Группа Л59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕАКТИВЫ

Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот

Reagents. Methods for determination of parent substance of organic nitrogen bearing compounds and salts of organic acids

ГОСТ 17444—76

Взамен ГОСТ 17444—72

МКС 71.040.30
ОКСТУ 2609

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 29 сентября 1976 г. № 2241 дата введения установлена

01.07.77

Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 16.09.92 № 1192

Настоящий стандарт распространяется на органические реактивы и устанавливает следующие методы определения основного вещества азотсодержащих соединений и солей органических кислот:

метод титрования в неводной среде — при анализе слабых оснований (амины, соли органических кислот, соли органических оснований, аминокислоты, аминоспирты);

метод диазотирования — при анализе ароматических аминов и других азотсодержащих соединений после их предварительного восстановления до аминов;

метод Кьельдаля — при анализе различных классов азотсодержащих соединений.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1а. Общие указания по проведению анализа — по ГОСТ 27025—86.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

1.1. Массу навески анализируемого реактива (m) в граммах вычисляют по формуле

$$m = \frac{M \cdot C \cdot (25 \pm 5) \cdot 100}{X \cdot 1000},$$

где M — молярная масса эквивалента анализируемого реактива, г/моль;

C — молярная концентрация применяемого титрованного раствора, моль/дм^3;

25 ± 5 — приблизительный объем раствора, необходимый для титрования навески, см^3;

X — норма массовой доли основного вещества, %.

Результат взвешивания пробы анализируемого реактива записывают в граммах с точностью до четвертого десятичного знака.

Определение допускается проводить из меньшей навески с применением бюретки 6—2—5 или 7—2—10 по ГОСТ 29251—91.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.2. Для приготовления применяемых растворов, если нет других указаний, пробы реактивов взвешивают или отбирают по объему с погрешностью не более 1 %.

1.3. (Исключен, Изм. № 1).

1.4. Для приготовления растворов реактивов, применяемых для анализа, используют реактивы квалификаций химически чистый и чистый для анализа, если в нормативно-технической документации на анализируемый реактив нет других указаний.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в октябре 1986 г. (ИУС 1—87).

gost.e-ecolog.ru

2. МЕТОД ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ

2.1. Сущность метода

Сущность метода заключается в способности органических соединений, обладающих слабыми основными свойствами в водной среде, проявлять сильные основные свойства в среде органических растворителей.

Определение проводят визуально (в присутствии индикатора) или потенциометрически.

2.2. Реактивы, растворы и аппаратура

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, х. ч. ледяная.

Ангидрид уксусный по ГОСТ 5815—77.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87, высший сорт.

Кислота хлорная, уксуснокислый раствор концентрации c ($HClO_4$) = 0,1 моль/дм^3 (0,1 н.); готовят по ГОСТ 25794.3—83.

Кристаллический фиолетовый (индикатор), уксуснокислый раствор с массовой долей 0,5 %.

Метиловый фиолетовый (индикатор), уксуснокислый раствор с массовой долей 0,2 %.

Кальций хлоридобезвоженный, или ангидрон.

Иономер универсальный ЭВ-74 или другой прибор с пределом допускаемой основной погрешности ±0,05 pH.

Электроды — стеклянный и хлорсеребряный (или насыщенный каломельный).

Мешалка магнитная.

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

Бюретка 1—2—50—0,1 по ГОСТ 29251—91.

Колба КН-1—100—14/23 ТХС по ГОСТ 25336—82.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336—82.

Стакан Н-1—50 или Н-1—100 ТХС по ГОСТ 25336—82.

Холодильник ХПТ-1—300—14/23 ХС по ГОСТ 25336—82.

Цилиндр 1—50 по ГОСТ 1770—74.

2.1, 2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Для растворения навески анализируемого реактива применяют ледяную уксусную кислоту. Допускается применять уксусный ангидрид, смесь ледяной уксусной кислоты и уксусного ангидрида, ацетон, хлороформ, четыреххлористый углерод, диоксан, бензол и другие растворители и смеси. Применяемый растворитель должен быть указан в нормативно-технической документации на анализируемый реактив.

Не допускается применять смеси уксусного ангидрида с гидроксилсодержащими растворителями.

Все применяемые растворители должны быть максимально обезвожены.

При анализе легко ацетилирующихся первичных и вторичных аминов не допускается присутствие уксусного ангидрида, поэтому применяемая для растворения навески препарата уксусная кислота должна быть проверена на содержание примеси уксусного ангидрида по ГОСТ 25794.3—83. Массовая доля уксусного ангидрида должна быть не более 0,001 %. При массовой доле его в уксусной кислоте от 0,002 до 0,03 % такая кислота может быть использована после специальной обработки (см. обязательное приложение).

