, г;

m_1 — масса пустой колбы, г;

m — масса навески хлорпикрина, взятая для перегонки, г.

В зависимости от значения атмосферного давления температурные интервалы кипения хлорпикрина указаны в табл. 2.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 1%.

3.7. Определение содержания воды, отстоя и взвешенных механических примесей

Присутствие воды и взвешенных механических примесей определяют по внешнему виду пробы, помещенной в чистую сухую, герметически закупоренную пробирку, находящуюся не менее 12 ч в условиях, исключающих вибрацию и встряхивание.

4. УПАКОВКА, МАРКИРОВКА, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

4.1. Хлорпикрин упаковывают в железные бочки вместимостью 25, 50, 100 л, герметически закупоривающиеся пробками с винтовой нарезкой и с полиэтиленовой прокладкой.

Хлорпикрин для сельского хозяйства упаковывают в стальные бочки вместимостью не более 25 л.

Свободный объем в таре после налива должен быть не менее 5%. Перед каждым наливом железные бочки испытывают гидравлически на давление в 40530,0 Па (4 атм), предварительно просушивая горячим воздухом.

4.2. Маркировка хлорпикрина производится в соответствии с требованиями ГОСТ 14189—69.

Вид маркировки — потребительская.

Способ маркировки — на тару трафаретом.

Знак токсичности № 1.

4.3. Каждая поставляемая партия хлорпикрина должна сопровождаться документом, удостоверяющим соответствие качества продукта требованиям настоящего стандарта.

Документ должен содержать:

а) товарный знак и наименование предприятия-изготовителя;

б) наименование продукта;

в) массу нетто;

г) дату изготовления;

д) номер партии;

е) результаты проведенных анализов или подтверждение о соответствии качества продукта требованиям настоящего стандарта;

ж) обозначение настоящего стандарта.

4.4. Хлорпикрин транспортируют в специальных крытых железнодорожных вагонах, имеющих специальную окраску и необходимые надписи, а также другими видами транспорта, в соответствии с действующими правилами перевозки ядохимикатов.

4.5. Хлорпикрин должен храниться в закрытых складах для ядохимикатов.

5. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

5.1. Изготовитель должен гарантировать соответствие хлорпикрина требованиям настоящего стандарта при соблюдении потребителем правил транспортирования и хранения, установленных настоящим стандартом.

5.2. Гарантийный срок хранения технического хлорпикрина — два года со дня изготовления. По истечении указанного срока хлорпикрин перед использованием должен быть проверен на соответствие требованиям настоящего стандарта.

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Хлорпикрин является сильнодействующим ядовитым веществом (СДВЯ) с резким запахом. Пары хлорпикрина сильно раздражают легкие, глаза.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) хлорпикрина в воздухе рабочей зоны 0,7 мг/м^3.

Летучесть при 20°С 164 мг/л.

Хлорпикрин не горючее и пожаровзрывобезопасное вещество.

6.2. При работе с хлорпикрином следует применять специальную одежду из тканей с пленочными хлорвиниловыми покрытиями, резиновые перчатки, резиновые сапоги, герметичные очки, фильтрующий противогаз с коробкой марки А или ГП-4У, при высоких концентрациях — шланговые изолирующие противогазы; необходимо соблюдать правила личной гигиены.

Редактор *Т. И. Василенко*
Технический редактор *Ф. И. Шрайбштейн*
Корректор *Л. В. Вейнберг*

Сдано в наб 03.01.80 Подп. в печ 22.01.80 0.5 п. л. 0,46 уч.-изд. л. Тир. 8000 Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, Москва, Д-557, Новопресненский пер., д. 3.
Вильнюсская типография Издательства стандартов, ул. Миндауго, 12,14. Зак. 992

Изменение № 2 ГОСТ 12263—77 Хлорпикрин технический. Технические условия

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14.07.87 № 3085

Дата введения 01.01.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКП 24 4731 0000.

