



中华人民共和国国家标准

GB/T 24770—2009

工业用三甲胺

Trimethyl amine for industrial use

2009-12-15 发布

2010-07-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准的附录 A 为规范性附录。

本标准由中国石油和化学工业协会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会有机分会(SAC/TC 63/SC 2)归口。

本标准负责起草单位:山东华鲁恒升化工股份有限公司。

本标准参加起草单位:浙江江山化工股份有限公司。

本标准主要起草人:刘忠发、李发林、赵秀英、张艳丽、何天余、胡延凤。

工业用三甲胺

1 范围

本标准规定了工业用三甲胺的技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输、贮存和安全等。

本标准适用于由甲醇连续气相催化氢化法生产的工业三甲胺的生产、检验和销售。

分子式： C_3H_9N

结构式： $\begin{array}{c} CH_3-N-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

相对分子质量：59.11（按 2007 年国际相对原子质量）

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单（不包括勘误的内容）或修订版均不适用于本标准，然而，鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件，其最新版本适用于本标准。

GB 190 危险货物包装标志

GB/T 601—2002 化学试剂 标准溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备（ISO 6353-1:1982, NEQ）

GB/T 3723 工业用化学产品采样安全通则

GB/T 6283—2008 化工产品中水分含量的测定 卡尔·费休法（通用方法）（GB/T 6283—1986, eqv ISO 760:1978）

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6681 气体化工产品采样通则

GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法（ISO 3696:1987, NEQ）

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 9722—2006 化学试剂 气相色谱法通则

JB/T 6897—2000 低温液体槽车

JB/T 6898—1997 低温液体贮运设备使用安全规则

气瓶安全监察规程

压力容器安全监察规程

3 性状

常温下为无色有鱼腥味的液体。

4 要求

工业用三甲胺质量应符合表 1 所示的技术要求。

表 1 技术要求

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
三甲胺, $w/\%$	≥ 99.5	99.0	98.0
一甲胺, $w/\%$	≤ 0.02	0.10	0.20
二甲胺, $w/\%$	≤ 0.05	0.15	0.25
氨, $w/\%$	≤ 0.01	0.03	0.10
水, $w/\%$	≤ 0.5	1.0	1.5
N,N-二甲基乙胺(以二乙胺计), $w/\%$	供需双方协商		

5 试验方法

5.1 警示

试验方法规定的一些试验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。

5.2 一般规定

除非另有说明, 在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682—2008 中规定的三级水。

分析中所用标准滴定溶液、制剂和制品, 在没有注明其他要求时, 均按 GB/T 601—2002、GB/T 603—2002 的规定制备。

5.3 试样的制备

量取约 200 mL 优级纯异丙醇, 称量, 精确至 0.01 g, 质量为 m_1 。吸收适量三甲胺样品后再次称量, 精确至 0.01 g, 质量为 m_2 。两次称量之差为三甲胺试样的质量。吸收液含三甲胺的质量分数约为 30%。

5.4 三甲胺含量和氨、一甲胺、二甲胺、N,N-二甲基乙胺含量的测定

5.4.1 方法提要

采用气相色谱法。三甲胺样品经异丙醇吸收, 在选定的色谱工作条件下, 注入试样, 组分通过色谱柱分离后, 用热导检测器(TCD)或火焰离子化检测器(FID)检测, 采用校正面积归一化法定量, 得到各组分含量, 根据卡尔·费休容量法测得的水分, 对校正面积归一化法定量得出的各组分含量进行校正。

5.4.2 试剂

5.4.2.1 氮气: 体积分数大于 99.99%。

5.4.2.2 氢气: 体积分数大于 99.99%。

5.4.2.3 空气: 经 5A 分子筛干燥和净化。

5.4.3 仪器

5.4.3.1 气相色谱仪: 配有火焰离子化检测器或热导检测器, 灵敏度及稳定性应符合 GB/T 9722—2006 的规定的任何型号的气相色谱仪。

5.4.3.2 色谱数据处理机或积分仪。

5.4.3.3 微量注射器: 1 μL 或 10 μL 。

5.4.4 色谱操作条件

本标准推荐的色谱柱和色谱操作条件见表 2。典型色谱图和各组分保留时间见附录 A。其他能达到同等分离程度的色谱柱及色谱操作条件也可使用。

表 2 推荐的色谱柱和色谱操作条件

	热导检测器	火焰离子化检测器
毛细管色谱柱	改性的高惰性甲基苯基硅氧烷毛细管柱, 30 m×0.32 mm×0.45 μm	
柱箱温度/℃	50	60
汽化室温度/℃	180	180
检测器温度/℃	150	200
桥流/mA	75	—
载气平均线速/(cm/s)	25 (H ₂)	30 (N ₂)
补充气/(mL/min)	10 (H ₂)	40 (N ₂)
燃气流量/(mL/min)	—	40 (H ₂)
助燃气流量/(mL/min)	—	400 (Air)
分流比	1:10	1:10
进样量/μL (异丙醇吸收)	2.0	0.5

