

PRODUKTY ORGANICZNE	NORMA BRANŻOWA	BN-67.
	Potencjometryczne oznaczanie zawartości wody w związkach organicznych odczynnikiem van der Meulena	6020-01
		Grupa katalogowa X 29

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest potencjometryczne oznaczanie zawartości wody w związkach organicznych metodą Karola Fischera z zastosowaniem odczynnika van der Meulena.

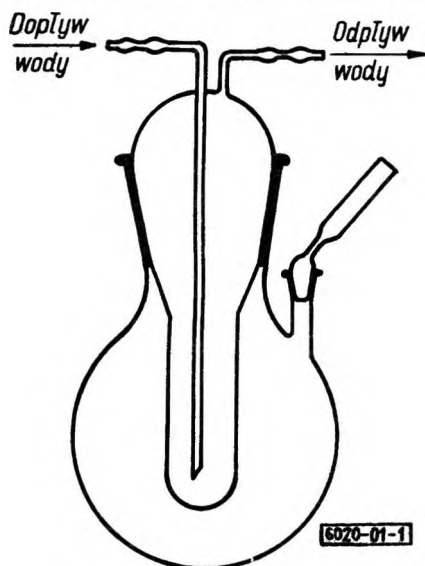
1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Metodę należy stosować do oznaczania małej zawartości (poniżej 5%) wody w związkach organicznych, które rozpuszczają się w metanolu lub z których metanol całkowicie ekstrahuje wodę, a które nie reagują z odczynnikiem van der Meulena. Metoda przeznaczona jest do badania produktów będących surowcami, półfabrykatami lub wyrobami przemysłu włókiennego sztucznych, z wyjątkiem tych produktów, dla których normy przedmiotowe podają inny sposób postępowania.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania. Metoda polega na miareczkowaniu badanej próbki odczynnikiem van der Meulena zawierającym m.in. dwutlenek siarki i jod, które zgodnie z reakcją Bunsena reagują z wodą. Miareczkowanie należy przeprowadzać potencjometrycznie przy stałym natężeniu prądu. Po przereagowaniu całej ilości wody zawartej w próbce różnica potencjału elektrod praktycznie spada do zera.

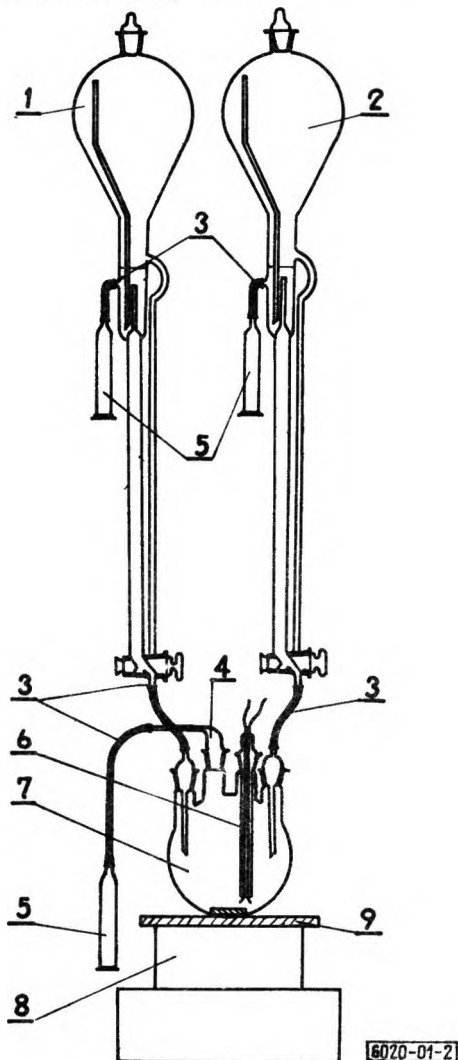
2.2. Aparatura

a) Aparat do sublimacji jodu - wg rys. 1.



Rys. 1. Aparat do sublimacji jodu

b) Zestaw do miareczkowania - wg rys. 2. Naczynia powinny być starannie wysuszone i zabezpieczone przed wilgocią z powietrza przez umieszczenie rurek z żelazem krzemionkowym 5 w miejscach połączenia układu z atmosferą 4.



Rys. 2. Zestaw do miareczkowania odczynnikiem van der Meulena

- 1 - automatyczna biureta z alkoholem metylowym,
- 2 - automatyczna biureta z odczynnikiem van der Meulena,
- 3 - połączenia węzłem gumowym,
- 4 - połączenie z atmosferą,
- 5 - rurki z żelazem krzemionkowym,
- 6 - elektrody platynowe łączone z pehametrem,
- 7 - kolba z czterema szybkami, pojemności, około 250 ml,
- 8 - mieszadło elektromagnetyczne,
- 9 - płyta ogrzewcza stosowana w przypadku miareczkowania w podwyższonej temperaturze

Zjednoczenie Przemysłu Włókien Sztucznych
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Włókien Sztucznych dnia 20 grudnia 1967 r
jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1968 r
(Mon Pol nr poz)

c) Pehametr dostosowany do wykonywania miareczkowania potencjometrycznego ze stałym natężeniem prądu.