По всему тексту стандарта заменить единицу: мл на $см^3$.

Вводная часть. Заменить слова: «инсектицида, акарицида и фумиганта» на «инсектоакарицида фумигантного действия».

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.1*а* (перед п 1.1): «1.1а. Хлорпикрин должен изготовляться в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке».

Пункты 2.1, 3.1. Заменить ссылку: ГОСТ 14189—69 на ГОСТ 14189—81.

Пункт 2.1. Заменить значение: 10 т на 15 т.

Пункт 3.2 после слова «пробирку» изложить в новой редакции: «П1—16—150 ХС по ГОСТ 25336—82 и рассматривают на белом фоне».

Пункт 3.4.2 изложить в новой редакции:

«3.4.2. *Реактивы, растворы, посуда и приборы*

Натрия перекись, водно-спиртовой раствор с массовой долей 5 %.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор 1:3 (по объему).

Метиловый оранжевый (индикатор), раствор с массовой долей 0,1 %; готовят по ГОСТ 4919.1—77.

Натрия нитропруссид (индикатор), раствор с массовой долей 10 % или дифенилкарбазон (индикатор), раствор готовят следующим образом: 0,5 г препарата растворяют в 100 $см^3$ этилового спирта.

Ртуть (II) азотнокислая 1-водная по ГОСТ 4520—78, раствор концентрация c $(1/2\ Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O) = 0{,}1$ моль/$дм^3$ (0,1 н.).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72

Сито с сеткой № 063 по ГОСТ 6613—86.

Колба Кн-1—250—19/26 по ГОСТ 25336—82.

Холодильник ХШ-1—300—19/26 по ГОСТ 25336—82.

Стаканчик СВ-14/8 по ГОСТ 25336—82.

Цилиндр 1—100 по ГОСТ 1770—74.

Капельница 2—10 ХС по ГОСТ 25336—82.

Бюретка 1—2—50 по ГОСТ 20292—74.

Воронка В-56—80 ХС по ГОСТ 25336—82.

Весы лабораторные общего назначения 2 и 4-го классов точности по ГОСТ 24104—80 с наибольшим пределом взвешивания 200 г».

Пункт 3.4.3. Первый абзац изложить в новой редакции: «Приготовление водно-спиртового раствора перекиси натрия с массовой долей 5 %».

второй абзац изложить в новой редакции: «Перекись натрия просеивают через сито с сеткой № 063, 5 г перекиси натрия взвешивают, записывая резуль-

(Продолжение см. с. 248)

тат взвешивания в граммах с точностью до второго десятичного знака, растворяют в 50 см³ охлажденной до 0—5 °С воды, затем вносят в раствор 50 см³ охлажденного до 0—5 °С этилового спирта (порциями по 10 см³) и перемешивают».

Пункт 3.4.4. Первый абзац до слов «с навеской хлорпикрина» изложить в новой редакции: «0,15—0,20 г хлорпикрина взвешивают в предварительно взвешенном и закрытом стаканчике, записывая результат взвешивания в граммах с точностью до четвертого десятичного знака. Стаканчик»;

заменить слова: «микробюксы» на «стаканчика»; «бюкса раскрылась» на «стаканчик раскрылся»; «нитропруссида натрия и титруют 0,1 н. раствором» на «нитропруссида натрия или 0,5 см³ раствора дифенилкарбазона и титруют раствором».

Пункт 3.4.5. Формула. Экспликация. Первый — третий абзацы изложить в новой редакции:

«V — объем раствора азотнокислой ртути концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование пробы, см³;

V_1 — объем раствора азотнокислой ртути концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³;

0,005479 — масса хлорпикрина, соответствующая 1 см³ раствора азотнокислой ртути концентрации точно 0,1 моль/дм³, г»

Пункт 3.5.1 изложить в новой редакции:

«3.5.1. *Реактивы, растворы, посуда и приборы*

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор концентрации c (NaOH) = = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.)

