

Руководство

по применению реактивов HYDRANAL[®], реактивы для титрования по Карлу Фишеру

Riedel-de Haën

Содержание

1.	Разработки фирмы Riedel-de Haën	3
1.1	Новые основания	3
1.2	Новые реактивы	3
1.3	Научные исследования	4
1.4	Патенты	4
1.5	Аналитические методики	4
2.	Реактивы серии HYDRANAL [®]	6
2.1	HYDRANAL [®] -Composite Однокомпонентные реактивы для волюметрического титрования	6
2.2	HYDRANAL [®] -Solvent и HYDRANAL [®] -Titrant Двухкомпонентные реактивы для волюметрического титрования	7
2.3	HYDRANAL [®] -Coulomat A/AG и HYDRANAL [®] -Coulomat C/CG реактивы для кулонометрического титрования	8
2.4	Реактивы HYDRANAL [®] для определения воды в альдегидах и кетонах	9
2.5	Реактивы HYDRANAL [®] для стандартизации	10
2.6	Реактив HYDRANAL [®] для обратного титрования	11
2.7	Буферный раствор HYDRANAL [®] -Buffer	11
3.	Преимущества реактивов HYDRANAL [®]	12
3.1	Скорость титрования	12
3.2	Стабильность конечной точки	12
3.3	Точность определения	13
4.	Химические основы титрования по Карлу Фишеру	14
4.1	Рабочая среда	14
4.2	pH 15	
5.	Стандартные процедуры КФ-титрования	16
5.1	Волюметрическое титрование с использованием однокомпонентного реактива HYDRANAL [®] -Composite	16
5.2	Волюметрическое титрование с использованием двухкомпонентного реактива HYDRANAL [®] -Titrant и HYDRANAL [®] -Solvent	19
5.3	Кулонометрическое титрование с использованием реактивов HYDRANAL [®] -Coulomat A/AG/AG-H и HYDRANAL [®] -Coulomat C/CG	20
5.4	Кулонометрия без диафрагмы	24
5.5	Обратное титрование	24
5.6	Стандартизация титра	25
5.7	Индикация конечной точки	26
6.	Лабораторные рекомендации	28
6.1	Лаборатория	28
6.2	Оборудование для титрования	28
6.3	Ячейки для титрования	28
6.4	Бюретки	29
6.5	Дозирование растворителя	30
6.6	Стабильность конечной точки и приборная задержка	31
7.	Подготовка проб	33
7.1	Отбор и обработка пробы	33
7.2	Размер пробы	33
7.3	Дозирование пробы	34
7.4	Предварительное растворение пробы	36
7.5	Экстракция воды из пробы	37
8.	Варианты КФ-титрования, обусловленные матрицей пробы	38
8.1	Добавление спиртов	38

8.2	Добавление хлороформа	39
8.3	Добавление формамида	40
8.4	Рабочая среда без метанола	40
8.5	Нейтрализация оснований	41
8.6	Нейтрализация кислот	42
8.7	Низкотемпературное титрование	42
8.8	Титрование при повышенной температуре	43
8.9	Титрование в кипящем метаноле	43
8.10	Определение воды в газах	44
8.11	Применение трубчатых печей	46
8.12	Кривые титрования	48
9.	Органические соединения	51
9.1	Углеводороды	51
9.2	Галогенированные углеводороды	52
9.3	Спирты	53
9.4	Фенолы	54
9.5	Простые эфиры	55
9.6	Альдегиды и кетоны	56
9.7	Карбоновые кислоты, их соли и сложные эфиры	61
9.8	Азот-содержащие соединения	63
9.9	Серосодержащие соединения	66
9.10	Силоксаны, силанолы	67
9.11	Пероксиды	67
10.	Неорганические соединения	69
10.1	Соли	69
10.2	Кислоты	71
10.3	Оксиды, гидроксиды, карбонаты	71
11.	Пищевые и природные продукты	73
11.1	Сахара	73
11.2	Жиры и продукты на их основе	73
11.3	Молочные и белковые продукты	74
11.4	Растительные продукты	74
11.5	Шоколад, сладости,	75
11.6	Кондитерские изделия	75
12.	Фармацевтические и косметические продукты	76
13.	Технические продукты	78
13.1	Минеральные масла и продукты на их основе	78
13.2	Краски, лаки, адгезивы	79
13.3	Пластмассы	80
14.	Приложение	82
14.1	Литература	82



1. Разработки фирмы Riedel-de Haën

В 1935 году Карл Фишер (Karl Fischer) опубликовал свой "Новый метод определения воды...", инициировав тем самым его широкое применение. С тех пор многие химики исследовали предложенный Фишером реактив. Большинство проведенных исследований касались прикладных вопросов применения реактива, т.е. особенностей определения содержания воды в конкретных веществах. Таким образом, за последние 70 лет титрование по Карлу Фишеру (КФ-титрование) развилось в аналитический метод, применяемый в широких масштабах по всему миру.

1.1 Новые основания

В 1979 году фирма Riedel-de Haën начала под руководством Эйгена Шольца (Eugen Scholz) серию систематических исследований с целью нахождения замены для пиридина, который использовался в КФ-реактиве как основание. Эти исследования скоро показали, что пиридин можно заменить в титровании по Карлу Фишеру другими основаниями, обеспечивающими превосходные результаты. Наиболее существенные результаты этих исследований были опубликованы в журнале Fresenius "Zeitschrift für Analytische Chemie" в серии, озаглавленной "Karl Fischer Reagents without Pyridine" /2-9/. В начальных публикациях серии описывалось применение диэтанолamina в качестве основания /2-5/, а в последующих статьях /8/ – применение имидазола, считающегося с тех пор наилучшим основанием для реакции Карла Фишера. Имидазол является идеальным буфером для КФ-системы, обеспечивающим быстрое и точное КФ-титрование.

1.2 Новые реактивы

В результате вышеупомянутых исследований были созданы новые реактивы для определения воды, превосходящие классические растворы Карла Фишера. Первая двухкомпонентная система реактивов, содержащая диэтанолamin в качестве основания, и включающая в себя растворитель HYDRANAL[®]-Solvent и титрант HYDRANAL[®]-Titrant, была предложена в 1980 году и обеспечивала быстрое титрование со стабильной конечной точкой. В 1986 году основание в этой системе реактивов было заменено на имидазол для улучшения буферных свойств КФ-системы и повышения емкости растворителя по воде до 7 мг/мл. Двухкомпонентная система реактивов детально описывается в разделе 2.2.

Однокомпонентный реактив HYDRANAL[®]-Composite, содержащий имидазол в качестве основания, появился на рынке в 1980 году. Описание этого реактива дано в разделе 2.1.

В последующие годы были созданы реактивы HYDRANAL[®]-Coulomat A и HYDRANAL[®]-Coulomat C для кулонометрического определения воды (см. раздел 2.3). В 1991 году были предложены новые реактивы для кулонометрии, не содержащие галогенированных углеводов. Затем появились специальные реактивы серии "K", не содержащие метанола и позволяющие определение воды в альдегидах и кетонах: HYDRANAL[®]-Composite 5K и HYDRANAL[®]-Working Medium K (рабочая среда) для волюметрических определений, а также HYDRANAL[®]-Coulomat AK и HYDRANAL[®]-Coulomat CK для кулонометрических определений (см. раздел 2.4).

Диапазон реактивов для КФ-титрования был завершен добавлением стандартизированных растворов HYDRANAL[®]-Standards для определения титра реактивов (раздел 2.5), реактивов для обратного титрования (раздел 2.6) и буферных растворов (раздел 2.7).



1.3 Научные исследования

Вышеупомянутые разработки потребовали удовлетворительных ответов на некоторые теоретические вопросы. Введение в практику новых реактивов требовало проверки стехиометрии реакции. Мы пришли к выводу, что хорошо известные уравнения реакции не полностью описывают протекание наблюдаемой КФ-реакции, и требуются дальнейшие исследования этой проблемы. Результаты этих исследований, проведенных Эйгеном Шольцем и его группой, были опубликованы на английском и немецком языках /1/.



(RN = основание)

Диоксид серы реагирует со спиртом с образованием полуэфира сернистой кислоты, нейтрализованного основанием с образованием алкилсульфит-аниона, который является активным компонентом КФ-реактива. Титрование воды обеспечивается потребляющей воду реакцией окисления йодом алкилсульфит-аниона в алкилсульфат. Из этого вытекает необходимость соблюдения двух основных предварительных условий для обеспечения стехиометрического протекания КФ-реакции. Первое - присутствие подходящего спирта для полной этерификации диоксида серы. Практические следствия выполнения этого условия объясняются в разделе 4.1 (Рабочая среда).

Второе условие - наличие подходящего основания для полной нейтрализации кислот, образующихся в ходе реакции. Основность пиридина слишком низка для полной нейтрализации этих кислот, что является причиной "задержанного" титрования, наблюдаемого при использовании классического КФ-реактива. Слишком сильное основание приводит к высокой щелочности раствора и, следовательно, к невозможности фиксации конечной точки титрования. Для КФ-титрования оптимальным является диапазон pH 5-7, что легко достигается применением имидазола. Таким образом, правильная регулировка pH является важнейшим условием корректного протекания реакции (см. раздел 4.2).

1.4 Патенты

Результаты наших исследований имеют такое фундаментальное значение, что многие новые реактивы и методы их использования были представлены для патентования. Было зарегистрировано более 50 заявок на патенты, многие из которых были удовлетворены и, таким образом, по ним был обеспечен приоритет фирмы. Особо следует упомянуть Европейские патенты EP 0035066 и EP 0127740, и патенты США USP 4, 378 и 972.

Необходимо отметить, что фирма Riedel-de Haën не разрешает изготовление патентованных реактивов как для коммерческого, так и для собственного применения. Это относится и к применению таких реактивов. Приобретение патентованного реактива предоставляет право его использования.

1.5 Аналитические методики

Определение воды в большинстве случаев проводится на автотитраторах. Существует множество коммерчески доступных автотитраторов, специально приспособленных для КФ-титрования.

Наши новые реактивы должны быть совместимы с этими титраторами, поэтому мы оборудовали специальную HYDRANAL[®]-лабораторию, в которой разместили наиболее распространенные приборы, доступные на Европейском и международном рынках.

В этой лаборатории HYDRANAL[®]-реактивы фирмы Riedel-de Haën используются для определения воды в различных веществах. Сначала были проведены такие исследования общего назначения, как

ООО «ГалаХим»
✉ 123100, Москва, ул. 2-я
Звенигородская, д.12
☎ (495) 253-3733, 253-3933
Факс: (495) 253-3933



GalaChem Ltd
✉ 2-nd Zvenigorodskaya str, 12
Moscow, 123100, Russia
☎ +7(495) 253-3733, 253-3933
Fax: +7 (495) 253-3933

“Определение воды в кислотах” /7/, “Кулонометрические методы определения воды” /9/ и “Определение содержания воды в пищевых продуктах” /10/, продолженные работами “Определение воды в альдегидах и кетонах” /11/ и по определению воды в фенолах. Результаты большинства этих исследований отражены в соответствующих публикациях /2-11/.

Мы часто получаем запросы от заказчиков на оказание технической помощи в определении содержания воды в их специфических продуктах. В некоторых случаях оказывается возможным приемлемое решение проблемы. Получаемые в результате новые методики часто имеют общее значение, и мы ссылаемся на такие методики в данном *Руководстве*. Мы предоставляем заинтересованным коллегам (как дополнительную информацию) наше “ноу-хау” для специфических лабораторных применений (Laboratory Applications). Ссылки на такие фирменные публикации даны в тексте в виде (L ...). Алфавитный указатель этих публикаций смотрите в Приложении.



2. Реактивы серии HYDRANAL®

Результаты наших исследований привели к разработке новых реактивов для титрования по Карлу Фишеру, которые удовлетворяют всем требованиям практики лабораторного анализа и позволяют пользователю выбрать оптимальный реактив для конкретного применения, используя оборудование по своему выбору.

Реактивы фирмы Riedel-de Haën для титрования по Карлу Фишеру продаются под торговой маркой HYDRANAL®, зарегистрированной во многих странах.

Серия реактивов HYDRANAL® включает в себя однокомпонентные и двухкомпонентные реактивы для волюметрических определений, реактивы для кулонометрии и специальные реактивы для определения воды в кетонах и других “проблемных” веществах. Серию дополняют калибровочные стандарты для определения титра реактивов и буферные растворы.

В серии реактивов HYDRANAL® в качестве основания используются имидазол или диэтаноламин, обеспечивающие оптимальные условия реакции и надежность анализов.

В этой главе описываются составы реактивов серии HYDRANAL®, области их потенциального применения и процедуры использования этих реактивов.

2.1 HYDRANAL®-Composite

Однокомпонентные реактивы для волюметрического титрования

Однокомпонентные реактивы содержат все необходимые реагенты, т.е. йод, диоксид серы и имидазол, растворенные в подходящем спирте. Эти реактивы предназначены для волюметрического титрования воды по Карлу Фишеру.

2.1.1 Область применения

HYDRANAL®-Composite – универсальный реактив для применения в волюметрических методиках титрования воды по Карлу Фишеру, подходящий для всех коммерчески доступных титраторов.

На практике реактив HYDRANAL®-Composite находит широкое применение вследствие относительной простоты использования. Все необходимые реагенты содержатся в одном КФ-титранте, а рабочая среда (растворитель в титр-ячейке) может быть выбран пользователем в соответствии с растворимостью анализируемой пробы.

2.1.2 Использование

Для титрования реактивом HYDRANAL®-Composite рекомендуется следующая процедура:

1. Заполните бюретку реактивом HYDRANAL®-Composite.
2. Залейте метанол в титр-ячейку.
3. Оттитруйте метанол до сухости реактивом HYDRANAL®-Composite.
4. Добавьте пробу в титр-ячейку.
5. Оттитруйте воду в титр-ячейке реактивом HYDRANAL®-Composite.

Детальное описание процедуры титрования дано в разделе 5.1. Варианты процедуры, обусловленные матрицей пробы, описаны в Главе 8. Специфические процедуры анализа многих веществ обсуждаются в Главах с 9 по 13. Требования к оборудованию для титрования по Карлу Фишеру приведены в Главе 6.



2.1.3 Реактивы серии

Выпускаются 3 модификации реактива HYDRANAL®-Composite:

HYDRANAL®-Composite 5 имеет номинальный титр 5 мг Н₂О/мл и предназначен для массового применения. Он содержит имидазол, диоксид серы и йод, растворенные в монометиловом эфире диэтиленгликоля. Реактив очень стабилен и имеет срок хранения 2 года. Скорость снижения титра приблизительно 0.5 мг Н₂О/мл за год.

HYDRANAL®-Composite 2 имеет номинальный титр 2 мг Н₂О/мл и предназначен для титрования проб с пониженным содержанием воды. Он имеет тот же химический состав, что и предыдущий реактив, и такую же стабильность. Скорость снижения титра приблизительно 0.2 мг Н₂О/мл за год, срок хранения реактива – 2 года.

HYDRANAL®-Composite 1 имеет титр в диапазоне 0.7-1.0 мг Н₂О/мл и предназначен для титрования проб с низким содержанием воды. Он отличается от других титрантов серии высокой реакционной чувствительностью, приводящей к быстрому титрованию даже следовых количеств воды.

HYDRANAL®-Composite 5 К – это специальный реактив, предназначенный для определения воды в альдегидах и кетонах (обозначение К). Применение этого реактива описывается в разделах 2.4 и 9.6. Он содержит те же реагенты, что и HYDRANAL®-Composite 5, и может быть использован в любом приложении; однако, скорость титрования этим реактивом меньше вследствие его модифицированного состава.

Для общего применения скорость титрования можно увеличить добавлением ускорителя титрования, например, растворителя HYDRANAL®-Solvent или буферного раствора HYDRANAL®-Buffer. Эффективное титрование может быть достигнуто на практике использованием смеси 3:1 метанола и HYDRANAL®-Solvent в качестве растворителя пробы и рабочей среды титрования.

2.2 HYDRANAL®-Solvent и HYDRANAL®-Titrant

Двухкомпонентные реактивы для волуметрического титрования

Двухкомпонентная система реактивов содержит все необходимые для титрования реагенты в двух отдельных растворах. Растворитель HYDRANAL®-Solvent содержит диоксид серы и имидазол в метаноле. Титрант HYDRANAL®-Titrant – это раствор йода с предварительно определенным титром. Для титрования воды по Карлу Фишеру необходимы оба реактива.

2.2.1 Область применения

Вместе HYDRANAL®-Solvent и HYDRANAL®-Titrant составляют практически универсальный реактив для определения воды титрованием по Карлу Фишеру. Эти реактивы могут быть использованы во всех коммерчески доступных титраторах.

На практике двухкомпонентный реактив предпочтителен, если требуется быстрое титрование с точными результатами. Оба компонента реактива имеют неограниченный срок хранения. Титр раствора HYDRANAL®-Titrant стабилен при условии сохранения герметичности упаковки.

2.2.2 Использование

Для титрования двухкомпонентным реактивом рекомендуется следующая процедура: (HYDRANAL®-Solvent – рабочая среда, HYDRANAL®-Titrant – титрант пробы)

1. Заполните бюретку реактивом HYDRANAL®-Titrant.
2. Залейте растворитель HYDRANAL®-Solvent в титр-ячейку.
3. Оттитруйте ячейку до сухости реактивом HYDRANAL®-Titrant.
4. Добавьте пробу в титр-ячейку.



5. Оттитруйте воду в титр-ячейке реактивом HYDRANAL[®]-Titrant.

Детальное описание процедуры титрования дано в разделе 5.2. Варианты процедуры, обусловленные матрицей пробы, описаны в Главе 8. Специфические процедуры анализа многих веществ обсуждаются в Главах с 9 по 13.

Замечание: Реактивы HYDRANAL[®]-Solvent и HYDRANAL[®]-Titrant могут быть смешаны вместе для применения в качестве однокомпонентного реактива, но мы не видим никаких преимуществ в таком их использовании.

2.2.3 Реактивы серии

Выпускаются различные модификации реактивов HYDRANAL[®]-Solvent и HYDRANAL[®]-Titrant разных применений.

HYDRANAL[®]-Solvent – предпочтительная рабочая среда для двухкомпонентного титрования, содержащая имидазол и диоксид серы в растворе метанола, и имеющая номинальную емкость по воде минимум 7 мг H₂O/мл. Раствор предварительно осушается до максимального содержания воды 0.03%. Реактив имеет неограниченный срок хранения, в течение которого содержание воды не увеличивается при условии сохранения герметичности упаковки.

HYDRANAL[®]-Solvent CM содержит имидазол и диоксид серы в смеси метанола с хлороформом, и используется в основном для определения воды в маслах и жирах. Номинальная емкость по воде для этого раствора составляет примерно 2 мг H₂O/мл.

HYDRANAL[®]-Titrant 5 – стандартный титрант для общего применения, представляющий собой раствор йода в метаноле с точно определенным титром в диапазоне 5 ± 0.02 мг H₂O/мл. Титр остается неизменным в течение продолжительного хранения при условии сохранения герметичности упаковки. Тем не менее, титр может немного снизиться в процессе работы вследствие гигроскопичности метанола.

HYDRANAL[®]-Titrant 2 NH – негигроскопичный титрант (обозначение NH) с точно определенным титром 2 ± 0.01 мг H₂O/мл, в котором метанол заменен на негигроскопичную смесь растворителей. Изменение титра вследствие поглощения атмосферной влаги исключено, что обеспечивает повышенную точность определения малых количеств воды. Точная формула реактива защищена патентами.

2.3 HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG и HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG Реактивы для кулонометрического титрования

Для стандартной кулонометрии необходимо использовать два раствора, т.н. *анолит* в анодном отделении и *католит* в катодном отделении ячейки. В качестве анолита, в котором происходит реакция Карла Фишера /1/, используется модифицированный КФ-раствор, содержащий йодид-анион вместо йода. Католит обеспечивает протекание комплементарной катодной реакции, которая не должна взаимодействовать с продуктами КФ-реакции, образующимися на катоде.

2.3.1 Область применения

Для кулонометрического КФ-титрования до сих пор использовались анолит HYDRANAL[®]-Coulomat A и католит HYDRANAL[®]-Coulomat C. Новые анолиты HYDRANAL[®]-Coulomat AG и HYDRANAL[®]-Coulomat AG-H, и новый католит HYDRANAL[®]-Coulomat CG, не содержат галогенированных углеводов.

2.3.2 Использование

Для кулонометрического определения воды обычно применяется следующая процедура:

1. Заполните анодное отделение ячейки анолитом HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H.
2. Заполните катодное отделение ячейки католитом HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG.
3. Включите оборудование, автоматически титрующее ячейку до сухости.



4. Нажмите кнопку запуска анализа.
5. Введите пробу в кулонометрическую ячейку.
6. Запишите содержание воды в пробе в конце анализа.
7. Повторяйте шаги 4-6 данной процедуры.

Детальное описание процедуры титрования дано в разделе 5.3. Варианты процедуры, обусловленные матрицей пробы, описаны в Главе 8. Специфические процедуры анализа многих веществ обсуждаются в Главах с 9 по 13.

2.3.3 Реактивы серии

HYDRANAL[®]-Coulomat A – анолит для кулонометрического титрования, содержащий диоксид серы, имидазол и йодид в смеси растворителей метанол/хлороформ. 100 мл реактива в анодном отделении достаточно для определения приблизительно 1000 мг H₂O.

HYDRANAL[®]-Coulomat AG – новый анолит, не содержащий хлороформа. Он содержит диоксид серы, имидазол, йодид и два подходящих основания в растворе метанола, и имеет емкость по воде примерно 1000 мг H₂O/100 мл. Этот реактив можно применять в кулонометрии без диафрагмы.

HYDRANAL[®]-Coulomat AG-H – новый анолит для анализа углеводородов. Он содержит алифатический спирт с длинной цепью и те же компоненты, что и HYDRANAL[®]-Coulomat AG. Этот реактив можно применять в кулонометрии без диафрагмы.

HYDRANAL[®]-Coulomat C – катодит для кулонометрического титрования, содержащий диоксид серы, подходящие основания и йодид в смеси метанол/тетрахлорметан. 5 мл реактива в катодном отделении достаточно для определения 200-300 мг H₂O.

HYDRANAL[®]-Coulomat AK и **HYDRANAL[®]-Coulomat CK** – два кулонометрических реактива (анолит и катодит соответственно), не содержащие метанола, и предназначенные для кулонометрического определения воды в кетонах и других веществах, реагирующих с метанолом. Более подробную информацию Вы можете найти в разделах 2.4 и 8.4.

HYDRANAL[®]-Coulomat CG – новый катодит, не содержащий тетрагидрофурана. Он включает в себя защищенные патентом соли аммония и метанол как растворитель. 5 мл реактива в катодном отделении достаточно для определения 200-300 мг H₂O.

2.4 Реактивы HYDRANAL[®] для определения воды в альдегидах и кетонах

В прошлом альдегиды и кетоны считались “проблемными” веществами для титрования по Карлу Фишеру вследствие образования соответственно ацеталей и кеталей с некоторыми обычными КФ-реактивами /1/. В этой реакции выделялась вода, которая затем титровалась. Такое титрование характеризуется исчезающей конечной точкой и дает сильно завышенное содержание воды по анализу. Кроме того, может происходить вторая побочная реакция, в частности при титровании альдегидов, – хорошо известная бисульфитная реакция. Эта побочная реакция потребляет воду, так что содержание воды по анализу может оказаться заниженным /1/.

Мы разработали новые реактивы, подавляющие обе вышеупомянутые побочные реакции и, следовательно, исключают или значительно уменьшают связанные с ними ошибки. Для этого мы выбрали специфические амины и определенные спирты, до сих пор не применявшиеся в КФ-титровании. Зарегистрированы заявки на патенты для новых формул реактивов.

Новый реактив для волюметрического титрования воды в альдегидах и кетонах состоит из двух компонент: HYDRANAL[®]-Composite 5K и HYDRANAL[®]-Working Medium K.

HYDRANAL[®]-Composite 5 K – это титрант для определения воды в альдегидах и кетонах, содержащий имидазол, диоксид серы и йод в растворе монометилового эфира диэтиленгликоля.



HYDRANAL®-Working Medium K – это соответствующий растворитель, содержащий 2-хлорэтанол и хлороформ, который служит рабочей средой титрования и растворителем для пробы. Оба реактива используются как однокомпонентный реактив, т.е. в соответствии с процедурами, данными в разделах 2.1.2 и 5.1.

Оба реактива могут также быть использованы для определения воды в других веществах. Растворитель HYDRANAL®-Working Medium K может служить рабочей средой при определении воды в веществах, реагирующих с метанолом, когда метанол не может быть использован. Более подробную информацию по этому вопросу можно найти в разделе 8.4. HYDRANAL®-Composite 5 K можно использовать как универсальный титрант, имея в виду более низкую скорость титрования (см. раздел 2.1.3). Во многих случаях растворитель HYDRANAL®-Working Medium K можно использовать в комплексе со стандартным волюметрическим реактивом HYDRANAL®-Composite 5. Тем не менее, для определения воды в альдегидах и некоторых кетонах с высокой реакционной способностью рекомендуется применение только титранта HYDRANAL®-Composite 5 K (раздел 9.6.1).

HYDRANAL®-Coulomat AK – анолит для кулонометрического определения воды в кетонах, содержащий имидазол, диоксид серы и йод в смеси растворителей трифторэтанол/2-метоксиэтанол/ хлороформ. Емкость по воде составляет примерно 100 мг H₂O на 100 мл реактива.

HYDRANAL®-Coulomat CK – это соответствующий католит, не содержащий галогенированных углеводов. Емкость по воде составляет 100 мг H₂O на 5 мл реактива.

Оба реактива применяются аналогично стандартным HYDRANAL®-реактивам для кулонометрии, т.е. в соответствии с процедурами, описанными в разделах 2.3.2 и 5.3.

2.5 Реактивы HYDRANAL® для стандартизации

На практике принято периодически проверять или определять заново титр реактивов для КФ-титрования. Калибровка титра осуществляется с использованием нескольких веществ, имеющих различные преимущества и ограничения /1/. Мы рекомендуем для точной стандартизации титра применять дигидрат тартрата натрия. Для быстрой проверки титра удобнее использовать негигроскопичный стандарт в жидкой форме.

HYDRANAL®-Standard sodium tartrate-2-hydrate

Содержание воды: 15.66 ± 0.05 %

Тартрат натрия образует дигидрат, при нормальных условиях сохраняющий стабильность состава с содержанием воды 15.66% (может быть проверено сушкой дигидрата до постоянного веса при 150°C). HYDRANAL®-Standard Sodium Tartrate поставляется в форме тонкого порошка, который относительно быстро растворяется в метаноле.

HYDRANAL®-Standard 5.00

Содержание воды: 5.00 ± 0.02 мг H₂O/мл (при 20°C)

Этот калибровочный стандарт предназначен для определения титра КФ-реактивов для волюметрического анализа и представляет собой смесь растворителей с определенным парциальным давлением паров воды, которая при нормальных атмосферных условиях не абсорбирует и не десорбирует воду. Дозировка стандарта может производиться пипеткой. Определение титра с использованием этого стандарта детально описано в разделе 5.5.

HYDRANAL®-Check Solution 1.00

Содержание воды: 1.00 ± 0.03 мг H₂O/г или 1.00 ± 0.03 мг H₂O/мл (при 20°C)

Этот раствор предназначен для контроля кулонометрических анализов воды и представляет собой негигроскопичную смесь растворителей с удельным весом 1.00 при 20°C, так что его дозировка легко осуществляется как по весу, так и по объему. HYDRANAL®-Check Solution поставляется во флаконах с уплотнением резиновой прокладкой; извлечение раствора из флакона и дозировка осуществляется посредством шприца (см. Рис. 2.5).

ООО «ГалаХим»

✉ 123100, Москва, ул. 2-я
Звенигородская, д.12
☎ (495) 253-3733, 253-3933
Факс: (495) 253-3933



GalaChem Ltd

✉ 2-nd Zvenigorodskaya str, 12
Moscow, 123100, Russia
☎ +7(495) 253-3733, 253-3933
Fax: +7 (495) 253-3933

2.6 Реактив HYDRANAL[®] для обратного титрования

Для определения воды иногда используется метод обратного титрования, применение которого описано в разделе 5.4. Для обратного титрования мы поставляем:

HYDRANAL[®]-Water-in-methanol Standard 5.00

Этот стандарт содержит 5.00 ± 0.02 мг H₂O/мл и предназначен для обратного титрования, а также может быть использован для ежедневного контроля титра при условии исключения контакта раствора с атмосферой, т.к. метанол гигроскопичен и очень быстро абсорбирует атмосферную влагу.

2.7 Буферный раствор HYDRANAL[®]-Buffer

Реакция Карла Фишера нормально протекает только в определенном диапазоне pH; значение pH 6 является оптимальным. Сильные кислоты замедляют реакцию и должны быть нейтрализованы до начала титрования. Подробности приведены в разделе 8.6.

HYDRANAL[®]-Buffer является подходящим буферным раствором для стабилизации pH в оптимальном диапазоне 6-7. Буферная емкость составляет примерно 5 ммоль кислоты/мл. Раствор HYDRANAL[®]-Buffer также облегчает визуальную индикацию конечной точки титрования, подавляя желтую фоновую окраску, и тем самым обеспечивая лучшие условия наблюдения перехода окраски в коричневую. Срок хранения буферного раствора HYDRANAL[®]-Buffer неограничен.