2.3. Odczynniki i roztwory

a) Dwutlenek siarki, roztwór nasycony, tj. zawierający 23,7 g dwutlenku siarki w 90 ml bezwodnego metanolu, sporządzony wg 2.4.3.

b) Jodek sodowy cz., wysuszony w temperaturze 120°C i przechowywany w eksykatorze nad żelazem krzemionkowym.

c) Jod sublimowany cz.d.a., powtórnie sublimowany wg 2.4.1.

d) Metanol cz.d.a. bezwodny (zawartość wody nie powinna przekraczać 0,1%), przygotowany wg 2.4.2.

e) Octan sodowy bezwodny, cz.d.a., wysuszony w temperaturze 120°C lub otrzymany z octanu sodowego uwodnionego cz.d.a. przez stopienie w parownicy i odparowanie wody w temperaturze 120°C, a następnie roztarty w moździerzu porcelanowym i przechowywany w eksykatorze nad żelazem krzemionkowym.

2.4. Przygotowanie oraz sporządzanie odczynników i roztworów

2.4.1. Przygotowanie resublimowanego jodu. Jod rozetrzeć w moździerzu porcelanowym z objętościowo około dwukrotną ilością tlenu wapniowego cz., świeżo wyprazonego w temperaturze około 1000°C i sproszkowanego, a następnie wsypać do kolby aparatu do sublimacji (rys. 1). Rurkę zamykającą boczną szyjkę kolby napełnić żelazem krzemionkowym, aparat zamknąć chłodnicą i włączyć do niej obieg wody wodociągowej. Kolbę ogrzewać na małym płomieniu gazowym. Po sublimacji przerwać ogrzewanie dopływ zimnej wody i pozostawić aparat około 1 godz w spokoju, żeby jod wykrystalizowany na chłodnicy ogrzał się do temperatury pokojowej, co zapobiegnie skraplaniu się wilgoci powietrza na chłodnicy po otwarciu aparatu. Przesublimowany jod szybko zeszkrobać do suchego naczynka wagowego i umieścić w otwartym naczynku w eksykatorze nad pięciotlenkiem fosforu.

2.4.2. Przygotowanie bezwodnego metanolu. Odwodnienie metanolu przeprowadzić metodą Grignarda w sposób następujący. Do kolby pojemności 2 l zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną zabezpieczoną u góry rurką z żelazem krzemionkowym wrzucić 10 g suchych wiorków magnezu i 1 g jodu, po czym dodać około 75 ml metanolu cz.d.a. i ogrzewać na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną. Reakcja zachodzi początkowo powoli, później staje się coraz bardziej gwałtowna. Wówczas przerwać ogrzewanie, a nawet jeśli metanol mógłby przelać się przez chłodnicę, chłodzić kolbę. Po uspokojeniu się reakcji dodać jeszcze 1 g jodu i ogrzewać aż do rozpuszczenia się jodu i magnezu. Wówczas dolać jeszcze około 925 ml metanolu cz.d.a. i ogrzewać jeszcze przez pół godziny pod chłodnicą zwrotną. Na koniec przedestylować metanol przez deflegmator o długości około 90 cm wypełniony pierścieniami Raschiga do suchego od-

biornika zabezpieczając cały układ przed wilgocią z powietrza. Pierwsze około 25 ml destylatu odrzucić.

W przypadku braku metanolu cz.d.a. pozwala się stosowanie metalu cz., który jednak należy poddać wstępnemu oczyszczeniu i odwodnieniu w sposób następujący. Do 1 l metanolu cz. dodać 5 ml kwasu siarkowego (1 1), dobrze zmieszać i odstawić na 24 godz, po czym oddestylować zbierając frakcję przechodzącą w temperaturze 64,5 - 65°C. Następnie dodać 20 - 25 g świeżo wyprazonego siarczanu miedziowego cz. i po skłóceniu odstawić w szczelnie zamkniętym naczyniu na 1 tydzień, od czasu do czasu wstrząsając zawartość naczynia. Po tym czasie zlać metanol z nad osadu i dalej odwadniać jak metanol cz.d.a.

2.4.3. Sporządzanie roztworu dwutlenku siarki.

Do kolby stożkowej pojemności 150 ml wlać z biurety 90 ml bezwodnego metanolu przygotowanego wg 2.4.2. Kolbę zamknąć korkiem, przez który przechodzą dwie rurki jedna doprowadzająca dwutlenek siarki i sięgająca do dna kolby, druga odprowadzająca, zakończona kilka milimetrów pod korkiem. Na górne końce obu rurek nałożyć wężyki gumowe z zaciskaczami srubowymi. Kolbę wraz z metanolem z zamkniętymi zaciskaczami zważyć na wadze technicznej po czym połączyć rurkę doprowadzającą z butlą z dwutlenkiem siarki włączając między butlę a kolbę dwie płuczki ze stężonym kwasem siarkowym i U-rurkę z żelazem krzemionkowym. Rurkę odprowadzającą połączyć z płuczką ze stężonym kwasem siarkowym i z płuczką z 30-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego. Po otwarciu zaciskaczy przepuszczać dwutlenek siarki przez około 15 min, a następnie zamknąć zaciskacze, odłączyć kolbę i zważyć ponownie na wadze technicznej. Czynności powtarzać tak długo, aż przyrost masy kolby będzie wynosił 23,7 g.