Метиловый красный (индикатор)

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72

Воронка ВД-1—100 ХС по ГОСТ 25336—82

Весы лабораторные общего назначения 4-го класса точности по ГОСТ 24104—80 с наибольшим пределом взвешивания 200 г».

Пункт 3.5.2. Первый абзац. Заменить слова: «с погрешностью не более 0,01 г» на «записывая результат взвешивания в граммах с точностью до второго десятичного знака»;

второй абзац. Заменить слова: «0,1 н. раствором едкого натра» на «раствором гидроокиси натрия».

Пункт 3.5.3 Формула. Экспликация. Заменить слова: «точно 0,1 н. раствора едкого натра» на «раствором гидроокиси натрия концентрации точно 0,1 моль/дм³» (2 раза)

Пункты 3.6.1—3.6.3 исключить.

Раздел 4 изложить в новой редакции.

«4. УПАКОВКА, МАРКИРОВКА, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

4.1. Хлорпикрин упаковывают в бочки БСТ 1—1 110—4 по ГОСТ 17366—80. Бочки герметизируют прокладками из прокладочного поливинилхлоридного

(Продолжение см. с. 249)

пластиката толщиной 2—3 см. Перед наполнением бочки испытывают на давление 0,39 МПа (4 кгс/см²) водой и сушат горячим воздухом.

Степень заполнения бочек вычисляют с учетом максимального использования вместимости тары и объемного расширения продукта при возможном перепаде температур в пути следования.

4.2. Маркировка — по ГОСТ 14189—81 с нанесением знака опасности по ГОСТ 19433—81 (класс 6, подкласс 6.1, шифр группы 6111).

Способ нанесения маркировки — непосредственно на тару по трафарету.

4.3. Транспортирование — по ГОСТ 14189—81 транспортом всех видов, кроме воздушного.

Высота штабелирования при морских перевозках - не более чем в три яруса.

4.4. Хлорпикрин на экспорт упаковывают в новые бочки БСТ 1—1 110—4 по ГОСТ 17366—80, окрашенные в два слоя эмалью ГФ-1426 защитного цвета по ГОСТ 6745—79.

Бочки формируют в пакеты на плоских поддонах по ГОСТ 9557—73 в со-

(Продолжение см. с. 250)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12263—77)

ответствии с требованиями ГОСТ 21929—76, ГОСТ 21650—76 и ГОСТ 24597—81.

4.5. Хранение — по ГОСТ 14189—81 в упаковке изготовителя».

Раздел 5 изложить в новой редакции:

«5. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

5.1. Изготовитель гарантирует соответствие хлорпикрина требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий транспортирования и хранения.

5.2. Гарантийный срок хранения — два года со дня изготовления».

Пункт 6.1. Первый абзац. Заменить слова: «Хлорпикрин является сильнодействующим ядовитым веществом (СДВЯ) с резким запахом» на «Хлорпикрин — высокоопасное вещество (2-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007—76)»;

второй абзац. Заменить единицу: мг/л на мг/дм³.

Пункт 6.2 изложить в новой редакции:

«6.2. При работе с хлорпикрином необходимо применять средства индивидуальной защиты».

(ИУС № 11 1987 г.)

Контр. эк?

Группа Л16

Изменение № 3 ГОСТ 12263—77 Хлорпикрин технический. Технические условия

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 18.12.89 № 3804

Дата введения 01.07.90

Наименование стандарта после слова **«Хлорпикрин»** дополнить словом: «(нитротрихлорметан)»; после слова «chloropicrin» дополнить словом: «(nitrotrichlormethane)»

Вводную часть дополнить абзацем (после первого): «Хлорпикрин относится к жидким хлорорганическим пестицидам».

Пункты 3.4—3.5.3 изложить в новой редакции:

«3.4. Определение массовой доли хлорпикрина

Массовую долю хлорпикрина определяют расчетным методом, вычитая из 100 % сумму массовых долей примесей.