3. Преимущества реактивов HYDRANAL®

Реактивы HYDRANAL®, первоначально создаваемые с целью замены пиридина в составе реактива, во многих отношениях превзошли классический раствор Карла Фишера. На самом деле, их преимущества оказались настолько значительными, что исключение пиридина из состава реактива стало лишь второстепенным результатом.

Титрование классическими КФ-реактивами протекает очень медленно и с исчезающей конечной точкой, что создает проблему определения действительного окончания титрования. Точный расход реактива зависит от рабочих условий, и результаты анализа характеризуются некоторой неопределенностью. На результаты анализа может влиять проникновение атмосферной влаги в систему в процессе длительного титрования. Неопределенность результатов возрастает с уменьшением ожидаемого количества воды в пробе. Таким образом, определение следовых количеств воды с помощью ранее применявшихся реактивов становится очень трудной задачей вследствие недостаточной основности пиридина, используемого в таких реактивах /1/.

3.1 Скорость титрования

Применение реактивов HYDRANAL® характеризуется высокой скоростью титрования. На графике 3.1 приведено сравнение трех титрований 40 мг воды. Титрование с использованием обычного однокомпонентного реактива требует около 10 минут (кривая С). Применение однокомпонентного реактива HYDRANAL®-Composite 5 сокращает время титрования примерно до 4 минут (кривая В). Самое быстрое титрование (меньше 2 минут) достигается в двухкомпонентной системе реактивов HYDRANAL® (кривая А). Высокая активность реактивов HYDRANAL® достигается благодаря оптимизации применяемых реагентов и оптимальной регулировке pH рабочей среды.

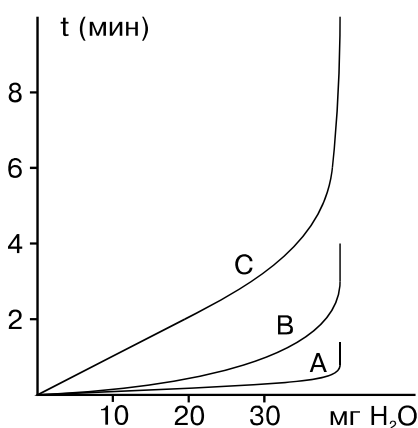


График 3.1

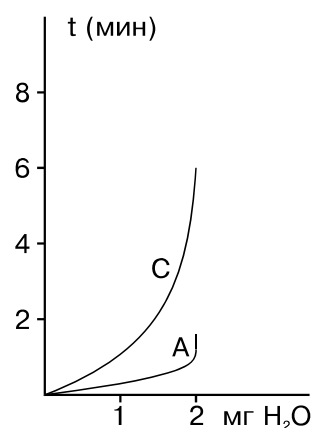


График 3.2

3.2 Стабильность конечной точки

Кривые титрования на графике 3.1 показывают улучшение стабильности конечной точки с уменьшением требуемого времени титрования. Преимущества реактивов HYDRANAL® становятся еще более очевидными при определении малых количеств воды, как показано на графике 3.2. На графике видно, что четкая конечная точка титрования была достигнута с использованием двухкомпонентного реактива HYDRANAL®, в то время как кривая титрования обычным КФ-реактивом создает впечатление, что прибор прекратил титрование, не достигнув определенной конечной точки. Это имеет особенное



значение при определении малых количеств воды, что характерно для предварительного титрования рабочей среды до сухости. Каждая неопределенность на этапе предварительного титрования является указанием на неточность последующего определения воды.

3.3 Точность определения

Субъективное впечатление более высокой надежности анализа было проверено сравнением результатов серий определений воды с использованием реактивов HYDRANAL[®] и обычного КФ-реактива. В каждом случае стандартизация титра реактива проводилась по 100 мг H₂O, после чего титровались различные количества воды. Результаты сравнения приведены в таблице 3.3.

Расход титранта HYDRANAL[®]-Titrant двухкомпонентного реактива прямо пропорционален общему содержанию воды во всем исследованном диапазоне, что ясно указывает на сохранение стехиометрии КФ-реакции.

Обычный КФ-реактив дает систематическую ошибку +2% в диапазоне 10-20 мг H₂O, а также разброс 1-2%, что приводит к общей ошибке до 4%.

Реактив HYDRANAL[®]-Composite дает в том же диапазоне систематическую ошибку +0.6% с разбросом 0.6%, что гораздо точнее по сравнению с обычным КФ-реактивом. Наиболее точные результаты получены при использовании двухкомпонентного реактива HYDRANAL[®].

Таблица 3.3

Ошибка и разброс в определении воды по 20 отдельным анализам /1/.

Содержание воды	Обычный КФ-реактив	HYDRANAL [®] -Composite	HYDRANAL [®] -Solvent HYDRANAL [®] -Titrant
100 мг	± 0.44 %	± 0.30 %	± 0.20 %
50 мг	+ 0.56 ± 0.62 %	+ 0.06 ± 0.24 %	+ 0.01 ± 0.30 %
20 мг	+ 1.68 ± 0.93 %	+ 0.33 ± 0.60 %	+ 0.02 ± 0.25 %
10 мг	+ 2.59 ± 1.85 %	+ 0.84 ± 0.60 %	- 0.10 ± 0.50 %
5 мг	+ 2.40 ± 2.50 %	+ 0.72 ± 1.20 %	+ 0.20 ± 1.00 %



4. Химические основы титрования по Карлу Фишеру

Для обеспечения стехиометрического протекания КФ-реакции необходимо выполнение определенных базовых требований при одновременном исключении нескольких потенциальных источников ошибок. Эти требования в основном касаются выбора подходящей рабочей среды и обеспечения оптимального диапазона рН.

4.1 Рабочая среда

Решающее значение имеет выбор подходящей рабочей среды, т.е. растворителя или смеси растворителей, в которой растворяется проба и проводится КФ-титрование. Рабочая среда должна обеспечивать стехиометрическое протекание КФ-реакции и позволять индикацию конечной точки титрования, в ней должны растворяться проба и продукты реакции титрования. Существует не так много растворителей, удовлетворяющих всем этим требованиям.

Предпочтительное применение находит метанол, обеспечивающий быстрое и стехиометрическое протекание КФ-реакции. В метаноле растворяется большинство проб, и он позволяет чувствительную и надежную индикацию конечной точки. Метанол часто применяется в смеси с другими растворителями, при этом его содержание должно составлять не менее 25%.

1-Пропанол и другие алканола имеют большую растворяющую способность для молекул с длинной цепью, и могут использоваться в смеси с метанолом (раздел 8.1) или, иногда, самостоятельно при анализе высокомолекулярных соединений (раздел 8.4).

2-Метоксиэтанол (монометиловый эфир этиленгликоля) применяется в случаях, когда в присутствии метанола протекают побочные реакции (этерификация, образование кеталей и т.п.). Титрование в этом растворителе протекает медленнее по сравнению с метанолом (раздел 8.4).

Мы также проверяли 2-хлорэтанол, в котором подавляются побочные реакции и наблюдается быстрое протекание КФ-реакции (раздел 8.4).

Хлороформ является хорошим растворителем для жиров и может использоваться в смеси с метанолом, содержание которого обычно составляет 50%, но не менее 25% (раздел 8.2). Применение в качестве рабочей среды чистого хлороформа неприемлемо вследствие изменения стехиометрии КФ-реакции.

Формаид улучшает растворимость полярных веществ и может добавляться в метанол для определения воды в протеинах (раздел 8.3). Содержание метанола в такой смеси должно составлять не менее 50% /1/; обычно используется смесь с содержанием формаида 30%.

В специфических случаях могут использоваться и другие растворители. Необходимо предостеречь пользователей от использования апротонных растворителей, которые вызывают сдвиг стехиометрии реакции Карла Фишера к уравнению Бунзена /1/ и, следовательно, кажущееся завышение титра реактива. Изменение титра непостоянно, но зависит от соотношения спирта и апротонного растворителя, которое, в свою очередь, изменяется в процессе титрования вследствие наличия спирта в титранте. В результате имеет место неопределенное соотношение и непрерывно изменяющаяся стехиометрия реакции, что требует точного определения титра в полностью идентичных рабочих условиях. Поэтому мы не рекомендуем применение чистых апротонных растворителей в качестве рабочей среды для КФ-титрования.

Эти основные правила также применимы к титрованию реактивами HYDRANAL®. При использовании однокомпонентного реактива HYDRANAL®-Composite рабочая среда может быть выбрана пользователем. В большинстве случаев применяется метанол вследствие вышеупомянутых преимуществ. Смеси метанол/хлороформ или метанол/формаид используются в специфических случаях для улучшения растворимости пробы.



В двухкомпонентной системе реактивов в качестве рабочей среды применяется HYDRANAL[®]-Solvent, содержащий метанол. В специфических случаях возможно добавление хлороформа или формамида. Добавление других растворителей не рекомендуется. Проверенные смеси растворителей детально описываются в Главе 8.

4.2 pH

Титрование по Карлу Фишеру имеет оптимальный диапазон pH 5-7, в котором реакция протекает быстро и стехиометрически. При более высоких значениях pH имеет место побочная реакция, медленно потребляющая йод, что приводит к наблюдаемому обращению конечной точки титрования. В сильноокислых условиях уменьшается константа КФ-реакции /1/ и снижается скорость титрования. На практике используется диапазон pH 4-7.

Титрование воды приводит к образованию кислот, которые должны быть нейтрализованы. Реактивы HYDRANAL[®] содержат имидазол в качестве основания для нейтрализации кислот и буферирования рабочей среды. Таким образом, pH стабилизируется около идеального значения pH 5, обеспечивая быстрое и стехиометрическое протекание реакции.

Это сбалансированное значение pH системы может быть смещено введением больших количеств сильных кислот или оснований, т.е. при определении воды в кислотах или основаниях /1/. Такие вещества должны быть соответствующим образом нейтрализованы, например, добавлением в рабочую среду соответственно слабого основания или слабой кислоты, или буферного раствора. Подробности обсуждаются в разделах 8.5 и 8.6.

Смещающаяся или исчезающая конечная точка титрования может служить индикатором сдвига pH системы за пределы оптимального диапазона. В таких случаях следует измерить pH рабочей среды, для чего можно использовать стеклянный электрод, предварительно откалиброванный в водном растворе. Однако, pH системы не следует измерять непосредственно в ячейке во избежание внесения влаги с электродом; для этой цели следует отобрать порцию рабочей среды из титр-ячейки. Кроме того, оценка pH рабочей среды может проводиться посредством влажной индикаторной pH-бумаги.



5. Стандартные процедуры КФ-титрования

За последние 50 лет титрование по Карлу Фишеру проводилось различными способами. Сначала органические растворители титровались непосредственно реактивом Карла Фишера. Позднее в практику были введены растворители для разбавления, содержание воды в которых определялось т.н. "бланк-титрованием" и учитывалось в последующих расчетах результатов анализа. В настоящее время в титр-ячейку обычно заливается подходящий растворитель, который дегидратируется предварительным титрованием, после чего используется как рабочая среда для титрования пробы. Функции рабочей среды подробно обсуждаются в разделе 4.1.

На практике применяются 3 основных метода КФ-титрования:

- Волюметрическое титрование с использованием однокомпонентного реактива
- Волюметрическое титрование с использованием двухкомпонентного реактива
- Кулонометрическое определение воды.

Волюметрическое титрование применяется для определения больших количеств воды в диапазоне 1-100 мг H₂O.

Кулонометрия является микрометодом, и особенно полезна для определений воды в диапазоне 10 мкг – 10 мг H₂O.

В этой главе детально описываются базовые методики для всех трех методов, используемые для анализа многих веществ.

Если при анализе конкретной пробы возникают затруднения, базовая методика модифицируется. Варианты процедур, обусловленные матрицей пробы, приведены в Главе 8, а титрование специфических продуктов описывается в Главах 9-13.

5.1 Волюметрическое титрование с использованием однокомпонентного реактива HYDRANAL[®]-Composite

Реактив HYDRANAL[®]-Composite является однокомпонентным, и наиболее широко применяется для определения воды вследствие относительной простоты использования, обусловленной включением всех необходимых реагентов в один раствор. Необходимая рабочая среда (растворитель для пробы) жестко не задана и может быть выбрана пользователем с учетом ограничений, приведенных в разделе 4.1. Реактив HYDRANAL[®]-Composite можно использовать с любым коммерчески доступным оборудованием, причем рабочие процедуры варьируются незначительно. Отдельные этапы титрования воды описаны в следующих разделах.

5.1.1 Добавление реактива

Бюретка заполняется реактивом HYDRANAL[®]-Composite, т.е. заполняется резервуар бюретки. Для многих титраторов к оборудованию можно подсоединить оригинальную бутылку реактива. В любом случае необходимо, чтобы бюретка, резервуар реактива и соединительные трубки были абсолютно сухими. Наличие остаточной воды может вызвать локальное изменение титра и привести к ошибкам в результатах. Резервуары реактива предохраняются от атмосферной влаги посредством осушительных ловушек (см. раздел 6.4).

5.1.2 Добавление растворителя

В титр-ячейку заливается 20-30 мл метанола. Объем метанола зависит от размера титр-ячейки и объема анализируемой пробы (раздел 6.5). Титр-ячейка закрывается немедленно после добавления метанола для сведения к минимуму количества поглощаемой атмосферной влаги. Обычно используется



коммерчески доступный метанол с содержанием воды 0.05%. Применение безводного метанола (0.01% H₂O) необходимо только при работе с реактивом HYDRANAL[®]-Composite 1.

5.1.3 Предварительное титрование

Добавленный в титр-ячейку растворитель оттитровывается до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite. Это предварительное титрование необходимо для удаления остаточной влаги не только из добавленного растворителя, но и со стенок ячейки и электрода; при этом осушается и атмосфера в ячейке. Таким образом, создается абсолютно безводная рабочая среда. Предварительное титрование должно проводиться очень осторожно, т.к. любые ошибки на этом этапе будут влиять на последующее определение содержания воды в пробе. Титрование до стабильной конечной точки является необходимым условием надежного анализа. Поскольку количество удаляемой на этом этапе воды очень мало, предварительное титрование проводится как можно медленнее. Избыток реактива, внесенный при этом, будет вызывать ошибку такого же порядка в последующем определении воды. Это титрование проводится обычно до 20-секундной конечной точки (см. раздел 6.6), которая легко достигается при условии плотного закрытия ячейки. Если конечная точка непрерывно исчезает, причина этого должна быть выявлена и устранена. Правильно высушенная титр-ячейка имеет максимальное дрейфовое потребление КФ-реактива 0.01 мл/мин.

5.1.4 Добавление пробы

Определенное количество анализируемой пробы дозируется в предварительно осушенную рабочую среду. Для этого титр-ячейка открывается на минимально необходимое время и немедленно закрывается после добавления пробы. Проникновение атмосферной влаги в процессе добавления пробы должно быть сведено к абсолютному минимуму.

Средства дозировки пробы (пипетки, лодочки для взвешивания и т.п.) подробно обсуждаются в разделе 7.3.

Объем пробы зависит от содержания в ней воды, объема бюретки, титра реактива и желаемой точности анализа. Подробности даны в разделе 7.2. Мы рекомендуем использовать объем пробы, потребляющий при титровании примерно половину объема бюретки. При использовании реактива HYDRANAL[®]-Composite 5 (эквивалент 5 мг H₂O/мл) и бюретки объемом 20 мл объем пробы выбирается таким образом, чтобы в ней содержалось около 50 мг воды. Во многих случаях, например, при определении следов воды, объемы потребления реактива значительно меньше.

5.1.5 Титрование воды

После добавления пробы титрование немедленно должно начинаться титрование. Скорость дозирования титранта может быть отрегулирована в соответствии с ожидаемым содержанием воды в пробе. Начальная стадия титрования должна быть быстрой; затем по мере приближения к конечной точке скорость титрования должна соответствующим образом уменьшаться. Современные автитраторы автоматически регулируют скорость титрования в соответствии с оставшимся в рабочей среде количеством воды.

Четкое определение конечной точки так же важно на этом этапе, как и при предварительном титровании. Обычно титрование проводится до 20-секундной стабильности конечной точки (раздел 5.6). Стабильная конечная точка – важное указание на отсутствие проблем при титровании. Исчезающая конечная точка указывает на медленное освобождение воды из пробы или на возмущение от побочной реакции.



5.1.6 Расчет результатов анализа

По достижении конечной точки титрования потребление реактива HYDRANAL®-Composite определяется по отсчету на шкале бюретки. Содержание воды вычисляется по потреблению реактива и его водному эквиваленту (WE):

$$H_2O = a * WE$$

$$\% H_2O = a * WE / (10 * e)$$

где: a – потребление реактива в мл;
WE – водный эквивалент реактива в мг H₂O/мл;
e – вес пробы в г.

Следующие формулы применяются для статистической обработки результатов серии анализов:

$$m = \frac{1}{n} \sum X_i$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum X_i^2 - \frac{1}{n} (\sum X_i)^2}{n - 1}}$$

$$s_r = \frac{100 * s}{m} \%$$

где: X_i – результат отдельного анализа серии;
n – число анализов в серии;
m – среднее арифметическое значение;
s – стандартное отклонение;
s_r – относительное стандартное отклонение.

5.1.7 Замена рабочей среды

По завершении титрования необходимо удалить из титр-ячейки отработанный раствор. Некоторые автотитраторы оборудованы насосными блоками, которые не только удаляют раствор из ячейки, но также высушивают заполняющий при этом ячейку воздух. Для ручного удаления отработанного раствора очень удобно использовать пластиковую промывалку (раздел 6.5). При этом титр-ячейка открывается на минимально необходимое время для сведения проникновения атмосферной влаги к абсолютному минимуму.

Обычно титр-ячейка немедленно заполняется свежим растворителем и дегидратируется в процессе предварительного титрования. Автоматические титраторы программируются для непрерывного титрования. Современные автотитраторы позволяют автоматическое “кондиционирование” рабочей среды, при котором растворитель непрерывно удерживается в точке эквивалентности, так что подготовленная рабочая среда и сухая титр-ячейка находятся в постоянной готовности к анализу следующей пробы.

Возможно, и иногда применяется, последовательное титрование, при котором смесь растворов от предыдущего титрования немедленно используется в качестве рабочей среды для титрования следующей пробы. Таким образом, можно избежать использования свежего растворителя и исключить этап предварительного титрования. Такая последовательность анализов предписывает идентичность природы анализируемых проб. Кроме того, необходимо следить за тем, чтобы содержание метанола в рабочей среде не упало ниже 25%, т.к. в противном случае может произойти смещение конечной точки титрования.

5.2 Волюметрическое титрование с использованием двухкомпонентного реактива HYDRANAL[®]-Titrant и HYDRANAL[®]-Solvent

Двухкомпонентная система реактивов HYDRANAL[®], состоящая из титранта HYDRANAL[®]-Titrant и растворителя HYDRANAL[®]-Solvent, характеризуется высокой скоростью титрования, стабильностью конечной точки и высокой точностью получаемых результатов анализа. Титр реактива HYDRANAL[®]-Titrant абсолютно стабилен при условии исключения проникновения атмосферной влаги в реактив.

Был установлен проверенный метод применения двухкомпонентной системы реактивов. Растворитель HYDRANAL[®]-Solvent служит рабочей средой титрования и добавляется в титр-ячейку. Реактив HYDRANAL[®]-Titrant служит титрантом и дозируется в пробу из бюретки. Эта система реактивов может применяться в любом коммерчески доступном титраторе. Процедура КФ-титрования аналогична процедуре с использованием однокомпонентного реактива.

5.2.1 Добавление титранта HYDRANAL[®]-Titrant

Бюретка заполняется реактивом HYDRANAL[®]-Titrant, т.е. заполняется резервуар бюретки. Бюретка, резервуар реактива, краны и соединительные трубки должны быть абсолютно сухими. Резервуары реактива предохраняются от атмосферной влаги посредством осушительных ловушек (см. раздел 6.4).

5.2.2 Добавление растворителя HYDRANAL[®]-Solvent

В титр-ячейку заливается 20-30 мл HYDRANAL[®]-Solvent. Объем растворителя зависит в основном от размера титр-ячейки. Титр-ячейка закрывается немедленно после добавления растворителя для сведения к минимуму количества поглощаемой атмосферной влаги.

5.2.3 Предварительное титрование

Добавленный в титр-ячейку растворитель HYDRANAL[®]-Solvent оттитровывается до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant. Предварительное титрование аналогично описанному в разделе 5.1.3 для однокомпонентного реактива и требует соблюдения тех же предосторожностей. Предварительное титрование должно проводиться особенно медленно вследствие высокой активности данного реактива. Используемое оборудование должно быть снабжено быстрой мешалкой, обеспечивающей эффективное распределение реактива по объему ячейки. Однако быстрое перемешивание не должно приводить к захвату влаги из атмосферы ячейки. С применением данной системы реактивов достижение стабильной конечной точки предварительного титрования вполне возможно.

5.2.4 Добавление пробы

Применяются те же правила, что даны для однокомпонентного реактива (раздел 5.1.4). Кроме того, необходимо учитывать ограниченную емкость по воде растворителя HYDRANAL[®]-Solvent, которую нельзя превышать. Обычно предполагается эффективная емкость по воде 7 мг H₂O на 1 мл HYDRANAL[®]-Solvent, т.е. для 20 мл растворителя в титр-ячейке можно оттитровать максимум 140 мг H₂O. Титрование меньших проб не представляет проблемы.

5.2.5 Титрование воды

После добавления пробы титрование немедленно должно начинаться титрование. Начальная стадия титрования должна быть быстрой; затем по мере приближения к конечной точке скорость титрования должна соответствующим образом уменьшаться. Должна быть достигнута стабильная конечная точка; в противном случае результаты титрования сомнительны (см. раздел 5.1.6).

5.2.6 Расчет результатов анализа

Расчет результатов анализа производится точно так же, как для однокомпонентного реактива (см. раздел 5.1.6).



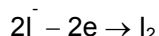
5.2.7 Замена рабочей среды

По завершении титрования необходимо удалить отработанный раствор из титр-ячейки, как описано в разделе 5.1.7. Затем заливается свежий растворитель HYDRANAL[®]-Solvent и проводится предварительное титрование, что обеспечивает готовую среду для следующего титрования.

В двухкомпонентной системе реактивов также возможно последовательное титрование с учетом емкости растворителя по воде (7 мг H₂O/мл). Если используется 20 мл HYDRANAL[®]-Solvent, максимальное потребление титранта HYDRANAL[®]-Titrant в процессе последовательного титрования проб составляет 28 мл.

5.3 Кулонометрическое титрование с использованием реактивов HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H и HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG

Кулонометрическое титрование воды является методом титрования /1/, в котором необходимый для КФ-реакции йод образуется посредством анодного окисления йодид-аниона.



Образующийся на аноде йод реагирует с присутствующей водой согласно уравнению реакции Карла Фишера (см. раздел 1.3). Йод потребляется до тех пор, пока в среде присутствует вода. Избыток йода указывает на достижение конечной точки титрования. Поскольку количество оттитрованной воды пропорционально количеству электричества (ток × время), пропущенному через ячейку, содержание воды может быть определено по току, необходимому для титрования.

Вследствие малого тока титрования можно определить максимум 5-10 мг H₂O за экономически приемлемый период времени 10 минут. Кулонометрия принципиально предназначена для определения воды в веществах с низким ее содержанием (0.1 – 0.0001%); особенные преимущества метода наблюдаются в диапазоне миллионных долей. Кулонометрия как микрометод является идеальным дополнением методов волкуметрического титрования.

На практике используются коммерчески доступные автотитраторы, осуществляющие прямую индикацию содержания воды либо в мкг H₂O, либо в миллионных долях (ppm). Кулонометрическая ячейка является главным блоком прибора. Наиболее часто используемая ячейка состоит из анодного отделения, в котором протекает реакция Карла Фишера, и меньшего по объему катодного отделения, в котором протекает комплементарная катодная реакция восстановления. Анодное отделение заполняется необходимым анолитом, катодное отделение – подходящим католитом. Отделения разделены диафрагмой, предотвращающей смешение двух растворов.

Анолит и католит имеют различные функции. Элементарный йод генерируется в анодном отделении ячейки и реагирует с другими компонентами анолита, потребляя при этом воду, содержащуюся в пробе. Анолит, таким образом, представляет собой модифицированный КФ-раствор, обеспечивающий анодное окисление йодид-аниона в элементарный йод с выходом по току 100%.

Комплементарная реакция восстановления, которую должен обеспечивать католит, имеет место в катодном отделении. Поскольку диффузия активных компонентов не может быть полностью исключена диафрагмой, разделяющей два отделения, компоненты католита должны быть совместимы с анолитом. Поэтому мы не можем рекомендовать применение анолита в катодном отделении, т.к. это повышает опасность диффузии продуктов восстановления с катода через диафрагму на анод с последующим их окислением элементарным йодом, приводящим к ошибкам завышения результатов определения воды.

HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG (анолит) и HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG (католит) – реактивы, специально разработанные для кулонометрических ячеек с диафрагмой (см. раздел 2.3.3). Их применение описывается в следующих разделах. При работе с реактивами особое внимание следует уделять исключению проникновения влаги, т.к. кулонометрия является микрометодом, и даже минимальные количества посторонней воды могут приводить к серьезным ошибкам анализа. 1 мл атмосферного воздуха содержит около 10 мкг H₂O – и такое малое количество воды может быть определено



кулонометрическим методом. Следовательно, абсолютно безводная титр-ячейка никогда не должна контактировать с атмосферой, даже при дозировке пробы.

Кулонометрические ячейки без диафрагмы – новые устройства, имеющие только одну камеру. Анодная и катодная реакции протекают в одном и том же электролите, так что катодная реакция восстановления не должна давать продукты, способные окисляться на аноде и приводящие к завышенным результатам определения. Реактивы HYDRANAL[®]-Coulomat AG/AG-H можно использовать в этом новом варианте кулонометрии.

Кулонометрическое титрование принципиально является очень простым по выполнению. Прибор включается нажатием кнопки, анализируемая проба вводится в герметичную титр-ячейку через прокладку посредством шприца, и через несколько минут содержание воды выводится на цифровой дисплей прибора, после чего можно немедленно выполнить инъекцию следующей пробы.

5.3.1 Заполнение анодного отделения реактивом HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H

Титр-ячейка должна поддерживаться в абсолютно сухом состоянии. Сразу же после удаления отработанного раствора от предыдущих анализов ячейка должна быть заполнена свежим реактивом. Если ячейка разбиралась (например, для тщательной очистки), то перед использованием ее необходимо высушить в сушильном шкафу при 50°C. Высушивание диафрагмы требует повышенной осторожности.

Небольшой избыток йода, образовавшийся в процессе производства реактивов HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H, удаляет последние следы влаги из реактива. Светло-коричневая окраска реактива может исчезнуть при транспортировке и/или хранении вследствие гигроскопичности реактива. Если реактив бесцветен, абсорбированная влага должна быть удалена перед заливкой реактива в ячейку добавлением нескольких капель титранта HYDRANAL[®]-Titrant или любого другого 5% раствора йода в метаноле до восстановления светло-коричневой окраски. Следует, однако, избегать большого избытка йода в реактиве. Заливка реактива в анодное отделение производится через сухую воронку; при этом снова может произойти обесцвечивание.

Объем реактива зависит от конкретного прибора; обычно он составляет 100-150 мл. После добавления реактива HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H ячейка немедленно герметизируется. Титрование нельзя начинать до удаления из анолита избытка элементарного йода, которое производится инъекцией малых количеств воды или (лучше) водного метанола.

5.3.2 Заполнение катодного отделения реактивом HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG

Катодное отделение заполняется реактивом HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG. Объем реактива должен соответствовать инструкциям производителя оборудования – обычно он составляет 5 мл. Уровень католита в катодном отделении должен быть ниже уровня анолита для предотвращения диффузии компонентов католита в анодное отделение.

Катодное отделение тоже должно быть безводным, в противном случае влага будет диффундировать через мембрану в анодное отделение, вызывая постепенный сдвиг конечной точки титрования и ошибки в результатах анализа. Раствор дегидратируется, как показано в разделе 5.3.1; небольшой избыток элементарного йода в католите не оказывает вредного влияния на титрование.

5.3.3 Осушка титр-ячейки

Конструкция титратора обычно обеспечивает автоматическую осушку титр-ячейки в процессе инициализации прибора. Титрование не может быть запущено до завершения осушки ячейки.

Некоторые приборы автоматически определяют и показывают степень осушки оборудования как “дрейф” или “фон” в мкг Н₂О/мин – количество остаточной или проникающей влаги, удаляемое приборными средствами в минуту. Другие приборы показывают только фоновый ток титрования.

Дрейф титратора, используемого для кулонометрического определения воды, не должен превышать 50 мкг Н₂О/мин. Значение дрейфа для свежезаполненной титр-ячейки не должно превышать 10 мкг Н₂О/мин; в идеале можно снизить дрейф до 4 мкг Н₂О/мин.



Этот процесс автоматической дегидратации действует только в анолите. Капли воды на стенках и адсорбированная стенками ячейки вода медленно освобождается и переходит в анолит, что вызывает большой дрейф. Эта остаточная влага может быть быстро удалена встряхиванием ячейки, заполненной анолитом.

Влага из катодного отделения также может иногда быть причиной высокого дрейфа вследствие медленной диффузии воды через диафрагму в анодное отделение. Катодное отделение можно осушить добавлением нескольких капель титранта HYDRANAL[®]-Titrant. Если для дегидратации католита требуется больше 1 мл HYDRANAL[®]-Titrant, католит необходимо заменить. Осушка католита медленно снижает дрейф прибора вследствие задержки влаги в диафрагме. Вещества-восстановители, образующиеся в неподходящем (или отработанном) католите, имеют аналогичное влияние на дрейф прибора.