2.4.4. Sporządzanie odczynnika van der Meulena i oznaczenie jego miana.

W cylindrze pomiarowym pojemności 1 l z doszlifowanym korkiem rozpuścić 25 g jodku sodowego, 85 g bezwodnego octanu sodowego i 63,5 g resublimowanego jodu w 600 ml bezwodnego metanolu. Rozpuszczanie należy przeprowadzić mocno wstrząsając zawartość cylindra zamkniętego korkiem. Następnie dodać roztwór dwutlenku siarki otrzymany wg 2.4.3 i dopełnić do 1 l bezwodnym metanolem otrzymanym wg 2.4.2. Odczynnik należy przechowywać w dobrze zamkniętym naczyniu uszczelnionym parafiną. Odczynnik nadaje się do użycia w okresie około 3 miesięcy.

Oznaczenie miana odczynnika van der Meulena przeprowadzić w następujący sposób. Biuretę automatyczną 1 (rys. 2) napełnić bezwodnym metanolem, a biuretę 2 - odczynnikiem van der Meulena i zabezpieczyć układ przed wilgocią z powietrza rurkami z żelazem krzemionkowym 5.

Do kolby z czterema szyjkami 7 wprowadzić 25 ml metanolu z biurety 1, włączyć mieszadło elektromagnetyczne 8 i miareczkować odczynnikiem van der Meulena z biurety 2 aż do spadku potencjału do ze-

ra. Następnie z pipety wagowej wprowadzić 15 - 20 mg wody (1 mała kropla). Ilość wody ustalić przez różnicę wyników ważeń pipety wagowej na wadze analitycznej. Roztwór zmiareczkować odczynnikiem van der Meulena z biurety 2. Przy małej zawartości wody po dodaniu każdej kropli odczynnika potencjał spada do zera, ale zaraz powraca do poprzedniej wartości. Miareczkowanie należy prowadzić do chwili, gdy po dodaniu jednej kropli odczynnika potencjał spadnie do zera i na tej wartości utrzyma się przez co najmniej 30 sek.

Miano odczynnika M obliczyć w miligramach wody na mililitr odczynnika jako średnią arytmetyczną trzech wyników otrzymanych wg wzoru

$$M = \frac{m_0}{V_0}$$

w którym:

m_0 - odważka wody, mg,

V_0 - objętość odczynnika van der Meulena użytego do miareczkowania próbki wody, ml.

Różnica między skrajnymi wynikami nie powinna przekraczać 0,1 mg/ml.

Miano odczynnika należy sprawdzać co najmniej raz na tydzień.

2.5. Wykonanie oznaczania. Do kolby z czterema szyjkami 7 (rys. 2) wprowadzić metanol z biurety w ilości potrzebnej do rozpuszczenia próbki lub ustalonej przepisami metody dla badanego związku, zmiareczkować odczynnikiem van der Meulena aż do spadku potencjału do zera. Następnie wprowadzić do

też kolby próbkę badanego związku w takiej ilości, żeby zawierała 10 - 30 mg wody lub próbkę przygotowaną i odważoną zgodnie z przepisami metody dla badanego związku. Zawartość kolby mieszać intensywnie za pomocą mieszadła elektromagnetycznego 8, po czym miareczkować odczynnikiem van der Meulena z biurety 2 aż do spadku potencjału do zera.

Jeżeli przepisy metody dla badanego związku tego wymagają, roztwór podgrzewać do potrzebnej temperatury za pomocą płyty grzewczej 9 umieszczonej na mieszadle elektromagnetycznym.

2.6. Obliczanie wyników. Zawartość wody X w badanym związku obliczyć w procentach wg wzoru

$$X = \frac{V M 100}{m}$$

w którym:

V - objętość odczynnika van der Meulena użytego do miareczkowania próbki, ml,

M - miano odczynnika van der Meulena oznaczone wg 2.4.4,

m - odważka badanego związku, mg.

2.7. Liczba oznaczeń. Należy wykonać dwa równoległe oznaczania.

2.8. Różnica między wynikami równoległych oznaczeń nie powinna przekraczać wartości podanej w normie dla badanego związku.

2.9. Wynik należy podać z dokładnością do drugiego miejsca znaczącego jako średnią arytmetyczną dwóch wyników równoległych oznaczeń zgodnych z 2.8.

K O N I E C