5.4.5 分析步骤

根据仪器说明书, 调节仪器至表 2 所示的操作条件, 待仪器稳定后即可开始测定。根据组分出峰情况, 注入适量试样。用校正面积归一化法定量。

相对校正因子的测定参见附录 A 中的 A.3。

5.4.6 结果计算

5.4.6.1 当采用火焰离子化检测器时, 各组分的质量分数 w_i , 数值以 % 表示, 按式(1)计算:

$$w_i = (100 - w_3 - w_4) \frac{f_i A_i}{\sum (f_i A_i)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

f_i ——某组分的相对质量校正因子(未知组分的相对质量校正因子 f_i 采用各杂质组分中最大的相对质量校正因子);

A_i ——某组分的色谱峰面积;

w_3 ——5.5 测定的试样中氮的质量分数的数值;

w_4 ——5.6 测定的试样中水的质量分数的数值。

5.4.6.2 当采用热导检测器时, 各组分的质量分数 w_i , 数值以 % 表示, 按式(2)计算:

$$w_i = (100 - w_4) \frac{f_i A_i}{\sum (f_i A_i)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

i ——除水以外的其他各组分;

f_i ——某组分的相对质量校正因子(未知组分的相对质量校正因子 f_i 采用各杂质组分中最大的相对质量校正因子);

A_i ——某组分的色谱峰面积;

w_4 ——5.6 测得的试样中水的质量分数的数值。

5.4.7 允许差

取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果。两次平行测定结果的绝对差值见表 3。

表 3 色谱测定结果允许差

项 目	火焰离子化检测器 绝对差值/%	热导池检测器 绝对差值/%
氨	—	0.005
一甲胺	0.002	0.008
二甲胺	0.003	0.008
三甲胺	0.02	0.02
N,N-二甲乙胺	0.004	0.008

5.4.8 以火焰离子化检测器的测定方法为仲裁法。

5.5 氨含量的测定

5.5.1 方法提要

采用气相色谱法。样品经异丙醇吸收,在选定的色谱工作条件下,注入试样,通过色谱柱使氨和组分分离,用热导检测器(TCD)检测,采用外标法定量,得到氨的含量。

5.5.2 试剂

5.5.2.1 氨水。

5.5.2.2 其他试剂同 5.4.2。

5.5.3 分析步骤

5.5.3.1 校准用氨标准溶液的配制见附录 A 的 A.3。

5.5.3.2 根据仪器使用说明书开启仪器,并试漏,调节仪器至表 2 中热导检测器所示的操作条件,待仪器稳定后即可开始测定。用微量注射器注入 2 μ L 校准用氨标准溶液(5.5.3.1),进行色谱分析。在同样的色谱操作条件下,用微量注射器注入 2 μ L 试样进行分析。

5.5.4 结果计算

氨的含量以质量分数 w_3 计,数值以 % 表示,按式(3)计算:

$$w_3 = \frac{w_s A}{A_s} \times \frac{m_2}{m_2 - m_1} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

A_s ——校准用氨标准溶液中氨的峰面积;

A ——试样中氨组分的峰面积;

w_s ——校准用氨标准溶液浓度的准确数值,以质量分数表示(%);

m_1 ——异丙醇的质量数值,单位为克(g);

m_2 ——三甲胺试剂和异丙醇的质量数值,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。两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.005%。

5.6 水分的测定

5.6.1 试剂

异丙醇:优级纯。

5.6.2 分析步骤

用 5.3 制备的试样按 GB/T 6283—2008 的规定进行。分别测定异丙醇和用异丙醇吸收的三甲胺试样的水分含量。

5.6.3 结果计算

水的质量分数 w_4 ,数值以 % 表示,按式(4)计算:

$$w_4 = \frac{w_{s1} m_2 - w_{s2} m_1}{m_2 - m_1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——异丙醇中水含量的质量分数的数值(%);

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ ——吸收三甲胺试样后异丙醇试样溶液中水含量的质量分数的数值(%);

m_1 ——异丙醇的质量的数值,单位为克(g);

m_2 ——三甲胺试剂和异丙醇的质量数值,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。两次平行测定结果的绝对差值不大于0.04%。