Дрейф для свежезаполненной титр-ячейки обычно не превышает 10 мкг H₂O/мин. Дрейф может увеличиваться в процессе выполнения серии определений, что не оказывает заметного влияния на точность результатов анализов, т.к. прибор осуществляет автоматическую компенсацию характерного дрейфа при условии его относительной стабильности.

5.3.4 Добавление пробы

Перед инъекцией пробы необходимо проверить дрейф прибора. Для обеспечения надежной автоматической компенсации дрейфа он должен быть стабильным. Некоторые приборы не начинают титрование, индицируя состояние ожидания (WAIT), если дрейф слишком высок или недостаточно стабилен.

Титрование запускается нажатием кнопки START, после чего анализируемая проба вводится в анолит шприцем через прокладку. Это означает, что можно вводить только жидкие пробы; ввод твердых проб невозможен, так как нельзя открывать титр-ячейку. Поэтому твердые пробы вводятся в форме раствора после растворения в подходящем растворителе, или вода освобождается из пробы в трубчатой печи при нагревании, и переносится в анолит потоком сухого газа. Газы вводятся в анолит через трубку для ввода газа (барботер). Более подробное обсуждение этих вопросов дано в разделе 8.10.

Объем пробы выбирается, исходя из предполагаемого содержания воды и желаемой точности анализа. Максимальный объем пробы может быть легко вычислен (см. раздел 7.2). Тем не менее, из практических соображений объем пробы не должен превышать 10 мл; емкость кулонометрической титр-ячейки составляет примерно 50 мл, одно титрование 10 мл пробы означает 5 определений на одно заполнение ячейки. Наименьший объем пробы определяется желаемой точностью анализа. Воспроизводимость результатов варьируется в диапазоне 1-10 мкг H₂O в зависимости от используемого прибора.

Обычно в ячейку дозируется 0.5-5.0 мл жидкой пробы. Газовые пробы вводятся в объеме от 100 мл до 10 л.

5.3.5 Расчет результатов анализа

Приборы для кулонометрического титрования обеспечивают цифровую индикацию в мкг или мг количества воды по анализу, позволяя легкое преобразование в массовые единицы. Большинство приборов могут показывать результаты в массовых или объемных единицах (% или ppm), если был задан объем или вес пробы.

5.3.6 Надежность

Кулонометрия часто называется “абсолютным” методом, из чего делается вывод о несомненности и полной надежности результатов анализа. Абсолютным в кулонометрии является только измеренное количество электричества, а пропорциональность его действительному количеству воды в пробе обычно не проверяется.

Существует много источников ошибок в результатах кулонометрического титрования, а именно: неточность дозировки пробы, наличие влаги в титр-ячейке, отработанные или неподходящие реактивы,



диффузия восстановителей из катодного отделения через диафрагму, побочные реакции, продуцирующие воду, отравление электродов, приборные дефекты и другие.

Поэтому мы рекомендуем периодически проверять возврат воды по анализу следующим образом: 1.00 мл (или 1.00 г) контрольного раствора HYDRANAL[®]-Check Solution 1.00, содержащий точно 1.00 мг H₂O, вводится в титр-ячейку посредством калиброванного шприца, и производится определение воды. Возврат по анализу 0.97-1.03 мг H₂O считается приемлемым. Такое контрольное титрование может проводиться после серии определений воды; его следует проводить, если работоспособность реактивов или оборудования вызывают сомнения. Ежедневный контроль дает дополнительные гарантии надежности результатов анализа.

5.3.7 Замена реактивов

Отработанные реактивы легко удаляются посредством пластиковой промывалки (раздел 6.5). Некоторые приборы снабжаются специальными насосами для откачки отработанных реактивов. Затем анодное отделение заполняется реактивом HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H, как описано в разделе 5.3.1; соответственно катодное отделение заполняется реактивом HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG (раздел 5.3.2). Замена обоих реактивов обычно проводится одновременно.

Замена реактива в ячейке без диафрагмы выполняется еще проще: отработанный реактив удаляется из ячейки, и в ячейку заливается свежий реактив HYDRANAL[®]-Coulomat AG/AG-H.

Определение момента, когда реактив отработан и требует замены, представляет собой более трудную задачу ввиду множества влияющих факторов. Основные причины замены реактива:

- заполнение титр-ячейки до предельного объема
- обработка емкости реактива по воде
- неисправность прибора.

Обычно замена реактива производится при предельном заполнении титр-ячейки. Кулонометрическая ячейка имеет емкость 100 мл по реактиву и общий объем 150-160 мл. В результате реактив необходимо заменять после добавления в ячейку 50-60 мл пробы. Постепенное разбавление реактива снижает электропроводность раствора и способствует принятию решения о замене реактива.

Предельная емкость по воде анолита HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H достигается редко, т.к. химический состав реактива в соответствии с известным уравнением КФ-реакции обеспечивает расчетную емкость 1000 мг H₂O на 100 мл реактива.

Предельная емкость по воде католита HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG не может быть вычислена по химическому составу вследствие реакций обмена с анодным отделением, и должна определяться эмпирически. Емкость 5 мл HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG составляет 200-300 мг H₂O. После определения примерно 200 мг H₂O наблюдается выделение газа в катодном отделении, не оказывающее вредного влияния на функции католита. После определения примерно 300 мг H₂O на 5 мл католита может происходить осаждение элементарной серы, чего следует избегать, заменяя католит до наступления такого момента.

Расчет общего количества воды затруднен тем, что необходимо учитывать не только воду из проанализированных проб, но и расход реактива в процессе автоматической осушки ячейки. Некоторые приборы снабжены средствами регистрации общего количества воды с момента последней замены реактива, что позволяет точный расчет остаточной емкости реактива.

Увеличение дрейфа часто указывает на необходимость замены реактивов. Увеличение дрейфа может вызываться различными причинами, а именно:

- побочные реакции, такие как этерификация или образование кеталей, продуцирующие воду;
- постоянная инфильтрация атмосферной влаги в ячейку;
- отработанный католит;
- диффузия воды из катодного отделения через диафрагму в анодное отделение;



– диффузия восстановителей, реагирующих подобно воде, из катодного отделения в анодное.
В любом случае рекомендуется заменить реактив для обеспечения точности анализа.

В сомнительных случаях необходимо проверить возврат воды по анализу, как описано в разделе 5.3.6, что является надежным способом определения работоспособности оборудования и возможности получения приемлемых результатов анализа.

5.3.8 Непрерывная работа прибора

Кулонометрическая ячейка должна постоянно поддерживаться в сухом состоянии и готовности к определению воды, что достигается постоянным включением прибора. Таким образом, проникающая в ячейку влага немедленно удаляется. Непрерывная работа прибора не приводит к повышенному расходу реактива, который при прочих равных условиях определяется количеством влаги, вносимой с пробами. Если прибор выключается, то же самое количество посторонней воды со временем накапливается в ячейке и будет удалено при включении прибора, что занимает больше времени и требует расхода такого же количества реактива.

5.4 Кулонометрия без диафрагмы

В кулонометрии без диафрагмы применяется реактив HYDRANAL[®]-Coulomat AG/AG-H. Рабочие процедуры аналогичны описанным в разделе 5.3, за исключением раздела 5.3.2, поскольку в данном методе катодит не используется.

5.5 Обратное титрование

Раньше для определения воды часто применялся метод обратного титрования. Этот метод сохранял значение при использовании медленно реагирующих пиридин-содержащих КФ-реактивов, так как позволял ускорить определение воды.

Титрование реактивами HYDRANAL[®] протекает быстро, и обратное титрование обычно не используется /1/, хотя применение его в принципе возможно со всеми одно- и двухкомпонентными реактивами HYDRANAL[®]. Процедура обратного титрования выполняется следующим образом:

В титр-ячейку заливается метанол и титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite согласно разделу 5.1.3. Если используется двухкомпонентная система реактивов, титр-ячейка заполняется растворителем HYDRANAL[®]-Solvent и титруется до сухости титрантом HYDRANAL[®]-Titrant согласно разделу 5.2.3. Рабочая среда может быть модифицирована добавлением других растворителей. Затем в ячейку добавляется проба в соответствии с процедурой, приведенной в разделе 5.1.4 или 5.2.4. Затем добавляется избыток титранта, например, 10 мл HYDRANAL[®]-Composite или HYDRANAL[®]-Titrant. Количество добавляемого титранта рассчитывается с целью надежного перекрытия ожидаемого содержания воды в пробе. По истечении периода выдержки, определяемого природой анализируемой пробы, рабочая среда титруется реактивом HYDRANAL[®]-Water-in-methanol 5.00.

Содержание воды в пробе рассчитывается по разности емкости по воде добавленного титранта и содержания воды в метаноле, использованном для обратного титрования.

$$H_2O = (WE_{KF} * V_{KF}) - (WE * V)$$

Для обратного титрования требуются два раствора с известным титром: КФ-реактив и реактив HYDRANAL[®]-Water-in-methanol 5.00. Титр КФ-реактива определяется согласно процедуре, описанной в разделе 5.6. Титр раствора HYDRANAL[®]-Water-in-methanol 5.00 определяется по КФ-реактиву с известным титром.



5.6 Стандартизация титра

Определение титра реактивов является частью рутинной работы в КФ-лаборатории. Это необходимая задача, т.к. титр стандартных реактивов изменяется (или может измениться) со временем, например, вследствие проникновения атмосферной влаги /1/. Частота контроля титра в основном зависит от выбора применяемого титранта и степени герметичности используемого оборудования.

Исключительно высокая стабильность титра реактива HYDRANAL[®]-Composite позволяет ограничиться еженедельной проверкой титра.

Определение титра реактива HYDRANAL[®]-Titrant в действительности не требуется, так как реактив имеет неограниченный срок хранения; тем не менее, титр необходимо периодически контролировать. Это кажущееся противоречие возникает вследствие гигроскопичности абсолютного метанола. Неправильное обращение с реактивом может привести к инфильтрации атмосферной влаги и снижению титра реактива.

Мы предпочитаем частый контроль титра, который мы считаем проверкой в большей степени условий титрования. Титр реактива HYDRANAL[®]-Composite уменьшается примерно на 0.01 WE за неделю; такое изменение имеет малую значимость для ежедневного контроля титра. Если при проверке наблюдаются большие отклонения титра от предыдущего значения, это указывает на необходимость проверки условий титрования.

Причиной снижения титра может быть инфильтрация атмосферной влаги, нарушение герметичности оборудования, отработанность осушителя в ловушках и другие. Краткосрочные колебания титра по анализу являются следствием дисперсии анализа и не свидетельствуют о реальном изменении титра.

Не рекомендуется проверять титр с утра перед началом работы, как это обычно принято на практике, так как пластиковые соединительные трубки и уплотнения титратора не являются абсолютно непроницаемыми для влаги, и титр КФ-реактива неизбежно слегка уменьшится за ночь. Сначала следует промыть трубки, выполнить 2-3 определения воды, а затем проверить титр реактива. Полученное значение титра необходимо сравнивать с титром, определенным таким же образом в предыдущей проверке, для контроля нахождения титра в ожидаемых пределах.

Изменение комнатной температуры лаборатории может вызвать флуктуацию титра вследствие значительно более высоких, по сравнению с водой, коэффициентов термического расширения растворителей, используемых в КФ-реактивах. Повышение температуры на 1°C вызывает уменьшение титра примерно на 0.1%.

Определение титра выполняется как показано в разделах 4.1 и 4.2, но вместо пробы в ячейку вносится точно измеренное количество чистой воды или вещества с точно известным содержанием воды. В определении титра используются те же самые рабочие условия (растворители, объемы, температура и т.д.), которые будут использоваться для последующих анализов проб.

Для определения титра используются различные стандарты с различными преимуществами и ограничениями /1/. Мы рекомендуем применение HYDRANAL[®]-Standard sodium tartrate 2-hydrate для точного определения титра, и HYDRANAL[®]-Standard 5.00 для быстрой проверки титра. Использование чистой воды также допустимо.

5.6.1 HYDRANAL[®]-Standard sodium tartrate 2-hydrate

Дигидрат тартрата натрия является первичным стандартом для КФ-титрования. Это соединение стабильно, не подвергается выветриванию и негигроскопично при нормальных условиях. Стандарт HYDRANAL[®]-Standard sodium tartrate 2-hydrate имеет гарантированное содержание воды $15.66 \pm 0.05\%$. Он относительно быстро растворяется в метаноле, и титрование может начинаться через 3 минуты после добавления стандарта в ячейку. В растворителе HYDRANAL[®]-Solvent это вещество растворяется так быстро, что титрование может быть начато немедленно. В зависимости от определяемого значения титра используется 0.1-0.5 г стандарта, содержащие 15-75 мг H₂O. Расход стандартизируемого титранта



должен составлять около 10 мл; титрование проводится в соответствии с процедурой, приведенной в разделе 5.1 или 5.2.

Титр вычисляется как водный эквивалент WE (в мг H₂O/мл реактива) для КФ-титрования:

$$WE = 0.1566 * W_{st} / V_{KF}$$

где W_{st} – вес добавленного стандарта в мг;
 V_{KF} – расход титранта в мл.

5.6.2 HYDRANAL[®]-Standard 5.00

Стандарты в жидком виде удобны в обращении и предназначены для рутинных анализов. Не рекомендуется применение стандартов на основе метанола ввиду их гигроскопичности и, следовательно, нестабильного содержания воды /1/.

HYDRANAL[®]-Standard 5.00 имеет гарантированное содержание воды 5.00 ± 0.02 мг H₂O/мл при 20°C. В результате подбора подходящих ратсворителей этот стандарт негигроскопичен при нормальных условиях, и может дозироваться обычным образом посредством пипетки без изменения содержания воды из-за атмосферной влаги.

Для определения титра КФ-реактива используется 5, 10 или 20 мл HYDRANAL[®]-Standard 5.00, дозируемые в титр-ячейку калиброванной пипеткой. Титрование проводится в соответствии с процедурой, приведенной в разделе 5.1 или 5.2. Водный эквивалент WE рассчитывается по формуле:

$$WE = 5 * V_{st} / V_{KF}$$

где V_{st} – объем добавленного стандарта в мл;
 V_{KF} – расход титранта в мл.

5.6.3 Вода

Чистая вода также может быть использована в качестве калибровочного стандарта. Это кажется самым простым методом, если не учитывать проблемы точной дозировки объемов в диапазоне 20-200 мкл. Наиболее подходящим методом дозировки является взвешивание используемого микрошприца до и после дозировки воды в титр-ячейку.

5.7 Индикация конечной точки

При использовании реактивов HYDRANAL[®] можно применять все обычные методы индикации конечной точки КФ-титрования, что касается как предпочтительных биамперометрического и бипотенциометрического методов /1/, так и редко применяемой визуальной индикации. Индикация конечной точки облегчается при использовании реактивов HYDRANAL[®] независимо от применяемого метода индикации.

5.7.1 Электрометрическая индикация

Выходящие из употребления пиридин-содержащие КФ-реактивы характеризовались трудностями в определении конечной точки титрования. При использовании этих реактивов точка эквивалентности реакции достигалась медленно вследствие слабой основности пиридина, и конечная точка имела тенденцию к обращению.

В связи с этим была разработана специальная методика определения конечной точки: она считалась достигнутой, когда определенное значение потенциала (бипотенциометрическая индикация) или тока (биамперометрическая индикация) достигалось и оставалось неизменным в течение заданного времени. Период задержки типичен для КФ-титрования, и все титраторы позволяют независимую регулировку длительности этого периода (см. раздел 6.6). На практике обычно используется значение 20 секунд. Изменение установки стабилизационного периода часто изменяет потребление КФ-реактива и, следовательно, влияет на результат анализа.



Такие проблемы не имеют места при использовании реактивов HYDRANAL[®], так как стабильная конечная точка достигается быстро (см. Главу 3). Период задержки может быть отрегулирован в соответствии с природой анализируемого вещества. Длительность задержки может быть уменьшена до 5 секунд, если требуется определить только несвязанную воду, а также при необходимости подавления влияния побочных реакций. Если, с другой стороны, освобождение воды из матрицы пробы и ее титрование протекает медленно, период стабилизации конечной точки может быть установлен на 60 секунд для обеспечения полноты титрования общего количества присутствующей воды. В любом случае не наблюдается влияния на результат титрования – расход титранта остается постоянным независимо от условий титрования.

5.7.2 Визуальная индикация

Обычные КФ-реактивы характеризуются относительно неопределенным изменением окраски в точке эквивалентности реакции из желтой в коричневую. Перед достижением точки эквивалентности в системе при pH 4-5 присутствует комплекс диоксида серы с йодом (SO_2I^-), ответственный за желтую окраску раствора.

Этот комплекс диссоциирует при pH 6-7 с соответствующим обесцвечиванием раствора. Так как реактивы HYDRANAL[®] имеют более высокое характерное значение pH по сравнению с обычными реактивами, это желтое окрашивание существенно меньше, что приводит к облегчению индикации изменения окраски. Полное обесцвечивание рабочей среды может быть достигнуто добавлением буферного раствора HYDRANAL[®]-Buffer; при этом pH системы повышается до 6-7. На практике в рабочую среду перед этапом предварительного титрования добавляется достаточное количество (например, 5 мл) раствора HYDRANAL[®]-Buffer, после чего титрование выполняется обычным образом. Соответствующие процедуры смотрите в разделах 4.1.3 и 4.2.3.

5.7.3 Фотометрическая индикация

Фотометрические методы индикации конечной точки в настоящее время применяются только в проточных методах анализа (FIA, flow injection analysis). Чаще всего измерения проводятся при 525 или 600 нм. Абсорбционный спектр HYDRANAL[®]-реактивов показан на графике 5.7.3. Кривая А показывает абсорбционный спектр при избытке иода, кривая В – при избытке воды. По этим спектрам видно, что максимальная чувствительность может быть достигнута в диапазоне длин волн 460-480 нм. Если требуется измерение избытка иода, выбирается менее чувствительный диапазон 520-620 нм.

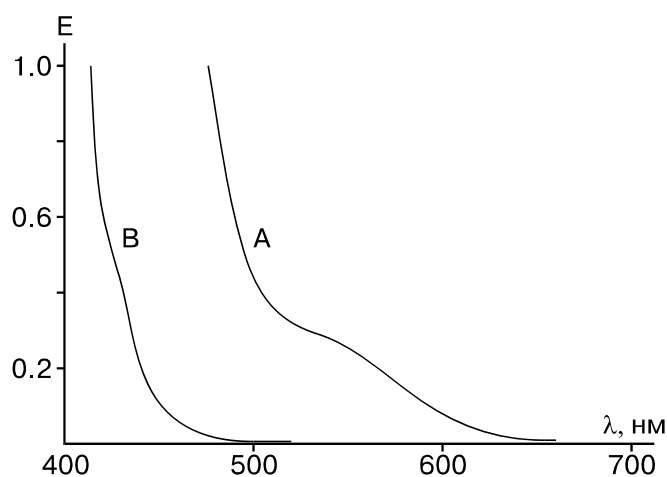


График 5.7.3



6. Лабораторные рекомендации

Для выполнения титрования по Карлу Фишеру требуется соответствующий практический опыт помимо навыков в нормальном волюметрическом титровании. Это объясняется повсеместным присутствием воды, которое является потенциальным источником искажения результатов определения воды в анализируемой пробе. В результате КФ-титрование отличается в некоторых существенных аспектах от обычного волюметрического титрования, и в этой главе мы хотим обсудить некоторые моменты, требующие особого внимания в лаборатории, выполняющей определения воды по Карлу Фишеру.

6.1 Лаборатория

Титрование по Карлу Фишеру может быть введено в практику любой лаборатории. Создание для этого специальной лаборатории необязательно. Применение реактивов HYDRANAL[®] не требует установки вытяжного шкафа, так как эти реактивы не содержат пиридина и не имеют неприятного запаха (обычно имеют характерный запах метанола). По возможности, КФ-титрование должно проводиться в “нормальных” условиях. Следует избегать комнатных температур, заметно отличающихся от нормальной, так как органические растворители, такие как метанол или монометиловый эфир диэтиленгликоля, имеют относительно высокий коэффициент термического расширения (примерно 0.1%/°C), что может оказывать влияние на титр реактива при значительных флуктуациях температуры. Кроме того, оборудование, повышающее относительную влажность лабораторной атмосферы (водяные бани и т.п.), не следует размещать в непосредственной близости от КФ-оборудования.

6.2 Оборудование для титрования

Для выполнения КФ-титрования применяются различные лабораторные установки; следует оказывать предпочтение фирменному оборудованию, которое поставляется множеством фирм-производителей в широком диапазоне цен и функциональных возможностей. Простые приборы состоят из бюретки и системы индикации, тогда как автотитраторы выполняют титрование в автоматическом режиме, регистрируют вес анализируемой пробы, осуществляют настройку скорости титрования по определяемому количеству воды, и распечатывают результаты титрования /1/.

Если определение воды по Карлу Фишеру проводится от случая к случаю, либо проверяются возможности этого аналитического метода, то может быть использовано элементарное оборудование для титрования, также описанное в /1/.

Реактивы HYDRANAL[®] пригодны для использования во всех типах доступного оборудования. Мы проверили и/или использовали титраторы фирм Metrohm, Mettler, Schott, Radiometer, Orion (ранее Baird & Tatlock), Prolabo, Fisher Scientific, Photovolt, Mitsubishi, Hiranuma и Kyoto Electronic. В нашей HYDRANAL[®]-лаборатории установлено 8 различных приборов для исследований в области технических приложений титрования по Карлу Фишеру.

Титраторы отличаются друг от друга по концепции, конструктивному исполнению и, следовательно, по рабочим процедурам. Поэтому в рамках данного руководства невозможно дать детальные инструкции по использованию конкретных приборов. Тем не менее, мы намереваемся упомянуть здесь несколько основных правил, являющихся общими для всех типов приборов, которые мы считаем важными для повседневной практики.

6.3 Ячейки для титрования

Фирменные титр-ячейки обычно представляют собой стеклянные емкости, герметизируемые пластиковыми уплотнениями для сведения к минимуму проникновения в ячейку атмосферной влаги. Титр-ячейка в процессе работы герметично закрыта, и открывается только на короткое время для



дозировки пробы или смены растворителя. При разборке титр-ячейки оставшийся на стенках растворитель абсорбирует атмосферную влагу, которая повлияет на последующее титрование в заново собранной ячейке. В таком случае необходима полная разборка, промывка и сушка титр-ячейки. Промывка осуществляется метанолом после удаления твердых осадков водой или подходящими для этой цели растворителями; после этого производится сушка ячейки в сушильном шкафу при температуре 50-70°C.

Объем титр-ячейки не должен превышать абсолютно необходимого, поскольку неиспользуемый объем будет содержать атмосферную влагу. Внутренние поверхности ячейки должны быть гладкими, так как они будут покрыты пленкой метанола, который вследствие гигроскопичности будет удерживать воду, что приведет к смещению конечной точки титрования. Наличие углов и уплотнений, позволяющих образование карманов с растворителем, особенно сильно влияет на результаты анализа. Ячейки должны быть герметичны по газу для вентиляции только сухим воздухом.

Титрование, требующее высокой точности, должно проводиться в титр-ячейках полностью стеклянного исполнения, так как ячейки с пластиковыми уплотнениями имеют существенную проницаемость для водных паров. Мы определили, что скорость инфильтрации в ячейку такой конструкции может достигать 1 мг H₂O/час, что эквивалентно расходу реактива 0.003 мл/мин. Соответствующая скорость инфильтрации в титр-ячейку, исполненную только из стекла, составляет примерно 0.05 мг H₂O/час.

Вследствие вышеизложенного фирма Riedel-de Haën применяет для высокоточного титрования оборудование с коническими шлифами, поскольку такое оборудование легко осушается в процессе обычного предварительного титрования. Для рутинных анализов мы предпочитаем использовать коммерчески доступные титр-ячейки, так как они обеспечивают удовлетворительную точность и удобны в работе.

Титр-ячейки любой конструкции не могут быть абсолютно непроницаемыми для паров воды; поэтому рабочая среда и растворитель в карманах ячейки будут абсорбировать воду из атмосферы в нерабочем состоянии ячейки, что вызывает смещение конечной точки в последующем титровании. Для предотвращения накопления воды в ячейке рекомендуется программировать титратор на непрерывное титрование в нерабочий период (ночью). Тот же эффект может быть достигнут добавлением в ячейку достаточного количества титранта перед началом нерабочего периода, с последующим встряхиванием ячейки перед началом работы для удаления воды со стенок и из карманов растворителем. Эта процедура особенно рекомендуется для кулонометрических титр-ячеек.

Титр-ячейку следует полностью разобрать, если ее использование не предполагается в течение длительного периода времени. Детали ячейки промываются метанолом и сушатся на воздухе, в сушильном шкафу или с помощью вентилятора. Не рекомендуется использовать повышенные температуры сушки, которые могут привести к деформации пластмассовых деталей ячейки.

Большинство титр-ячеек снабжено устройством перемешивания (обычно используется магнитная мешалка) с регулируемой скоростью вращения. Скорость перемешивания должна быть установлена на максимум для быстрого смешивания титранта с рабочей средой. Недостаточная скорость перемешивания может приводить к перетитрованию; избыточное перемешивание приводит к захвату атмосферы ячейки рабочей средой, абсорбции атмосферной влаги и сдвигу конечной точки титрования. Кончик бюретки должен быть центрирован над мешалкой для обеспечения быстрого распределения титранта в рабочей среде.

Электроды системы индикации конечной точки должны располагаться у стенок ячейки для обеспечения эффективного обмена с рабочей средой титрования.

6.4 Бюретки

Для титрования по Карлу Фишеру можно применять как DISPENSING-бюретки, так и FLASK-бюретки. DISPENSING-бюретки должны быть постоянно подсоединены к резервуару с титрантом во избежание контакта с атмосферной влагой при заполнении бюретки. Вентиляция системы должна осуществляться только сухим воздухом, т.е. бюретки должны быть снабжены осушительными ловушками достаточного объема для обеспечения полного удаления атмосферной влаги из воздуха, проникающего в систему при



вентиляции. Из практических соображений заполнение бюретки не следует производить повышением давления в нижней емкости бюретки, так как это требует большого количества воздуха; заполняйте бюретку через верхнее отверстие. Кончик бюретки должен быть достаточно длинным для глубокого проникновения в титр-ячейку.

Использование FLASK-бюреток (ручных или механизированных) для КФ-титрования является предпочтительным. Специальные КФ-титраторы снабжены почти исключительно бюретками этого типа, подсоединяемые к всасывающему патрубку резервуара с титрантом. Некоторые титраторы имеют стандартные фитинги, позволяющие прямое соединение с бутылкой HYDRANAL[®]-реактива (Рис. 6.4.1 и 6.4.2). Титрант засасывается в бюретку из резервуара. Скорость всасывания не должна быть слишком высокой, иначе могут образовываться пузырьки, вызывающие ошибки в отсчете объема. Большой объем всасывания дает тот же эффект.

КФ-Реактив дозируется из бюретки в титр-ячейку. Скорость дозирования определяется автоматически в зависимости от протекания титрования и количества оставшейся для титрования воды. Объем дозированного реактива отображается в цифровом виде; более старые модели титраторов имеют аналоговый дисплей.

Резервуары с титрантом защищаются от атмосферной влаги посредством осушительных ловушек, содержащих молекулярные сита (Рис. 6.4.2). Мы, однако, предпочитаем специальное осушительное оборудование (Рис. 6.4.1), заполняемое реактивом HYDRANAL[®]-Composite или смесью растворителя HYDRANAL[®]-Solvent и титранта HYDRANAL[®]-Titrant в соотношении 2:1. Эти ловушки поглощают влагу из вентилирующей атмосферы. На насыщение поглотителя указывает изменение цвета, что гарантирует надежную дегидратацию вентилирующей атмосферы.

Если в резервуаре содержится HYDRANAL[®]-Standard Water-in-methanol 5.00 или HYDRANAL[®]-Standard 5.00, т.е. реактивы, содержащие воду, то применение вышеописанных осушительных ловушек приводит к уменьшению содержания воды в реактиве. Этого можно избежать применением ловушек, заполненных тем же реактивом, который находится в резервуаре (Рис. 6.4.1).

FLASK-бюретки обычно соединяются с резервуарами и титр-ячейками посредством пластиковых трубок, обладающих некоторой проницаемостью для паров воды, что приводит к медленному снижению титра КФ-реактива. Наблюдалось снижение титра на 5% в течение ночи; полное обесцвечивание реактива может произойти за несколько дней. Остатки реактива в соединительных трубках необходимо слить; в противном случае при последующем заполнении бюретки он смешается со свежим реактивом, изменив его титр. Спорным остается вопрос, можно ли использовать для титрования первое заполнение бюретки; его, однако, не следует использовать для определения титра реактива, так как это может привести к внесению систематической ошибки в последующие анализы.

6.5 Дозирование растворителя

Перед определением воды в титр-ячейку заливается подходящий растворитель. Критерии, влияющие на выбор растворителя, обсуждаются в Главе 8 и в специфических процедурах определения для конкретных продуктов. Количество растворителя зависит от объема титр-ячейки и размера анализируемой пробы. Волюметрическое титрование обычно требует 20-50 мл растворителя; кулонометрия – обычно 100 мл.