Определение примесей проводят на газожидкостном хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Количественное определение проводят методом «внутреннего эталона».

3.4.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Хроматограф серии «Цвет» с пламенно-ионизационным детектором или хроматограф другого типа, обеспечивающий необходимую чувствительность.

(Продолжение см. с. 198)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12263—77)

Колонка хроматографическая стеклянная или металлическая длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104—88 2-го класса с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Лупа измерительная по ГОСТ 25706—83.

Секундомер по ГОСТ 5072—79.

Линейка измерительная по ГОСТ 427—75.

Стекловолокно ГСФ (7А) по ГОСТ 10146—74.

Микрошприц МШ-10.

Азот по ОСТ 9293—74.

Водород по ГОСТ 3022—80, марка А или электролитический из генератора СГС-2.

Воздух сжатый для приборов и средств автоматизации по ГОСТ 17433—80.

Хроматон N-AW-HMДС силанизированный HMДС, пропитанный 5 % XE-60 (готовый сорбент фирмы «Zachema», ЧССР) — фракция 0,20—0,25 мм.

Хлорпикрин — синтезированный и очищенный следующим образом:

в двугорлую колбу вместимостью 500 см³ помещают раствор гипохлорита кальция концентрации 100—105 г/дм³, охлаждают до 4—6 °С. К раствору по каплям при непрерывном перемешивании добавляют водный раствор нитрометана концентрации 5 г/дм³. При этом должен быть 10 %-ный избыток гипохлорита кальция. Выход хлорпикрина — 90 %.

Затем постепенно, в течение 1—2 ч, повышают температуру до (20 ± 5) °С,

(Продолжение см. с. 199)

присоединяют холодильник и приемник для отгона. В колбу интенсивно подают водяной пар и нагревают содержимое до 100—110 °С.

Содержимое приемника переносят в делительную воронку, отделяют органический слой, сушат поташем и фильтруют через бумажный фильтр.

Чистоту хлорпикрина определяют хроматографированием 1 $см^3$ синтезированного хлорпикрина в соответствии с требованиями настоящей методики. На хроматограмме пики примесей должны отсутствовать.

1,1,2-триххлорэтан, синтезированный следующим образом:

в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 150—200 $см^3$ 1,2-дихлорэтана, 2—4 г фенола. При непрерывном перемешивании подают винилхлорид со скоростью 375 $см^3$/мин и хлор со скоростью 400 $см^3$/мин в течение 2,5—3 ч. Поддерживают температуру 30—40 °С. Реакционные газы через обратный холодильник поглощают водным раствором щелочи. Реакционная масса содержит 60 % 1,1,2-трихлорэтана. Затем через реакционную массу продувают азот в течение 10—15 мин, промывают водой и разгоняют на ректификационной колонке с насадкой Фенске высотой 500 мм. Для работы отбирают фракцию при 113—114 °С. Выход 1,1,2-трихлорэтана составляет 75—80 %. Чистоту полученного продукта проверяют хроматографированием в соответствии с требованиями настоящей методики. При высоте пика, равной ширине шкалы самописца, пики примесей должны отсутствовать.

Хлороформ по ГОСТ 20015—88 марки А.

Нитрометан.

Кальция гипохлорит по ГОСТ 25263—82.

Калий углекислый (поташ) по ГОСТ 10690—73.

Ацетон по ГОСТ 2603—79 или по ГОСТ 2768—84.

Дихлорэтан по ГОСТ 1942—86.

Фенол по ГОСТ 23519—79.

Натрия гидроокись по ГОСТ 2263—79.

Колба КГУ-1—500—29/32 по ГОСТ 25336—82.

Колба КГП-4—1—500—29/32 по ГОСТ 25336—82.

Холодильник ХП1 1(2,3)—400—29/32 по ГОСТ 25336—82.

Склянки СН-2 или СВТ по ГОСТ 25336—82.