6 检验规则

6.1 第4章要求中表1规定的所有项目中一甲胺、二甲胺、三甲胺、氨、水分出厂检验项目,N,N-二甲基乙胺供需双方要求时进行检验。出厂检验项目每批进行一次。

6.2 工业用三甲胺产品按批实施出厂检验,以工艺条件不变的、产品连续生产的实际批为一组批;但若若干个生产批构成一个检验批的时间不超过3d。

6.3 工业用三甲胺采样中的安全事项应符合GB/T 3723的规定。采样原则及采样一般规定应符合GB/T 6678和GB/T 6681规定。

6.4 异丙醇吸收样品时,应开启阀门(1~2)min放空后再吸收样品。采样时将取样嘴连接取样管,取样管插入吸收液异丙醇底部,阀门开启不宜过大,防止样品溅出。用约200mL优级纯异丙醇吸收至三甲胺浓度约30%左右。

6.5 采样总量应保证检验的需要。所采样品等量分装入两个清洁、干燥、密封良好的细口瓶中,贴上标签,注明产品名称、批号、取样日期、取样地点、取样者姓名。一瓶供检验用,另一瓶保留一个月备查。

6.6 工业用三甲胺应由生产厂质量监督检验部门进行检验。生产厂应保证出厂产品符合本标准的要求。每批出厂的产品都应附有一定格式的质量证明书,内容包括:生产厂名称、产品名称、生产日期或者批号、产品等级和本标准编号等。

6.7 使用单位自出厂日起一个月内对未破坏包装密封的产品,按照本标准的规定进行验收。

6.8 检验结果的判定按GB/T 8170修约值比较法进行。检验结果中如有一项不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装单元中采样进行复验,重新检验的结果即使只有一项指标不符合本标准要求时,则整批产品应做不合格处理。

7 标志、包装、运输和贮存

7.1 标志

工业用三甲胺的包装容器上应有牢固、明显的标志,内容包括:生产厂名称、厂址、产品名称、批号或生产日期、净含量、本标准编号及GB 190中规定的“易燃液化气体”和“有毒品”标志。

7.2 包装

工业用三甲胺应用符合JB/T 6897—2000、《气瓶安全监察规程》的钢瓶或槽车包装,使用中符合JB/T 6898—1997、《压力容器安全监察规程》等相关规定。

7.3 运输

7.3.1 工业用三甲胺的运输应按相关危险货物运输管理规则执行。

7.3.2 工业用三甲胺运输时应远离火种、热源;应与氧化剂、酸类物质等分开运输;起运时包装要完整,装载应稳妥。

7.4 贮存

工业用三甲胺应贮存于阴凉、干燥、通风良好的地方;远离火种、热源;储存于密闭容器中;应与氧化剂、酸类物质等分开存放;采用防爆型照明、通风设施;禁止使用易产生火花的机械设备和工具;储区应有泄漏应急处理设备。

8 安全

8.1 工业用三甲胺的安全使用应符合 JB/T 6898—1997、《压力容器安全监察规程》及危险货物运输规则等相关规定。

8.2 工业用三甲胺与空气混合能形成爆炸性混合物；遇明火、高热能引起燃烧爆炸；避免高温曝晒和与明火接触。

8.3 当工业用三甲胺发生泄漏时，迅速撤离污染区人员至上风处，隔离泄漏污染区。应急处理人员建议戴正压式呼吸器，穿消防防护服，尽可能切断泄漏源，用喷雾状水稀释、溶解。漏气容器不能再用，且要经过技术处理以清除可能剩下的气体。

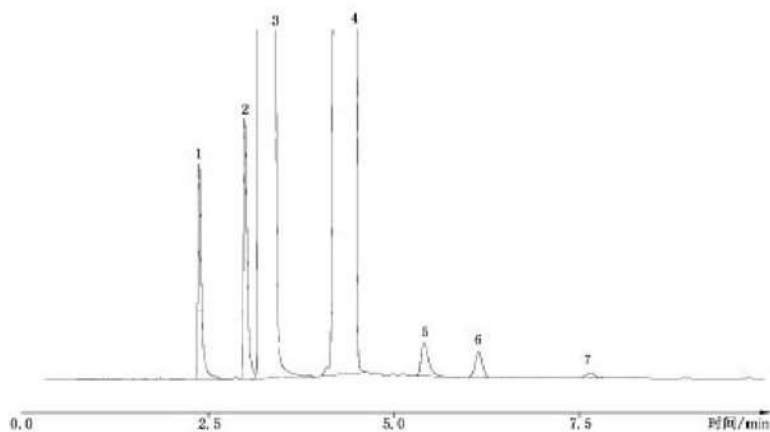
8.4 工业用三甲胺有毒，有腐蚀性，对眼、粘膜、皮肤有刺激性，有烧伤危险，使用时防止接触眼睛和皮肤，应佩戴安全护具。皮肤接触时立即脱去污染衣着，用流动清水冲洗；若有灼伤，就医治疗。眼睛接触时立即提起眼睑，用流动清水或生理盐水冲洗至少 15 min，就医。

附 录 A
(规范性附录)

三甲胺含量测定的典型色谱图、各组分相对保留值和
相对校正因子的测定方法

A.1 三甲胺含量测定的典型色谱图

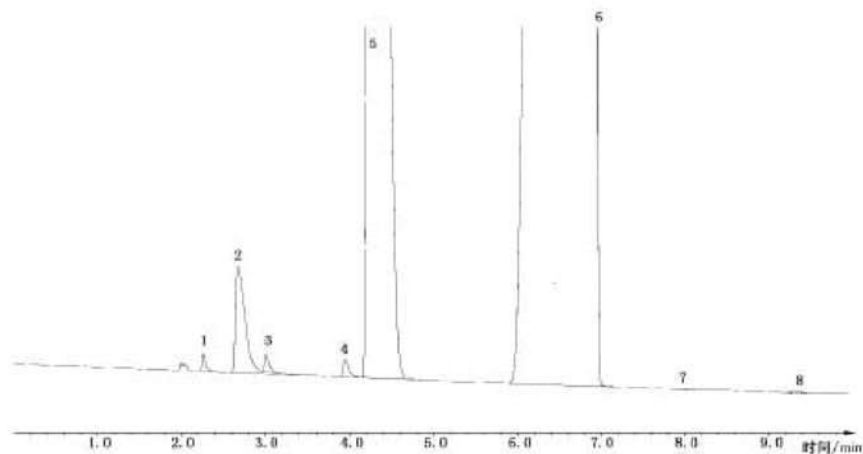
A.1.1 采用火焰离子化检测器测定三甲胺的典型色谱图见图 A.1。



- 1——甲烷；
2——二甲胺；
3——三甲胺；
4——异丙醇(溶剂)；
5——N,N-二甲基乙酰胺；
6——异丙醇的杂质；
7——异丙醇的杂质。

图 A.1 采用火焰离子化检测器测定三甲胺的典型色谱图

A.1.2 采用热导检测器测定三甲胺的典型色谱图见图 A.2。



- 1——氨；
- 2——水；
- 3——一甲胺；
- 4——二甲胺；
- 5——三甲胺；
- 6——异丙醇(溶剂)；
- 7——*N,N*-二甲基乙胺；
- 8——异丙醇的杂质。

图 A.2 采用热导检测器测定三甲胺的典型色谱图

A.2 各组分的保留时间

在规定的色谱操作条件下,各组分保留时间见表 A.1。

表 A.1 各组分的保留时间

组 分	氢火焰离子化检测器的保留时间/ min	热导检测器的保留时间/ min
氨	—	2.2
水	—	2.6
一甲胺	2.4	3.0
二甲胺	3.0	3.9
三甲胺	3.2	4.1
异丙醇(溶剂)	4.4	6.8
<i>N,N</i> -二甲基乙胺	5.4	7.8
异丙醇中杂质	6.2	9.2

A.3 相对校正因子的测定

A.3.1 试剂

A.3.1.1 三甲胺:质量分数大于99.8%。

A.3.1.2 异丙醇:优级纯。

A.3.1.3 一甲胺:已知质量分数。

A.3.1.4 二甲胺:已知质量分数。

A.3.1.5 氨水:已知质量分数。

A.3.1.6 *N,N*-二甲基乙胺。

A.3.2 分析步骤

量取 200 mL 异丙醇,称量,精确至 0.01 g,吸收三甲胺至其含量的质量分数约 30%。用称量法配制校准用标准溶液,加入一甲胺、二甲胺、氨、*N,N*-二甲基乙胺等欲测杂质于三甲胺异丙醇吸收液中,各组分的称量精确至 0.000 1 g,各组分含量的质量分数计算精确至 0.001%。所配制的校准用标准溶液杂质含量应与待测试样相近。

用于配制校准用标准溶液的三甲胺中被测杂质组分含量大于 0.001% 时,校准用标准溶液中的被测杂质组分含量应予以修正。

在与测定样品相同的色谱操作条件下,将配制的校准用标准溶液注入色谱仪,采用热导检测器进样量 2 μ L,采用火焰离子化检测器进样量 0.6 μ L。平行测定 3 次,取 3 次测定的峰面积的算术平均值为测定结果。依据所得的峰面积及杂质组分含量,计算各组分的相对校正因子 f_i 。

A.3.3 相对校正因子的计算

各组分相对异丙醇的校正因子 f_i 按式(A.1)计算:

$$f_i = \frac{A_i w_0}{A_0 w_i} \quad \dots\dots\dots (A.1)$$

式中:

A_0 ——三甲胺的峰面积;

A_i ——组分 i 的峰面积;

w_0 ——校准用标准溶液中三甲胺的质量分数的数值(%);

w_i ——校准用标准溶液中组分 i 的质量分数的数值(%).