Простейшим способом добавления рабочей среды в титр-ячейку является использование воронки. Мы предпочитаем использовать пипетки, обеспечивающие более точное дозирование растворителя и лучшую защиту от атмосферной влаги. Хотя любая влага, абсорбированная при заполнении ячейки, будет удалена на этапе предварительного титрования, следует также учитывать требующийся для этого расход КФ-реактива.

Дозаторы, подобные изображенному на Рис 6.5, удобны на практике, так как позволяют быстрое и достаточно точное дозирование рабочей среды. Однако, следует отметить проницаемость для паров воды пластмассовых компонентов дозатора, что приводит к медленному повышению содержания воды в растворителе, остающемся в резервуаре дозатора.



Такие дозаторы рекомендуются для применения в массовом ежедневном анализе; для отдельных проб лучше использовать пипетки.

Некоторые титраторы снабжены системами автоматического дозирования, осуществляющими заполнение титр-ячейки растворителем по требованию или автоматически по окончании титрования, скомбинированными обычно с системой всасывания, удаляющей из ячейки отработанный раствор от предыдущего титрования. Такая автоматизация помимо удобства в работе исключает контакт ячейки с атмосферной влагой (если вентиляция системы осуществляется через осушительные ловушки).

Некоторые титраторы снабжены кранами для слива раствора из титр-ячейки. Эти краны необходимо регулярно смазывать для предотвращения

Для ручного удаления отработанной рабочей среды из титр-ячейки мы рекомендуем использовать всасывание посредством пластиковой промывалки, что вполне приемлемо для анодного отделения кулонометрической титр-ячейки. Для удаления отработанного реактива из катодного отделения мы используем пипетки с всасывающей грушей.

Иногда необходимо модифицировать рабочую среду, например, добавлением бензойной кислоты для титрования оснований. В таких случаях удобнее добавить бензойную кислоту или какое-либо другое твердое вещество через воронку, смыв остатки вещества с воронки растворителем.

6.6 Стабильность конечной точки и приборная задержка

Приборная задержка по достижении конечной точки титрования стала обычной вследствие свойственной КФ-реактивам низкой скорости реакции (см. раздел 5.6.1). В результате все фирменные приборы снабжены таймером для предварительной установки периода задержки в диапазоне от 5 до 100 секунд. Разные фирмы-производители используют различные обозначения для этого периода: delay, stop-delay, end point time и temps fin.

Обычно принимаемая продолжительность задержки в 20 секунд теперь находится под вопросом в результате разработки нового оборудования и доступности новых проверенных реактивов. Микродозировочные системы современных FLASK-бюреток позволяют дозировку титранта в таких малых объемах, как 0.0005-0.001 мл. Избыток реактива в "одну каплю" (примерно 0.01 мл) теперь не добавляется в титр-ячейку. Стабильность конечной точки в течение 20 секунд редко выдерживается в таких условиях, поскольку влияние внешней влаги повышается с уменьшением дозируемого объема реактива. Период задержки у конечной точки должен быть адаптирован к современным методам дозировки реактива.

Продолжительная задержка у конечной точки не нужна при использовании HYDRANAL[®]-реактивов, обеспечивающих быстрое достижение точки эквивалентности КФ-реакции. Точка эквивалентности реакции достигается немедленно в системе HYDRANAL[®]-Solvent/Titrant, т.е. задержка достижения конечной точки определяется временем смешения реактивов. Установка периода задержки в 5 секунд достаточна для реактива HYDRANAL[®]-Composite. Таким образом, становится возможной регулировка периода задержки в соответствии с конкретными свойствами анализируемой пробы (см. раздел 5.6.1).

Хотя бипотенциометрический и биамперометрический методы индикации конечной точки превосходно работают в КФ-титровании, иногда при их использовании могут возникать проблемы. Причиной часто является осаждение на платиновых электродах – обычное явление при титровании веществ, содержащих масла и сахара. Такое титрование характеризуется задержанной индикацией конечной точки и перетитрованием. На это указывает темнокоричневая окраска раствора, и в этом случае необходимо очистить платиновые электроды.

На конечную точку также оказывает влияние выбор применяемой системы растворителей. Например, использование 1-пропанола вместо метанола может привести к перетитрованию. Потенциалы и токи индикации явно зависят от растворителя, в котором проводится реакция. В некоторых титраторах

ООО «ГалаХим»

✉ 123100, Москва, ул. 2-я
Звенигородская, д.12
☎ (495) 253-3733, 253-3933
Факс: (495) 253-3933



GalaChem Ltd

✉ 2-nd Zvenigorodskaya str, 12
Moscow, 123100, Russia
☎ +7(495) 253-3733, 253-3933
Fax: +7 (495) 253-3933

предусмотрена соответствующая регулировка для компенсации эффекта при использовании конкретных растворителей.



7. Подготовка проб

Для репрезентативности анализа необходимы репрезентативные пробы. Поэтому каждая аналитическая лаборатория накапливает огромный опыт по отбору и подготовке анализируемых проб. Однако, подготовка проб для определения содержания воды требует учета некоторых дополнительных аналитических условий /1/.

7.1 Отбор и обработка пробы

Вода присутствует практически везде и может вступать в контакт с пробой множеством различных путей. Гигроскопичные вещества в твердой или жидкой форме могут адсорбировать влагу с повышением ее содержания в пробе даже тогда, когда адсорбция воды ограничена поверхностью исследуемой пробы. При отборе проб из таких веществ, для соблюдения репрезентативности, не следует отбирать пробы из внешних, более влажных, областей вещества. Вещества, легко теряющие воду, напротив, имеют более низкое содержание воды в поверхностном слое.

Содержание воды в отобранных пробах также может изменяться. Несвязанная вода в твердых пробах может диффундировать в более холодные области резервуара, если, например, проба оставлена на подоконнике или рядом с горячим оборудованием. Может происходить отделение воды в пробах эмульсий, а также в случае падения температуры пробы ниже точки растворимости воды для данной пробы. Добавление растворителя, например, 2-пропанола, может стабилизировать пробу в любом из этих случаев. Другие предохранительные меры можно найти в литературе /1/.

Особенные трудности характерны для отбора и обработки газовых проб. Типичное для них низкое содержание воды может значительно изменяться в результате адсорбции на стенках резервуара и соединительных трубок. По этой причине газовые пробы при отборе пропускаются через скруббер, в котором содержащаяся в них вода поглощается подходящим растворителем-абсорбентом. Самым удобным методом является абсорбция газа непосредственно в титр-ячейке – предпочтительно в кулонометрической титр-ячейке. При этом исключается необходимость определения бланк-значения для растворителя-абсорбента и учета объемного фактора абсорбента. Более подробно этот метод обсуждается в разделах 7.3.5 и 8.10.

Сжиженные газы могут содержаться в баллонах под давлением, если может быть гарантировано гомогенное распределение воды в газе. Если, однако, под давлением происходит отделение воды от газа, проба не является репрезентативной и не может быть использована для анализа.

7.2 Размер пробы

Размер пробы определяется в зависимости от ожидаемого содержания воды в пробе и желаемой точности определения.

Высокая степень точности может быть достигнута при волюметрическом титровании, когда титрование воды в пробе требует примерно половины объема реактива в бюретке, что соответствует примерно 50 мг H₂O для реактива с титром 5 мг H₂O/мл в бюретке объемом 20 мл.

Требования к точности определения следов воды соответственно ниже. Объем реактива 0.1 мл еще может быть использован, если приемлем разброс результатов в 10%, что соответствует содержанию воды 0.2-0.5 мг в зависимости от титра реактива. Оборудование с различными возможностями регулировки позволяет воспроизводимое дозирование даже меньших объемов титранта.

Размер пробы для кулонометрического определения воды с высокой степенью точности должен быть таким, чтобы в ней содержалось приблизительно 100-500 мкг H₂O. При анализе следов воды в



оптимизированных условиях можно определять до 10 мкг H₂O, хотя воспроизводимость таких анализов существенно ниже.

Ориентиры для выбора разиера пробы даны в следующей таблице. Действительные количества, используемые для титрования, будут, конечно, зависеть от титра применяемого реактива, объема используемой бюретки и желаемой точности титрования.

Рекомендуемые размеры проб

Содержание воды в пробе	Размер пробы	
	Волюметрия	Кулонометрия
100 %	0.05 г	–
10 %	0.5 г	0.05 г
1 %	5 г	0.2 г
0.1 %	10 г	2 г
0.01 %	10 г	5 г
0.001 %	20 г	10 г
0.0001 %	–	г

7.3 Дозирование пробы

Особую осторожность в связи с возможным влиянием атмосферной влаги необходимо соблюдать при добавлении пробы в титр-ячейку. Для минимизации этого влияния следует принимать соответствующие меры, определяемые конкретными свойствами матрицы пробы. Поскольку большинство продуктов хранится и обрабатывается при нормальных условиях, постольку их взвешивание и дозировка должны выполняться в тех же условиях с необходимой осторожностью для минимизации влияния атмосферной влаги. Работа в сухом боксе возможна в порядке исключения. Особое внимание требуется при работе с пробами, хранящимися в холодильнике, вследствие возможной конденсации атмосферной влаги; такие пробы, будучи герметично закрытыми, должны выдерживаться до достижения комнатной температуры. Возможность ультразвуковой гомогенизации жидких проб определяется отдельно в каждом конкретном случае.

7.3.1 Пипетки

Использование пипеток позволяет очень точную дозировку жидкостей и является предпочтительным для больших объемов проб (2-50 мл). Само собой разумеется, что используемая пипетка должна быть абсолютно сухой. Мы тщательно промываем наши пипетки метанолом и оставляем для сушки на ночь в сушильном шкафу; по нашему опыту пипетки, высушенные таким образом, имеют остаточное содержание воды меньше 50 мкг и не вносят существенной ошибки в волюметрические определения.

Если нет уверенности в сухости пипетки, ее следует промыть перед использованием 2-3 раза анализируемым веществом.

Последовательное дозирование пробы одной и той же пипеткой может вносить ошибку в случае гигроскопичных проб. Для пипетки объемом 25 мл, использованной для дозировки метанола, мы определили, что содержание воды составляет 250 мкг H₂O через 1 минуту, и 1000 мкг H₂O через 15 минут.

7.3.2 Калиброванные шприцы

Шприцы с калиброванным цилиндром (шприцы Hamilton) часто применяются для дозировки проб малого объема (< 5 мл). Такие шприцы обеспечивают достаточную точность, но требуют предельной осторожности обращения.



Стеклянные шприцы разбираются для очистки подходящим растворителем, затем цилиндр с иглой и плунжер промываются метанолом и сушатся на воздухе, после чего досушиваются в эксикаторе. По нашему опыту необходимо несколько дней для тщательной сушки иглы, поэтому мы рекомендуем после предварительной сушки шприца на воздухе промывать его анализируемым веществом 2-3 раза перед использованием для дозирования пробы.

Шприц используется для инъекции пробы в титр-ячейку, предпочтительно через заглушку с прокладкой. Это исключает проникновение атмосферной влаги в рабочую среду титрования, что является абсолютно необходимым условием для кулонометрического определения воды. Однако, прокладки также могут быть потенциальным источником ошибки, если капли с иглы удерживаются в прокладке при проколе. Во избежание этого перед проколом прокладки так же, как и перед выниманием иглы из прокладки, плунжер шприца должен быть выдвинут до предела для удаления жидкости из иглы.

Точность дозирования может быть значительно улучшена посредством взвешивания шприца до и после инъекции пробы. Этот метод взвешивания по разности описывается в следующем разделе.

7.3.3 Пластмассовые шприцы

Инъекция пробы через заглушку с прокладкой предотвращает проникновение атмосферной влаги в титр-ячейку, что является абсолютно необходимым условием для кулонометрических методик, в которых определяются предельно малые количества воды. Этот метод может быть также рекомендован для волюметрического титрования.

Часто для инъекции пробы используются дешевые пластмассовые одноразовые шприцы, которые не требуют предварительной очистки с последующей сушкой. Тем не менее, мы рекомендуем промывать шприц анализируемым веществом 2-3 раза перед использованием для дозирования пробы, особенно при микроанализе воды кулонометрическим методом.

Точность волюметрического дозирования пробы считается средней, и шкала на цилиндре шприца служит только для приблизительной оценки объема. Поэтому точное количество добавленной пробы часто определяется взвешиванием по разности. При этом шприц заполняется пробой, взвешивается, требуемый объем пробы инъецируется в титр-ячейку, как показано в разделе 7.3.2, после чего шприц с остатком пробы снова взвешивается, и действительное количество пробы определяется по разности весов шприца до и после инъекции.

Шприцы обычно снабжены иглами достаточной длины для ввода пробы под поверхность жидкости в титр-ячейке. Лучше использовать тонкие иглы, вызывающие меньший износ прокладки; для вязких проб, однако, используются иглы большего диаметра.

Пластмассовые шприцы также являются превосходным средством дозирования паст и высоковязких жидкостей; игла при этом к шприцу не подсоединяется. Вязкая или пастообразная проба засасывается в пластмассовый шприц и выдавливается из него в титр-ячейку через открытую горловину. Действительное количество введенной пробы определяется взвешиванием по разности.

Воскоподобные вещества также могут дозироваться этим методом. Для отбора пробы они расплавляются в сушильном шкафу или герметичной емкости при 50°C; в то же время пластмассовый шприц нагревается до той же температуры для предотвращения затвердевания воска в процессе последующего отбора, взвешивания и дозирования пробы.

7.3.4 Воронки для твердых проб

Твердые пробы следует, по возможности, взвешивать и вносить в титр-ячейку непосредственно. Это обеспечивает надежное дозирование пробы и быстрое титрование, так как исключается применение дополнительных растворителей, требующих отдельного определения содержания воды в растворителе пробы.

Для волюметрических титраторов имеются различные приспособления, облегчающие дозирование твердых проб. Некоторые титраторы снабжаются для этой цели специальным пластмассовым ковшиком; другие титраторы имеют т.н. «шлюзы пробы».

Мы часто используем пластмассовую воронку для взвешивания, показанную на Рис. 7.3.4, которая вырезается по размеру из пустой ампулы FIXANAL®. Эта воронка заполняется анализируемой пробой, взвешивается, вставляется в горловину крышки титр-ячейки, и содержимое воронки высыпается в ячейку, после чего пустая воронка снова взвешивается. Такие воронки, изготовленные из большой ампулы FIXANAL®, пригодны для проб весом до 10 г.

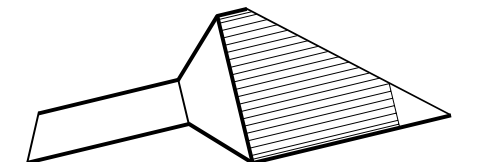


Рис. 7.3.4

7.3.5 Дозировка газов

Газовые пробы вводятся в титр-ячейку непосредственно или посредством абсорбционной среды. Подходящие методики анализа даны в разделе 8.10.

Скорость потока газа измеряется ротаметром, установленным в нагнетательной линии; обычно она составляет 6-30 л/час или 100-500 мл/мин. Ротаметр можно также использовать для расчета количества пропущенного через ячейку газа по времени пропускания. Необходимыми для точного расчета условиями являются точность показаний ротаметра и постоянство скорости потока газа. Более высокую точность определения объема газовой пробы обеспечивает газовый счетчик при условии полной герметичности линии до счетчика, в том числе титр-ячейки.

Сжиженные газы должны вводиться в титр-ячейку в жидком виде, так как содержание воды в паре практически всегда отличается от содержания воды в жидкой фазе, и парообразная проба не является репрезентативной. Поэтому баллон со сжиженным газом всегда подсоединяется к титр-ячейке перевернутым (запорный вентиль внизу).

7.4 Предварительное растворение пробы

Непосредственное дозирование пробы в титр-ячейку предпочтительно, но не всегда возможно; например, при необходимости добавления большого количества гетерогенной пробы (масло и т.п.) или растворения твердых веществ для кулонометрического определения содержания воды.

В таком случае проба исследуемого вещества растворяется перед анализом в подходящем, по возможности безводном, растворителе, затем аликвота этого раствора дозируется в титр-ячейку и выполняется титрование.

Такие методы внесения пробы требуют особого внимания для исключения или, по крайней мере, сведения к минимуму связанных с ними источников ошибок. Необходимо обеспечить, чтобы все применяемое оборудование (колбы, воронки, пипетки, лодочки для взвешивания и т.д.) было абсолютно сухим. Содержание воды в используемых растворителях должно быть минимальным, и его необходимо определять отдельным титрованием для последующего учета при расчете содержания воды в пробе. (Замечание: Если 20 г вещества растворяется в измерительном цилиндре на 100 мл доведением до метки, используется точно неизвестное количество растворителя в диапазоне 80-100 мл, что очевидным образом влияет на результирующую точность определения.)

Если корректировочный терм, пропорциональный концентрации воды в растворителе и объему аликвоты раствора, относительно велик, то следует учесть, что растворитель не составляет 100% массы раствора, и для повышения точности расчета необходимо определять массы каждого компонента раствора при растворении твердой пробы. Это особенно полезно для кулонометрических определений,



в которых проба вводится в ячейку инъекцией посредством шприца, и ее вес определяется взвешиванием по разности.

Необходимы большой опыт и осторожность для минимизации влияния атмосферной влаги при подготовке и дозировании растворов проб, и такой способ ввода пробы должен применяться только тогда, когда непосредственный ввод пробы в титр-ячейку невозможен.

7.5 Экстракция воды из пробы

Пробы, очень медленно освобождающие воду, а также гетерогенные пробы большого объема, не могут быть проанализированы в соответствии с рекомендуемыми процедурами КФ-титрования, данными в разделе 8.9. Определение воды в таких веществах может оказаться возможным посредством предварительной экстракции воды из пробы.

Наиболее простая методика такой экстракции заключается в выдержке пробы в течение нескольких часов в подходящем растворителе (обычно применяется метанол), после чего выполняется титрование аликвоты экстракта. Необходимо учитывать, что экстракция может оказаться неполной, если подлежащее экстракции количество воды в пробе превышает емкость по воде применяемого экстрагента. В общем случае экстракционная емкость метанола составляет 1 мг H₂O/мл.

Процесс экстракции может быть ускорен повышением температуры. Экстракция влаги может также проводиться кипячением пробы с обратным холодильником; однако, используемая аппаратура должна быть снабжена осушительными ловушками достаточно большого объема, заполненными активированными молекулярными ситами. Необходимо также проводить определение характерного для применяемого экстрактора бланк-значения количества воды с целью коррекции результатов последующих КФ-титрований.

Очевидно, что такие экстракционные методики определения воды должны применяться только в тех случаях, когда невозможно прямое титрование пробы.



8. Варианты КФ-титрования, обусловленные матрицей пробы

Типы анализируемых веществ сильно отличаются друг от друга, и их свойства оказывают различное влияние на протекание титрования воды. Существуют разные способы модификации рабочих условий, позволяющие прямое КФ-титрование пробы. Многие из этих способов, имеющие общепрактическое значение, описываются в этой главе:

- Растворимость в метаноле жиров, масел и углеводородов с длинной цепью ограничена. Растворимость может быть улучшена добавлением спиртов с длинной цепью или хлороформа.
- Протеины, карбогидраты и неорганические соли нерастворимы или слабо растворимы в метаноле. Добавление формамида улучшает растворимость, а также распределение воды в пробе и экстракционную способность.
- Метанол может быть причиной некоторых побочных реакций, и заменяется в таких случаях другими растворителями.
- Кислоты и основания изменяют рН рабочей среды КФ-титрования, и должны быть соответствующим образом нейтрализованы.
- Влияние медленно протекающих побочных реакций может быть подавлено проведением титрования при пониженной температуре.
- Природные вещества обычно медленно выделяют воду. Титрование при 50°C или в кипящем метаноле ускоряет экстракцию воды и/или растворимость пробы.
- Для освобождения влаги из твердых веществ, выделяющих воду только при температурах выше 60°C, применяются трубчатые печи. Перенос влаги в титр-ячейку осуществляется потоком инертного газа.
- Для абсорбции влаги из газов используются КФ-растворы.

При модификации рабочих условий титрования необходимо учитывать свойства КФ-реактивов. Компонент-растворитель реактива HYDRANAL[®]-Composite может быть модифицирован в широких пределах с учетом соблюдения основных требований КФ-титрования (см. Главу 4). Возможна только ограниченная модификация растворителя HYDRANAL[®]-Solvent, так как он содержит реагенты КФ-реакции. Реактивы для кулонометрии HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H могут быть модифицированы только в исключительных случаях, поскольку они должны обеспечивать не только протекание КФ-реакции, но и достаточную электропроводность в ячейке (минимально допустимая электропроводность определяется типом используемого прибора). Кроме того, должен быть гарантирован выход по току 100% для анодного окисления йодид-аниона.

В этой главе собраны рабочие процедуры для каждого из вышеупомянутых вариантов титрования. Процедуры для однокомпонентного реактива обозначены буквой "О", для двухкомпонентного – буквой "Д", и для кулонометрии – буквой "К". Базовые методы проведения КФ-титрования даны в Главе 5 данного руководства.

8.1 Добавление спиртов

Метанол обладает недостаточной растворимостью для углеводородов с длинной цепью, в результате чего в титр-ячейке могут образоваться две фазы. Это необязательно препятствует протеканию КФ-титрования, так как вода в углеводородной фазе быстро экстрагируется и титруется в метанольной фазе. Однако, в этом случае могут возникать проблемы с определением конечной точки, если электроды индикации в большей степени расположены в углеводородной фазе, или на них осаждается масляная



пленка. Эти проблемы обычно не возникают, когда в рабочую среду добавляется 1-пропанол. Смесь метанола и 1-пропанола используется в качестве рабочей среды в однокомпонентном реактиве HYDRANAL[®]-Composite. В двухкомпонентной системе реактивов часть растворителя HYDRANAL[®]-Solvent может быть замещена 1-пропанолом; количество используемого растворителя зависит от ожидаемого количества определяемой воды (HYDRANAL[®]-Solvent имеет емкость 7 мг H₂O/мл).

Кроме 1-пропанола могут быть использованы спирты с длинной цепью. Иногда целесообразно выбирать длину цепи применяемого спирта в соответствии с анализируемой пробой.

Для кулонометрического определения воды в подобных веществах в качестве анолита используется HYDRANAL[®]-Coulomat AG-H, содержащий спирт.

Процедура 8.1 О

10 мл метанола и 20 мл 1-пропанола добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite. Затем в ячейку добавляется взвешенная проба и титруется обычным образом.

Процедура 8.1 Д

10 мл растворителя HYDRANAL[®]-Solvent и 20 мл 1-пропанола добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant. Затем добавляется взвешенная проба (максимальное содержание воды 70 мг) и титруется обычным образом.

Процедура 8.1 К

Анодное отделение кулонометрической ячейки заполняется 100 мл анолита HYDRANAL[®]-Coulomat AG-H. Катодное отделение заполняется 5 мл католита HYDRANAL[®]-Coulomat CG. Определение воды выполняется обычным образом.

8.2 Добавление хлороформа

Неудовлетворительная растворимость жиров и углеводородов с длинной цепью в метаноле может быть значительно улучшена добавлением хлороформа. Хлороформ препятствует растворению в метаноле неорганических солей, и его добавка позволяет определение адгезионной воды. Возможна только частичная замена метанола хлороформом (см. раздел 4.1). Для точного определения воды концентрация метанола в смеси не должны быть ниже 35% по объему, хотя смесь 25% метанола/75% хлороформа приемлема для определения следов воды, несмотря на вероятность небольшого изменения стехиометрии реакции при таком соотношении растворителей (кажущееся увеличение титра реактива). Добавление хлороформа также приводит к ускорению КФ-реакции.

Реактив для кулонометрии HYDRANAL[®]-Coulomat А уже содержит хлороформ, и поэтому обладает повышенной растворяющей способностью для жироподобных веществ. Концентрация хлороформа в реактиве может быть увеличена, но добавка хлороформа не должна превышать 30% по объему, так как в противном случае электропроводность снизится до уровня, вызывающего проблемы у некоторых кулонометрических титраторов. Минимально допустимая электропроводность варьируется от прибора к прибору, так что точный максимум содержания хлороформа в анолите не может быть указан.

Процедура 8.2 О

10 мл метанола и 20 мл хлороформа добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite. Затем в ячейку добавляется взвешенная проба и титруется обычным образом.

Процедура 8.2 Д

30 мл растворителя HYDRANAL[®]-Solvent CM (или 10 мл HYDRANAL[®]-Solvent и 20 мл хлороформа) добавляются в ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant. Затем добавляется взвешенная проба (максимальное содержание воды 70 мг) и титруется обычным образом.



Процедура 8.2 К

Анодное отделение кулонометрической ячейки заполняется смесью 70 мл HYDRANAL®-Coulomat A и 30 мл хлороформа. Определение воды выполняется согласно общим рекомендациям, данным в разделе 5.3.

8.3 Добавление формамида

Добавление формамида повышает растворимость полярных веществ в метаноле и применяется для определения воды в карбогидратах, протеинах и неорганических солях. Формамид также ускоряет экстракцию влаги из твердых проб, вследствие чего используется при титровании крахмала и других пищевых продуктов и природных веществ, а также в титровании при повышенных температурах. Кроме того, формамид ускоряет КФ-реакцию и оказывает влияние на ее стехиометрию, так что добавка формамида не должна превышать 50% по объему.

Мы не исследовали вопрос добавки формамида в реактивы для кулонометрии, поскольку кулонометрия не применяется для определения воды в твердых веществах.

Процедура 8.3 О

20 мл метанола и 10 мл формамида добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL®-Composite. Затем в ячейку добавляется взвешенная проба и титруется обычным образом.

Процедура 8.3 Д

20 мл растворителя HYDRANAL®-Solvent и 10 мл формамида добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL®-Titrant. Затем добавляется взвешенная проба (максимальное содержание воды 140 мг) и титруется обычным образом.

8.4 Рабочая среда без метанола

Предпочтительный в большинстве случаев метанол может в некоторых случаях быть причиной побочных реакций, которые могут мешать протеканию реакции КФ-титрования. Примерами таких реакций являются: образование эфиров с некоторыми минеральными кислотами, образование ацеталей и кеталей с альдегидами и кетонами соответственно, а также реакции с некоторыми аминами и силксанами.

В таких случаях считается выгодной замена метанола другими растворителями. В литературе приводятся ссылки на пиридин, диоксан, формамид, диметилформамид и пропиленкарбонат, как на подходящие заменители метанола. Мы не можем согласиться с такими рекомендациями, так как в растворителях, не являющихся спиртами, изменяется стехиометрия реакции (раздел 4.1).

Также часто в качестве альтернативного растворителя предлагается 2-метоксиэтанол, и в некоторых случаях он действительно является подходящим заменителем метанола. Однако титрование по Карлу Фишеру в этом растворителе замедляется, а также характеризуется большой задержкой для некоторых приборов. Потенциалы индикации конечной точки также изменяются, так что имеет место перетитрование в большей или меньшей степени в зависимости от используемого титратора. Образование ацеталей и кеталей в 2-метоксиэтаноле подавляется не полностью. То же относится к использованию этанола и 1-пропанола. Бензиловый спирт пригоден в той же степени, но подвержен медленному йодированию, а продукты реакции оказывают раздражающее действие на слизистую оболочку глаза.

Мы систематически осуществляли поиск подходящих спиртов /11/, и обнаружили, что некоторые галогенированные спирты (2-хлорэтанол, трифторэтанол) особенно пригодны для замены метанола, после чего разработали свободные от метанола реактивы на базе этих растворителей. Эти реактивы маркируются буквой "К", так как они первоначально разрабатывались для определения воды в



альдегидах и кетонах (раздел 2.4), но “К”-реактивы также пригодны для анализа аминов (раздел 9.8), силосанов (раздел 9.10) и других анализов в рабочей среде, свободной от метанола.

Имеются в наличии “К”-реактивы как для волюметрических, так и для кулонометрических определений воды. Они подробно описаны в разделе 2.4 и применяются обычным образом.

Процедура 8.4 О

30 мл растворителя HYDRANAL[®]-Working Medium К добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite 5 (при анализе альдегидов и кетонов необходимо использовать HYDRANAL[®]-Composite 5K). Затем в ячейку добавляется взвешенная проба и титруется обычным образом.

Процедура 8.4 К

Анодное отделение кулонометрической ячейки заполняется 100 мл анолита HYDRANAL[®]-Coulomat АК. Катодное отделение заполняется 5 мл католита HYDRANAL[®]-Coulomat СК. Определение воды выполняется по общей процедуре, приведенной в разделе 5.3. **Нельзя использовать метанольные растворы йода для осушки реактивов!** Мы рекомендуем применять для этой цели раствор йода в 2-метоксиэтаноле или HYDRANAL[®]-Composite 5K.

8.5 Нейтрализация оснований

Сильные основания могут увеличивать pH рабочей среды КФ-титрования, если их основность превышает ее буферную емкость. В результате конечная точка титрования не достигается. Такие основания необходимо нейтрализовать до начала титрования, что может быть выполнено добавлением салициловой, бензойной или пропионовой кислоты в количестве, достаточном для полной нейтрализации анализируемого основания.

Обычно для нейтрализации используется бензойная кислота, удобная в обращении и не имеющая неприятного запаха. Салициловая кислота – более сильная, и может уменьшить pH до 4-5, что приведет к небольшому замедлению титрования. Она используется при необходимости подкисления рабочей среды, например, при определении воды в фенолах. Пропионовая кислота аналогична бензойной по кислотности и, будучи жидкой, может дозироваться посредством пипетки, но имеет неприятный запах.