Воронка типа ВД-1(2)—250—29/32 ХС по ГОСТ 25336—82.

3.4.2. *Подготовка к анализу*

3.4.2.1. *Подготовка и заполнение колонки*

Колонку перед заполнением промывают ацетоном, высушивают. Сухую, чистую стеклянную колонку заполняют готовым сорбентом. Короткий конец закрывают тампоном из стекловолокна высотой 5 мм и присоединяют к вакуум-насосу или водоструйному насосу. В длинный конец колонки через воронку насыпают сорбент. Сорбент уплотняют легким постукиванием. Длинный конец колонки оставляют незаполненным на 130 мм. Для предотвращения выдувания сорбента газом-носителем в колонку вставляют стеклянный капилляр длиной 125 мм. Оставшиеся 5 мм закрывают тампоном из стекловолокна.

Заполненную колонку устанавливают в термостат хроматографа и, не присоединяя к детектору, продувают газом-носителем в течение 2 ч при 100 °С.

3.4.2.2. *Подготовка хроматографа*

Вывод хроматографа на рабочий режим проводится по инструкции эксплуатации хроматографа, прилагаемой к прибору.

Устанавливают следующий режим работы хроматографа:

Температура термостата колонок, °С	60 ± 3
Температура термостата детектора, °С	250 ± 10
Температура испарителя, °С	120 ± 10
Длина колонки, м	3
Диаметр колонки, мм	3
Скорость газа-носителя, $см^3$/мин	30 ± 5
Соотношение расходов водорода, воздуха	1 : 10
Скорость диаграммной ленты, мм/ч	200

(Продолжение см. с. 200)

Предел измерения, Ом	50×10^{10}
Объем вводимой пробы, мм^3	0,4
Время выполнения измерения, мин	15 ± 2

В зависимости от типа применяемого хроматографа в условия выполнения измерений могут быть внесены некоторые изменения с целью достижения оптимального разделения примесей.

3.4.2.3. *Градуировка хроматографа*

Массовые доли примесей определяют методом «внутреннего эталона» с учетом градуировочного коэффициента. В качестве «внутреннего эталона» применяют 1,1,2-трихлорэтан. Так как из трех примесей хлорпикрина идентифицирован лишь хлороформ, для него определяют градуировочный коэффициент экспериментально. Для остальных примесей используют этот же градуировочный коэффициент. Исходный хлороформ предварительно проверяют на чистоту в соответствии с требованиями настоящей методики и считают удовлетворяющим требованиям, если на хроматограмме пик хлороформа выходит на всю шкалу, а пики примесей отсутствуют.

Для определения градуировочного коэффициента готовят несколько искусственных смесей, состоящих из хлорпикрина, хлороформа с массовой долей 0,02—0,5 % и 1,1,2-трихлорэтана с массовой долей 0,02—0,5 %. Для этого 12—15 г хлорпикрина взвешивают в стеклянном флаконе вместимостью 20 см^3 (результаты взвешивания в граммах записывают до четвертого десятичного знака) и в него поочередно шприцем через пенициллиновую пробку и фторопластовую пленку добавляют хлороформ и 1,1,2-трихлорэтан в количестве 0,015—0,040 г, взвешивая смесь после каждого добавления. Для закрепления пробки и прокладки применяют струбцину любой конструкции.

Приготовленную таким образом смесь отбирают микрошприцем в количестве 0,2—0,6 мм^3, входят в испаритель прибора и хроматографируют по п. 3.4.2.2. По полученной хроматограмме вычисляют площади пиков хлороформа и 1,1,2-трихлорэтана (см. чертеж).