В качестве титрованного раствора применяют уксуснокислый раствор хлорной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3, коэффициент поправки которого определяют по ГОСТ 25794.3—83.

Допускается применять раствор хлорной кислоты в метилэтилкетоне или диоксане концентрации 0,1 моль/дм^3. Диоксан должен быть предварительно проверен на соответствие ГОСТ 10455—80 по массовой доле перекисных соединений.

Если определяют коэффициент поправки и применяют раствор при разных температурах, то вводят температурную поправку. Для этого объем раствора хлорной кислоты, израсходованный на титрование анализируемого раствора в кубических сантиметрах умножают на $(1-\Delta t \cdot 0{,}001)$, если

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001 (здесь и далее).

титрование проводят при более высокой температуре, или на $(1 + \Delta t \cdot 0{,}001)$, если титруют при более низкой температуре, чем та, при которой определяют коэффициент поправки; Δt — разность температур в градусах Цельсия.

При титровании очень слабых оснований вспомогательный электрод заполняют раствором электролита в органическом растворителе (метиловый спирт, уксусный ангидрид и т. д.).

При титровании бюретка, наполненная титрованным раствором хлорной кислоты, должна быть закрыта поглотительной трубкой, наполненной ангидроном или хлористым кальцием.

При необходимости навеску анализируемого реактива растворяют при нагревании на водяной бане с использованием обратного холодильника, снабженного хлоркальциевой трубкой для предохранения от попадания влаги. После растворения навески раствор охлаждают.

Содержание галогеноводородных солей органических оснований определяют после предварительной обработки навески анализируемого реактива уксуснокислым раствором ацетата окисной ртути с массовой долей 2—5 %.

Содержание третичных аминов в присутствии первичных или вторичных определяют после ацетилирования смеси уксусным ангидридом.

Вся посуда, применяемая для анализа, должна быть максимально обезвожена: колбы с притертыми пробками и стаканчики для взвешивания высушивают в термостате; бюретки тщательно моют, затем ополаскивают каким-либо летучим органическим растворителем (этиловым спиртом, ацетоном, этиловым эфиром) и высушивают в токе сухого воздуха.

2.3.2. *Визуальное титрование*

Навеску анализируемого реактива помещают в колбу, растворяют в 25—50 см³ уксусной кислоты (или другого растворителя), прибавляют 1—2 капли раствора кристаллического фиолетового или метилового фиолетового и титруют раствором хлорной кислоты до перехода окраски раствора в чисто-зеленую (цвет раствора при титровании должен меняться от фиолетового к синему, от синего к зеленому. Концом титрования считают переход от сине-зеленого к чисто-зеленому).

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с такими же количествами реактивов.

2.3.3. *Потенциометрическое титрование*

Навеску анализируемого реактива помещают в стакан и растворяют в 25—50 см³ уксусной кислоты (или другого растворителя).

Электроды обмывают водой, ополаскивают спиртом, осушают фильтровальной бумагой, погружают в анализируемый раствор, присоединяют к иономеру, после чего раствор титруют при перемешивании магнитной мешалкой раствором хлорной кислоты, прибавляя в начале титрования по 1 см³ титрованного раствора, в конце — по 0,05 см³. После того, как будет отмечен скачок потенциала, продолжают титрование и делают еще 2—3 измерения.

Расход раствора хлорной кислоты, соответствующий точке эквивалентности, определяют расчетным путем — методом второй производной или графически — по кривой титрования.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с такими же количествами реактивов.

2.4. Обработка результатов

Массовую долю основного вещества в анализируемом реактиве (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot m_1 \cdot 100}{m},$$

где V — объем уксуснокислого раствора хлорной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³;

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

m_1 — масса анализируемого реактива, соответствующая 1 см³ уксуснокислого раствора хлорной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм³, г;

m — масса навески препарата, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,3 %.

Пределы допускаемого значения абсолюной суммарной погрешности результата анализа ±0,4 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

2.3.1—2.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3. МЕТОД ДИАЗОТИРОВАНИЯ

3.1. Сущность метода

Сущность метода заключается в превращении аминов в диазосоединения при действии азотистокислого натрия в присутствии минеральной кислоты. Определение проводят визуально или потенциометрически. При визуальном титровании используют индикатор — йодкрахмальную бумагу.

3.2. Реактивы, растворы и аппаратура

Бумага йодкрахмальная; готовят по ГОСТ 4517—87.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, растворы концентрации c ($NaNO_2$) = = 0,1 моль/дм^3 (0,1 н.) и c ($NaNO_2$) = 0,5 моль/дм^3 (0,5 н.); готовят по ГОСТ 25794.3—83.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77.

Порошок цинковый марки ПЦ-2 по ГОСТ 12601—76.

Иономер универсальный ЭВ-74 или другой прибор с пределом допускаемой основной погрешности ±0,05 pH.

Электрод гладкий платиновый; хранят в дистиллированной воде и перед каждым титрованием выдерживают в окислительном пламени газовой горелки в течение 1 мин, затем промывают концентрированной серной кислотой и ополаскивают водой.

Электрод хлорсеребряный (или насыщенный каломельный).

Мешалка магнитная.

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

Бюретка 1—2—50—0,1 по ГОСТ 29251—91.

Воронка В-36—80 ХС по ГОСТ 25336—82.

Колба Ки-2—250—34 ТХС по ГОСТ 25336—82.

Стакан В-1—600 ТХС по ГОСТ 25336—82.

Цилиндры 1—50 и 1—500 по ГОСТ 1770—74.

3.3. Подготовка к анализу

В качестве растворителя навески аминов используют раствор соляной кислоты. Допускается применять раствор серной кислоты и уксусную кислоту. Применяемый растворитель, его объем и концентрация должны быть указаны в нормативно-технической документации на анализируемый реактив.

Навески первичных аминов, содержащих сульфогруппу, растворяют в воде в присутствии щелочных реагентов (гидроокись натрия, углекислый натрий, кислый углекислый натрий, аммиак), затем разбавляют водой до нужного объема и подкисляют соляной кислотой, приливая кислоту тонкой струей при интенсивном перемешивании раствора.

В зависимости от устойчивости образующихся в процессе реакции диазосоединений определение может быть проведено при комнатной температуре, при охлаждении или при нагревании, в присутствии катализатора — бромистого калия или без него, что должно быть указано в нормативно-технической документации на анализируемый реактив.

В качестве титрованного раствора применяют раствор азотистокислого натрия концентрации 0,1 или 0,5 моль/дм^3.

При определении основного вещества нитро- и нитрозосоединений их перед диазотированием восстанавливают до аминов цинковым порошком в солянокислом или уксуснокислом растворе (см. п. 3.4.2).

3.2, 3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.4. Проведение анализа

3.4.1. *Диазотирование без восстановления*

3.4.1.1. *Визуальное титрование*

Навеску анализируемого реактива помещают в стакан и растворяют в растворителе. Затем приливают 300—400 см³ воды, 20—30 см³ соляной кислоты, прибавляют 2 г бромистого калия (при анализе медленно диазотирующихся аминов) и, соблюдая выбранный температурный режим, титруют раствором азотистокислого натрия, прибавляя сразу (в течение 5—6 мин) около 90 % всего раствора азотистокислого натрия, необходимого для титрования.

Конец титрования определяют по йодкрахмальной бумаге, для этого после прибавления раствора азотистокислого натрия наносят тонкой стеклянной палочкой каплю титруемого раствора на полоску йодкрахмальной бумаги. Если в центре капли сразу же не появится фиолетовое пятно, то продолжают прибавлять раствор азотистокислого натрия по каплям и снова проверяют реакцию с йодкрахмальной бумагой. Титрование продолжают до тех пор, пока капля, нанесенная на йодкрахмальную бумагу, не даст сразу же фиолетовую окраску. После этого раствор оставляют в покое на 5 мин и снова проверяют реакцию с йодкрахмальной бумагой. Вторичное появление фиолетового пятна указывает на конец реакции. При отсутствии пятна при вторичной пробе добавляют еще раствор азотистокислого натрия и снова проверяют реакцию с йодкрахмальной бумагой.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с такими же количествами реактивов, прибавляемых в том же порядке.

3.4.1.2. *Потенциометрическое титрование*

Навеску анализируемого реактива помещают в стакан и растворяют в растворителе. Затем приливают 300—400 см³ воды, 20—30 см³ соляной кислоты и прибавляют 2 г бромистого калия (при анализе медленно диазотирующихся аминов). В раствор погружают электроды, используя в качестве измерительного — гладкий платиновый, в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный (или насыщенный каломельный), присоединяют их к иономеру и титруют, соблюдая выбранный температурный режим, раствором азотистокислого натрия при перемешивании раствора магнитной мешалкой. При этом в анализируемый раствор в течение 5—6 мин прибавляют при перемешивании около 90 % всего раствора азотистокислого натрия, необходимого для титрования, и через 5 мин измеряют значение потенциала. Затем раствор азотистого натрия прибавляют порциями по 0,5 см³, а вблизи точки эквивалентности — по 0,2 см³, отмечая каждый раз показания прибора через 2 мин после прибавления раствора азотистокислого натрия. После того, как будет отмечен скачок потенциала, продолжают титрование и делают еще 2—3 измерения.

Расход раствора азотистокислого натрия, соответствующий точке эквивалентности, определяют расчетным путем — методом второй производной или графически — по кривой титрования.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с такими же количествами реактивов, прибавляемых в том же порядке.

3.4.2. *Диазотирование с предварительным восстановлением до аминов*

Навеску анализируемого реактива помещают в колбу и прибавляют (в вытяжном шкафу) 25 см³ соляной кислоты. Затем постепенно небольшими порциями прибавляют 4—6 г цинкового порошка, закрывая колбу пробкой с воздушным холодильником в перерывах между прибавлениями цинкового порошка, и осторожно перемешивая содержимое колбы вращательным движением. Частицы реактива, прилипшие к стенкам колбы, смывают небольшим объемом соляной кислоты — суммарный объем кислоты, необходимый для восстановления азотсодержащих соединений и для диазотирования образовавшегося амина, должно быть в 2,5—3 раза больше стехиометрически рассчитанного для обеих реакций.

Затем раствор фильтруют в стакан, осадок на фильтре промывают водой, собирая промывные воды в тот же стакан. Далее определение заканчивают по п. 3.4.1.1 или по п. 3.4.1.2.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с такими же количествами реактивов.

Если анализируемый реактив плохо растворим или совсем нерастворим в соляной кислоте, допускается растворять его в другом растворителе, который должен быть указан в нормативно-технической документации на анализируемый реактив. Затем прибавляют необходимое количество соляной кислоты и проводят восстановление с последующим диазотированием.

3.5. Обработка результатов

Массовую долю основного вещества в анализируемом реактиве (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V - V_1) \cdot m_1 \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора азотистокислого натрия концентрации точно 0,1 или 0,5 моль/дм^3, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см^3;

V_1 — объем раствора азотистокислого натрия концентрации точно 0,1 или 0,5 моль/дм^3, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см^3;

m_1 — масса анализируемого реактива, соответствующая 1 см^3 раствора азотистокислого натрия концентрации точно 0,1 или 0,5 моль/дм^3, г;

m — масса навески препарата, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 %.

Пределы допускаемого значения абсолютной суммарной погрешности результата анализа ±0,3 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

3.4.1.1—3.5. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4. МЕТОД КЬЕЛЬДАЛЯ

4.1. Сущность метода

Сущность метода заключается в разложении азотсодержащего вещества и превращении азота в аммиак, который затем количественно определяют титрованием соляной кислотой.

4.2. Определение проводят по ГОСТ 16922—71, разд. 5.

При этом массовую долю основного вещества (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot m_1 \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см^3;

V_1 — объем раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм^3, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см^3;

m_1 — масса анализируемого реактива, соответствующая 1 см^3 раствора соляной кислоты концентрации точно 0,1 моль/дм^3, г;

m — масса навески препарата, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 %.

Пределы допускаемого значения абсолютной суммарной погрешности результата анализа ±0,5 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

4.1, 4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

ПРИЛОЖЕНИЕ
Обязательное

1. Обработка уксусной кислоты с массовой долей уксусного ангидрида 0,002—0,03 %

1.1. Реактивы и растворы

Анилин по ГОСТ 5819—78, свежеперегнанный, раствор в уксусной кислоте с массовой долей 0,5 %. Годен для применения в течение 15—20 сут при хранении в темной склянке с притертой пробкой.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, х. ч., ледяная.

Кислота хлорная, уксуснокислый раствор концентрации c ($HClO_4$) = 0,1 моль/дм^3 (0,1 н.); готовят по ГОСТ 25794.3—83.

1.2. Проведение обработки

Уксусную кислоту обрабатывают в течение 1 ч раствором анилина в уксусной кислоте с массовой долей 0,5 %.

Объем раствора анилина, необходимый для обработки 100 см^3 уксусной кислоты (V) в кубических сантиметрах, вычисляют по формуле

$$V = \frac{X \cdot 93{,}13 \cdot 100}{102{,}09 \cdot 0{,}5},$$

где 93,13 — молекулярная масса анилина;

102,09 — молекулярная масса уксусного ангидрида;

X — массовая доля уксусного ангидрида в уксусной кислоте, определяемая по ГОСТ 25794.3—83, %.

К вычисленному объему добавляют избыток раствора анилина (0,8—4,0 см^3) с таким расчетом, чтобы на титрование 25 см^3 обработанной кислоты (контрольная проба) расходовалось не менее 0,1 см^3 и не более 0,5 см^3 уксуснокислого раствора хлорной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3.

ПРИЛОЖЕНИЕ. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

gost.e-ecolog.ru