Процедура 8.5 О

30 мл метанола и 5 г бензойной кислоты добавляются в титр-ячейку следующим образом: бензойная кислота помещается в воронку и смывается метанолом в титр-ячейку. Этот раствор титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite. Затем в ячейку добавляется взвешенная проба (максимум 40 ммоль основания) и титруется обычным образом.

Процедура 8.5 Д

30 мл растворителя HYDRANAL[®]-Solvent и 5 г бензойной кислоты добавляются в титр-ячейку следующим образом: бензойная кислота помещается в воронку и смывается растворителем в титр-ячейку. Этот раствор титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant. Затем добавляется взвешенная проба (максимум 40 ммоль основания) и титруется обычным образом. Если такое титрование выполняется часто, бензойную кислоту можно добавить в бутылку с растворителем HYDRANAL[®]-Solvent (в концентрации 200 г/л). Этот раствор имеет длительный срок хранения.

Процедура 8.5 К

Для кулонометрического анализа оснований анолит HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG/AG-H подкисляется добавлением бензойной кислоты (примерно 20% по весу). 20 г бензойной кислоты (~ 160 ммоль) добавляется в анодное отделение кулонометрической ячейки через воронку. Бензойная кислота смывается в ячейку 100 мл HYDRANAL[®]-Coulomat A/AGAG-H. Катодное отделение заполняется 5 мл католита HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG. Определение воды выполняется обычным образом. Общее количество основания в последующей серии определений не должно превышать 200 ммоль для одной загрузки ячейки.



8.6 Нейтрализация кислот

Сильные и средней силы кислоты могут значительно уменьшить pH рабочей среды до значения, при котором реакция КФ-титрования становится очень медленной. Примерами таких кислот являются винная и трихлоруксусная, а также сульфокислоты. Перед началом титрования такие кислоты необходимо нейтрализовать добавлением подходящего основания в рабочую среду. Используемые для нейтрализации основания не должны быть слишком сильными, иначе pH системы может повыситься до значения, при котором конечная точка предварительного титрования не может быть достигнута. Пиридин в этом отношении является хорошо известным и проверенным основанием. Однако, более подходящими для нейтрализации кислот являются буферные растворы, стабилизирующие pH системы. В двухкомпонентной системе реактивов можно использовать буферную емкость растворителя HYDRANAL[®]-Solvent, составляющую примерно 0.6 ммоль/мл; другими словами, максимум 18 ммоль кислоты может быть добавлено в титр-ячейку при использовании в качестве рабочей среды 30 мл HYDRANAL[®]-Solvent. Мы рекомендуем использовать для нейтрализации большого количества кислоты имидазол или буферный раствор HYDRANAL[®]-Buffer.

Некоторые карбоновые кислоты могут образовывать сложные эфиры /1/. Тем не менее, они нейтрализуются обычным образом, что также сильно подавляет реакцию этерификации.

Концентрированная серная кислота и газообразный хлористый водород очень легко вступают в реакцию этерификации с метанолом, и поэтому не могут анализироваться по данной процедуре (см. раздел 10.2).

Процедура 8.6 О

10 мл метанола и 20 мл буферного раствора HYDRANAL[®]-Buffer (буферная емкость 5 ммоль/мл) добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite. Затем в ячейку добавляется взвешенная проба (максимум 100 ммоль кислоты) и титруется обычным образом.

Процедура 8.6 Д

30 мл растворителя HYDRANAL[®]-Solvent и 7 г имидазола (~ 100 ммоль) или 20 мл буферного раствора HYDRANAL[®]-Buffer добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant. Затем добавляется взвешенная проба (максимум 120 ммоль кислоты) и титруется обычным образом.

Процедура 8.6 К

В анодное отделение кулонометрической ячейки вносится 100 мл анолита HYDRANAL[®]-Coulomat A/AGAG-H и 20 г имидазола. Катодное отделение заполняется 5 мл католита HYDRANAL[®]-Coulomat C/CG. Определение воды выполняется обычным образом. Общее количество кислоты средней силы в последующей серии определений не должно превышать 300 ммоль для одной загрузки ячейки.

8.7 Низкотемпературное титрование

Медленно протекающие побочные реакции могут быть причиной непрерывного потребления йода, и, следовательно, невозможности достижения стабильной конечной точки титрования. Такие побочные реакции иногда могут быть подавлены проведением титрования при пониженной температуре. Титрование может быть проведено при 0°C, если поместить титр-ячейку в ледяную баню. Отрицательные температуры титрования могут быть достигнуты применением для охлаждения ячейки смесей соль/лед или сухой лед/метанол. Кроме того, титр-ячейка может быть снабжена термостатической рубашкой, позволяющей криостатическое охлаждение и термостатирование при заданной температуре.

Выбор конкретной температуры титрования определяется главным образом природой и кинетикой побочной реакции. Скорость реакции титрования при использовании реактивов HYDRANAL[®] остается достаточно высокой даже при относительно низких температурах. В двухкомпонентной системе реактивов HYDRANAL[®]-Solvent/Titrant титрование может проводиться при -60°C с удовлетворительной



скорости. Применение реактива HYDRANAL[®]-Composite не рекомендуется при температурах ниже -20°C вследствие значительного повышения вязкости.

Титрование при пониженных температурах может проводиться по стандартным процедурам, описанным в Главе 5, или по модифицированным вариантам процедур, приведенным в разделах с 8.1 по 8.6. Однако, при этом следует учитывать несколько специфических проблем. При низких температурах может происходить смещение индикации конечной точки, поэтому поляризационный ток и напряжение должны быть соответствующим образом адаптированы. Кроме того, проба, по возможности, должна быть в жидком виде, позволяющем инъекцию шприцом через прокладку, так как ячейки, охлажденные до низких температур, очень легко поглощают атмосферную влагу.

В принципе, кулонометрическое определение воды при низких температурах также возможно, но представляется не имеющим практического значения, поскольку побочные реакции не могут быть полностью подавлены. Эффект побочной реакции накапливается в процессе последовательного добавления проб, увеличивая результирующее влияние побочной реакции. В период отключения охлаждения титр-ячейки (ночью) побочная реакция снова активизируется и за короткое время расходует весь реактив в ячейке.

8.8 Титрование при повышенной температуре

Медленное растворение анализируемого вещества в метаноле или другой рабочей среде может быть причиной замедленного КФ-титрования. Это относится также к твердым веществам, которые очень медленно освобождают воду, как, например, пищевые продукты и вещества клеточной природы /1/. Волюметрическое титрование при повышенной температуре $50-60^{\circ}\text{C}$ облегчает растворение пробы и ускоряет экстракцию влаги из нее. Проведение титрования при 50°C не требует какого-либо особенного оборудования, кроме регулируемой электроплитки с магнитной мешалкой или масляной бани, и термометра для контроля температуры рабочей среды. Если титрование при повышенной температуре проводится регулярно, предпочтительно применение титр-ячейки с термостатируемой рубашкой. Температура титрования, превышающая 50°C , может привести к ошибкам при использовании стандартной титр-ячейки, так как кипящий метанол конденсируется в верхней части ячейки и создает неконтролируемый сток влаги в рабочую среду титрования.

Для волюметрического титрования при повышенной температуре обычно применимы стандартные процедуры, приведенные в разделах 5.1 и 5.2. В основном, все варианты титрования, описанные в разделах с 8.1 по 8.6, также могут быть использованы в титровании при повышенной температуре. При титровании пищевых продуктов в рабочую среду часто добавляется формамид, как показано в разделе 8.3, для комбинирования экстракционных свойств этого растворителя с преимуществами повышенной температуры титрования.

Анализ выполняется следующим образом: в титр-ячейку заливается выбранная рабочая среда, ячейка нагревается до заданной температуры, рабочая среда титруется до сухости, взвешенная проба добавляется в ячейку и титруется обычным образом.

Кулонометрические определения воды при повышенных температурах не проводились, так как применение кулонометрии не рекомендуется для нерастворимых веществ.

8.9 Титрование в кипящем метаноле

Непосредственное КФ-титрование при 50°C грубо смолотых кофейных бобов невозможно вследствие слишком медленного выделения воды из пробы. В этом случае влага экстрагируется из пробы кипячением с обратным холодильником с последующим титрованием экстракта. Мы скомбинировали экстракцию кипящим метанолом с прямым КФ-титрованием. Принципиальные особенности этой методики описаны ниже.

Мы использовали трехгорлую круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой (Рис 1.5.4). К одному из горл колбы был подсоединен обратный холодильник, выход которого сообщался с атмосферой через большую осушительную ловушку, заполненную молекулярными ситами. Электрод системы индикации и бюретка подсоединялись к оставшимся горлам колбы.

Определение воды производится следующим образом. Сначала аппаратура титруется до сухости, затем в колбу заливается 50 мл метанола, метанол нагревается до кипения при перемешивании и титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite до 30-секундной конечной точки. Затем нагреватель убирается для кратковременного охлаждения метанола, в колбу добавляется проба (1-2 г), нагреватель устанавливается на место, включается нагрев и перемешивание, после чего начинается титрование, которое занимает примерно 20-25 минут. Мы проверили эту методику на таких пробах, как крахмал и мука, и считаем, что метод КФ-титрования в кипящем метаноле может применяться для анализа множества веществ природного происхождения, которые очень медленно выделяют содержащуюся в них воду. При такой температуре карамель плавится и легко выделяет связанную воду, что позволяет быстрое определение содержания воды. Мы предполагаем, что вышеописанная методика может найти применение и в других случаях, когда прямое КФ-титрование содержащейся воды невозможно.

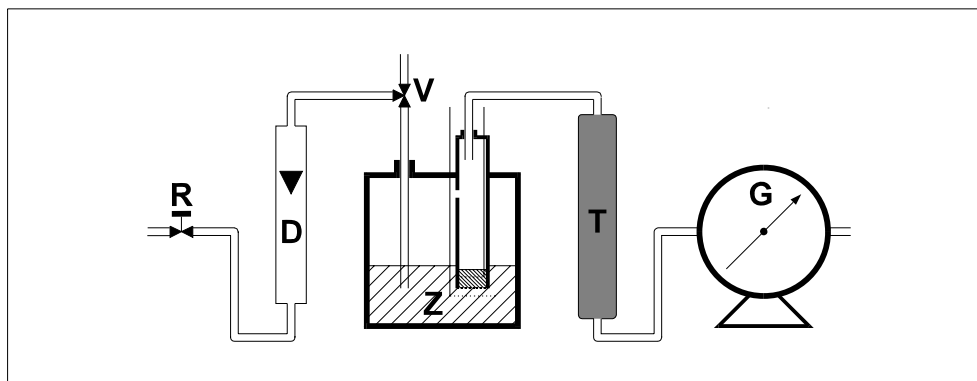
Мы также определяли возврат воды по анализу для данного метода, и на основании полученных результатов сделали вывод о том, что при использовании реактива HYDRANAL[®]-Composite стехиометрия КФ-реакции сохраняется.

8.10 Определение воды в газах

Влага, содержащаяся в газах, для определения должна быть перенесена в жидкую КФ-систему, что может быть выполнено пропусканием газа через подходящую сорбционную среду, поглощающую воду из газа. Для абсорбции воды из газов рекомендуется использовать спирты с высокой точкой кипения, такие как 1-пропанол и этиленгликоль.

Предпочтительным является пропускание газа непосредственно в ячейку для КФ-титрования, так как это ликвидирует некоторые потенциальные источники ошибок: начальное содержание воды в жидком сорбенте, изменение объема газа и дополнительная абсорбция внешней влаги в процессе обработки пробы. Для переноса газовых проб в ячейку чаще всего используются капиллярные трубки, глубоко погруженные в КФ-раствор; для улучшения распределения газа в растворе можно также применять пористые стеклянные фильтры. Мы считаем достаточным применение капиллярных трубок, если скорость потока газа не превышает 250 мл/мин (15 л/час).

Система ввода газа в титр-ячейку должна быть по возможности компактной для минимизации сорбционных эффектов на стенках. Следует обеспечить возможность нагрева подводящих трубок для исключения конденсации воды из газовой пробы.



Дей. 8.10



Примерная схема установки для титрования газов изображена на Рис. 8.10. В нагнетательной линии установлен ротаметр D (измеритель скорости потока), скорость потока регулируется вентилем R. Перед вводом газовой пробы в титр-ячейку система должна быть тщательно продута до стабилизации потока газа, для чего служит байпасный трехходовой кран V. До начала титрования кран V устанавливается в позицию сброса газа в атмосферу, и скорость потока устанавливается вентилем R по ротаметру D в пределах 100-500 мл/мин. После стабилизации системы в течение 10-30 минут поток газа направляется в титр-ячейку переключением крана V. Объем газовой пробы определяется либо расчетно по скорости потока и времени пропускания, либо по показаниям газового счетчика G. Для предотвращения обратной диффузии влаги в титр-ячейку на выходе ячейки устанавливается поглотитель влаги Т.

Требуемый объем пробы определяется содержанием воды в анализируемом газе, применяемым оборудованием и желаемой точностью анализа. По завершении пропускания заданного объема газа кран V переключается на сброс в атмосферу, и абсорбированная в рабочей среде вода титруется обычным образом.

Если определение воды в газе проводится часто, или необходима проверка воспроизводимости анализа и, следовательно, стабильности работы системы ввода газа, удобно подсоединить вышеописанную установку непосредственно к источнику проб.

Если проба отбирается из баллона, может быть использована та же самая схема установки при условии, что газ в баллоне не является сжиженным. Сжиженные газы должны вводиться в титр-ячейку только в жидком виде (раздел 7.3.5).

Для определения воды в газах могут применяться как волюметрические, так и кулонометрические методы. Волюметрическое титрование требует миллиграммовых количеств воды, т.е. больших объемов газовых проб. Кулонометрическое титрование удобнее для определения воды в «сухих» газах, т.е. в газовых пробах, содержащих несколько мкг H₂O/л.

Процедура 8.10 О

50-100 мл метанола добавляются в титр-ячейку обычным образом. Если ожидается пропускание большого объема газа, для снижения испарения растворителя при вводе пробы могут быть использованы смеси растворителей с более высокой точкой кипения. Подходящими являются смеси метанола с пропанолом или этиленгликолем. Чистый этиленгликоль имеет высокую вязкость и может создать проблемы для последующего титрования. Применение чистого пропанола может затруднить индикацию конечной точки титрования.

Растворитель титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite (предпочтительно применение реактива HYDRANAL[®]-Composite 2 с титром 2 мг H₂O/мл).

Затем в ячейку вводится требуемое количество газа, и вода, абсорбированная рабочей средой, титруется обычным образом реактивом HYDRANAL[®]-Composite 2.

Процедура 8.10 Д

Смесь 20 мл растворителя HYDRANAL[®]-Solvent и 40 мл 1-пропанола добавляется в титр-ячейку и титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant (предпочтительно применение реактива HYDRANAL[®]-Titrant 2 NH вследствие более низкого титра). Затем в ячейку вводится требуемое количество газа, и вода, абсорбированная рабочей средой, титруется обычным образом реактивом HYDRANAL[®]-Titrant 2 NH.

Процедура 8.10 К

Кулонометрическая ячейка заполняется анолитом HYDRANAL[®]-Coulomat AG и католитом HYDRANAL[®]-Coulomat CG, и титруется до сухости обычным образом. Затем через ячейку пропускается определенное количество газа, после чего запускается титрование и содержание воды определяется обычным образом. В принципе возможно проводить титрование одновременно с пропусканием газа через ячейку, что значительно ускоряет анализ. Последовательные определения приводят к постепенному испарению метанола из анодного отделения титр-ячейки; потери растворителя могут возмещаться добавлением сухого метанола (максимальное содержание воды 0.005%) для сохранения первоначального объема.

8.11 Применение трубчатых печей

Многие вещества освобождают связанную воду только при высоких температурах, и поэтому содержание в них воды не может быть определено прямым КФ-титрованием. Примерами таких веществ являются пластмассы и некоторые неорганические соли.

Влага, содержащаяся в таких веществах, может быть освобождена нагреванием в трубчатой печи при температуре, варьируемой в диапазоне 100-300°C в зависимости от пробы, и перенесена в титр-ячейку потоком сухого инертного газа. Примерная схема установки для такого анализа изображена на Рис. 8.11. Стабильный поток газа регулируется вентилем R по показаниям ротаметра D, осушается в поглотителях влаги T и направляется через трубчатую печь P, в которой размещается проба, в титр-ячейку Z.

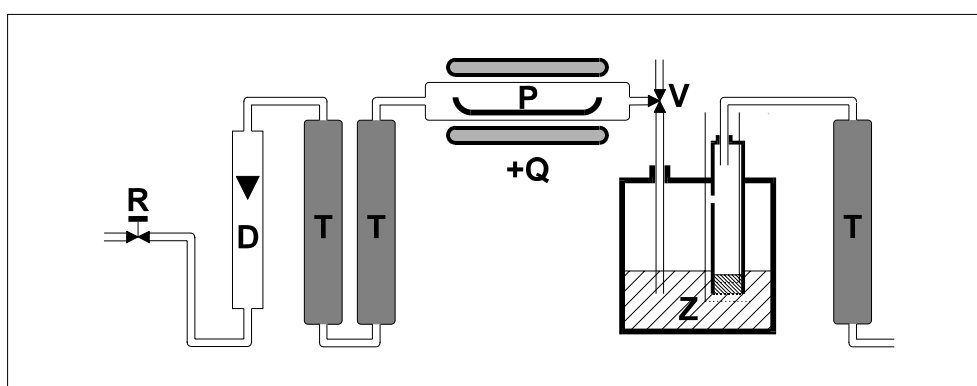


Рис. 8.11

Этот метод извлечения воды из пробы может применяться к таким веществам, как:

- нерастворимые твердые вещества, достаточно быстро освобождающие связанную воду только при температуре выше 60°C (пластмассы, соли).
- твердые и жидкие вещества, вступающие в побочные реакции с компонентами обычных КФ-реактивов (аскорбиновая кислота, минеральные масла); необходимым условием применения метода является сохранение матрицы пробы при используемой температуре и отсутствие диссоциации анализируемых веществ с образованием продуктов, мешающих последующему КФ-титрованию воды.

В качестве газа-носителя рекомендуется использовать воздух или азот; применение азота предпочтительно, если анализируемое вещество чувствительно к окислению при температуре процесса (100-300°C). Для подачи воздуха можно использовать фирменные компрессоры, в том числе уже снабженные поглотителями влаги (например, Pump Unit 661 фирмы Metrohm). Подача азота осуществляется из баллона под давлением.

Для осушки газа-носителя мы рекомендуем использовать молекулярные сита, обеспечивающие остаточное содержание воды меньше 10 мкг H₂O/л, которое не представляет проблемы для последующего определения воды. Газы-носители с высоким содержанием воды должны подвергаться предварительной осушке в адсорбере с силикагелем. КФ-Реактивы не рекомендуются для осушки газов вследствие испарения растворителя, продукты высокотемпературной диссоциации которого могут вызывать побочные реакции.

Скорость потока газа-носителя устанавливается в пределах 100-500 мл/мин. При небольших скоростях потока снижается содержание влаги в газе-носителе (обычно компенсируется приборной коррекцией дрейфа) и улучшается абсорбция определяемой воды КФ-реактивом. Большая скорость потока

носителя уменьшает вероятность конденсации воды в соединительных трубках при переносе больших количеств влаги.

Имеющиеся в продаже трубчатые печи позволяют установку температуры сушки 100-200°C; новейшие модели – до 300°C. Повышенные температуры необходимы для сушки неорганических солей. Выбор температуры определяется свойствами анализируемого вещества.

Влага, выделяющаяся из пробы в трубчатой печи, переносится в титр-ячейку потоком газа-носителя. Здесь применимы основные правила определения воды в газах (раздел 8.10), и используются те же самые реактивы. Так как анализируемые вещества часто содержат только следы воды, лучше соединять трубчатую печь с кулонометрической титр-ячейкой. Для волюметрического титрования требуются печи большего объема, вмещающие примерно 10 г пробы.

Размер пробы определяется предполагаемым содержанием воды в пробе и типом оборудования, используемого для КФ-титрования. В общем случае размер пробы должен быть выбран так, чтобы в рабочей среде КФ-титрования присутствовало достаточное количество воды. Рекомендуемые количества – 500-3000 мкг H₂O для кулонометрического и 1-10 мг H₂O для волюметрического титрования. Для меньших количеств воды соответственно увеличивается стандартное отклонение результатов анализа; большие количества воды могут привести к конденсации влаги в соединительных трубках.

Титрование проводится после сборки установки, включения титратора и предварительного кондиционирования системы. Скорость потока газа-носителя устанавливается на требуемое значение, после чего газ направляется в титр-ячейку. Перед внесением пробы в трубчатую печь система должна стабилизироваться, т.е. дрейф ячейки должен оставаться постоянным в течение продолжительного периода времени, по крайней мере 10 минут, так как значение дрейфа используется позднее для автоматической коррекции результатов титрования воды. Автоматическая коррекция дрейфа основывается на предположении, что остаточный дрейф системы не изменяется в процессе определения воды, например, в течение 20 минут. Увеличение дрейфа, например, на 6 мкг/мин, может привести к ошибке определения до 80 мкг. Поэтому базовые условия должны оставаться постоянными в процессе кондиционирования системы и последующих определений. Например, скорость потока газа-носителя не должна изменяться ни при каких обстоятельствах.

После стабилизации дрейфа взвешенная проба вносится в трубчатую печь, для чего печь открывается, лодочка с пробой быстро устанавливается в холодной зоне печи, и печь немедленно закрывается. Внесение пробы является критическим этапом методики вследствие возможного проникновения в систему атмосферной влаги при открытой печи. Этот критический этап следует отработать и оптимизировать в серии бланк-определений, а результаты, при необходимости, учесть при расчете результатов анализа. Во избежание преждевременного автоматического прекращения титрования следует запрограммировать титратор, согласно инструкциям фирмы-изготовителя, на работу в течение по крайней мере 10 минут, так как в начальном периоде нагрева пробы выделяется малое количество воды (если вода выделяется вообще). Мы выбрали обычное время стабилизации 20 секунд для определения конечной точки кулонометрического титрования.

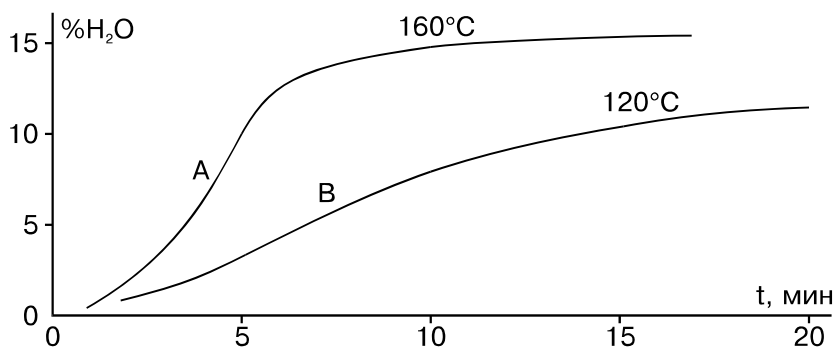


График 8.11

Рабочие условия необходимо оптимизировать отдельно для каждого анализируемого продукта; в частности, следует определить оптимальную температуру печи для освобождения связанной воды, которая должна быть достаточно высокой для удаления влаги из пробы в течение 10-15 минут. Верхний предел температуры ограничен возможностью разложения анализируемого вещества с образованием газообразных продуктов, влияющих на протекание КФ-титрования или конденсирующихся в соединительных трубках. Мы определяли оптимальную температуру эмпирически по кривым титрования (График 8.11). В начальной фазе вода в титр-ячейке не детектируется, затем расход титранта возрастает по мере освобождения воды из пробы, и после 10-20 минут кривая выходит на плато, как только удаляются последние следы воды и начинается продувка газом-носителем сухой печи.

Конечная точка титрования, детектируемая по 20-секундному периоду стабилизации, должна достигаться в последующие 3-10 минут. Кривая А на графике 8.11 отображает идеальное протекание сушки дигидрата тартрата натрия при 160°C; кривая В указывает на замедленное освобождение воды при снижении температуры печи до 120°C.

8.12 Кривые титрования

В процессе наших исследований мы часто регистрировали протекание титрования во времени (время против расхода титранта). Кривые титрования дают лучшее понимание процесса титрования, указывают потенциальные источники возмущений и позволяют графическую коррекцию их влияния для определения действительного содержания воды.

Для записи кривой титрования применялся фирменный титратор, снабженный бюреткой с аналоговым выходом, который подключался к двухкоординатному (X-Y) самописцу. Кроме того, мы часто регистрировали титрование после достижения конечной точки с целью наблюдения медленных побочных реакций, которые могли повлиять на результаты титрования.

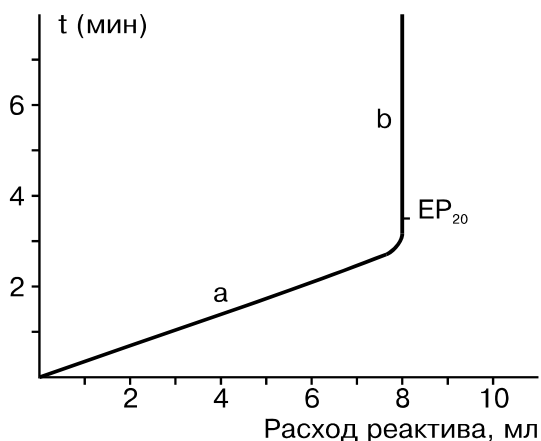


График 8.12.1

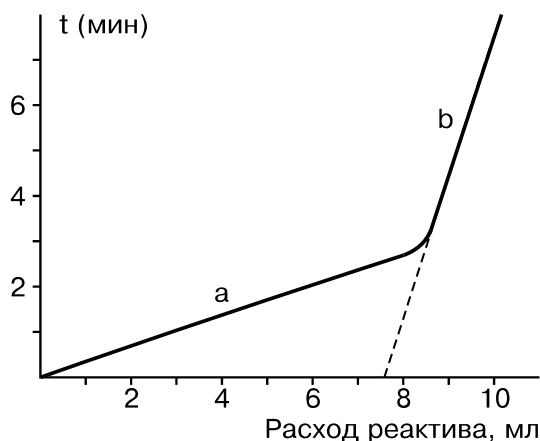


График 8.12.2

График 8.12.1 отображает процесс обычного титрования 40 мг воды реактивом HYDRANAL®-Composite с использованием метанола в качестве рабочей среды. Эффективность реактива подтверждается быстрым титрованием свободной воды, как видно из графика; наклон этой части кривой зависит от скорости дозирования реактива из бюретки. По достижении 20-секундной конечной точки кривая выходит на вертикаль b (практически нулевое потребление реактива), что указывает на герметичность титр-ячейки и корректность применяемой методики титрования.

График 8.12.2 отображает процесс титрования 40 мг воды в присутствии 5 мл ацетона. Участок b кривой титрования больше не является вертикальным, и указывает на непрерывное потребление избытка реактива, вызываемое побочной реакцией образования кетала. Этот участок кривой фактически является прямой линией, что указывает на неизменность скорости побочной реакции, и позволяет определить действительное содержание воды в пробе экстраполяцией участка b кривой к моменту времени $t=0$. Точность экстраполяции определяется точностью фиксации начала титрования ($t=0$), поэтому оно должно начинаться сразу же после добавления пробы или, что лучше, немного раньше (летающий старт).

Графическая обработка кривой титрования позволяет более точное определение действительного содержания воды, несмотря на протекание медленных побочных реакций, и такой метод должен применяться всегда в тех случаях, когда побочная реакция не может быть подавлена подходящими средствами.

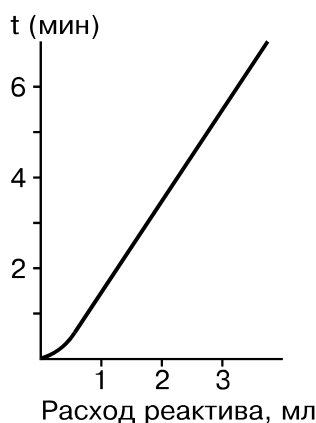


График 8.12.3

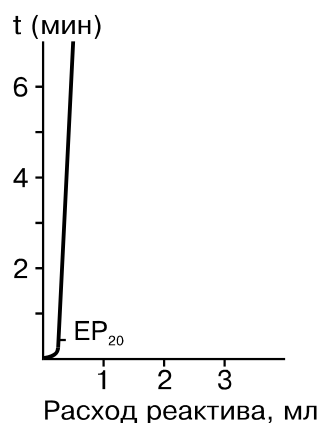


График 8.12.4



Во многих случаях кривые титрования могут указать на источник ошибки и сделать возможным ее уменьшение или даже исключение. График 8.12.3 отображает попытку титрования воды, содержащейся в диметилполисилоксане, в метанольной рабочей среде. Кривая титрования указывает на протекание сильной побочной реакции (этерификация силанольных групп), ответственной за непрерывное потребление реактива. По виду начального участка кривой может быть сделано предположение о низком содержании воды в пробе. Если титрование той же пробы проводится в рабочей среде, не содержащей метанола, согласно процедуре 9.10.1, оказывается возможным достижение определенной конечной точки, как показано на графике 8.12.4. Низкое потребление реактива после достижения конечной точки подтверждает эффективность подавления побочной реакции и соответствие конечной точки действительному содержанию воды в пробе.