Градуировочный коэффициент для хлороформа вычисляют методом наименьших квадратов по формуле

$$K = \frac{\Sigma X_j \cdot \overline{Y}_j}{\Sigma \overline{Y}_j^2},$$

где

$$X_j = \frac{m_{j\mathrm{CHCl_3}}}{m_{j\text{эт}}},$$

$m_{j\mathrm{CHCl_3}}$, $m_{j\text{э}}$ — масса хлороформа и внутреннего эталона в j-м растворе, г;

$$Y_j = \frac{S_{j\mathrm{CHCl_3}}}{S_{j\text{эт}}},$$

$S_{j\mathrm{CHCl_3}}$, $S_{j\text{эт}}$ — площади пиков хлороформа и эталона в j-м растворе, мм^2;

$\overline{Y}_j$ — среднее значение соотношения площадей из нескольких параллельных измерений.

Коэффициент определяют из результатов анализа 5 смесей, каждую из которых хроматографируют не менее 10 раз.

Градуировочные коэффициенты определяют после каждой смены сорбента в колонке.

3.4.3. *Проведение анализа*

Взвешивают 12—15 г анализируемого хлорпикрина (результаты взвешивания в граммах записывают до второго десятичного знака), добавляют 0,020—0,040 г 1,1,2-трихлорэтана, 0,2—0,6 мм^3 полученной смеси вводят микрошприцем в испаритель прибора и снимают хроматограмму по п. 3.4.2.2.

В связи с тем, что при анализе хлорпикрина стенки детектора ионизации в пламени покрываются налетом и при этом ухудшается чувствительность детек-

(Продолжение см. с. 201)

тора и нулевая линия, рекомендуется периодически промывать детектор этиловым спиртом после проведения 20—30 анализов.

3.4.4. *Обработка результатов*

Суммарную массовую долю примесей (X_Σ), в процентах, вычисляют по формуле

$$X_\Sigma = \frac{\Sigma S_i \cdot K \cdot m_{эт}}{S_{эт} \cdot m} \cdot 100,$$

где ΣS_i — сумма площадей пиков примесей, мм².

$S_{эт}$ — площадь пика эталона (1,1,2-трихлорэтана), мм².

K — градуировочный коэффициент.

$m_{эт}$ — масса введенного в пробу внутреннего эталона, г.

m — масса анализируемого хлорпикрина, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать ± 0,01 %, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Результаты параллельных определений округляют до второго десятичного знака, результат определения — до первого десятичного знака.

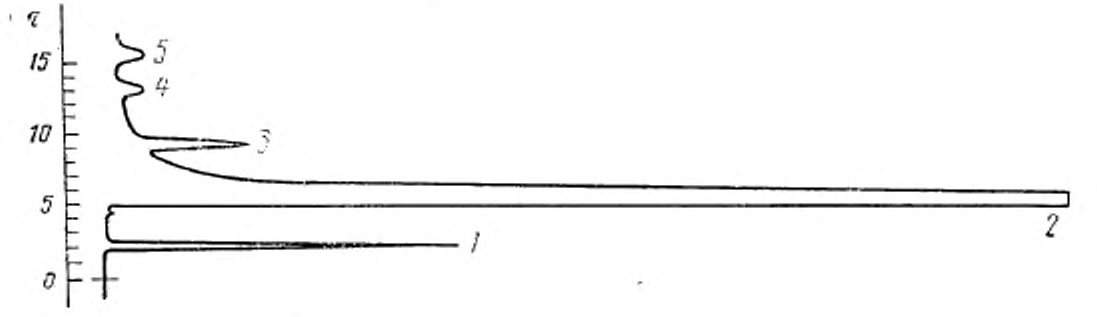
Суммарная абсолютная погрешность определения находится в диапазоне от — 0,2 А % до + 0,2 А % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, где А — суммарная массовая доля примесей.

3.4.5. Массовую долю хлорпикрина (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = 100\% - X_\Sigma,$$

где X_Σ — суммарная массовая доля примесей, найденная по п. 3.4.4., %.

Хроматограмма хлорпикрина



1 — хлороформ; *2* — хлорпикрин; *3* — 1, 1,2-трихлорэтан; *4, 5* — неидентифицированные примеси

3.5. Определение массовой доли свободных кислот в пересчете на азотную кислоту

Метод основан на извлечении кислот водой и титровании раствором гидроокиси натрия.

