ICS 71.080.30
G 17

中华人民共和国国家标准

GB/T 38212—2019

哌　　嗪

Piperazine

2019-10-18 发布　　2020-09-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会　发布

前　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位:山东联盟化工股份有限公司、扬子石化-巴斯夫有限责任公司、阿克苏诺贝尔化学品(宁波)有限公司、合肥工业大学。

本标准主要起草人:刘志臣、姜亦雷、祝翠、钱桂芳、张正林、伦兴宗、张春江、陈爱明、吴新源、马秀英、朱晓、李程莉、朱云玲、黄家和、梁建荣、郑宏君、李吉昌、胡华炜、糜万里。

哌　　嗪

警示——本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

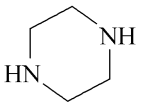
1　范围

本标准规定了哌嗪的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存。

本标准适用于哌嗪。

分子式：$C_4H_{10}N_2$

结构式：



相对分子质量：86.14（按 2016 年国际相对原子质量）

2　规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 190　危险货物包装标志

GB/T 601　化学试剂　标准滴定溶液的制备

GB/T 3143　液体化学产品颜色测定法（Hazen 单位——铂-钴色号）

GB/T 6283　化工产品中水分含量的测定　卡尔·费休法（通用方法）

GB/T 6678　化工产品采样总则

GB/T 6679　固体化工产品采样通则

GB/T 6680　液体化工产品采样通则

GB/T 6682　分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170　数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9722　化学试剂　气相色谱法通则

3　产品的分类和分型

3.1　哌嗪根据生产工艺不同，有无水哌嗪和 68%哌嗪两种规格。

3.2　每种规格的产品根据用户需求不同，分为Ⅰ型和Ⅱ型产品。Ⅰ型产品用于高端用途，Ⅱ型产品满足大多数用途。

4　技术要求

4.1　外观：无水哌嗪为白色或淡黄色固体；68%哌嗪为无色或白色结晶体。

4.2　无水哌嗪应符合表 1 所示的技术指标。

表 1　无水哌嗪技术指标

项目	指标	
	Ⅰ型	Ⅱ型
无水哌嗪，w/%	≥99.5	≥99.0
水分，w/%	≤0.5	≤1.0

4.3　68%哌嗪应符合表 2 所示的技术指标。

表 2　68%哌嗪技术指标

项目	指标	
	Ⅰ型	Ⅱ型
哌嗪(色谱纯度)，w/%	≥99.9	≥99.7
哌嗪含量，w/%	67～69	67～69
色度(铂-钴色号)/Hazen 单位	≤20	≤30

5　试验方法

警示——试验方法规定的一些过程可能导致危险情况。操作者应采取适当的安全和防护措施。

5.1　一般规定

除非另有说明，在分析中仅适用分析纯试剂和 GB/T 6682 规定的三级水。分析中所用的标准滴定溶液在没有注明其他要求时，按 GB/T 601 的规定制备。

5.2　外观的测定

取适量试样置于清洁、干燥的白色瓷盘或样品袋中，在自然光线下目测观察。

5.3　无水哌嗪含量和哌嗪(色谱纯度)的测定

5.3.1　方法提要

用气相色谱法，在选定的工作条件下，使试样汽化后通过色谱柱，使各组分得以分离，用氢火焰检测器检测，采用面积归一化法或内标法(仅对 68%哌嗪)定量。其中，以面积归一化法的测定结果作为仲裁。

5.3.2　试剂和材料

5.3.2.1　氢气：体积分数不小于 99.99%，经硅胶与分子筛干燥、净化。

5.3.2.2　氮气：体积分数不小于 99.99%，经硅胶与分子筛干燥、净化。

5.3.2.3　空气：经硅胶与分子筛干燥、净化。

5.3.2.4　1,3-二乙胺基-1-丙胺：色谱纯。

5.3.2.5　内标溶液：约 1 mg/mL。称取内标物(1,3-二乙胺基-1-丙胺)约 1.0 g 加少量无水乙醇溶解后，完全转移到 1 000 mL 容量瓶中，以无水乙醇定容，摇匀备用。

5.3.3 仪器和设备

5.3.3.1 气相色谱仪：配有分流装置及氢火焰检测器，整机灵敏度和稳定性符合 GB/T 9722 中的有关规定，该气相色谱仪应具有足够的线性范围，能满足色谱分离要求。

5.3.3.2 色谱工作站或数据处理机。

5.3.3.3 进样器：自动进样器或微量注射器。

5.3.4 色谱柱及典型色谱操作条件

本标准推荐的色谱柱及典型操作条件见表 3。其他能达到同等分离效果，即任意两相邻峰分离度均不小于 1.5 的色谱柱及色谱操作条件均可使用。

表 3 推荐的毛细管色谱柱和典型的色谱操作条件

项 目	参 数
色谱柱	100%二甲基聚硅氧烷
柱长×柱内径×液膜厚度	30 m×0.53 mm×1.0 μm
柱温/℃	初始温度 50 ℃，保持 9 min；一段升温速率 8 ℃/min，一段终温 180 ℃，保持 0 min；二段升温速率 15 ℃/min，二段终温 240 ℃，保持 10 min
汽化室温度/℃	250
检测器温度/℃	250
空气流量/(mL/min)	300
氢气流量/(mL/min)	30
载气(N_2)柱流量/(mL/min)	3.0
分流比	15∶1

5.3.5 分析步骤

5.3.5.1 面积归一化法

色谱仪开启后，按表 3 色谱操作条件或其他合适的条件进行调节，待仪器稳定后，将无水哌嗪的试样与水 1∶3 溶解，68%哌嗪的试样加热融化、取原液进行样品的测定，进样量为 0.2 μL。用色谱数据处理机或工作站记录各组分的峰面积计算结果。面积归一化法测定的典型色谱图和各组分的相对保留值见附录 A。

5.3.5.2 内标法

称取 68%哌嗪试样 1.00 g 于 15 mL 样品瓶中。加入 10 mL 内标溶液，混合均匀。转移样品混合物到一个 2 mL 的样品瓶中。按表 3 色谱操作条件或其他合适的条件进行调节，待仪器稳定后，进样 1 μL 进行色谱分析。内标法测定的典型色谱图、各组分的相对保留值和校正因子的测定见附录 B。

5.3.6 结果计算

5.3.6.1 面积归一化法(仲裁法)

5.3.6.1.1 无水哌嗪的质量分数 w_1，以%表示，按式(1)计算：

$$w_1 = \frac{A_1}{\sum A_i} \times (100\% - w) \quad \cdots\cdots(1)$$

式中：

A_1 ——哌嗪的峰面积；

$\sum A_i$——各组分峰面积的总和；

w ——根据 5.5 测得的水的质量分数，%。

5.3.6.1.2 哌嗪(色谱纯度)的质量分数 w_2，以%表示，按式(2)计算：

$$w_2 = \frac{A_1}{\sum A_i} \times 100\% \quad \cdots\cdots(2)$$

式中：

A_1 ——哌嗪的峰面积；

$\sum A_i$——各组分的峰面积之和。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值应不大于 0.10%。

5.3.6.2 内标法(仅适用于 68%哌嗪)

5.3.6.2.1 68%哌嗪中的哌嗪含量和各杂质组分含量 w_i，以%表示，按式(3)计算：

$$w_i = f_i \times \frac{A_i \times m_s}{A_s \times m_{样}} \times 100\% \quad \cdots\cdots(3)$$

式中：

f_i ——组分 i 的相对校正因子；

A_i ——组分 i 对应的峰面积；

A_s ——内标物的峰面积；

m_s ——内标物的质量，单位为克(g)；

$m_{样}$ ——试样的质量，单位为克(g)。

5.3.6.2.2 68%哌嗪中哌嗪(色谱纯度)的质量分数 w'，以%表示，按式(4)计算：

$$w' = 100\% - \frac{\sum w_i}{w} \quad \cdots\cdots(4)$$

式中：

w_i ——哌嗪中各杂质组分的质量分数，%；

w ——按式(3)计算的 68%哌嗪的哌嗪含量，%。

取两次平行测定结果的算术平均值为报告结果，两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.10%。

5.4 哌嗪含量的测定

5.4.1 一般规定

本章规定了以滴定法测定 68%哌嗪中哌嗪含量的试验方法。由于色谱分析可以通过内标物直接计算哌嗪含量，因此，允许使用气相色谱内标法按式(3)计算 68%哌嗪的哌嗪含量。当有争议时，如无特殊约定，应以滴定法为仲裁方法。

5.4.2 反应方程式

$$C_4H_{10}N_2 + 2HCl \rightarrow C_4H_{10}N_2(HCl)_2$$

5.4.3 试剂和材料

5.4.3.1 溴酚蓝指示液：取溴酚蓝 0.1 g，加 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液 3.0 mL，溶解，再加水稀释至 200 mL。

5.4.3.2 盐酸标准滴定溶液：$c(HCl)=1.000$ mol/L。

5.4.4 分析步骤

迅速称取 1.5 g 的 68%哌嗪试样(如有结晶时，事先于 80 ℃±5 ℃加热熔化)，称量至 0.000 2 g，置于预先盛有 50 mL 水的具塞碘量瓶中，摇晃溶解，加溴酚蓝指示液 2 滴，盐酸标准滴定液滴定至溶液显黄色为终点。

5.4.5 结果计算

哌嗪含量 w，以%表示，按式(5)计算：

$$w=\frac{V\times c\times M}{2\times m\times 1\,000}\times 100\% \qquad \cdots\cdots(5)$$

式中：

V ——耗用盐酸标准滴定溶液的体积，单位为毫升(mL)；

c ——盐酸标准滴定液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；

M ——哌嗪的摩尔质量，单位为克每摩尔(g/mol)；

m ——试样质量，单位为克(g)。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%。

5.5 水分的测定

称取无水哌嗪的试样约 1 g，称准至 0.000 1 g，电解液中加入 2 mL 冰乙酸或水杨酸，其余按 GB/T 6283 中“直接滴定法”的规定进行。

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果，两次平行测定结果之差不得大于 0.05%。

5.6 色度的测定

将 68%哌嗪试样在 80 ℃±5 ℃加热熔化，按 GB/T 3143 的规定执行。

6 检验规则

6.1 第 4 章的所有项目均为出厂检验项目。

6.2 在原材料、生产工艺不变的条件下，产品连续生产的实际批为一批；但若干个生产批构成一个检验批的时间通常不超过 24 h。

6.3 采样按 GB/T 6678 确定采样单元数，无水哌嗪按 GB/T 6679 的规定采样，68%哌嗪熔化后按 GB/T 6680 的规定采样。所采试样总量不得少于 100 g(无水哌嗪)或 250 mL(68%哌嗪)，将样品混合均匀后分别装于两个清洁、干燥的试剂瓶中，贴上标签。一瓶供分析检验用，另一瓶保存备查。

6.4 检验结果的判定采用 GB/T 8170 修约值比较法进行。检验结果中如有一项指标不符合本标准要求时，则应重新自两倍量的包装中采样进行复验，复验结果即使只有一项指标不符合本标准的要求，则整批产品应做降等或不合格处理。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

7.1.1 无水哌嗪、68%哌嗪包装容器上应有清晰、明显、牢固的标识，其内容至少包括：

a) 生产厂名称、厂址；

b） 产品名称；
c） 生产日期或批号；
d） 净含量；
e） 本标准编号；
f） 符合哌嗪的危险特性及 GB 190 之规定的标志[1)]。

7.1.2 每批出厂的无水哌嗪、68%哌嗪都应附有一定格式的质量说明书，内容包括：

a） 生产厂名称；
b） 产品名称；
c） 批号或生产日期；
d） 产品质量检验结果或检验结论；
e） 本标准编号。

7.2 包装

产品采用槽车、桶装，也可根据用户要求采取其他包装方式。

7.3 运输

应采用专用运输工具运输，运输过程中应远离热源及猛烈撞击。

7.4 贮存

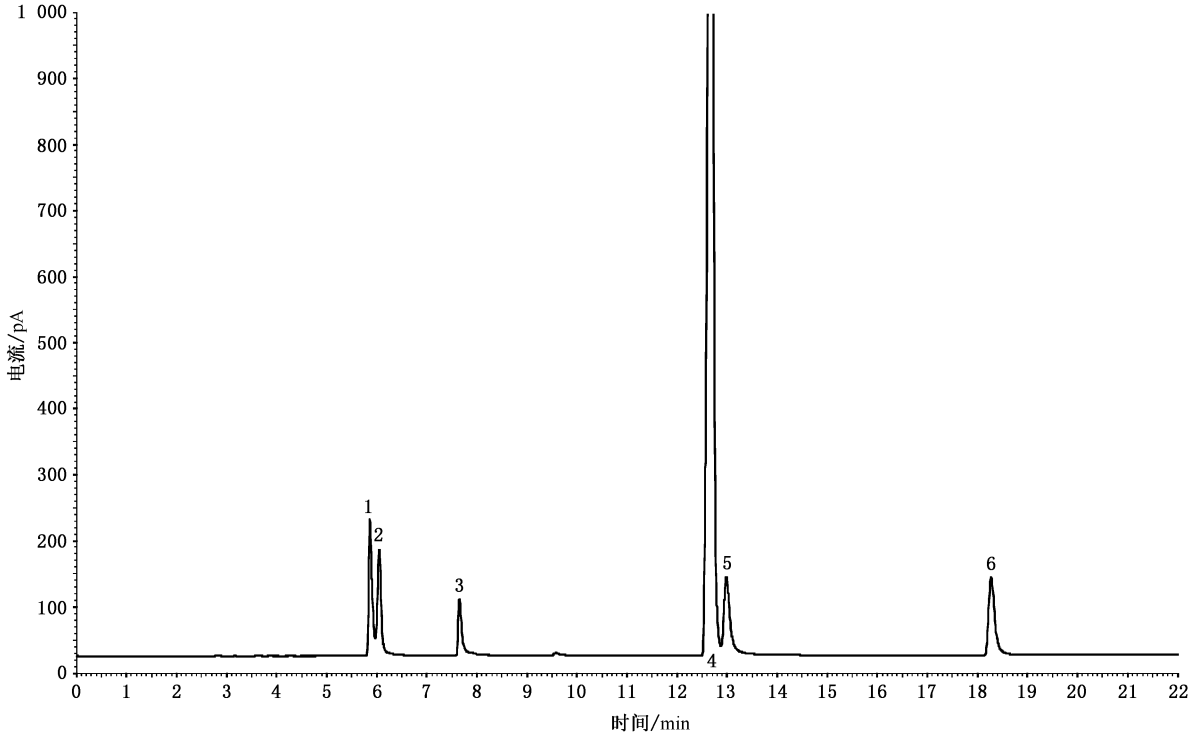
无水哌嗪、68%哌嗪应严格密封，存于干燥、通风、阴凉的场所，并避免与酸性或碱性物质存放在一起。

1） 本产品有关安全信息的提示参见附录 C。

附 录 A
（规范性附录）
面积归一化法测定无水哌嗪和哌嗪（色谱纯度）的典型色谱图和各组分的相对保留值

A.1 典型色谱图

无水哌嗪和哌嗪（色谱纯度）测定的典型色谱图（面积归一化法）见图 A.1。



说明：

1——乙二胺；

2——乙醇胺；

3——甲基乙醇胺；

4——哌嗪；

5——甲基哌嗪；

6——乙基哌嗪。

图 A.1 面积归一化法测定无水哌嗪和哌嗪（色谱纯度）的典型色谱图

A.2 各组分的相对保留值

各组分的相对保留值见表 A.1。

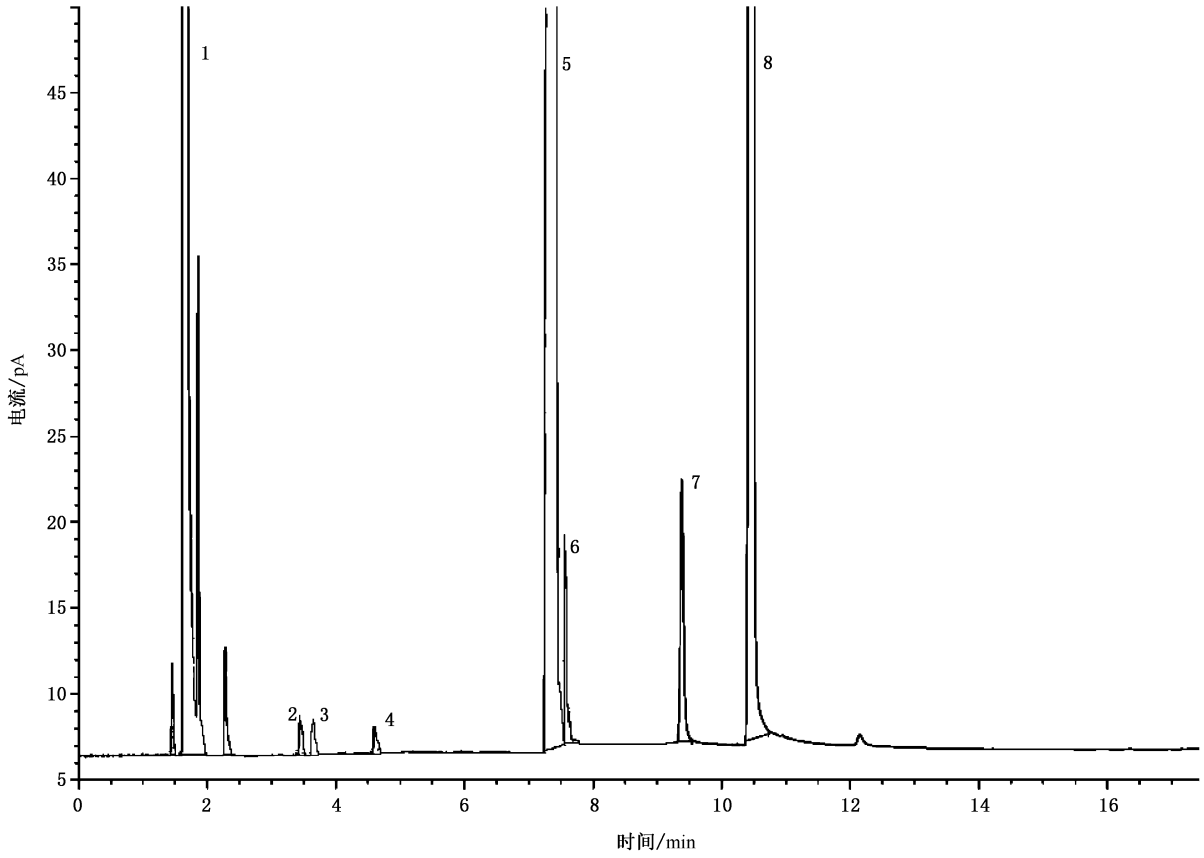
表 A.1　各组分的相对保留值

峰序号	组分名称	相对保留值
1	乙二胺	0.462
2	一乙醇胺	0.478
3	甲基乙醇胺	0.604
4	哌嗪	1.000
5	甲基哌嗪	1.025
6	乙基哌嗪	1.442

附 录 B
（规范性附录）
内标法测定哌嗪（色谱纯度）的典型色谱图、各组分的相对保留值和校正因子的测定

B.1 典型色谱图

哌嗪（色谱纯度）测定的典型色谱图（内标法）见图 B.1。



说明：

1——乙醇；

2——乙二胺；

3——一乙醇胺；

4——甲基乙醇胺；

5——哌嗪；

6——甲基哌嗪；

7——乙基哌嗪；

8——1,3 二乙胺基-1-丙胺（内标物）。

图 B.1 内标法测定哌嗪（色谱纯度）的典型色谱图

B.2 各组分的相对保留值和相对校正因子

各组分的相对保留值见表 B.1。

表 B.1 各组分相对保留值

峰序号	组分名称	相对保留值	相对校正因子
1	乙醇(溶剂)	—	—
2	一乙醇胺	0.164	2.658
3	乙二胺	0.180	3.965
4	甲基乙醇胺	0.303	3.067
5	哌嗪	0.635	1.307
6	甲基哌嗪	0.649	0.985
7	乙基哌嗪	0.872	1.188
8	1,3-二乙胺基-1-丙胺(内标物)	1.000	1.000

B.3 校正因子的测定

B.3.1 试剂和材料

B.3.1.1 1,3-二乙胺基-1-丙胺:色谱纯。

B.3.1.2 标准品:乙二胺、一乙醇胺、甲基乙醇胺、甲基哌嗪、乙基哌嗪。

B.3.1.3 无水哌嗪:质量分数大于或等于 99.7%,在测试条件下预先进行色谱分析,确保无有机杂质的干扰峰。若有干扰测定的有机杂质,用面积归一法确定干扰物的含量,在计算校正因子时予以校正。

B.3.2 分析步骤

称取 0.10 g 1,3-二乙胺基-1-丙胺、0.005 g 的各标准品(杂质组分)和 6.8 g 无水哌嗪到 100 mL 的容量瓶中,以上称量精确至 0.1 mg,用无水乙醇稀释至刻度,充分混合后转移到样品瓶中。使用色谱工作站根据标准样品的分析结果确定校正因子 f_i,其他杂质引用哌嗪的校正因子,制作校准表。

B.3.3 校正因子的计算

各组分 i 的相对校正因子 f_i,按式(B.1)计算:

$$f_i = \frac{A_0}{A_i} \times \frac{m_i}{m_0} \qquad \cdots\cdots (B.1)$$

式中:

A_0——内标物的峰面积;

A_i——组分 i 的峰面积;

m_i——组分 i 的质量,单位为克(g);

m_0——内标物的质量,单位为克(g)。

附 录 C
（资料性附录）
安 全

C.1 危险警告

危险警告：哌嗪极具吸湿性、强碱性，能吸收空气中的潮气和二氧化碳生成不挥发的碳酸盐。溶于水和乙醇，不溶于乙醚。

C.2 安全措施

灭火剂：水、干粉末、泡沫、二氧化碳。