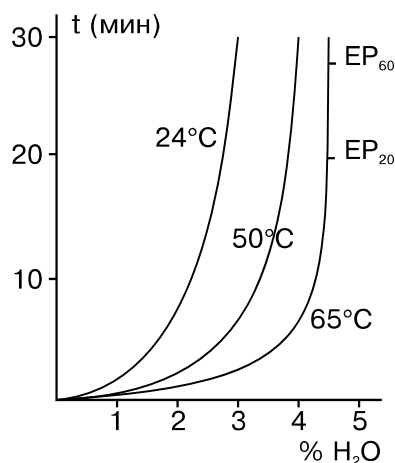


График 8.12.5

Следующий пример, определение воды в жареном кофе, показан на графике 8.12.5. Конечная точка не достигается, когда титрование проводится при 24°C, вследствие очень низкой скорости выделения связанной воды. Потребление реактива непрерывно снижается, но какая-либо конечная точка, представляющая действительное содержание воды, не может быть определена. Вода выделяется быстрее при 50°C, однако истинная конечная точка не достигается в разумных временных пределах. Только титрование при 65°C дает 20-секундную конечную точку после приблизительно 17 минут, а 60-секундная конечная точка достигается по истечении еще 10 минут, когда можно сделать вывод о полном освобождении связанной воды и надежности полученного результата определения.



9. Органические соединения

Содержание воды в органических соединениях представляет особый интерес, и КФ-титрование таких веществ широко распространено. Рабочие условия должны соответствовать матрице пробы, определяемой главным образом функциональными группами соединений. Поэтому целесообразно классифицировать процедуры титрования органических соединений по соответствующим функциональным группам, что и сделано в данной главе.

9.1 Углеводороды

Определение воды в углеводородах является относительно простым. Низшие углеводороды растворимы в метаноле, и даже при неполном растворении пробы содержащаяся в ней вода титруется полностью. Добавка пропанола, спиртов с длинной цепью или хлороформа улучшает растворимость высших углеводородов и ускоряет титрование. Возмущения от двойных связей наблюдаются редко, хотя и дают иногда замедленную или исчезающую конечную точку. Для титрования таких соединений лучше применять реактив HYDRANAL[®]-Composite, в котором подобные возмущения проявляются меньше.

Содержание воды в углеводородах обычно очень мало, поэтому для его определения особенно рекомендуется КФ-кулометрия. Анализ большинства углеводородов осуществляется без проблем по процедуре 5.3. Анализ высших углеводородов требует добавления 1-пропанола, высших спиртов или хлороформа, как показано в процедурах 8.1 и 8.2 соответственно.

Если содержание воды определяется волюметрическим методом, следует использовать реактив с низким титром, HYDRANAL[®]-Composite 2 или HYDRANAL[®]-Titrant 2 NH. Мы исследовали проблему определения воды в некоторых углеводородах (таблица 9.1).

Таблица 9.1

н-Пентан н-Гексан 2,2-Диметилбутан 3-Метилпентен 2-Метилбутadiен-1,3 Бензол Толуол о-Ксилол 2-Этилтолуол 2,6-Диметилстирол	Титрование по стандартной процедуре 5.1, 5.2 или 5.3
Изооктан Додекан Тетрадецен-1 Эйкозан Октакозан Петролейный эфир Бензин	Добавление в рабочую среду 1-пропанола или хлороформа по процедуре 8.1 или 8.2



Циклогексан Метилциклогексан Циклогептан 4-Винилциклогексан Циклододекан Децилциклогексан Бициклопентадиен 1,2-Диметилнафталин 2,4,6-Триметилстирол Дифенил Аценафтен Флуорен 4,5-Метиленфенантрен	Добавление в рабочую среду 1-пропанола или хлороформа по процедуре 8.1 или 8.2
Аллоцимен Норборнадиен-2,5	Процедура 8.2 О

9.2 Галогенированные углеводороды

Определение воды в этих соединениях аналогично титрованию углеводородов. Их растворимость в метаноле выше, и добавление хлороформа необходимо только для соединений с длинной цепью. Кулонометрия является предпочтительным методом анализа, как и для углеводородов. Исследованные галоген-производные перечислены в таблице 9.2.

Таблица 9.2

Дихлорметан Бромформ Метилйодид 1,1,2,2-Тетрахлорэтан 1,2-Дибромметан 1,1,2,2-Тетрабромэтан Аллилхлорид Циклогексилхлорид 1,2-Дифторбензол 1,2-Дихлорбензол 4-Хлортолуол Бензилхлорид Бензилбромид 2-Хлор-6-фторбензилхлорид 1-Иоднафталин	Титрование по стандартной процедуре 5.1, 5.2 или 5.3
1-Хлороктан 1-Бромдекан 1-Бромтетрадекан 1-Бромгексадекан 4-Хлорбензгидрилхлорид	Добавление в рабочую среду спирта или хлороформа по процедуре 8.1 или 8.2

Галогенированные углеводороды могут содержать свободный хлор в результате применяемых технологий производства. Хлор окисляет присутствующий в КФ-растворе йодид-анион в элементарный



йод, который затем “титрует” воду в пробе. В результате содержание воды по анализу меньше действительного на величину, соответствующую содержанию свободного хлора в пробе, которое должно быть снижено перед КФ-титрованием, либо свободный хлор необходимо связать в реакции присоединения к двойной связи. Примеры этих альтернатив приведены ниже.

Для связывания свободного хлора при определении воды в тетрахлорметане мы использовали тетрадецен-1 (L 001).

Процедура 9.2.1

2 мл тетрадецена-1 встряхиваются с 20 мл пробы, содержащей свободный хлор. В течение нескольких минут раствор обесцвечивается и запах хлора исчезает.

Проба гарантированно свободна от хлора через 10 минут после смешения, и может быть оттитрована. Вследствие неудовлетворительной растворимости тетрадецена-1 в метаноле в рабочую среду добавляется хлороформ согласно процедуре 8.2. Содержание воды в тетрадеcene-1 определяется отдельно и учитывается при расчете результатов анализа.

Для снижения содержания свободного хлора в 1,2-дихлорэтаноле применялся имидазол-сульфитный раствор (L 003). (Этот раствор не должен содержать йодид-анион!)

Процедура 9.2.2

10 г имидазола растворяются в 100 мл метанола перед добавлением 5 г диоксида серы.

2 мл имидазол-сульфитного раствора встряхиваются со 100 мл пробы, содержащей свободный хлор, до полного исчезновения запаха хлора, после чего аликвота обработанной таким образом пробы отбирается и титруется по процедуре 5.1, 5.2 или 5.3.

9.3 Спирты

Определение воды в спиртах не вызывает проблем. Растворимость спиртов в метаноле обычно достаточно высока, и добавление пропанола требуется только для спиртов с очень длинной углеводородной цепью, например, для стеарилового спирта. В таблице 9.3 перечислены исследованные нами спирты.

Таблица 9.3

Этанол Этиленгликоль Пропанол-1 Пропанол-2 Глицерин трет-Бутанол Пентандиол-1,5 Гексанол-1 3-Метилпентанол-3 Циклогексанол 2-Метилпентандиол-2,4 Гептанол-2 Гексантириол-1,2,6 2,3-Диметилпентанол-3 Октанол-1 2-Этилгексанол-1 Нонанол-2 Гераниол-1 Додеканол-1	Титрование по стандартной процедуре 5.1, 5.2 или 5.3
--	--



Бензиловый спирт 2-Феноксизтанол 2-Фенилпропанол	Титрование по стандартной процедуре 5.1, 5.2 или 5.3
Стеариловый спирт	Добавление в рабочую среду спиртов согласно процедуре 8.1

Вода в спиртах также может быть определена кулонометрически, но при высоком содержании воды это занимает относительно много времени, поэтому в таких случаях мы предпочитаем применять волюметрическое титрование.

9.4 Фенолы

Поведение фенолов в КФ-титровании было мало изучено до настоящего времени. В литературе приводятся обширные данные об отсутствии возмущений при определении воды, за исключением отравления кулонометрических электродов.

Поэтому мы более детально исследовали поведение некоторых фенолов в процессе КФ-титрования, как волюметрического с применением одно- и двухкомпонентных реактивов, так и кулонометрического (L 205). Титрование проводилось по стандартным процедурам 5.1, 5.2 и 5.3 с использованием размера пробы 10 г в каждом случае.

В этих условиях мы также исследовали стабильность конечной точки и количественный возврат по анализу воды, добавленной дополнительно. Результаты представлены в таблице 9.4. Ниже приведены выводы общего характера, которые можно сделать из этих результатов:

- Для большинства фенолов КФ-титрование протекает просто. Проблемы возникают главным образом с высшими фенолами и аминифенолами.
- В волюметрическом титровании проблемы возникают реже, чем в кулонометрии. Наиболее подходящим реактивом является HYDRANAL[®]-Composite.
- Конечная точка не может быть достигнута при титровании некоторых фенолов, для которых наблюдается непрерывное потребление йода. Этот феномен является рН-зависимым. Добавка салициловой кислоты подавляет это возмущение и обеспечивает нормальное проведение титрования. Мы предполагаем, что такие фенолы окисляются йодом в рН-зависимой реакции.
- Вышеописанный эффект чаще наблюдается в кулонометрических определениях, что может быть объяснено более высоким окислительным потенциалом анода относительно свободного йода.
- В нескольких случаях наблюдалось осаждение продуктов на электродах (в таблице 9.4 обозначены буквой "O"), которое сопровождалось отравлением электродов с недопустимым снижением выхода по току, и требовало очистки электродов раствором хромпика в концентрированной серной кислоте.
- Мы также обнаружили в некоторых случаях (обозначенных в таблице 9.4 буквой "R") аномально высокий возврат по анализу добавленной воды. Неясно, являлось ли причиной этого эффекта отравление электродов. Неожиданные значения возврата, обусловленные какими-то другими причинами, встречались также при волюметрическом определении воды

Систематический анализ проблем определения воды в фенолах пока невозможен вследствие недостаточности имеющихся данных, но, тем не менее, на базе данных таблицы 9.4 могут быть сделаны некоторые полезные предположения для аналогичных фенолов, позволяющие их исследование. В определенных случаях необходимо исследовать стабильность конечной точки и определять возврат по анализу добавленной воды. Последнее легко выполняется добавлением известного количества воды,



например, 1 мл раствора HYDRANAL®-Check Solution 1.00, в оттитрованную пробу фенола с последующим продолжением титрования.

Таблица 9.4

Исследованные фенолы	HYDRANAL® - Composite	HYDRANAL® - Solvent/Titrant	HYDRANAL® - Coulomat
Фенол м-Крезол п-Крезол 2-Фторфенол 3-Фторфенол 4-Фторфенол 3-Хлорфенол 4-Хлорфенол 2,3-Дихлорфенол 2,4-Дихлорфенол 2,5-Дихлорфенол Салициловая кислота Метилсалицилат Метил-3-оксibenзоат Метил-4-оксibenзоат 2-Нитрофенол 4-Нитрофенол Диметилвый эфир резорцина	Стандартная процедура 5.1	Стандартная процедура 5.2	Стандартная процедура 5.3
о-Крезол 2,3-Диметилфенол 2,3,5-Триметилфенол 2,3,6-Триметилфенол 2-Хлорфенол 3-Бромфенол Пирокатехол		Добавка салици- ловой кислоты, процедура 8.5 Д	Добавка салици- ловой кислоты, процедура 8.5 К
1-Нафтол 2-Нафтол 8-Оксихинолин Гваякол		Добавка салици- ловой кислоты, процедура 8.5 Д	О, нет EP О, R = 130% R = 200% О
Гидрохинон 4-Метоксифенол Резорцин		замедленная EP R = 110% R = 140%	R = 110% R = 103% R = 200%
Пирогаллол 2-Аминофенол 3-Аминофенол 4-Аминофенол	максимум 1 г максимум 0.1 г максимум 0.1 г максимум 0.1 г	нет EP нет EP нет EP нет EP	нет EP коричневый р-р коричневый р-р коричневый р-р

9.5 Простые эфиры

Определение воды в простых эфирах не представляет проблемы, их поведение аналогично поведению углеводородов. Анализ эфиров с длинной цепью требует добавления в рабочую среду спирта или хлороформа (процедуры 8.1 и 8.2 соответственно). Мы обнаружили исчезающую конечную точку при волюметрическом титровании винилэтилового эфира.



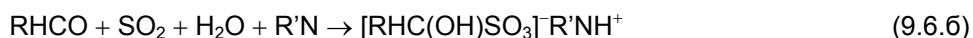
Кулонометрия оказалась пригодной для анализа эфиров с короткой цепью и ароматических эфиров. При титровании производных этиленгликоля наблюдались замедленные конечные точки, для винилэтилового эфира конечная точка не достигалась. Исследованные нами простые эфиры перечислены в таблице 9.5.

Таблица 9.5

Диэтиловый эфир 1,4-Диоксан Монометилловый эфир диэтиленгликоля Диэтиловый эфир диэтиленгликоля Полиэтиленгликоль 200 Полиэтиленгликоль 1000	Титрование по стандартной процедуре 5.1, 5.2 или 5.3
Анизол 4-Фторанизол 2-Иоданизол Гваякол Гваэтол Диметилловый эфир резорцина	
Дидециловый эфир 1,3,5-Триоксан	Добавление в рабочую среду спирта или хлороформа по процедуре 8.1 или 8.2

9.6 Альдегиды и кетоны

Как альдегиды, так и кетоны, являются проблемными группами соединений для КФ-титрования вследствие образования соответственно ацеталей и кеталей с метанолом, содержащимся в обычно применяемых реактивах (реакция 9.6.а), и последующего титрования воды, выделяющейся в этой реакции. В результате наблюдаются исчезающие конечные точки и ошибочно завышенные значения содержания воды. Кроме того, для альдегидов имеет место вторая побочная реакция – образование бисульфитного аддукта по уравнению 9.6.б, потребляющая воду и, следовательно, приводящая к занижению действительного содержания воды в пробе /1/.



Мы исследовали поведение некоторых альдегидов и кетонов в титровании по Карлу Фишеру, и опубликовали результаты /1, 11/. Реакционная способность алифатических кетонов уменьшается с увеличением длины цепи радикала. Ароматические кетоны обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с алифатическими. Альдегиды намного более активны по сравнению с кетонами в реакции 9.6.а, а также легко образуют бисульфитный аддукт (реакция 9.6.б).

Образование ацеталей и кеталей может быть подавлено заменой метанола в составе титранта другим растворителем. Для этой цели часто рекомендуются пиридин и 2-метоксиэтанол, но мы считаем оба этих растворителя неподходящими /1, 11/. В чистом пиридине изменяется стехиометрия реакции Карла Фишера и облегчается образование бисульфитного аддукта, что приводит к ошибочно заниженным результатам анализа. Подавление образования кеталей и, в особенности, ацеталей в 2-метоксиэтаноле недостаточно, а КФ-титрование протекает медленно. Содержание воды по анализу завышено и, поскольку возможен анализ только небольших проб, точность определения совершенно неудовлетворительна.



Мы обнаружили, что такие галогенированные спирты, как 2-хлорэтанол или трифторэтанол, являются особенно удачными заменителями метанола в КФ-титровании, и разработали новые реактивы на их основе, позволяющие оптимальное определение воды в альдегидах и кетонах.

9.6.1 Волюметрическое титрование

Мы разработали специальные реактивы для волюметрического определения воды:

HYDRANAL[®]-Composite 5 K
HYDRANAL[®]-Working Medium K

Подробное описание новых реактивов дано в разделе 2.4. Ниже приведена сокращенная рабочая процедура определения воды с использованием этих реактивов:

Процедура 9.6.1

20-50 мл растворителя HYDRANAL[®]-Working Medium K добавляются в титр-ячейку и титруются до 20-секундной конечной точки титрантом HYDRANAL[®]-Composite 5 K, после чего добавляется проба и **немедленно** титруется до 20-секундной стабильной конечной точки.

Применение вышеупомянутого реактива в соответствии с рекомендуемыми рабочими процедурами обеспечивает эффективное подавление побочных реакций образования ацетала или кетала, а также бисульфитного аддукта. Влияние этих побочных реакций в некоторых случаях может быть также уменьшено. На практике реализуются следующие возможности:

Реакция образования бисульфитного аддукта начинается после добавления пробы в рабочую среду, содержащую диоксид серы. Поэтому КФ-титрование должно начинаться немедленно после добавления пробы для предотвращения вступления присутствующей воды в эту побочную реакцию. Мы предпочитаем применять метод "летающего старта", в котором сначала запускается титрование, а затем в течение следующих 20 секунд добавляется проба. Прибор инициирует титрование сразу же после добавления пробы.

По тем же причинам титратор должен быть запрограммирован на быстрое дозирование реактива, хотя фирменные титраторы сильно отличаются друг от друга в этом отношении.

Несмотря на эти предосторожности, часть воды, особенно в ароматических альдегидах, может быть связана в бисульфитном аддукте, и для надежного определения содержания воды в пробе необходимо дождаться полной диссоциации аддукта. Это возможно при использовании реактивов HYDRANAL[®] серии "К", тормозящих образование ацеталей и кеталей.

Количество титруемой воды должно быть не слишком большим для удержания времени титрования в разумных пределах. Мы предпочитаем использовать пробы, содержащие 10-25 мг H₂O, что соответствует расходу титранта 2-5 мл.

Мы исследовали возможности новых реактивов по определению воды в альдегидах и кетонах, перечисленных в таблице 9.6. В таблице для каждого исследованного соединения даны химическое название, содержание воды (только для справки) и объем пробы, который может быть оттитрован в 25 мл рабочей среды HYDRANAL[®]-Working Medium K. Значение объема пробы 10 мл или 10 г представляет наибольший проанализированный объем; причины относительного снижения объема пробы указаны в последнем столбце таблицы следующими буквами:

А – образование бисульфитного аддукта,
И – проблемы индикации конечной точки,
Р – ограниченная растворимость,
Б – необходимость буферирования кислоты.

Таблица 9.6

Вещество	Содержание воды, %	Максимальная проба	Ограничения
----------	--------------------	--------------------	-------------

**Алифатические кетоны**

Ацетон	0.064	10 мл	
Метил-н-пропилкетон	0.22	10 мл	
Метилизобутилкетон	0.041	10 мл	
Этилизобутилкетон	0.39	10 мл	
Аллилацетон	0.19	10 мл	
Октанон-3	0.082	10 мл	
Деканон-2	0.080	10 мл	
Дигексилкетон	0.0086	5 г	И
Циклогексанон	0.032	10 мл	
1,1,1-Трифторацетон	0.25	10 мл	А
Гексахлорацетон	0.12	5 мл	И

Ароматические кетоны

Ацетофенон	0.029	10 мл	
2-Фторацетофенон	0.21	10 мл	
2,4-Диоксиацетофенон	0.021	5 г	Р
2-Аминоацетофенон	0.13	10 мл	
Бензилметилкетон	0.038	10 мл	
Бензилацетон	0.64	10 мл	
Бензофенон	0.0032	5 г	И
Бензоин	0.043	2 г	Р

Гетероциклические кетоны

2-Ацетилпиридин	0.39	10 мл	А
2-Пирролидон	0.058	10 мл	
N-Метил-2-пирролидон	0.021	10 мл	
2-Бензоилпиридин	0.016	10 г	
3-Ацетилиндол	0.34	2 г	Р

Дикетоны

Диацетил	0.10	1 мл	А
Ацетилацетон	0.043	10 мл	
Гександион-2,5	0.32	10 мл	
Циклогександион-1,2	0.90	1 г	А
Бензоилацетон	0.037	10 г	
Бензил	0.032	10 г	
Дибензоилметан	0.036	10 г	

Кетокарбоновые кислоты и производные

2-Оксопропионовая кислота	1.07	10 мл	А, Б
2-Оксобутановая кислота	0.95	1 г	А, Б
Левулиновая кислота	0.22	10 мл	
3-Бензоилпропионовая кислота	0.020	5 г	Р
2-Ацетилбензойная кислота	0.079	5 г	Р, Б
2-Бензоилбензойная кислота	0.94	10 г	
Этилацетоацетат	0.52	10 мл	
Этиллевуоинат	0.057	10 мл	
Этилбензоилацетат	0.033	10 мл	



Таблица 9.6 (продолжение)

Вещество	Содержание воды, %	Максимальная проба	Ограничения
Алифатические альдегиды			
Ацетальдегид	0.021	2 мл	A
Пропаналь	0.15	2 мл	A
Бутаналь-1	0.035	5 мл	A
Кротоновый альдегид	0.10	5 мл	A
Октаналь-1	0.26	5 мл	A
Гликолевый альдегид	0.25	1 г	A, P
Хлораль	0.12	10 мл	экзотермика
Хлоральгидрат	10.86	0.5 г	высокое содержание воды
Бромаль	–	–	I
Паральдегид	0.018	10 мл	
Формилциклогексан	0.027	5 мл	
Дифенилацетальдегид	0.11	10 мл	A
Диэтилацеталь ацетальдегида	0.029	10 мл	
Диэтилацеталь бромацетальдегида	0.043	10 мл	I
Ароматические альдегиды			
Бензальдегид	0.13	5 мл	A
2-Бромбензальдегид	0.10	2 мл	A
Салициловый альдегид	0.027	10 мл	
3-Оксибензальдегид	0.22	5 г	A
2-Метоксибензальдегид	0.040	10 мл	A
4-Диметиламинобензальдегид	0.016	10 г	
Фенилглиоксаль	1.00	0.5 г	A

Из таблицы 9.6 видно, что определение воды для большинства кетонов не представляет проблемы. Пробы алифатических кетонов объемом до 10 мл могут титроваться без каких-либо возмущений, даже особо активные ацетон и циклогексанон. Образование бисульфитного аддукта заметно при титровании трифторацетона, так что в этом случае требуются “летающий старт” и определение до завершения.

Ароматические и высшие алифатические кетоны с относительно низкой реакционной способностью могут также титроваться реактивом HYDRANAL[®]-Composite (вместо HYDRANAL[®]-Composite 5 K), если в качестве рабочей среды применяется HYDRANAL[®]-Working Medium K. Большинство гетероциклических кетонов похожи в этом отношении на ароматические. Только для ацетилпиридина бисульфитная реакция активируется пиридиллом до такой степени, что она влияет на результаты определения.

Дикетоны обычно реагируют как обычные кетоны. Исключением является диацетил, а также, до некоторой степени, циклогександион-1,2. Соседние кето-группы обладают высокой реакционной способностью (особенно в диацетиле), что ограничивает допустимый объем пробы. Этого, однако, не происходит для бензила, предположительно вследствие наличия ароматических заместителей.

Кетокислоты смещают pH рабочей среды, что замедляет протекание титрования. Слабое буферирование рабочей среды восстанавливает pH и ускоряет титрование. Кетокислоты могут титроваться по следующей процедуре:

25 мл растворителя HYDRANAL[®]-Working Medium K добавляются в титр-ячейку, смешиваются с 0.1-0.5 г имидазола и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite 5 K. Затем добавляется проба и титруется обычным образом.



Исключения представляют 2-оксопропионовая и 2-оксобутановая кислоты (α -кетокислоты), демонстрирующие сильную тенденцию к образованию бисульфитного аддукта. В этом случае количество добавляемого имидазола должно быть небольшим, так как имидазол облегчает бисульфитную реакцию.

Сдвига pH рабочей среды не происходит в случае эфиров кетокарбоновых кислот, и они могут титроваться в соответствии с процедурой 9.6.1.

Многие альдегиды анализируются аналогичным образом, и образование ацеталей не наблюдалось в данных условиях титрования. С другой стороны, образование бисульфитного аддукта протекает очень быстро, и в результате объемы проб обычно должны быть ограничены. Для уменьшения влияния бисульфитной реакции применяется метод "летающего старта".

Ароматические альдегиды обладают меньшей реакционной способностью по сравнению с алифатическими альдегидами, и при их титровании возникает меньше проблем. Образование ацетала особенно характерно для ацетальдегида, и в этом случае объем пробы не должен превышать 2 мл. Реакционная способность уменьшается с увеличением длины цепи, и объем пробы может быть увеличен до 5 мл, начиная с бутанала (L 248).

Формальдегид не образует ацетала и может анализироваться с применением метанол-содержащих реактивов, например, по процедуре 5.1 или 5.2. Общее содержание воды, однако, не может быть определено по этим процедурам; обычно по анализу определяется только 50% воды в 35% растворе формальдегида, так как остальная вода связана в параформальдегиде. Общее содержание воды может быть определено титрованием при температуре 50°C (см. раздел 8.7). Детальная процедура дана в нашей публикации (L 006).

Раствор глиоксила (40%) ведет себя аналогично формальдегиду, и может быть оттитрован при повышенных температурах (L 267). В 50% растворе глутарового диальдегида мы смогли оттитровать свободную воду при комнатной температуре и общее содержание воды при 50°C.

9.6.2 Кулонометрическое титрование

Мы также разработали реактивы для кулонометрического определения воды в кетонах:

HYDRANAL[®]-Coulomat AK
HYDRANAL[®]-Coulomat CK

Состав обоих растворов описан в разделе 2.4.

HYDRANAL[®]-Coulomat AK – анолит, который добавляется в анодное отделение кулонометрической титр-ячейки. HYDRANAL[®]-Coulomat CK – соответствующий католит. Применение этих реактивов для кулонометрического определения воды описывается соответствующей процедурой в разделе 5.3; тем не менее, некоторые особенности этих реактивов необходимо рассмотреть в данном разделе.

Система растворителей реактива была тщательно подобрана с целью удовлетворения требований к анализу кетонов на современном оборудовании. Поэтому состав реактива нельзя изменять добавкой других растворителей, а также добавлять больше 20 мл жидкой пробы на 100 мл реактива. Те же ограничения применимы к анализу растворов твердых веществ в подходящих растворителях. Для растворения проб следует использовать 2-метоксиэтанол, хлороформ или (лучше) смесь этих растворителей в соотношении 4:1 по объему, так как это гарантирует минимальное изменение электролитических свойств анолита.

Метанол особенно вреден как способствующий образованию кеталей. Поэтому кулонометрическая титр-ячейка должна быть тщательно промыта новым реактивом при замене обычного реактива для кулонометрии, содержащего метанол. Если анализ кетонов проводится регулярно, рекомендуется использовать для него отдельную кулонометрическую ячейку, что позволяет быстрый переход от стандартных методик анализа к определению воды в кетонах с минимальным риском загрязнения рабочей среды метанолом. Это также более экономично, так как стандартные реактивы для



кулонометрии, HYDRANAL®-Coulomat A/AG/AG-H и HYDRANAL®-Coulomat C/CG, имеют значительно более высокую емкость и не так дороги.

Растворы йода в метаноле нельзя применять для осушки реактивов, используемых в анализе кетонов. Мы рекомендуем применять для этой цели HYDRANAL®-Composite 5 или раствор йода в 2-метоксиэтаноле.

Для определения воды в кетонах реактив можно использовать обычным образом. Отдельные анализируемые пробы должны быть относительно небольшими, предпочтительно около 1 мл. Объем проб реакционноспособных кетонов, таких как циклогексанон, должен составлять 0.2-0.5 мл. Ограничение объема пробы связано с увеличением дрейфа прибора от пробы к пробе, что постепенно приводит к наступлению момента невозможности индикации конечной точки. Таким образом, объем пробы также зависит от применяемого оборудования.

После анализа в реактиве нескольких проб кетона прибор показывает дрейф (остаточный ток), соответствующий количеству воды, удаляемому прибором в минуту, и означающий непрерывное потребление реактива в "дрейфующей" ячейке. Другими словами, титр-ячейка, использованная для некоторого числа последовательных определений воды в кетоне, будет постоянно потреблять реактив, который может быть отработан за несколько дней даже в отсутствие анализов.

Анализ альдегидов проводится с тем же самым реактивом, но с некоторыми ограничениями. Альдегиды подвержены тем же побочным реакциям, которые, однако, протекают гораздо быстрее по сравнению с соответствующими кетонами. Так, содержание воды в бензальдегиде может быть определено с удовлетворительной точностью, если объем пробы не превышает 0.5 мл, и предполагается, что поведение бензальдегида типично для остальных ароматических альдегидов. Тенденция к образованию бисульфитного аддукта характерна для всех ароматических альдегидов, и для определения конечной точки титрования необходимо ждать полной диссоциации аддукта. Образование ацетала с н-бутаналем происходит особенно легко, и поэтому время приборной задержки не следует устанавливать слишком большим. Ожидается, что скорость этой побочной реакции падает с увеличением длины цепи. Например, ацетальдегид вообще не удается проанализировать.

Точное определение воды в альдегидах следует проводить волюметрическим методом с использованием реактивов HYDRANAL®-Composite и HYDRANAL®-Working Medium K.

Реактивы HYDRANAL®-Coulomat AK и HYDRANAL®-Coulomat CK могут также применяться для анализа других соединений, например, углеводородов, галогенированных углеводородов или спиртов. Они непригодны для анализа кислот и оснований, и в этом случае их применение является исключением. Применение этих реактивов для определения воды в смеси кетонов с другими соединениями возможно при отсутствии химического взаимодействия, влияющего на титрование.

9.7 Карбоновые кислоты, их соли и сложные эфиры

Определение воды в карбоновых кислотах обычно не представляет проблемы, если кислоты растворимы в рабочей среде. Более сильные кислоты должны быть нейтрализованы перед титрованием для поддержания оптимального pH системы. Некоторые карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная) вступают в побочные реакции и требуют специального обращения /1/. Сложные эфиры карбоновых кислот титруются без каких-либо осложнений. Трудности часто возникают при анализе солей карбоновых кислот вследствие неудовлетворительной растворимости (см. раздел 10.1).

Определение воды может проводиться волюметрическим или кулонометрическим методом. Мы детально исследовали оба метода и опубликовали результаты /7, 9/. Некоторые исследованные кислоты перечислены в таблице 9.7. Возмущения в анализе карбоновых кислот возникают главным образом вследствие побочной реакции этерификации, продуцирующей воду, что особенно заметно в кулонометрии, как более чувствительном методе. Примером может служить пропионовая кислота, содержание воды в которой успешно определяется волюметрически, тогда как при кулонометрическом титровании наблюдаются возмущения в результате этерификации.



Таблица 9.7

Уксусная кислота Пропионовая кислота Бутановая кислота 2-Этилгексановая кислота α -Оксифенилуксусная кислота Коричная кислота Малоновая кислота Фумаровая кислота Винная кислота Лимонная кислота Бензойная кислота Салициловая кислота Нафталинкарбоновая кислота Индолкарбоновая кислота Никотиновая кислота	Титрование по стандартной процедуре 5.1, 5.2 или 5.3
Дихлоруксусная кислота Бромуксусная кислота Трихлоуксусная кислота	Нейтрализация по процедуре 8.6
Муравьиная кислота	См. ниже

Дихлоруксусная кислота демонстрирует слабую тенденцию к этерификации, и поэтому должна быть нейтрализована. Титрование проводится в соответствии с процедурой 8.6, которая также применима к другим кислотам /7/. Буферная рабочая среда ускоряет растворение лимонной кислоты и обеспечивает быстрое титрование по процедуре 8.6.

Склонность к этерификации уменьшается с увеличением длины цепи. Бутановая, малоновая, салициловая и многие другие карбоновые кислоты не подвержены этерификации в условиях титрования, и могут анализироваться по стандартным процедурам 5.1, 5.2 или 5.3. Растворимость высших карбоновых кислот повышается соответствующей добавкой 1-пропанола или хлороформа (процедуры 8.1 и 8.2). Может также применяться титрование при повышенных температурах (стеариновая кислота).

Муравьиная кислота является исключением, так как не только легко этерифицируется метанолом, но и подвергается йодометрическому окислению (L 171). Этерификация может быть подавлена использованием рабочей среды, не содержащей метанола; 2 мл муравьиной кислоты титруются в среде HYDRANAL[®]-Working Medium K по процедуре 8.4. Побочная реакция, предположительно окисление йодом, облегчается при попытке нейтрализации муравьиной кислоты (L 171).

Терефталевая и аналогичные карбоновые кислоты труднорастворимы в рабочей среде. При титровании в виде суспензии возможно определение только адгезионной воды. Для определения общего содержания воды мы применяли трубчатую печь (объем пробы 2 г, температура печи 200°C, время задержки 30 с). При титровании суспензий аминокислот также определяется только адгезионная вода; предполагается, что анализ аминокислот может быть выполнен с использованием трубчатой печи при оптимизации температуры сушки.

Титрование сложных эфиров карбоновых кислот выполняется обычным образом. Растворимость в метаноле падает с увеличением длины цепи, и добавление 1-пропанола или хлороформа согласно процедуре 8.1 или 8.2 соответственно может оказаться полезным.

Кулонометрический анализ этилакрилата выполняется обычным образом; для волюметрического определения воды добавлялся хлороформ согласно процедуре 8.2. Диметилтерефталат слабо



растворим в смесях метанол/хлороформ, и вследствие длительного процесса титрования атмосферная влага может повлиять на результаты определения малых содержаний воды. Поэтому мы использовали кулонометрический КФ-титратор и трубчатую печь с температурой 120°C; время задержки составляло 30 секунд.

Анализ солей карбоновых кислот выполняется обычным образом, если они обладают достаточной растворимостью в рабочей среде. Мы часто проводим такие анализы при повышенных температурах (процедура 8.8) и с добавлением формамида (процедура 8.3) для максимально быстрого растворения пробы. Мы использовали эти методики для анализа трикалийцитрата (L 241), диаммонийцитрата, дигидрата тринатрийцитрата, тетрагидрата калийнатрийтарtrate и глутамата натрия.

Освобождение воды при комнатной температуре из магниевых солей аспарагиновой кислоты и ее гидрохлорида протекает настолько медленно, что титрование невозможно, тогда как при 50°C в присутствии формамида титрование занимает 3-5 минут. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты ($\text{Na}_2\text{ЭДТК}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ведет себя аналогично, и ее анализ также требует добавления формамида и титрования при повышенной температуре (L 012).

9.8 Азотсодержащие соединения

Азотистые основания представляют наиболее важную группу азотсодержащих соединений, в которую входят алифатические и ароматические амины, а также гетероциклы. Азотистые основания в КФ-титровании ведут себя очень по-разному, но могут быть классифицированы по 3 группам:

- слабоосновные соединения
- сильноосновные соединения
- соединения, подверженные побочным реакциям

Мы исследовали большое число азотистых оснований, перечисленных в таблице 9.8.1. Методики исследований и их результаты полностью приводятся в обширной фирменной публикации (L 288).

Таблица 9.8.1

Исследованные соединения	HYDRANAL® - Composite		HYDRANAL® - Solvent/Titrant		HYDRANAL® - Coulomat	
Алифатические амины						
н-Пропиламин	8.5 O	1.5 г	9.8 Д	1.0 г	8.5 K	2.0 г
Изопропиламин	8.5 O	2.0 г	9.8 Д	1.5 г	8.5 K	3.0 г
н-Бутиламин	8.5 O	2.0 г	9.8 Д	1.5 г	8.5 K	2.0 г
н-Гексиламин	8.5 O	3.0 г	9.8 Д	3.0 г	8.5 K	3.0 г
3-Метоксипропиламин	8.5 O	3.0 г	9.8 Д	2.0 г	8.5 K	3.0 г
трис-Оксиметиламинометан	8.5 O	3.0 г	9.8 S	3.0 г	8.5 K	2.0 г
2-Аминоэтанол	8.5 O	2.0 г	9.8 S	2.0 г	8.5 K	1.0 г
Циклогексиламин	8.5 O	2.0 г	9.8 Д	2.0 г	8.5 K	5.0 г
Дипентиламин	8.5 O	3.0 г	9.8 Д	4.0 г	8.5 K	6.0 г
Дициклогексиламин	8.5 O	3.0 г	9.8 Д	2.0 г	8.5 K	15.0 г
Диэтаноламин	8.5 O	5.0 г	9.8 Д	4.0 г	8.5 K	7.0 г
Триэтиламин	8.5 O	4.0 г	9.8 Д	4.0 г	8.5 K	7.0 г
N,N-Диметилэтаноламин	8.5 O	3.0 г	9.8 Д	2.0 г	8.5 K	7.0 г
Триэтаноламин	8.5 O	5.0 г	9.8 Д	5.0 г	8.5 K	7.0 г
N,N-Диметилциклогексиламин	8.5 O	4.0 г	9.8 Д	4.0 г	8.5 K	10.0 г



Таблица 9.8.1 (продолжение)

Исследованные соединения	HYDRANAL®- Composite		HYDRANAL®- Solvent/Titrant		HYDRANAL®- Coulomat	
Диамины						
1,2-Диаминоэтан	9.8 O	0.5 г	9.8 S	0.5 г	н/о	
Диэтилентриамин	9.8 O	1.0 г	9.8 S	0.5 г	н/о	
Триэтилентетрамин	9.8 O	0.5 г	9.8 S	0.5 г	н/о	
Тетраэтиленпентамин	9.8 O	0.5 г	9.8 S	0.5 г	н/о	
3-(N,N-диметиламино)- пропиламин	9.8 O	1.5 г	9.8 S	1.0 г	н/о	
Гексаметилендиамин	9.8 O	2.0 г	9.8 S	0.5 г	н/о	
Циклические амины						
Пирролидин	9.8 O	1.0 г	8.5 Д	1.5 г	5.3	1.0 г
Пиперидин	8.5 O	3.0 г	8.5 Д	3.0 г	5.3	4.0 г
1-Метилпиперидин	8.5 O	3.0 г	8.5 Д	3.0 г	5.3	10.0 г
Пиперазин	8.5 O	1.5 г	8.5 Д	1.5 г	5.3	2.0 г
Морфолин	8.5 O	2.0 г	8.5 Д	3.0 г	5.3	10.0 г
Ароматические амины						
Анилин	9.8 K	5.0 г	9.8 S	1.0 г	8.4 K	1.5 г
о-Толуидин	9.8 K	5.0 г	9.8 S	1.0 г	8.4 K	2.0 г
м-Толуидин	9.8 K	5.0 г	9.8 S	1.0 г	8.4 K	1.0 г
4-Анизидин	9.8 K	3.0 г	9.8 S	1.0 г	8.4 K	1.0 г
2-Аминофенол	9.8 K	1.0 г	9.8 S	1.0 г	н/о	
1-Нафтиламин	9.8 K	5.0 г	9.8 S	2.0 г	8.4 K	2.0 г
N-Метиланилин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	8.4 K	10.0 г
N,N-Диметиланилин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	8.4 K	10.0 г
N,N-Диэтиланилин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	8.4 K	20.0 г
Дифениламин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	8.4 K	5.0 г
1,2-Фенилендиамин	9.8 K	1.0 г	н/о		н/о	
1,3-Фенилендиамин	9.8 K	1.0 г	н/о		н/о	
4-Метил-1,2-фенилендиамин	н/о		н/о		н/о	
Гетероциклы						
Пиридин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	5.3	2.0 г
2-Пиколин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	5.3	2.0 г
Хинолин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	5.3	2.0 г
Имидазол	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	5.3	2.0 г
1-Метилимидазол	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	5.3	2.5 г
Бензимидазол	5.1	1.0 г	5.2	1.0 г	5.3	1.0 г
1,3,5-Триазин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	5.3	6.0 г
1,2,4-Триазол	5.1	1.0 г	5.2	1.0 г	5.3	5.0 г
Бензотиазол	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	5.3	20.0 г
Пиррол	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	н/р	
Индол	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	н/р	
Карбазол	5.1	0.2 г	5.2	1.0 г	5.3	0.5 г
Никотин	5.1	4.0 г	5.2	3.0 г	5.3	2.0 г
8-Оксихинолин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	н/р	
2-Аминопиридин	5.1	5.0 г	5.2	5.0 г	н/р	
3-Аминопиридин	9.8 O	3.0 г	9.8 Д	2.0 г	н/р	
2-Аминобензотиазол	9.8 O	5.0 г	9.8 Д	2.0 г	н/р	



n/o – неопределимо
n/p – не рекомендуется

Слабоосновные амины из первой группы с показателем $pK_B > 8$ (главным образом гетероциклы) похожи на углеводороды и могут анализироваться по стандартным процедурам 5.1 и 5.2. Кулонометрические определения по процедуре 5.3 также возможны.

Вторая группа включает в себя сильноосновные, главным образом алифатические, амины, изменяющие pH КФ-системы и вызывающие исчезновение конечной точки. Следовательно, перед титрованием их необходимо нейтрализовать добавлением избытка бензойной кислоты в рабочую среду согласно процедуре 8.5. Объем пробы должен быть таким, чтобы нейтрализация содержащегося в ней основания бензойной кислотой была полной.

Поведение аминов третьей группы различно [1]. Стабильная конечная точка не достигается при титровании анилина, толуидина и аминофенола в обычных условиях. То же самое наблюдается при титровании некоторых диаминов, даже после нейтрализации. Предполагаемая причина – побочная реакция неизвестной природы, возможно, N-метилирование ароматических аминов. Также возможна реакция окисления избытком йода, либо анодное окисление в кулонометрии.

Эти побочные реакции частично pH-зависимы и могут быть подавлены в сильноокислых условиях. Для подкисления используется салициловая кислота и, в некоторых случаях, диоксид серы. Мы рекомендуем следующие процедуры:

Процедура 9.8 О

30 мл метанола и 5 г салициловой кислоты добавляются в титр-ячейку. Полученный раствор титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite, затем в ячейку вносится проба анализируемого основания и титруется реактивом HYDRANAL[®]-Composite.

Процедура 9.8 Д

30 мл HYDRANAL[®]-Solvent и 6 г салициловой кислоты добавляются в титр-ячейку. Полученный раствор титруется до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant, затем в ячейку вносится проба анализируемого основания и титруется реактивом HYDRANAL[®]-Titrant.

Процедура 9.8 S

15 мл HYDRANAL[®]-Solvent и 15 мл раствора диоксида серы в метаноле (3 моль SO₂/л) добавляются в титр-ячейку, и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Titrant, затем в ячейку вносится проба анализируемого основания и титруется обычным образом.

Возмущения более заметны в кулонометрических определениях, а в некоторых случаях наблюдается отравление электродов. Поэтому кулонометрия только условно пригодна для анализа. Для нейтрализации в кулонометрии также может использоваться салициловая кислота, хотя салицилат-анионы (при полной нейтрализации кислоты) могут вызывать отравление электродов. По этой причине мы не рекомендуем применение салициловой кислоты в кулонометрии. В определенных случаях, особенно для ароматических аминов, рекомендуется применение рабочей среды, свободной от метанола, в соответствии с процедурой 8.4.

В таблице 9.8.1 указаны проверенные нами рабочие процедуры и рекомендуемые веса проб. Для кулонометрии даны суммарные веса примерно 10-20 одинаковых проб.

Для некоторых соединений рекомендуется использовать свободную от метанола и подкисленную рабочую среду согласно процедуре 9.8 К, например, для анилина (L 030), этилендиамина (L 027), а также диэтилентриамин и гомологичных соединений (L 026). Объем пробы для этих соединений ограничен, так как побочные реакции не могут быть полностью подавлены.

Процедура 9.8 К

25 мл HYDRANAL[®]-Working Medium K и 5 г салициловой кислоты добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite 5, затем в ячейку вносится проба анализируемого основания (максимум 30 ммоль) и титруется обычным образом.



Определение воды в амидах кислот не вызывает каких-либо трудностей и выполняется по стандартным процедурам 5.1, 5.2 или 5.3.

Таблица 9.8.2

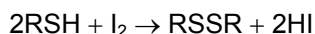
Формамид N,N-Диметилформамид Хлорацетамид N,N-Диметилацетамид Мочевина	Титрование по стандартной процедуре 5.1, 5.2 или 5.3
--	---

При титровании нитросоединений также не возникает проблем, и они анализируются по стандартным процедурам 5.1, 5.2 или 5.3, но вследствие восстановления в кулонометрии без диафрагмы этот метод неприменим для определения воды.

Определение воды в гидросиламине и солях гидразина затруднено вследствие окисления йодом в нейтральных растворах, так что титрование возможно только в сильноокислой среде. Поскольку для реактива HYDRANAL®-Composite невозможна регулировка pH рабочей среды, оксиаммониевые соли дают завышенное содержание воды по анализу. При титровании гидразина наблюдаются проблемы с индикацией конечной точки.

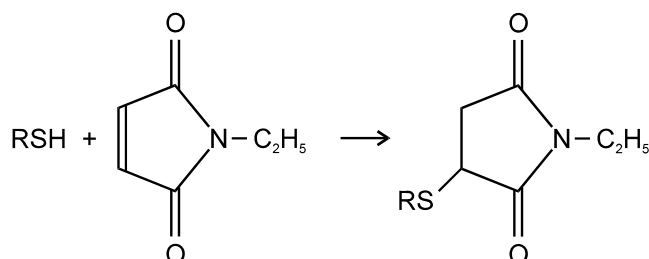
9.9 Серосодержащие соединения

Большинство серосодержащих соединений, такие как сульфиды, дисульфиды и сульфокислоты, не вызывает трудностей при титровании воды по Карлу Фишеру. Исключение составляют меркаптаны (тиолы) вследствие окисления йодом, приводящего к завышению содержания воды по анализу. Окисление протекает быстро и количественно, что позволяет использовать эту реакцию для удаления тиолов.



Мы проверили эту методику для моногидрата цистеингидрохлорида /3/. Сначала тиольная группа йодометрически окисляется реактивом HYDRANAL®-Titrant в титр-ячейке с использованием формамида в качестве растворителя (в отсутствие диоксида серы), после чего добавляется растворитель HYDRANAL®-Solvent и выполняется титрование воды реактивом HYDRANAL®-Titrant. При расчете результатов анализа необходимо учитывать содержание воды во всех применяющихся растворителях, которое должно определяться отдельным титрованием. Данная методика применима только для проб с относительно высоким содержанием воды.

Для анализа тиолов с низким содержанием воды более подходящим является связывание тиолов N-этилмалеинимидом по Фрэнсису-Першингу (Francis and Pershing):



Эта методика проверялась с октантиолом-1 (L 032), тиогликолевой кислотой (L 256), этилтиогликолатом (L 280) и глицеринмонотиогликолатом (L 173).



Процедура 9.9

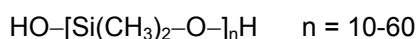
20 мл метанола, 5 мл буферного раствора HYDRANAL®-Buffer и 1 г (8 ммоль) N-этилмалеинида добавляются в титр-ячейку и раствор титруется до сухости реактивом HYDRANAL®-Composite, затем в ячейку вносится 0.5 г (≈ 3.3 ммоль) октантиола-1. Реакция связывания завершается примерно через 5 минут, после чего свободная вода титруется реактивом HYDRANAL®-Composite.

По этой методике нам удавалось определять концентрации воды меньше 0.1%. Мы надеемся, что данная методика также пригодна для анализа других меркаптанов, если могут быть выдержаны вышеупомянутые (и оптимизированные) соотношения.

Поведение диметилсульфоксида очень своеобразно. Хотя в присутствии диметилсульфоксида достигаются стабильные конечные точки титрования, возврат воды по анализу при этом слишком мал; добавление 5% об. ДМСО в метанол снижает возврат до 95%, а 25% об. ДМСО – до 80%. Поэтому применение диметилсульфоксида в качестве растворителя должно быть ограничено.

9.10 Силоксаны, силанолы

Трудности возникают при определении воды в диметилполисилоксанах следующей структуры:



Внешние силанольные группы этерифицируются метанолом, что приводит к размыванию конечной точки КФ-титрования. Возможно титрование с использованием реактивов, не содержащих метанола (L 057). Сравнение обоих методов титрования дано на графиках 8.12.3 и 8.12.4.

Процедура 9.10.1

30 мл растворителя HYDRANAL®-Working Medium К добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL®-Composite 5. Затем в ячейку вносится 5 г силоксана, и выполняется титрование тем же реактивом до 10-секундной конечной точки.

Содержание воды в метилполисилоксане может быть определено по этой же процедуре.

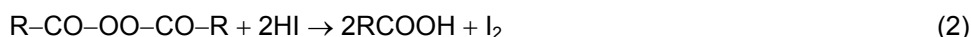
Также возможно каталитически ускорить процесс этерификации силанольных групп с последующим титрованием образовавшейся воды, что является непрямым методом определения силанольных групп. В качестве катализатора применяется трифторид бора, количество которого выбирается с расчетом поддержания pH 2.5-3. Для улучшения растворимости добавляется хлороформ. Процесс этерификации ускоряется при повышении температуры до 50°C.

Процедура 9.10.2

20 мл растворителя HYDRANAL®-Solvent, 30 мл хлороформа и 4 мл комплекса трифторида бора с диэтиловым эфиром добавляются в титр-ячейку, раствор нагревается до 50°C и титруется до сухости реактивом HYDRANAL®-Titrant. Затем в ячейку вносится проба примерно 0.5 г силоксана, и титруется до 20-секундной конечной точки.

9.11 Пероксиды

Мы исследовали определение воды в некоторых пероксидах (L 279). В КФ-растворе образуется йод по двум возможным реакциям:



Гидропероксиды в реакции (1) продуцируют йод и эквивалентное количество воды, которые реагируют с достаточным избытком сульфита, так что результирующее влияние на КФ-титрование отсутствует. Все другие пероксиды реагируют по уравнению (2) с различной скоростью. Определение воды выполняется при пониженных температурах для подавления этой побочной реакции. Обзор дан в следующей таблице:

ООО «ГалаХим»
✉ 123100, Москва, ул. 2-я
Звенигородская, д.12
☎ (495) 253-3733, 253-3933
Факс: (495) 253-3933



GalaChem Ltd
✉ 2-nd Zvenigorodskaya str, 12
Moscow, 123100, Russia
☎ +7(495) 253-3733, 253-3933
Fax: +7 (495) 253-3933

Гидропероксид ROOH	$I_2 + H_2O$	немедленно	избыток SO_2
Перэфир R-CO-OO-R'	I_2	медленно	0°C
Диацилпероксид R-CO-OO-CO-R'	I_2	быстро	-20°C
Перкарбонат R-O-CO-OO-CO-O-R'	I_2	очень быстро	-40°C

Смотрите методы титрования в разделе 8.7, а также дополнительную информацию в литературе /15/ и нашей фирменной публикации L 279.



10. Неорганические соединения

Вследствие больших различий в химической структуре неорганических соединений определение воды в таких веществах требует индивидуального подхода /1/. В этой главе приводятся некоторые общие правила вместе с соответствующими рекомендуемыми рабочими процедурами.

10.1 Соли

Соли неорганических и органических кислот, также как и другие кристаллические вещества, могут удерживать воду различными способами:

- кристаллизационная вода
- вода включений
- адгезионная вода

Метод определения воды может иногда зависеть от способа удержания воды в веществе.

10.1.1 Кристаллизационная вода

В общем случае следует предполагать, что кристаллизационная вода может быть количественно оттитрована только при полной растворимости пробы в подходящем растворителе, в качестве которого главным образом применяется метанол или HYDRANAL[®]-Solvent в соответствии с процедурой 5.1 или 5.2. Также иногда используется добавление формамида (раздел 8.3) или титрование при повышенных температурах (раздел 8.8). Обычно рабочие условия должны гарантировать растворение пробы в течение 3-5 минут. Мы исследовали некоторые кристаллогидраты, перечисленные в таблице 10.1.1.

Таблица 10.1.1

Алюминийсульфат октадекагидрат	Титрование по стандартной
Аммонийжелезо(II)сульфат гексагидрат	процедуре 5.1 или 5.2
Аммонийоксалат моногидрат	или
Барийацетат моногидрат	добавление формамида
Барийхлорид дигидрат	согласно процедуре 8.3
Кадмийацетат дигидрат	
Кальцийхлорид дигидрат	
Железо(II)хлорид тетрагидрат	
Железо(II)сульфат гептагидрат	
Калийнатрийтарtrat тетрагидрат	
Калийоксалат моногидрат	
Медьсульфат пентагидрат	
Магнийацетат тетрагидрат	
Магнийхлорид гексагидрат	
Магнийсульфат гексагидрат	
Марганец(II)хлорид тетрагидрат	
Натрийгипофосфит моногидрат	
Натрийтарtrat дигидрат	
Никельсульфат гексагидрат	
Цинксульфат гептагидрат	
Цинксульфат моногидрат	

Растворимость различных солей варьируется в широких пределах. Например, гептагидрат сульфата цинка растворяется очень быстро, и титрование воды протекает обычным образом, тогда как моногидрат сульфата цинка растворяется медленно и не полностью, что приводит к неполному



титрованию воды. Кристаллизационная вода в моногидрате сульфата марганца вообще не титруется вследствие практической нерастворимости этого соединения.

Проблемы возникают с солями меди. При использовании двухкомпонентной системы реактивов приборная индикация указывает на немедленное достижение конечной точки вследствие деполяризации электродов катионами меди. Для реактива HYDRANAL®-Composite это возмущение не наблюдается. Содержание воды по анализу на 0.5 моль ниже действительного в результате окислительного эффекта катиона меди в КФ-растворе /1/.

Соли железа(III) ведут себя аналогично. Титрование гексагидрата хлорида железа(III) возможно при использовании реактива HYDRANAL®-Composite (L 023). Для молибдатов натрия (L 231) содержание воды по анализу сильно завышено.

Для медленно растворяющихся веществ, таких, как дигидрат хлорида бария или дигидрат ацетата кадмия, ускорить растворение может тонкое измельчение пробы.

В некоторых кристаллогидратах кристаллизационная вода может быть оттитрована в отсутствие действительного растворения пробы. Примером такого вещества является дигидрат гидрофосфата кальция, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который может быть оттитрован за 20 минут двухкомпонентным реактивом при 50°C в присутствии формамида. Такие вещества могут титроваться в виде суспензии, но при этом необходимо принять все меры для полного освобождения воды из кристаллической решетки. Время титрования может быть уменьшено измельчением пробы.

Кристаллогидраты сульфата кальция ведут себя необычно. Кристаллизационная вода в дигидрате сульфата кальция не титруется, тогда как содержание воды в полугидрате (гипс) может быть определено.

10.1.2 Вода включений

Многие безводные кристаллические соли захватывают при кристаллизации примерно 0.1-0.3% воды; именно эта вода ответственна за "слеживание" вещества при хранении. То же самое верно для органических кристаллов, например, для сахара.

Эта захваченная влага может быть определена волюметрическим анализом только при полном растворении вещества. Применяется стандартная процедура титрования 5.1 или 5.2, добавление формамида может во многих случаях облегчить растворение пробы (раздел 8.3). Некоторые исследованные вещества перечислены в таблице 10.1.2.

Таблица 10.1.2

Аммонийхлорид	Титрование по стандартной
Калийхлорид	процедуре 5.1 или 5.2
Калийфторид (L 244)	или
Калийгексафторфосфат (L 247)	добавление формамида
Калийгидрофторид	согласно процедуре 8.3
Калиййодид	
Калийнитрат	
Натрийдигидрофосфат	
Натриййодид	

Другая возможность определения захваченной воды заключается в применении трубчатой печи. Некоторые вещества освобождают такую воду достаточно быстро при температурах около 300°C, так что может быть использована комбинация трубчатой печи и КФ-титратора, описанная в разделе 8.11. Таким методом мы анализировали соли железа(III) (L 023), пиррофосфат железа(III) (L 252) и тримагнийфосфат (L 250).



10.1.3 Адгезионная вода

Если необходимо определить только воду, адсорбированную на поверхности вещества, следует предотвратить растворение пробы. Кроме того, титрование должно выполняться быстро, чтобы предотвратить диффузию в рабочую среду кристаллизационной или захваченной воды. Мы использовали следующую процедуру с большим содержанием хлороформа в рабочей среде:

Процедура 10.1.3

5 мл растворителя HYDRANAL[®]-Solvent и 20 мл хлороформа добавляются в титр-ячейку и титруются реактивом HYDRANAL[®]-Titrant до стабильной 20-секундной конечной точки. Затем в ячейку добавляется большая проба (2-5 г) и немедленно титруется реактивом HYDRANAL[®]-Titrant до 10-секундной конечной точки.

Если частичное растворение пробы все же происходит, можно применить графический метод обработки кривой титрования, описанный в разделе 8.12, для различения адгезионной и кристаллизационной воды.

10.2 Кислоты

При определении воды в кислотах следует помнить два важных момента. Во-первых, кислоты должны быть нейтрализованы во избежание сдвига pH рабочей среды КФ-титрования. Во-вторых, некоторые кислоты подвергаются этерификации с образованием воды, что дает ошибку в результатах анализа /1/.

Поэтому для титрования кислот применяется методика, описанная в разделе 8.6, т.е. кислоты нейтрализуются в титр-ячейке имидазолом или буферным раствором HYDRANAL[®]-Buffer. Методика применима только к водным кислотам.

Концентрированные кислоты, такие, как газообразный хлористый водород или 96% серная кислота, образуют с метанолом сложные эфиры, что приводит к ошибочному завышению содержания воды. Такие кислоты необходимо предварительно нейтрализовать в рабочей среде, не содержащей метанола.

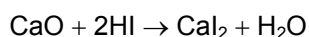
Процедура 10.2

В мерную колбу на 100 мл загружается 50.0 мл сухого пиридина (максимальное содержание воды 0.01%). Затем в колбу добавляется точно взвешенная проба (примерно 5 г) анализируемой кислоты. После охлаждения образовавшаяся соль пиридиния переводится в раствор заполнением колбы до метки безводным метанолом пиридина (максимальное содержание воды 0.01%). Затем аликвота раствора титруется по процедуре 5.1 или 5.2. Расчет содержания воды в пробе должен учитывать концентрации воды в пиридине и метаноле, определяемые отдельно.

По данной методике анализировались серная кислота (L 049) и смеси серной и плавиковой кислот (L 050). Для анализа безводной фтористоводородной кислоты применялась специальная процедура; титрование проводилось непосредственно в смеси метанола и имидазола.

10.3 Оксиды, гидроксиды, карбонаты

КФ-Растворы всегда имеют слабокислую реакцию и могут реагировать с оксидами, например, по следующему уравнению:



В реакции образуется вода, которая затем титруется. Реакция протекает количественно с сильноосновными оксидами, и, в некоторых случаях, так быстро, что количество образовавшейся воды реально соответствует стехиометрии реакции. Другие оксиды реагируют настолько медленно, что эта реакция может быть подавлена буферированием среды при pH 7.

Гидроксиды, карбонаты и некоторые соли слабых кислот демонстрируют аналогичное поведение.



Таблица 10.3

Оксид алюминия Диоксид хрома Оксид железа(III) Оксид висмута Оксид олова(IV) Карбонат кальция	Титрование по стандартной процедуре 5.1 или 5.2
Оксид сурьмы Оксид меди(II) Оксид марганца(IV)	Добавление буферного раствора HYDRANAL [®] -Buffer согласно процедуре 8.5
Оксид свинца(II) Оксид кальция Оксид магния Оксид ртути Оксид серебра Оксид цинка Гидрокарбонат натрия Гидрокарбонат калия	Быстро реагирует с КФ- реактивом

Оксид сурьмы, полученный сжиганием, может титроваться прямо; осажденный оксид сурьмы растворяется медленно. Мы проводили титрование до 5-секундной конечной точки, используя бензиловый спирт в качестве рабочей среды. Осажденный диоксид марганца очень активен и требует немедленного титрования в буферной среде. Гидрокарбонаты натрия и калия количественно реагируют с КФ-реактивом, так что образующаяся в реакции вода (1 моль на моль NaHCO_3) может быть учтена в расчете результатов анализа.



11. Пищевые и природные продукты

В последние годы мы провели обширные исследования проблемы определения воды в пищевых продуктах. Были опубликованы как специфичные /10/, так и обобщенные данные /1/. Мы считаем метод титрования по Карлу Фишеру более надежным методом по сравнению с методами определения воды по потере веса при сушке.

Пищевые продукты очень часто содержат вещества с клеточной структурой, которые очень медленно освобождают воду. Поэтому мы часто комбинировали титрование при повышенных температурах (раздел 8.8) с добавлением формамида (раздел 8.3). Недавно мы проверили титрование нескольких веществ в кипящем метаноле (раздел 8.9) и считаем, что этот метод во многих случаях может иметь большие преимущества.

Каждый продукт требует индивидуального подхода, так как его характеристики растворимости и химической стабильности сильно зависят от химического состава. Поэтому мы разработали множество специфичных процедур анализа.

11.1 Сахара

Адгезионная вода в сахарозе представляет большой интерес. Она определяется в рабочей среде с высоким содержанием хлороформа (80% об. хлороформа/20% об. метанола) по процедуре, описанной в разделе 8.2 (L 073). Определение общего содержания требует полного растворения сахарозы, для чего выбирается рабочая среда, содержащая 50% об. формамида (раздел 8.3).

Глюкоза, мальтоза и мед (L 233) полностью растворяются при комнатной температуре, но могут также титроваться при 50°C /10/. Галактоза, фруктоза, лактоза и маннитол (L 210) требуют для растворения добавления формамида (раздел 8.3). При 50°C можно применять стандартные процедуры без добавления формамида.

Глюкозная меласса неудовлетворительно растворяется в метаноле и налипает на электроды, так что добавление формамида необходимо (L 105). То же самое относится к анализу крахмального сиропа (L 213), патоки (L 227), PENETROSE (L 071) и фруктовых жевательных резинок на основе сахарозы (L 099, L 100).

Содержание воды в картофельном крахмале также должно определяться при повышенных температурах согласно процедуре 8.8 (L 072) вследствие медленного и неполного освобождения воды при комнатной температуре. То же самое относится к анализу пшеничной муки (L 068). Пшеничную крупу необходимо размолоть, чтобы титрование при 50°C стало возможным (L 067). Вероятно, в этом случае лучше применять титрование в кипящем метаноле по процедуре 8.9.

11.2 Жиры и продукты на их основе

Растворимость жиров в метаноле неудовлетворительна, что требует добавления в рабочую среду хлороформа или спирта с длинной цепью /1, 10/.

Подсолнечное масло можно титровать по процедуре 8.2 с добавлением хлороформа в рабочую среду. Проба дозируется посредством пластмассового шприца без иглы. Следует использовать титрант с низким титром, так как содержание воды очень мало (примерно 0.01%). То же самое относится к анализу арахисового масла. Для некоторых масел мы обнаружили небольшое потребление реактива после окончания титрования (L 063), обусловленное, вероятно, какой-то побочной реакцией; поэтому мы рекомендуем быстрое титрование до 5-секундной конечной точки.



Тот же растворитель применяется для анализа маргарина. Дозирование пробы осуществляется посредством тefлонового шпателя или шприца без иглы. Перед отбором пробы маргарин необходимо гомогенизировать (L 083). То же самое относится к анализу сливочного масла (L 104).

Аналогично выполняется анализ лярда. Содержание воды в таких твердых жирах очень мало, что требует применения реактивов с низким титром, HYDRANAL[®]-Composite 2 или HYDRANAL[®]-Titrant 2 NH (L 098).

Майонез титруется в метанольно-хлороформной среде в соответствии с процедурой 8.2. Для дозирования пробы используется пластмассовый шприц без иглы (L 084). Вследствие высокого содержания воды применяются реактивы с высоким титром (HYDRANAL[®]-Composite 5 или HYDRANAL[®]-Titrant 5).

11.3 Молочные и белковые продукты

Молоко в основном состоит из воды, и трудности при его титровании встречаются редко. Применяется стандартная процедура 5.1 или 5.2. Дозирование пробы осуществляется посредством пластмассового шприца с иглой, и вес пробы определяется по разности (L 085). Перед отбором пробы молоко необходимо гомогенизировать. Аналогичным образом выполняется анализ сливок /10/, а также йогуртов (L 097) и творога (L 074), но проба дозируется пластмассовым шприцом без иглы.

Порошковое молоко с высоким и низким содержанием жиров (L 081, L 082) может титроваться по стандартным методикам; титрование может занимать до 10 минут. Поэтому мы предпочитаем проводить такие титрования при повышенных температурах (процедура 8.8). Добавление хлороформа повышает равномерность распределения в случае порошкового молока с высоким содержанием жиров. Мы считаем КФ-титрование более надежным методом по сравнению с методами сушки до постоянного веса.

Для эмульсий жиров часто наблюдается осаждение на стенки титр-ячейки и электроды индикации. В таких случаях мы рекомендуем использовать в качестве рабочей среды смесь метанола, формамида и хлороформа в соотношении 1:1:1 (L 077).

Трудности встречаются в анализе сыра в результате медленной экстракции воды. Мы предпочитаем использовать в качестве рабочей среды метанол-формамидную смесь (процедура 8.3) и выполнять титрование при повышенных температурах (L 095). Кроме того, проба должна быть тонко измельчена.

Смесь метанола и формамида в соответствии с процедурой 8.3 также используется в определении воды в сухом яичном белке при повышенных температурах (L 163). Такой же метод мы применяли для определения воды в яичном желтке (L 103).

11.4 Растительные продукты

Значительные трудности встречаются в КФ-титровании воды в продуктах растительного происхождения, в основном вследствие медленного и неполного высвобождения воды в обычных условиях. Наши исследования соевой крупы показали время экстракции 24 часа для метанола при комнатной температуре, причем вода экстрагировалась неполностью.

Поэтому предпочтительным методом является титрование при 50°C. Этот метод успешно использовался для анализа крахмала и муки (см. раздел 11.1).

Исследование жареных кофейных зерен показало, что титрование в кипящем метаноле может дать дополнительные преимущества. Кофейные зерна размалывались, и затем титровались в аппаратуре, описанной в разделе 8.9. Титрование протекает быстро, и получаемые результаты кажутся надежными. Кривые титрования показаны на графике 8.12.5. Такая же методика использовалась для анализа кофеных бобов. Ранее для определения воды в жареном кофе мы применяли предварительную экстракцию метанолом при 50-60°C с последующим титрованием аликвоты экстракта.



Кофейные экстракты (растворимый кофе) предпочтительно титровались при комнатной температуре в присутствии формамида. В чистом метаноле высвобождение воды протекает слишком медленно, хотя наблюдались определенные различия между продуктами, высушенными распылением (spray tower drying) и вымораживанием (freeze-drying) (L 092). Титрование может проводиться в соответствии с процедурой 8.3.

Порошок какао анализируется при повышенной температуре в соответствии с процедурой 8.8 (L 094). Титрование занимает примерно 10 минут. В этом случае мы также исследовали возможность титрования в кипящем метаноле. Какао-бобы тонко размалывались в лабораторной мельнице, снабженной охладительным кожухом. Титрование выполнялось в присутствии формамида при 50°C (L 093).

Миндальные зерна аналогично размалывались перед титрованием воды при 50°C в присутствии формамида (L 086).

Мы также проводили титрования зерновых культур при 50°C, и проверяли воспроизводимость результатов таких анализов. Результаты подтвердили надежность титрования с использованием реактивов HYDRANAL®.

Исследовалось также титрование воды в табаке при 50°C, где оказалось полезным добавление формамида в соответствии с процедурой 8.3. Содержание воды в табачных стеблях, содержащих очень крупные частицы, можно определить только титрованием в кипящем метаноле.

11.5 Шоколад, сладости

Анализ шоколада требует добавления хлороформа для растворения жиров в соответствии с процедурой 8.2. Проба шоколада измельчается, и в течение нескольких минут получается суспензия, которая легко титруется (L 071 и L 079). Добавление в рабочую среду формамида (процедура 8.3) оказалось полезным для титрования ирисок при повышенных температурах. Проба вносилась в виде тонких стружек и растворялась в течение 3-5 минут (L 069 и L 224). Конфеты "Mamba" также титровались при 50°C в присутствии формамида по процедуре 8.3 (L 091). Виноградная жевательная резинка анализировалась аналогично; проба разрезалась на тонкие ломтики (L 066). Марципан добавлялся в метанол-хлороформную смесь по процедуре 8.3 в виде стружки и титровался при 50°C (L 080 и L 232). Титрование лакрицы проводилось в присутствии формамида в соответствии с процедурой 8.3 (L 088).

11.6 Кондитерские изделия

Сухие кондитерские изделия, такие как бисквиты (L 078) и сухари (L 064), необходимо тонко размолоть в лабораторной мельнице, после чего выполняется титрование при 50°C в присутствии формамида. Такой же метод применяется для анализа макаронных изделий (L 076).



12. Фармацевтические и косметические продукты

Титрование по Карлу Фишеру являлось стандартным аналитическим методом ведущих фармакопей на протяжении последних 30 лет. Определение содержания воды обязательно для многих химикатов, используемых в производстве лекарств. Фармакопея предписывает различные аналитические методики. Прямое титрование содержания воды является предпочтительным, хотя в некоторых случаях предписывается обратное титрование. Конечная точка титрования обычно определяется амперометрически, но разрешено и визуальное определение. Используемые растворители, также, как и размеры проб, предписываются в конкретных случаях.

Фармакопея также описывает приготовление необходимых растворов реактивов. Так, фармакопея Ph. Eur II описывает реактив, состоящий из 700 мл монометилового эфира этиленгликоля, 700 мл пиридина, 200 г йода и 190 г жидкого диоксида серы. Идентичный реактив описан в фармакопее DAB 9. Фармакопея USP XXII рекомендует реактив, состоящий из 670 мл метанола, 270 мл пиридина, 125 г йода и неточно заданного количества газообразного диоксида серы.

Такие реактивы не имеются в продаже и должны готовиться в лаборатории. Разрешено также применение фирменных реактивов. "Может быть использован коммерчески доступный стабилизированный раствор реактива Карла Фишера. Коммерческие реактивы, содержащие амины, отличные от пиридина, и/или спирты, отличные от метанола, также могут быть использованы" (Фармакопея USP XXII, стр. 1620). Таким образом, использование реактивов HYDRANAL[®] разрешено явно.

То же самое верно для фармакопеи DAB 9, параграф 2 которой (действующей с 27.09.1986) разрешает использование других методов, обеспечивающих достижение идентичных результатов, т.е. возможно применение реактивов HYDRANAL[®].

Фармакопея предписывает точные процедуры анализа для каждого продукта, и реактивы HYDRANAL[®] могут использоваться во всех этих процедурах. Кроме продуктов, перечисленных в фармакопее, содержание воды определяется для многих других продуктов, поскольку оно является важным фактором, влияющим на сроки хранения. Мы исследовали некоторые продукты, используя нижеперечисленные методы.

Травяные экстракты неполностью растворимы в метаноле, а титрование суспензии протекает неудовлетворительно. Поэтому мы добавляли в рабочую среду хлороформ в соответствии с процедурой 8.3, что обеспечивало быстрое титрование и стабильную конечную точку (L 138).

Определение содержания воды в суппозиторных продуктах предпочтительно выполняется растворением пробы в рабочей среде, содержащей хлороформ, с последующим титрованием при повышенной температуре (процедура 8.2). Вследствие низкого содержания воды следует использовать реактив с низким титром.

Добавление формамида (процедура 8.3) улучшает равномерность распределения проб амилазы и обеспечивает быстрое титрование (L 149).

Трудности могут встретиться в анализе пенициллина, так как он содержит пенициллиновую кислоту и другие продукты гидролиза, которые окисляются йодом. Эта побочная реакция может быть подавлена проведением титрования в слабокислой среде. Мы следовали процедуре 8.4 К для кулонометрического определения воды, но использовали 20 г салициловой кислоты для подкисления 100 мл анолита HYDRANAL[®]-Coulomat A. Эта методика успешно применялась в анализе прокаинового, натриевой и калиевой солей пенициллина-G, а также гидрохлорида тетрациклина. Процедуры 8.4 О и 8.4 Д применимы для волюметрического определения воды (L 166).

Титрование эритромицина протекало без проблем при использовании реактивов HYDRANAL[®] (L 242), тогда как для устаревших пиридин-содержащих реактивов наблюдалось исчезновение конечной точки. Титрование моногидрата гидрохлорида добутамина требовало добавления салициловой кислоты (L 230) для подавления побочной реакции. Для динатриевой соли аденозин-5-трифосфорной кислоты



рекомендуется повышение pH добавлением буферного раствора HYDRANAL®-Buffer (L 249), тогда как монофосфат может титроваться по стандартной процедуре.

Для многих солей рекомендуется добавление формамида в сочетании с титрованием при 50°C. Такая методика применяется для аспарагината магния (L 010 и L 268), лактата магния (L 225), глицерофосфата кальция (L 251), глюконата кальция (L 259) и кофеина (L 024). Для анализа аспарагината аргинина также рекомендуется добавление салициловой кислоты (L 298).

Анализ моностеарата глицерина, для сравнения, требует добавления хлороформа или проведения титрования при 50°C для улучшения растворимости (L 297).

Медикаменты для внутривенных инъекций часто поставляются в виде сухих субстратов для увеличения срока пригодности активных компонентов. Содержание воды является в этом смысле решающим фактором, и может составлять всего 100 мкг H₂O в ампуле. Определение такого малого количества воды особенно сложно. Внешняя влага может проникать в ампулу после вскрытия. Если вещество растворяется посредством инъекции метанола в ампулу через крышку с прокладкой, необходимо учитывать содержание воды в метаноле. Мы использовали в таких случаях модифицированную методику кулонометрического определения, инжেকтируя в ампулу для растворения субстанции сухой анолит из анодного отделения ячейки.

Процедура 12.1

Дегидратация кулонометрической ячейки производится обычным образом, после чего из анодного отделения ячейки посредством пластмассового шприца с длинной иглой отбирается примерно 5 мл анолита, и этот анолит немедленно возвращается обратно в ячейку. В результате прибор показывает количество влаги, адсорбированной на стенках шприца. Влага удаляется из шприца многократной прокачкой анолита до полного обезвоживания.

Затем отбираются 5 мл анолита, которые инжектируются в ампулу через крышку с прокладкой. Субстанция растворяется (или суспендируется) при встряхивании (может понадобиться применение вибратора). Растворенная проба вводится в анодное отделение кулонометрической ячейки тем же самым шприцом, после чего выполняется титрование по стандартной процедуре 5.3.

Косметические препараты на водной основе, такие, как тонирующие средства для лица, гидроактивные жидкости, суперэффективные жидкости, масла для загара, гели для бритья, настой ромашки и растительные шампуни, а также препараты из пчелиного воска, анализируются в метанольной среде по стандартным процедурам титрования.

Такие эмульсии, как кремы для загара или Sensitive Night Super, титруются при повышенных температурах в присутствии хлороформа. То же самое относится к анализу пантенола и жидкого ланолина.

Мази, содержащие дистеарилцитрат или диэфир кокосовой кислоты и пентаэритрита (Dehymuls E или F), медленно растворяются при комнатной температуре. Мы проводили определение воды при 50°C в присутствии трихлорэтилена (L 132, L 133).



13. Технические продукты

Термин “технические продукты” применим к очень широкому спектру разнообразных продуктов, которые могут анализироваться методом титрования по Карлу Фишеру. В литературе /1/ можно найти методики анализа технических газов, масел, пластмасс, ионообменников, бумаги, красок, удобрений и многих других продуктов. Мы исследовали некоторые из этих веществ – обычно в ответ на запросы пользователей, – в наших лабораториях, и в этой главе дан краткий обзор результатов этих исследований.

13.1 Минеральные масла и продукты на их основе

Минеральные масла и их производные состоят в основном из углеводородов с длинной цепью, и ограниченно растворимы в метаноле. В качестве солюбилизирующей добавки к рабочей среде часто используется хлороформ, хотя это не всегда дает нужный результат вследствие большой сложности встречающихся проблем.

Сырая нефть является главным образом смесью углеводородов, содержащей смолы. Вода в такой смеси распределена неоднородно, что требует уделять особое внимание процедуре отбора пробы. Добавление толуола в рабочую среду титрования оказалось особенно полезным при анализе нефтей типа Iran Heavy и Vachaquero (L 108).

Процедура 13.1.1

25 мл смеси метанола, хлороформа и толуола в объемном соотношении 1:1:2 добавляются в титрационную ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL[®]-Composite. Затем в ячейку вносится точно взвешенная проба 1-5 г сырой нефти (взвешивание по разности). Содержание воды в нефти определяется титрованием реактивом HYDRANAL[®]-Composite.

Продукты разгонки нефти варьируют в широких пределах. Анализ низкокипящих фракций требует добавления хлороформа и титрования по процедуре 8.2. Часто применяются кулонометрические методики анализа, так как содержание воды обычно мало. Может применяться стандартная процедура 5.3, поскольку анолиты HYDRANAL[®]-Coulomat A/AG-H содержат солюбилизирующие добавки.

Анализ керосина выполняется аналогично, но содержание хлороформа в рабочей среде должно быть увеличено для кулонометрического определения по процедуре 8.2 K (L 112).

Тяжелые нефтяные фракции в процессе КФ-титрования могут осаждаться на стенки и электроды ячейки. В этом случае мы рекомендуем добавление толуола в рабочую среду в соответствии с процедурой 13.1.1 (L 111).

Смазочные масла (моторные масла, гидравлические масла) состоят главным образом из углеводородов, но фактически содержат много добавок, улучшающих характеристики масел. Эти добавки уменьшают вязкость, понижают температуру застывания, предотвращают окисление, снижают трение, подавляют образование пены, амальгамата или твердого осадка, и имеют множество других функций. Наличие добавок требует особого внимания при анализе смазок, так как их химическая природа может повлиять на протекание КФ-титрования. Модифицированные меркаптаны, эфиры тиофосфорной кислоты и высшие фенолы могут окисляться в КФ-растворе, потребляя йод и внося тем самым ошибку в результаты анализа. Кетоны и кетокислоты могут образовывать кетали с метанолом, что сопровождается выделением воды. То же относится к свободным силанольным группам в полисилоксанах. Перегруженные сульфонаты и фенолаты щелочноземельных металлов могут содержать оксиды, образующие воду с кислотами, входящими в состав КФ-реактивов.

Мы провели углубленные исследования нескольких моторных масел и некоторых добавок. Содержание воды в масле, не содержащем добавок, определяется без проблем по процедуре 8.2. Полиспирты, а также антифризы, могут анализироваться по стандартной процедуре 5.1. Для растворения сополимеров олефинов необходимо использовать смесь растворителя HYDRANAL[®]-Working Medium K и формамида в



соотношении 4:1, после чего определение воды выполняется обычным образом. В анализе полибутилена применялась смесь хлороформа и метанола в соотношении 3:1.

Полностью ошибочные результаты (8%) были получены при титровании перегруженного сульфоната кальция в метанольном растворе, что объясняется реакцией оксида кальция с КФ-реактивом (см. раздел 10.3).

Титрование диэтилдитиофосфата цинка дало содержание воды 2.8% вследствие окисления йодом сульфидных групп.

Неудивительно, что прямое КФ-титрование моторных масел с добавками часто дает неверные результаты. Мы определили содержание воды 1700 м.д. в масле ARAL Super Elastic Turbo SAE 15W/40 волюметрическим титрованием по процедуре 8.2 (L 201). В дальнейшем мы нашли содержание воды 1400 м.д. в масле Shell Rimulas Multigrad и 2000 м.д. в масле Техасо. Мы смогли доказать, что это масло может окисляться йодом, и компоненты-восстановители могут вносить ошибку в результаты анализа. Суммируя вышеизложенное, можно сказать, что прямое титрование воды в моторных маслах не является надежным методом анализа.

Поэтому мы использовали трубчатую печь (процедура 8.12) для переноса влаги непосредственно в кулонометрическую ячейку. При температуре 120-140°C мы определили содержание воды 32 м.д. в масле ARAL. При более высоких температурах наблюдалось разложение добавок, вносящее ошибки в результаты анализа. В этих исследованиях мы устанавливали трубчатую печь вертикально, используя ее как "испаритель масла" (L 106).

Меньше трудностей встречалось при анализе силиконовых масел. Эти анализы требовали добавления хлороформа для улучшения растворимости. Мы следовали процедуре 8.2, но использовали реактив HYDRANAL[®]-Titrant 2 NH для определения низкого содержания воды. В кулонометрических определениях мы использовали смесь 60 мл HYDRANAL[®]-Coulomat A и 40 мл хлороформа в качестве анолита. Изолирующие масла (трансформаторные масла) подобны силиконовым и могут анализироваться по тем же процедурам.

13.2 Краски, лаки, адгезивы

Пигменты являются твердыми веществами, которые обычно не растворяются в КФ-растворах. Адгезионная вода может быть определена без каких-либо затруднений по стандартной процедуре 5.1 или 5.2.

Определение воды в дисперсионных красках, содержащих поливинилацетаты и сополимеры винилхлорида и винилацетата, производится обычным образом. В большинстве случаев мы применяли стандартную процедуру 5.1. Добавление формамида в соответствии с процедурой 8.3 О значительно улучшало распределение в растворе акриловых дисперсионных красок. Вес пробы (примерно 0.05-0.1 г) должен быть определен с достаточной точностью, так как содержание воды относительно высоко.

Влияние органических растворителей, содержащихся в лаках, также должно учитываться, поскольку они могут вносить искажения в процесс КФ-титрования. Необходимо учитывать присутствие кетонов (раздел 9.6) и активных аминов (раздел 9.8). Если стабильная конечная точка не достигается в метаноле, неизвестная побочная реакция может быть подавлена проведением титрования в среде HYDRANAL[®]-Working Medium K в соответствии с процедурой 8.4.

Содержание воды в фунгицидной пасте MERGAL[®] определялось нами регулярно. Титрование проводилось при 50°C в соответствии с процедурой 8.8, так как это обеспечивало легкое диспергирование пасты.

Адгезивы анализировались с использованием различных методик. Титрование полиуретанового клея в метаноле выполнялось обычным образом по процедуре 5.1. Добавление хлороформа в соответствии с процедурой 8.2 оказалось необходимым для растворения пробы при определении воды в



хлорированном полиуретановом каучуке (L 124). Ту же самую процедуры мы применяли для определения воды в цианоакрилатных адгезивах (мгновенный клей UHU, L 118).

13.3 Пластмассы

Вода обычно очень сильно удерживается в пластмассах. Определение содержания воды возможно только при полном растворении пробы в подходящем растворителе, что является скорее исключением, чем правилом.

Карбамиднофенолформальдегидные смолы медленно растворяются при комнатной температуре, так что процесс титрования может занимать до 30 минут, а полученные значения часто оказываются заниженными. Титрование при 50°C в присутствии формамида занимает только 4-6 минут (L 130).

Процедура 13.3.1

20 мл растворителя HYDRANAL®-Solvent и 10 мл формамида добавляются в титр-ячейку, смесь нагревается до 50°C и титруется до сухости реактивом HYDRANAL®-Titrant, после чего добавляется проба (0.1-0.2 г) и выполняется титрование при 50°C.

Полиамид нерастворим в рабочей среде КФ-титрования, и поэтому предварительно растворяется в 2,2,2-трифторэтаноле (L 126). Время, требующееся для растворения пробы, зависит в основном от размера кусков. Перемешивание и нагрев до 50-70°C уменьшает время растворения.

Процедура 13.3.2

В мерную колбу на 50 мл помещается проба (максимум 1 г) и добавляется 20.00 мл трифторэтанола. Проба растворяется в течение 2 часов при непрерывном перемешивании.

25 мл растворителя HYDRANAL®-Solvent добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL®-Titrant, после чего в ячейку добавляется раствор пробы из мерной колбы и немедленно титруется в соответствии с процедурой 5.2.

Содержание воды в трифторэтаноле определяется отдельным титрованием 20.00 мл растворителя.

В процессе титрования полиамид будет выпадать в осадок; поэтому необходимо периодически чистить ячейку для удаления осадка со стенок и электродов.

Поликарбонаты растворимы в некоторых хлорированных углеводородах; для их анализа мы применяли следующую процедуру (L 129):

Процедура 13.3.3

25 мл растворителя HYDRANAL®-Working Medium K и 20 мл трихлорэтилена добавляются в титр-ячейку и титруются до сухости реактивом HYDRANAL®-Composite, после чего добавляется проба поликарбоната (примерно 2 г) и после растворения выполняется титрование.

Время, необходимое для растворения пробы, зависит от размера кусков, так что этот размер должен быть минимально возможным. Если растворение длится достаточно долго, то необходимо определять дрейф ячейки и учитывать его при расчете результатов анализа. Дрейф ячейки – это остаточное потребление реактива сухой титр-ячейкой в мл реактива в минуту. Дрейф удобно определять титрованием ячейки до сухости с последующей установкой непрерывного титрования в течение 5 минут.

Для титрования суспензий порошкообразных пластмасс также применимы процедуры, соответствующие стандарту DIN 53715. Мы выполняли такие определения по стандартным процедурам 5.1 и 5.2 для порошка полиэтилена (L 193), и обнаружили удовлетворительную корреляцию с результатами определения воды с использованием трубчатой печи (раздел 8.11). Гранулированные пластмассы высвобождают воду неполностью, и результаты волюметрического титрования часто занижены.

Вода из порошкообразного полипропилена высвобождается только частично в процессе волюметрического титрования, так что мы рекомендуем в этом случае применять трубчатую печь.

Трубчатая сушильная печь находит все более широкое применение в анализе пластмасс. В этой методике вода высвобождается из пробы при 120-200°C и переносится в кулонометрическую ячейку

ООО «ГалаХим»

✉ 123100, Москва, ул. 2-я
Звенигородская, д.12
☎ (495) 253-3733, 253-3933
Факс: (495) 253-3933



GalaChem Ltd

✉ 2-nd Zvenigorodskaya str, 12
Moscow, 123100, Russia
☎ +7(495) 253-3733, 253-3933
Fax: +7 (495) 253-3933

потоком сухого газа-носителя. Определение выполняется в соответствии с процедурой 8.11. Для различных типов пластмасс рекомендуются различные температуры сушки.

Таблица 13.3

Меламиновая смола	160°C
Сополимер полиакриламида (L 246)	200°C
Полиамид (L 167)	160-200°C
Поликарбодиимид	150°C
Поликарбонат (L 127)	160-200°C
Полиэтилен (L 128)	140°C
Полиметилметакрилат (L 215)	180°C
Полипропилен	160-180°C
Полиэтилентерефталат	180-200°C
Терефталевая кислота	200°C
Мягкий ПВХ (L 204)	140-160°C



14. Приложение

14.1 Литература

1. Eugen Scholz, "Karl-Fischer-Titration", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, 1984, ISBN 3-540-12846-8 German Edition, ISBN 3-540-13734-3 English Edition
2. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 303, 203-207 (1980)
3. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (2), Wasserbestimmung in Cysteinhydrochlorid-Monohydrat, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 305, 416 (1981)
4. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (3), Die Genauigkeit der Wasserbestimmung, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 306, 394-396 (1981)
5. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (4), Einkomponenten-Reagenzien, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 309, 30-32 (1981)
6. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (5), Neue Eichsubstanzen, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 309, 123-125 (1981)
7. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (6), Wasserbestimmung in Carbonsäuren, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 310, 423-426 (1982)
8. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (7), Zweikomponenten-Reagenzien mit Imidazol, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 312, 460-464 (1982)
9. Karl Fischer Reagents without Pyridine (8), Coulometric Determination of Water, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 314, 567-571 (1983)
10. Karl-Fischer-Reagenzien ohne Pyridin (9), Die Wasserbestimmung in Lebensmitteln, E. Scholz, Dtsch. Lebensm. Rundsch., 79, 302-306 (1982)
11. Karl Fischer Titration of Aldehydes and Ketones, E. Scholz, Anal. Chem., 57, 2965-2971 (1985)
12. Wasserbestimmung in Phenolen durch Karl-Fischer-Titration, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 330, 694-697 (1988)
13. Karl-Fischer-Titration in siedendem Methanol, Wasserbestimmung in Röstkaffee, E. Scholz, Dtsch. Lebensm. Rundsch., 84, 80-82 (1988)
14. Karl-Fischer-Coulometrie ohne Diaphragma, E. Scholz, Labor Praxis, 13, 526-531 (1989)
15. Water determination of peroxide derivatives by Karl Fischer titration at low temperatures, E. Scholz, Fresenius Z. Anal. Chem., 340, 71-72 (1991)