Диапазон определения массовых долей свободных кислот от 0,001 до 0,008 %.

3.5.1. *Аппаратура, растворы и реактивы*

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104—88 2-го и 4-го классов точности с наибольшими пределами взвешивания 200 и 500 г соответственно.

Секундомер механический по ГОСТ 5072—79.

Бюретка 6—2—0,02 по ГОСТ 20292—74.

Колба мерная 2—250—2 по ГОСТ 1770—74.

Пипетка 2—2—10/25 по ГОСТ 20292—74.

(Продолжение см. с. 202)

Цилиндр 1,3—50 по ГОСТ 1770—74.

Колба Кн-2—100—18 ТХС по ГОСТ 25336—82.

Воронка ВД-1,3—100 ХС по ГОСТ 25336—82.

Капельница 1,2—50 ХС по ГОСТ 25336—82.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч., раствор молярной концентрации $c(NaOH) = 0{,}01$ моль/дм³. Готовят раствор концентрации $c(NaOH) = 0{,}1$ моль/дм³ по ГОСТ 25794.1—83. 25 см³ полученного раствора разбавляют водой, не содержащей углекислоты, в мерной колбе вместимостью 250 см³ и перемешивают. Раствор годен в течение 8 ч.

Фенолфталеин, спиртовый раствор с массовой долей 1 %; готовят по ГОСТ 4919.1—77, п. 3.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Вода дистиллированная, не содержащая углекислоту; готовят по ГОСТ 4517—87.

3.5.2. *Проведение анализа*

В две делительные воронки вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ хлорпикрина, отобранного пипеткой, приливают по 50 см³ дистиллированной воды, не содержащей углекислоты, отобранной цилиндром. Взбалтывают (2,0 ± 0,5) мин. После расслоения фаз водную фазу переносят в коническую колбу, прибавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроокиси натрия до появления розовой окраски индикатора, не исчезающей в течение 15—20 с. Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого в две конические колбы помещают по 50 см³ дистиллированной воды, не содержащей углекислоты, прибавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина и далее поступают, как описано выше.

3.5.3. *Обработка результатов*

Массовую долю свободных кислот в пересчете на азотную кислоту (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}00063 \cdot 100}{V_2 \cdot \rho},$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия молярной концентрации $c(NaOH) = 0{,}01$ моль/дм³, израсходованный на титрование рабочей пробы, см³;

V_1 — объем раствора гидроокиси натрия молярной концентрации $c(NaOH) = 0{,}01$ моль/дм³, израсходованный на титрование контрольной пробы, определяют как среднее арифметическое двух параллельных определений, см³;

0,00063 — масса азотной кислоты, соответствующая 1 см³ раствора гидроокиси натрия концентрации точно $c(NaOH) = 0{,}01$ моль/дм³, г;

V_2 — объем хлорпикрина, взятый для анализа, см³.

ρ — плотность анализируемого хлорпикрина, г/см³.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ %, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Результат определения округляют до третьего десятичного знака.

Суммарная относительная погрешность определения находится в диапазоне от — 0,1 А % до + 0,1 А % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, где А — результат определения».

Пункт 4.2. Первый абзац дополнить словами: «серийный номер ООН 1580»; заменить ссылку: ГОСТ 19433—81 на ГОСТ 19433—88.

Пункт 4.4. Первый абзац дополнить словами: «или эмалью ПФ-223 стального цвета по ГОСТ 14923—78 или ПФ-115 серого цвета по ГОСТ 6465—76»;

дополнить абзацем (после первого): «Упаковывание проводят в соответствии с требованиями внешнеторгового объединения».

Тара должна отвечать требованиям ГОСТ 26319—84»;

заменить ссылку: ГОСТ 9557—73 на ГОСТ 9557—87.

(ИУС № 3 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru