

Wydział Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 20

Oznaczanie zawartości wody w ciałach stałych i cieczach.

Lublin

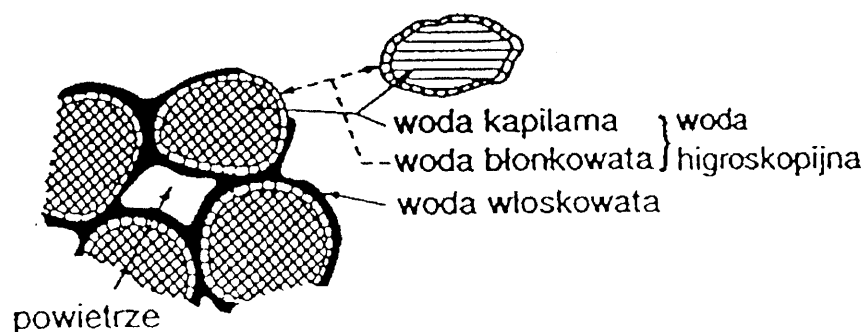
5.5. Oznaczanie zawartości wody w ciałach stałych i cieczech

Woda wchodząca w skład różnych materiałów może być związana z podstawową substancją różnymi sposobami:

1. Może wchodzić w skład chemiczny substancji (jest to woda konstytucyjna). Woda konstytucyjna występuje w strukturach kryształów w postaci grup hydroksylowych. Przykładem struktur zawierających jony OH^- są wodorotlenki i kwasy tlenowe. W strukturach tych związków nie można wyróżnić rzeczywistych cząsteczek wody. Mówimy o wodzie konstytucyjnej, ale właściwie cząsteczek wody nie ma w strukturze. Utrata wody konstytucyjnej podczas prażenia powoduje całkowitą zmianę struktury kryształu, na przykład $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – układ heksagonalny, po utracie wody przechodzi w CaO – układ regularny.
2. Może być związana mniej lub bardziej silnymi siłami adsorpcyjnymi (woda higroskopijna, zaokludowana, krystaliczna).
3. Woda swobodna.

5.5.1. Woda w ciałach stałych

Woda wchodząca w skład skał wypełnia pory między ziarnami i wykazuje trzy charakterystyczne odmiany o różnym zachowaniu, mimo niezmiennego składu chemicznego (rysunek 5.5.1).



Rysunek 5.5.1. Rodzaje wody w skałach

Najściślej z ziarnami mineralnymi związana jest woda **kapilarna** (występująca w kapilarach o średnicy $d < 10^{-7}$ m) i **błonkowa**, łącznie nazywana **higroskopijną**. Powleka ona cienką warstwą poszczególne ziarna. Oddzielenie takiej warstewki może wymagać przekroczenia sił przyciągania mających wartość 2,5 GPa lub więcej, jeśli woda ta wnika w kapilary pomiędzy kryształy o pokroju blaszek, na przykład, minerały ilaste w glinach. Powleczone wodą higroskopijną cząstki mineralne łączą się ze sobą kolejną, nieco grubszą warstwą wody **włoskowej**, która pozostaje w ciągłym ruchu i przechodzi od jednej cząsteczki skalnej do drugiej. Woda taka wiąże ze sobą składniki, nadając skale wysoką plastyczność, charakterystyczną dla gliny. Nawet tak zwięzła i nieplastyczna skała jak granit zawiera w 1 m^3 około 9 litrów wody higroskopijnej i włoskowej. Na adhezyjnym oddziaływaniu wody z cząsteczkami mineralnymi opiera się w głównej mierze technologia ceramiki.

Zawartość wody higroskopijnej i włoskowatej zależy od wielkości ogólnej powierzchni ciała stałego i od zwilżalności jego powierzchni, jak również od wilgotności fazy gazowej. Można ją usunąć częściowo przez umieszczenie ciała w suchym miejscu, a całkowicie – przez wysuszenie w temperaturze 105–130°C.

Woda **krystalizacyjna** zajmuje ściśle określone położenia w sieci krystalicznej i jest na ogół związana bezpośrednio z kationem wiązaniami koordynacyjnymi. Woda krystalizacyjna jest wydzielana podczas ogrzewania w sposób skokowy; wytwarzają się przy tym nowe fazy stałe. Jej zawartość można oznaczyć na podstawie ubytku masy przy suszeniu w temperaturze 105–150°C, o ile nie następuje w tych warunkach rozkład substancji.

Wodę w kryształach jonowych, silnie związaną z kationami lub anionami w ilościach stechiometrycznych i zajmującą określone miejsce w sieci krystalicznej nazywamy wodą **koordynacyjną**. Hydraty (związki uwodnione), zawierające wodę koordynacyjną powstają szczególnie w tych solach, które mają małe kationy. Na przykład, sole sodu przejawiają dużo większą tendencję do tworzenia hydratów niż analogiczne sole potasu, rubidu czy cezu. Liczba koordynacyjna określająca liczbę cząsteczek wody otaczających kation jest różna dla różnych kationów i typów struktur. Dla Be^{2+} i Li^+ wynosi zwykle 4. Najczęściej spotykana jest liczba 6. Dla Sr^{2+} znana jest liczba 8. Położenie cząsteczek wody dookoła kationów nie może być dowolne. Tworzą one wielościany koordynacyjne, przy czym ładunki ujemne cząsteczek wody muszą być zwrócone w stronę jonu dodatniego. Wody koordynacyjnej nie można wydzielić z kryształu bez zniszczenia całej sieci krystalicznej. Sole bezwodne mają zupełnie inną strukturę niż te same sole uwodnione. Przykładem soli uwodnionych zawierających wodę koordynacyjną związaną z kationami są: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Szczególnym przypadkiem wody związanej w ilościach stechiometrycznych jest woda **sieciowa**, zajmująca określone miejsce w sieci krystalicznej, lecz nie związana bezpośrednio z jonami. Woda sieciowa występuje w takich związkach jak $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, w których ani kation, ani anion nie wykazują zdolności przyciągania cząsteczek wody. Woda sieciowa występuje także w związkach wysokouwodnionych, na przykład w alunach $\text{Me}^I\text{Me}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, (gdzie: $\text{Me}^I = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ a $\text{Me}^{III} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$), w których 6 moli wody jest związanych oktaedrycznie z kationami trójwartościowymi Me^{III} , a pozostałe 6 moli stanowi wodę sieciową.

Istnieje jeszcze inny rodzaj wody w sieciach krystalicznych jonowych, różniący się zasadniczo od dotychczas opisanych, zwany wodą **luźno związaną (zeolityczną, międzywarstwową, międzypakietową, śródwęzłową lub śródwięźbową)**. Cząsteczki wody luźno związanej zajmują miejsca w lukach struktury lub umieszczają się między warstwami struktur o charakterze warstwowym. Związki tego typu podczas odwadniania tracą wodę w sposób ciągły, bez pojawiania się nowej fazy krystalicznej.

Przykładem związków zawierających wodę tylko w lukach strukturalnych są zeolity, czyli uwodnione glinokrzemiany sodowe i krzemiany, przeważnie wapnia i sodu $(\text{Me}^I_2\text{Me}^{II})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. W dużych lukach istniejących między czworościanami (SiO_4) stykającymi się narożami mieszczą się swobodne cząsteczki wody. Ilość wody znajdującej się w tego rodzaju materiałach zależy od wilgotności otaczającego środowiska i może się zmieniać w sposób ciągły. Cząsteczki wody można usunąć z kryształu ogrzewając go do wyższych temperatur niż w przypadku wody higroskopijnej lub umieszczając w suchym środowisku w eksykatorze. Wodę można z powrotem wprowadzić do struktury takich substancji. Materiały tego typu używane są po wyprażeniu jako środki osuszające.

Wodę luźno związaną mają również niektóre krzemiany, jak montmorylonit, oraz niektóre hydraty. Na przykład, w strukturze $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ każdy jon Cu^{2+} jest otoczony tetraedrycznie przez 4 cząsteczki wody. W strukturze tej 4/5 wszystkich cząsteczek wody

otacza jony Cu^{2+} , a 1/5 wszystkich cząsteczek stanowi wodę śródwieżbową. Te ostatnie cząsteczki wody znajdują się w lukach strukturalnych i każda z nich ma w swym otoczeniu dwa aniony SO_4^{2-} i dwie cząsteczki wody otaczającej jony Cu^{2+} .

Obecnie coraz więcej uwagi poświęca się **hydratom metanu**, jako potencjalnemu źródłu energii. Ocenia się, że około 10^{18} m^3 metanu może występować w stanie hydratów na terenach wiecznej zmarzliny Alaski, Północnej Kanady i Syberii jak również na dnie oceanów, na głębokościach poniżej 400 m. Wysokie ciśnienie lub/i niska temperatura sprzyjają tworzeniu się hydratów lekkich węglowodorów ($\text{C}_1\text{--C}_4$), CO_2 czy H_2S .

Woda **okludowana** znajduje się we wnętrzu substancji – wewnątrz kryształków, brył i dość dużych cząstek danej substancji oraz w przestrzeniach wypełnionych ługiem pokrywalizacyjnym. Gdy mały kryształ rozrasta się, to przy nawarstwianiu się może on zamknąć w sobie roztwór macierzysty. Ilość wody okludowanej zależy od szybkości wzrostu kryształów – im większa jest szybkość narastania kryształów tym nawarstwianie substancji przebiega mniej regularnie i tym większe jest prawdopodobieństwo powstawania szczelin i wakuoli, które wypełniają się ługiem pokrywalizacyjnym. Wodą okludowaną jest woda kopalniana, spotykana w węglu kamiennym, minerałach i rudach. Ulatnia się ona powoli dopiero powyżej 100°C .

Woda **swobodna** występuje w makroporach, w jamach międzyziarnowych oraz na zwilżonych powierzchniach jako woda zaadsorbowana.

5.5.1. Woda w cieczach

Woda jest najczęściej stosowanym rozpuszczalnikiem i rozcieńczalnikiem w stosunku do bardzo dużej liczby związków chemicznych. W przypadku wodnych roztworów właściwych interesujące jest stężenie rozpuszczonych substancji, a nie zawartość w nich wody. Inaczej jest w przypadku emulsji, zanieczyszczenia wodą rozpuszczalników organicznych mieszających się z wodą i wielu roztworów azeotropowych.

Emulsja jest układem koloidalnym, w którym zarówno ośrodek rozpraszający, jak i substancja rozproszona znajdują się w stanie ciekłym. Emulsjami nazywane są także takie układy zdyspergowane, w których kropelki substancji rozproszonej posiadają rozmiary znacznie większe od rozmiarów typowych cząstek koloidalnych; w tzw. emulsjach „technicznych” średnica kropelek substancji rozproszonej dochodzi nawet do 10^{-3} cm . Podstawowym warunkiem utworzenia emulsji w układzie dwóch cieczy jest zupełny brak lub bardzo mała ich rozpuszczalność wzajemna. Z tego względu są to układy termodynamicznie nietrwałe; oznacza to, że otrzymana przez mechaniczne rozdrobnienie emulsja, na przykład oleju w wodzie (lub wody w oleju) rozdzieli się samorzutnie na dwie fazy ciekłe, będące nasyconymi roztworami oleju w wodzie i wody w oleju. Proces łączenia się kropelek emulsji w większe krople, w wyniku ich zderzeń, nosi nazwę koalescencji. Dla zapobieżenia koalescencji i utrwalenia emulsji dodaje się do nich substancje powierzchniowo czynne, emulgatory, które ulegając bardzo silnej adsorpcji na powierzchni zdyspergowanych kropelek są ich czynnikiem stabilizującym.

Przykładem emulsji wody w węglowodorach jest ropa naftowa, w której kropelki wody są zdyspergowane do rozmiarów $0,2\text{--}100 \mu\text{m}$. Emulsje występują również w szeregu produktach powszechnego użytku, na przykład w tłuszczach spożywczych (masło, margaryna), kosmetyki (kremy) itp.

Woda może być także składnikiem **roztworów azeotropowych**, to jest takich roztworów dwóch lub więcej cieczy, których nie można rozdzielić poprzez destylację.

Podstawowe wiadomości o azeotropach

W przypadku roztworów doskonałych zależność ciśnienia pary nasyconej od stężenia składnika A w roztworze można przedstawić za pomocą prawa **Raoult**.

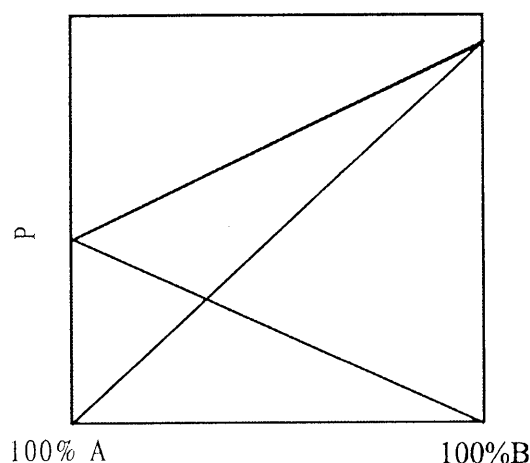
$$p_A = p_A^o \cdot x_A$$

gdzie: p_A – ciśnienie cząstkowe pary składnika A nad roztworem,

p_A^o – ciśnienie pary nasyconej nad czystym składnikiem A,

x_A – ułamek molowy składnika A w roztworze.

Ciśnienia cząstkowe p_A i p_B par składników A i B roztworu dwuskładnikowego są więc wprost proporcjonalne do ich ułamków molowych x_A i x_B w roztworze, na wykresie te zależności są liniami prostymi (rysunek 5.5.2).

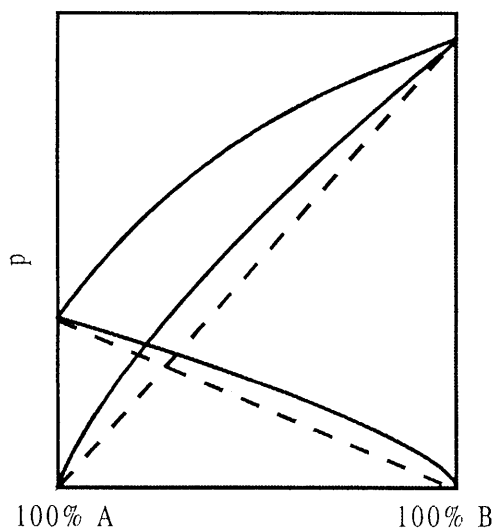


Rysunek 5.5.2. Ciśnienia cząstkowe składników i całkowite ciśnienie pary nasyconej nad roztworem doskonałym w funkcji ułamka molowego składników

Roztwory rzeczywiste wykazują jednak różne odchylenia od prawa Raoult'a. Fakt ten spowodowany jest występowaniem różnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami w roztworze. Tylko w przypadku, gdy siły oddziaływań pomiędzy cząsteczkami substancji A i B, f_{AB} , są podobne do sił pomiędzy pojedynczymi składnikami, f_{AA} i f_{BB} , roztwór może zachowywać się w sposób przewidziany prawem Raoult'a; wtedy: $f_{AB} \approx f_{AA} \approx f_{BB}$.

Odchylenia od prawa Raoult'a dla roztworów mogą mieć różny charakter. Jeżeli $f_{AB} < f_{AA}, f_{BB}$, to w roztworze wzrosną odległości międzycząsteczkowe, przez co cząsteczki zajmą w nim większą przestrzeń. Pomiedzy cząsteczkami będą występować mniejsze siły i cząsteczki będą łatwiej przechodzić do fazy gazowej, co spowoduje wzrost ciśnienia pary nasyconej (**dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a**) – co pokazują rysunki 5.5.3 i 5.5.4. Podobnie jak ciśnienie pary nasyconej, tak i temperatura wrzenia roztworu zależy od jego składu. Kształty izobary są odwrotne w porównaniu z izotermami (porównaj rysunek 5.5.4 i rysunek 5.5.5).

Jeżeli $f_{AB} > f_{AA}, f_{BB}$, wówczas ciśnienie pary nasyconej nad roztworem będzie niższe niż w przypadku roztworu doskonałego (**ujemne odchylenia od prawa Raoult'a**). W roztworze działają wtedy większe siły międzycząsteczkowe niż w czystym składniku. Cząsteczki skupiają się w roztworze na mniejszych przestrzeniach i trudniej przechodzą do fazy gazowej. Krzywa ciśnienia pary w zależności od składu roztworu jest w takim przypadku odchylona w dół (rysunek 5.5.6). W przypadku wykresu ilustrującego zależność temperatury wrzenia od składu roztworu, izobary dla roztworów wykazujących ujemne odchylenia od prawa Raoult'a są wypukłe do góry (rysunek 5.5.7).

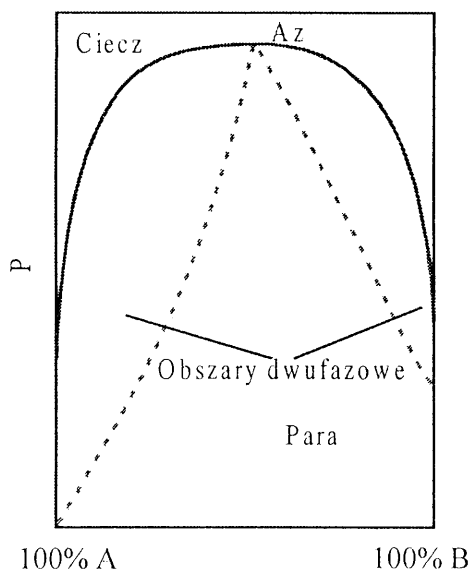


Rysunek 5.5.3. Ciśnienia cząstkowe składników i całkowite ciśnienie pary nasyconej nad roztworem wykazującym dodatnie odchylenia od prawa Raoult'a w stałej temperaturze (linie ciągłe) oraz ciśnienia cząstkowe wynikające z prawa Raoult'a (linie przerywane)

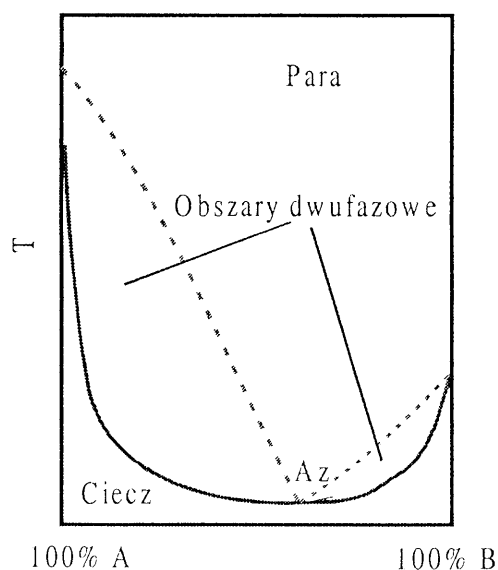
Roztwory nie posiadające ekstremów na krzywej ciśnienia pary nasyconej lub temperatury wrzenia nazywa się **zeotropami**. Roztwory wykazujące maksimum lub minimum na takich krzywych, jak na rysunkach 5.5.4 – 5.5.7, noszą nazwę **azeotropów**. Można mówić o zeotropach i azeotropach dodatnich lub ujemnych, w zależności od tego, jakie wykazują odchylenia od prawa Raoult'a. W przypadku azeotropów, krzywe cieczy i pary mają trzy punkty wspólne: dwa dla czystych składników oraz punkt azeotropowy. W punktach tych ciecz i para mają identyczny skład.

Roztwory cieczy wykazujących nieograniczoną rozpuszczalność nazywa się układami **homoazeotropowymi**, na przykład, roztwór woda – kwas azotowy, lub **homozeotropowymi**, na przykład, roztwory benzen – toluen, pentan – heksan.

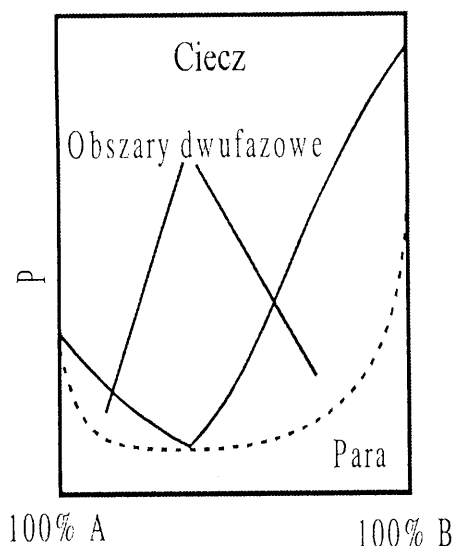
Układ dwóch cieczy o ograniczonej rozpuszczalności nie wykazujący maksimum ani minimum ciśnienia pary (lub temperatury wrzenia) nazywa się układem **heterozeotropowym**. Przykładami heterozeotropów są układy utworzone przez wodę i kwas benzoesowy lub wodę i kwas salicylowy. Układy cieczy o wzajemnie ograniczonej rozpuszczalności



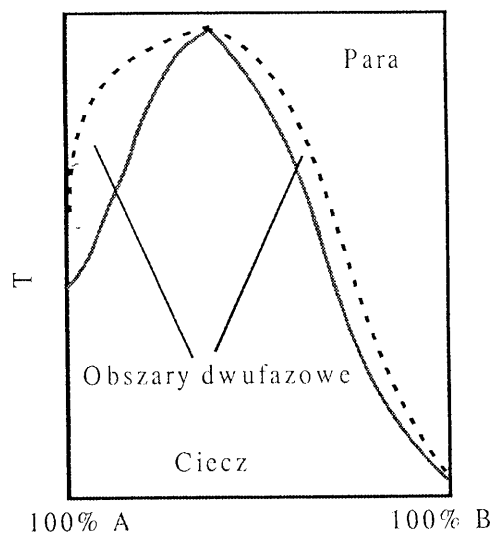
Rysunek 5.5.4. Azeotropia dodatnia. Izotermy skraplania pary (linia przerywana) i wrzenia (linia ciągła); Az – punkt azeotropowy



Rysunek 5.5.5. Azeotropia dodatnia. Izobary skraplania pary (linia przerywana) i wrzenia (linia ciągła); Az – punkt azeotropowy



Rysunek 5.5.6. Azeotropia ujemna. Izotermy skraplania pary (linia przerywana) i wrzenia (linia ciągła); Az – punkt azeotropowy



Rysunek 5.5.7. Azeotropia ujemna. Izobary skraplania pary (linia przerywana) i wrzenia (linia ciągła); Az – punkt azeotropowy

wykazujące maksimum lub minimum temperatury wrzenia (i ciśnienia pary) nazywa się układami **heteroazeotropowymi**. W praktyce znane są tylko heteroazeotropie dodatnie, na przykład, woda – furfuroł, woda – anilina, woda – butanol, woda – ksylen.

Jeżeli ciecz tworzą mieszaniny azeotropowe, to nie można ich rozdzielić na składniki za pomocą zwykłej destylacji i należy stosować inne metody. Na przykład, w celu rozdzielenia azeotrofu etanol–woda najczęściej stosuje się substancje wiążące wodę chemicznie, takie jak tlenek wapnia. Azeotrop etanol – woda można rozdzielić także przez dodanie trzeciego składnika tworzącego azeotrop trójskładnikowy (na przykład benzenu) i oddestylowanie azeotrofu. Wtedy najpierw oddestylowuje azeotrop trójskładnikowy, w wyniku czego usuwana jest z układu woda. Roztwór etanolu i benzenu powstały po oddestylowaniu wody tworzy azeotrop dwuskładnikowy wrzący w wyższej temperaturze. Roztwór wskutek destylacji rozdzieliła się na czysty etanol i azeotrop etanol – benzen. Azeotrop etanol – benzen miesza się później znowu z azeotropem etanol – woda w celu utworzenia azeotrofu trójskładnikowego i wydzielenia następnych porcji czystego etanolu.

5.5.3. Metody oznaczania zawartości wody

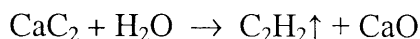
Zawartość wody w substancjach wpływa na właściwości fizykochemiczne materiału i niekiedy decyduje o jego przydatności, stąd też w przemyśle występuje potrzeba stałej kontroli obecności i zawartości wody w surowcach, półproduktach oraz produktach końcowych.

Do oznaczania wody stosowane są różne metody, dostosowane do właściwości fizykochemicznych analizowanych substancji, rodzaju oznaczanej wody i konkretnych warunków pomiarowych.

Różne **metody oznaczania zawartości wody** można sklasyfikować w następujące grupy:

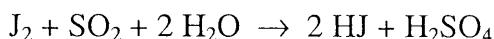
- 1) metody, w których wodę usuwa się z materiału w postaci **pary wodnej**,
- 2) metody, w których przeprowadza się **reakcję chemiczną** z udziałem wody:

Metoda acetylenowa:



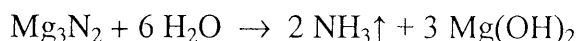
W metodzie tej o zawartości wody wnioskuje się na podstawie ilości powstającego acetyleny.

Metoda Fischera:



Metoda ta polega na miareczkowaniu próbki odczynnikiem Fischera (zawierającym jod, pirydynę i metanol). Koniec miareczkowania najłatwiej jest zauważyć potencjometrycznie, ale można go także rozpoznać wizualnie, na podstawie brązowego zabarwienia roztworu, powodowanego nadmiarem wprowadzanego odczynnika Fischera albo też stosować specjalny wskaźnik.

Metoda magnezowa:



W metodzie tej, o ilości oznaczanej wody świadczy ilość gazowego amoniaku wydzielającego się w reakcji, absorbowanego w znanej ilości kwasu siarkowego, którego nadmiar oznacza się następnie poprzez miareczkowanie za pomocą roztworu NaOH.

- 3) Metody, w których stosuje się bezwodne rozpuszczalniki do **destylacji mieszaniny azeotropowej** zawierającej wodę.
- 4) **Metody fizyczne**, na przykład, oznaczanie współczynnika załamania światła, stałej dielektrycznej, przewodnictwa itp. Dla oznaczania małych ilości wody w rozpuszczalnikach organicznych szeregu alifatycznego i do badania substancji stałych (nierozpuszczalnych w alkoholu) stosuje się metody kriohydratyczne (ebulioskopowe i krioskopowe). Metoda kalorymetryczna oparta jest na mierzeniu przyrostu temperatury na skutek reakcji między wodą pochodzącą z badanej substancji i dodanym bezwodnym odczynnikiem, na przykład H_2SO_4 .

Zawartość wody może być wyznaczana przy użyciu różnych **technik analitycznych**: wagowo, objętościowo, gazometrycznie itp.

Metody oznaczania wody można też podzielić na pośrednie i bezpośrednie.

Metody pośrednie należą do najprostszych i polegają na tym, że odważoną próbkę suszymy lub prażymy w określonej temperaturze do stałej masy, a stratę masy przyjmujemy za zawartość wody w badanej substancji. Ten sposób postępowania możemy stosować, gdy substancja nie zawiera lotnych składników oprócz wody i gdy nie ulega ona rozkładowi, utlenianiu, redukcji, hydrolizie lub innym procesom, które powodują zmiany masy.

W oznaczaniu wody metodą pośrednią, próbka substancji jest suszona albo w temperaturze pokojowej w obecności środków pochłaniających wilgoć, albo w suszarkach w temperaturze około 110°C lub też prażona w jeszcze wyższych temperaturach. Suszenie może się odbywać pod ciśnieniem atmosferycznym lub w próżni. Przed rozpoczęciem analizy należy ustalić, do jakiej temperatury można i należy ogrzewać daną substancję, a następnie, w jakim czasie da się to wykonać, ponieważ zbyt długie przedłużanie ogrzewania może być niepożądane ze względu na ewentualność ubocznych reakcji rozkładu lub utlenienia próbki. Zwykle substancje organiczne suszy się w temperaturze $103\text{--}107^\circ\text{C}$, nieorganiczne – w $115\text{--}120^\circ\text{C}$, a czasem w trochę wyższych temperaturach. Nie są to jednak reguły bezwzględne, gdyż na przykład usunięcie ostatnich resztek wody z tlenku glinu wymaga prażenia w temperaturach $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Materiały rozkładające się w temperaturze około 100°C suszy się w temperaturze pokojowej w eksykatorze zawierającym substancje

pochłaniające wilgoć lub w 40–70°C, w suszarce próżniowej. W niektórych przypadkach stosuje się suszenie substancji w strumieniu wysuszonego powietrza. Metoda oznaczania wody przez suszenie badanego materiału jest najprostszą i najczęściej stosowaną, lecz nie nadaje się zupełnie do badania substancji ciekłych.

Oznaczenie zawartości wody **metodą bezpośrednią** polega na odpędzeniu wody z próbki w strumieniu suchego powietrza lub gazu obojętnego, pochłonięciu pary wodnej w odpowiednim odczynniku i określeniu przyrostu jego masy. Do ilościowego zatrzymywania pary wodnej stosowane są najczęściej bezwodny chlorek wapnia i chloran(VII) magnezu $Mg(ClO_4)_2$, umieszczone w szeregu. Do bezpośrednich metod oznaczania wody należy także **metoda ksylenowa**. Jej istota polega na tym, że do badanej próbki dodaje się ksylenu i oddestylowuje wodę wraz z ksylenem. Ponieważ po skropleniu obie ciecze tworzą nie mieszające się fazy, możliwy jest bezpośredni pomiar objętości wydzielonej z próbki wody.

W zależności od warunków suszenia i potrzeb charakterystyki substancji, w analizie technicznej określa się następujące rodzaje wilgotności ciał stałych:

Wilgotność przemijająca – jest to wyrażona w procentach ta część wody zawartej w ciele stałym, którą traci ono podczas suszenia w powietrzu w określonych warunkach, osiągając stan równowagi z wilgotnością atmosferyczną.

Wilgotność próbki powietrzno-suchej – jest to wyrażona w procentach ta część zawartej w ciele stałym wody, którą to ciało wstępnie wysuszone w powietrzu traci podczas suszenia w suszarce w określonych warunkach. Wilgotność tę najczęściej oznacza się przez suszenie w suszarce albo metodą ksylenową.

Wilgoć całkowita – jest to wyrażona w procentach suma wilgotności przemijającej i wilgotności próbki powietrzno-suchej, odniesiona do wyjściowej masy próbki zupełnie nie suszonej.

Oznaczanie wody metodą suszarkową

Metoda ta polega na określeniu masy badanej substancji przed i po wysuszeniu w suszarce. Suszenie i ważenie powtarza się aż do uzyskania stałej masy, to jest – dopóki wyniki dwóch kolejnych ważen nie będą się różnić między sobą mniej niż o 0,0002 g. Procentową zawartość wody badanej substancji określa się z ubytku jej masy w czasie suszenia.

Dla szybszego wysuszenia substancji zalecane jest maksymalne zwiększenie jej powierzchni – w tym celu przed oznaczeniem badany obiekt powinien być rozdrobniony na proszek albo pocięty na drobne kawałki.

Oznaczanie wody metodą destylacji azeotropowej

Metoda ta polega na wydestylowaniu wody z badanej próbki w postaci mieszaniny azeotropowej (azeotrop dodatni), najczęściej z węglowodorami aromatycznymi (benzen, toluen, ksylen) lub z chloroformem albo czterochlorkiem węgla. Spośród wymienionych składników azeotropujących wodę najczęściej stosowany jest ksylen, który daje mieszaninę azeotropową o największej zawartości wody, stąd nazwa metody – **ksylenowa**. Skład i temperatury wrzenia różnych mieszanin azeotropowych z wodą podano w tabeli 5.5.1. Analizę zawartości wody tą metodą umożliwia fakt, że węglowodory azeotropujące nie mieszają się z wodą i oznaczenie kończy się odczytaniem objętości wydestylowanej wody.

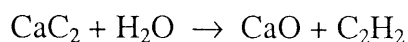
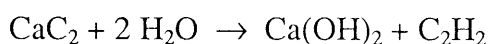
Metody destylacji azeotropowej stosowane są do oznaczania zawartości wody w artykułach spożywczych, nasionach, proszkach, wszystkich rodzajach paliw stałych i ciekłych, smarów, smół i innych substancjach organicznych, kiedy badany materiał zawiera nie mniej niż 0,2 % wody.

Tabela 5.5.1. Charakterystyka często stosowanych układów azeotropowych zawierających wodę

Składniki azeotropu (oprócz wody)	Temperatura wrzenia czystych składników °C	Temperatura wrzenia mieszaniny azeotropowej °C	Zawartość wody w mieszaninie azeotropowej %
Etanol	78,3	78,15	5,0
Etanol–benzen	78,3 – 80,6	64,9	7 (+19 % etanol)
Czterochlorek węgla	77,0	66,0	4,0
Benzen	80,6	69,2	8,8
Toluen	110,7	84,1	19,6
o-ksylen	144,3	93,6	
m-ksylen	139,0 – 139,6	91,6 – 94,5	około 40
p-ksylen	138,4	90,0 – 91,0	68,2

Oznaczanie wody metodą acetylenową

Metoda ta polega na gazomierniczym określeniu ilości acetyleny, który powstaje na skutek reakcji wody zawartej w badanej substancji z węglikiem wapnia (karbidem).



Wytworzony w tych reakcjach acetylen zbiera się do biurety i określa jego objętość. Ponieważ wzajemny udział obu reakcji nie jest ściśle określony, dla wyznaczenia ilości wody w badanej próbce konieczne jest porównanie objętości wytworzonego acetyleny z jego objętością powstałą podczas reakcji karbidu ze znaną ilością wody, czyli wymagane jest wstępne określenie tak zwanej wydajności acetylenowej.

Metoda acetylenowa może być stosowana do oznaczania zawartości wody zarówno w sypkich ciałach stałych, jak i w cieczach.

5.5.4. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest praktyczne zapoznanie z metodami określania zawartości wody w różnych substancjach: metodą suszarkową i gazomierniczą (acetylenową) dla oceny zawartości wody w materiałach stałych oraz metodą destylacji azeotropowej (ksylenową) dla oceny zawartości wody w cieczach.

Zadania

- Oznaczyć metodą suszarkową zawartość wody w próbce piasku i przeanalizować przebieg suszenia – prowadzący ćwiczenia podaje temperaturę (z zakresu 50–160°C) i ewentualnie czas suszenia oraz wskazuje jeden z możliwych sposobów pracy wagosuszarki. Do wyboru są trzy metody suszenia próbki w wagosuszarce:
 - suszenie do uzyskania stałej masy próbki,
 - suszenie do uzyskania stałej masy próbki lub do upływu zadanego czasu suszenia,
 - suszenie do upływu zadanego czasu suszenia.

Uwzględniając, że w metodach tych możliwe jest określenie wilgotności w stosunku do początkowej masy próbki, procentowej zawartości suchej masy w próbce lub

wilgotności w stosunku do masy suchej próbki, do wyboru jest siedem sposobów pracy wagosuszarki.

2. Oznaczyć metodą ksylenową zawartość wody w próbce oleju silnikowego.
3. Oznaczyć metodą acetylenową zawartość wody w próbce piasku.

Wodę, której ilość należy oznaczyć, dodaje do odważonych próbek analizowanych substancji (olej i piasek) prowadzący ćwiczenia.

Sprzęt i odczynniki

Do zadania 1:

- 1) wagosuszarka, pokazana na rysunku 5.5.8,
- 2) szalka jednorazowa, szkiełko zegarkowe lub jedna z części szalki Petriego,
- 3) komputer z oprogramowaniem do wagosuszarki
- 4) instrukcja obsługi wagosuszarki oraz współpracującego z nią programu komputerowego.

Do zadania 2:

- 1) zestaw do destylacji pokazany na rysunku 5.5.9,
- 2) płaszcz grzejny,
- 3) autotransformator,
- 4) bagietka szklana,
- 5) ksylen nasycony wodą.

Do zadania 3:

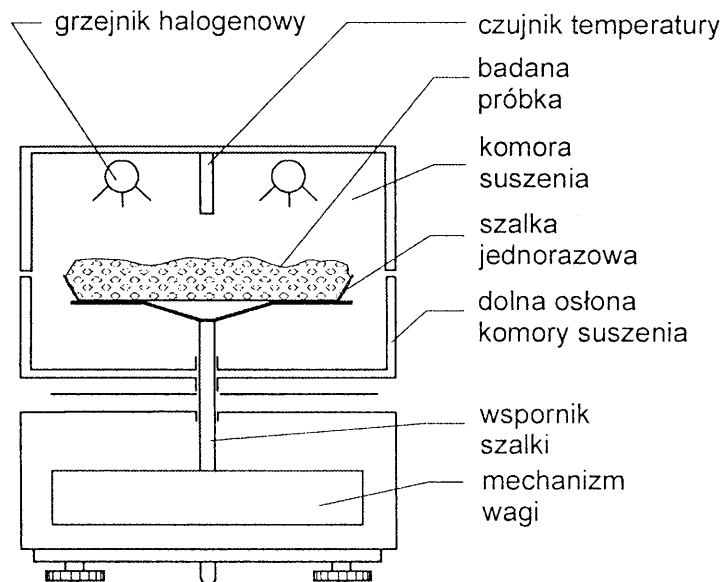
- 1) zestaw pokazany na rysunku 5.5.10,
- 2) barometr ciśnienia atmosferycznego,
- 3) termometr do pomiaru temperatury otoczenia,
- 4) techniczny sproszkowany węgiel wapniowy (karbid),
- 5) granulki ołowiane.

Analiza wilgotności metodą suszarkową

Tradycyjna metoda suszarkowa wymaga ważenia, suszenia, chłodzenia próbki, ponownego ważenia, obliczenia wyników i, dla pewności pomiaru, cykl taki powtarzany jest wielokrotnie. Jest to więc metoda czasochłonna i może wprowadzać kumulujące się błędy. Znacznie szybciej (przeciętnie w czasie 3 do 20 minut) i dokładniej zawartość wilgoci w ciałach stałych można określić w wagosuszarkach. Pozwalają one uniknąć błędów ważenia i błędów związanych ze zmianą wilgotności w metodzie tradycyjnej, w której próbka przenoszona jest wielokrotnie między piecem a wagą, zmiany masy próbki w trakcie suszenia można również przekazać do komputera i sporządzić dokumentację pomiaru.

Wagosuszarka składa się z precyzyjnej wagi laboratoryjnej oraz połączonej z nią komory suszenia, zapewniającej stabilną temperaturę podczas pomiaru (rysunek 5.5.8). Istota jej działania sprowadza się do:

- ważenia badanej próbki: przed suszeniem, w trakcie suszenia i po wysuszeniu,
- suszenia próbki bez potrzeby przenoszenia jej do komory suszenia,
- automatycznego zakończenia pomiaru, gdy nastąpi całkowite odparowanie wody z próbki (suszenie do stałej masy) lub gdy upłynie nastawiony, żądany czas suszenia,
- automatycznego wyliczenia wyników suszenia według przyjętego sposobu pracy i celu analizy (wilgotność określana w stosunku do masy początkowej próbki, procentowa zawartość suchej masy w próbce lub wilgotność określana w stosunku do masy suchej próbki),



Rysunek 5.5.8. Schemat budowy wagosuszarki

- przekazania danych z pomiarów do komputera dla sporządzenia krzywej suszenia (także na bieżąco w trakcie pomiaru, co ważne jest dla stwierdzenia czy suszenie przebiega bez zakłóceń), tworzenia raportu z pomiarów i zapisania go na dysku komputera oraz dla dokonywania obliczeń statystycznych.

Szczegółowy opis obsługi wykorzystywanego w ćwiczeniu modelu wagosuszarki oraz współpracującego z nią programu komputerowego znajduje się przy przyrządzie. Przed wykonaniem zadania należy zapoznać się z instrukcjami ich obsługi.

Przed wykonaniem pomiaru wilgotności próbki należy przygotować wagosuszarke do pracy. Po wypoziomowaniu wagi otworzyć górną pokrywę komory suszenia i włączyć zasilanie elektryczne. Na wyświetlaczach wagi ukażą się następujące napisy:

- na wyświetlaczu temperatury – aktualna temperatura w komorze,
- na wyświetlaczu głównym (masy i wilgotności) – napis -tEst-,
- na wyświetlaczu czasu suszenia – zmieniająca się od 0 do 3 minut wartość czasu. Jest to czas niezbędny do unormowania się parametrów cieplnych urządzenia. Następnie wyświetlacz odmierza kolejne 3 minuty – jest to czas niezbędny dla temperaturowej stabilizacji komory ważenia,
- wyświetlacz sposobu pracy pozostaje ciemny.

Czekając na przygotowanie wagosuszarki do pracy, należy uruchomić program komputerowy zbierający z niej dane pomiarowe i dokonujący stosownych obliczeń. Sprawdzić czy opcje ustawienia programu są prawidłowe, zgodne z instrukcją znajdującą się przy komputerze. Dla zapoznania się z pracą programu można skorzystać z wcześniejszych pomiarów suszenia, wczytując przykładowe zbiory z dysku komputera.

Po wstępnych czynnościach rozruchowych wagosuszarke przeprowadzi swój test. W tym czasie będą wyświetlane różne sekwencje znaków, a następnie na wyświetlaczu masy pokaże się 0.000 – co oznacza, że urządzenie jest już gotowe do pracy.

W celu przeprowadzenia pomiaru wilgotności należy wprowadzić do wagosuszarki sposób jej pracy i parametry suszenia. Dokładny opis ich ustawiania i zapamiętania dla modelu wagosuszarki wykorzystywanego w ćwiczeniu znajduje się przy przyrządzie. (Dla materiałów, które łatwo oddają wodę zaleca się ustawić krótki czas próbkowania, tj. czas pojedynczego cyklu ważenia, a dla materiałów, które trudniej oddają wodę – czas próbkowania powinien być dłuższy i dobrany eksperymentalnie. Zakres czasów próbkowania dla modelu wagosuszarki wykorzystywanego w ćwiczeniu wynosi od 1 do 59 sekund – dla

wykonania ćwiczenia zalecany jest czas próbkowania około 10 sekund.) Po zapamiętaniu wprowadzonych wartości będą one przechowywane w pamięci przyrządu i przy kolejnych pomiarach i uruchomieniach wagosuszarki nie trzeba ich ponownie wprowadzać.

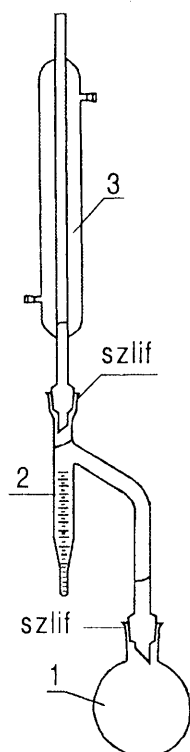
Po zaprogramowaniu wagosuszarki należy wykonać następujące czynności:

1. Położyć na talerzyku wagi jednorazową szalkę lub inne płaskie naczynie, w którym umieszczona będzie badana próbka. Jeżeli wskazanie wyświetlacza masy jest różne od zera, należy wytarować wagę przez naciśnięcie przycisku TARE na konsoli przyrządu.
2. Zdjąć jednorazową szalkę i równomiernie rozłożyć na niej około 5–10 cm³ (minimum 4 g dla modelu wagosuszarki wykorzystywanego w ćwiczeniu) badanej próbki (piasku) – wodę do piasku dodaje prowadzący ćwiczenia.
3. Ponownie umieścić jednorazową szalkę z badaną próbką na talerzyku wagi. Na wyświetlaczu cyfrowym masy i wilgotności zostanie wyświetlona masa netto próbki – masa początkowa.
4. Zamknąć górną pokrywę wagosuszarki.
5. Naciśnąć przycisk START na konsoli wagi – na poszczególnych wyświetlaczach pojawią się nastawione wcześniej parametry pracy.
6. Uruchomić opcję zbierania danych przez program komputerowy, wybierając na ekranie monitora opcję WYKRES i „klikając” myszą na przycisk START.
7. Po ponownym naciśnięciu przycisku START na konsoli wagosuszarki rozpocznie się proces oznaczania ilości wody w badanej próbce:
 - zaświecą się żarówki halogenowe ogrzewające komorę suszenia – regulator temperatury będzie powodował ich okresowe wyłączenie,
 - na wyświetlaczu temperatury wskazywana będzie aktualna temperatura w komorze suszenia (orientacyjny czas nagrzewania komory suszenia do 100°C wynosi około 1 minuty),
 - na wyświetlaczu wilgotności wyświetlana będzie wartość wyliczona dla wybranego i zaprogramowanego sposobu pracy,
 - na wyświetlaczu czasu suszenia wyświetlany będzie, w zależności od wybranego i zaprogramowanego sposobu pracy, czas od rozpoczęcia pomiaru lub czas pozostały do zakończenia pomiaru,
 - na ekranie monitora komputerowego wyświetlany będzie bieżący obraz procesu suszenia próbki.
8. Po automatycznym zakończeniu suszenia (po uzyskaniu stałej masy próbki lub po upływie zaprogramowanego czasu suszenia – w zależności od wybranego sposobu suszenia) wynik pomiaru zostanie zapamiętany na wyświetlaczu wilgotności wagosuszarki.
9. Naciśnięcie przycisku TARE na konsoli wagi spowoduje zakończenie pomiaru, a na wyświetlaczu masy zostanie wyświetlona końcowa masa próbki.
10. Zakończyć zbieranie danych przez program komputerowy „klikając” myszą na przycisk KONIEC na ekranie monitora.

Po zakończeniu pomiaru wydrukować jego wyniki w postaci raportu z suszenia, zawierającego wykres przebiegu suszenia i statystykę pomiaru. W sprawozdaniu z wykonanego ćwiczenia podać również masę próbki wilgotnej i suchej, zawartość wody w próbce oraz skomentować przebieg suszenia i dokładność pomiaru wilgotności.

Analiza zawartości wody metodą ksilenową

Zestaw destylacyjny do analizy zawartości wody metodą ksilenową, pokazany na rysunku 5.5.9, składa się z okrągłodennej kolby (1) o pojemności 250 cm³ połączonej z chłodnicą wodną (3) i wykalibrowanym odbieralnikiem (2).



Rysunek 5.5.9. Zestaw do oznaczania zawartości wody metodą ksylenową (1 – kolba, 2 – odbieralnik destylatu, 3 – chłodnica wodna)

W kolbie (1) odważa się (na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g) próbkę około 25 g badanego oleju, dodaje 60–70 cm³ klarownego ksylenu nasyconego wodą i kilka kawałków porcelanki. Po wprowadzeniu przez prowadzącego ćwiczenia próbki wody zawartość kolby miesza się a następnie poddaje destylacji. W tym celu montuje się zestaw według rysunku 5.5.9, umieszczając kolbę w płaszczu grzejnym zasilanym przez autotransformator.

Pierwsze 5 cm³ mieszaniny wody i ksylenu należy oddestylować powoli (napięcie na autotransformatorze nastawić na około 110 V), po czym ogrzewa się kolbę mocniej, tak aby destylat spływał z chłodnicy (3) do odbieralnika (2) z szybkością 2–4 kropli na sekundę. Destylację kończy się, gdy zbierający się w odbieralniku i przelewający się ponownie do kolby (1) ksylen jest klarowny, a objętość dolnej warstwy wodnej w ciągu 5 minut nie powiększa się. Na kilka minut przed końcem ogrzewania zamyka się dopływ wody do chłodnicy, aby gorące pary ksylenu zmyły krople wody z wewnętrznych ścianek chłodnicy i odbieralnika. Po wyłączeniu ogrzewania i ostygnięciu zestawu odłącza się chłodnicę i bagietką spycha kropelki

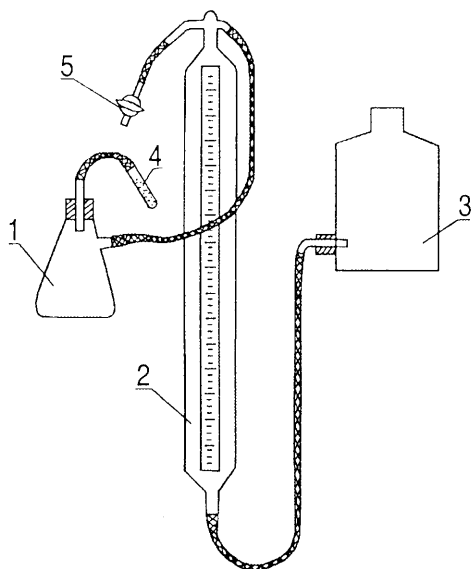
wody przylegające do wewnętrznych ścianek odbieralnika, tak aby połączyły się ze znajdującą się na jego dnie warstwą wodną. Gdy destylat w odbieralniku osiągnie temperaturę pokojową, po dokładnym rozwarstwieniu się obydwu faz (wody i ksylenu), odczytuje się objętość wody oddestylowanej z badanej próbki oleju.

Odpędzony ksylen, przesączony przez bibułę, służy do dalszych oznaczeń. Przy prowadzeniu oznaczenia wody metodą ksylenową bardzo istotne jest przestrzeganie czystości zestawu destylacyjnego; krople wody przylegają do brudnych ścianek powodując błędy oznaczenia. Dlatego, jeśli zestaw wykazuje oznaki zanieczyszczenia, należy go dokładnie odtłuścić i umyć, a następnie wysuszyć strumieniem czystego, najlepiej ciepłego powietrza.

Analiza zawartości wody metodą acetylenową

Zestaw do oznaczania wody metodą acetylenową, pokazany na rysunku 5.5.10, składa się z erlenmajerki o pojemności 250 cm³ z bocznym tubusem (1), połączonej od góry elastycznym węzłem z małą probówką (4) zawierającą sproszkowany karbid a poprzez boczny tubus z biuretą (2), służącą do mierzenia objętości gazu. Dolna część biurety połączona jest z naczyniem poziomującym (3) z zabarwioną solanką, służącym do wyrównywania ciśnienia w biurecie.

Przed przystąpieniem do oznaczania zawartości wody w badanej substancji należy określić tzw. wydajność acetylenową karbidu. W tym celu do naczynia reakcyjnego odważa się 25 g wysuszonego piasku, 100 g suchych granulek ołowianych i dodaje około 1,5 g wody odważonej z dokładnością do 0,0002 g. Wodę odważa się “na wylew”, to znaczy waży się naczynie z wodą i mokre naczynie po wylaniu wody. W małej probówce odważa się na wadze technicznej około 5 g sproszkowanego karbidu. Następnie, za pomocą naczynia poziomującego (3) wypełnia się solanką biuretę (2) do kreski zerowej a probówkę (4) z karbidem łączy się szczelnie z naczyniem reakcyjnym (1) w ten sposób, aby karbid nie



Rysunek 5.5.10. Zestaw do oznaczania wody metodą acetylenową (1 – naczynie reakcyjne, 2 – biureta, 3 – naczynie poziomujące, 4 – próbówka ze sproszkowanym karbidem, 5 – kran łączący biuretę z atmosferą)

dostał się do wnętrza naczynia (zapewnia to zgięcie dłonią węża łączącego próbkę z naczyniem).

Po połączeniu naczynia reakcyjnego z biuretą otworzyć kran (5) przy biurecie, aby ciśnienie wewnątrz przyrządu wyrównało się z ciśnieniem atmosferycznym, w razie potrzeby ponownie doprowadzić poziom cieczy do kreski zerowej i zamknąć kran (5).

Teraz można wsypywać małymi porcjami karbid z próbki (4) do naczynia reakcyjnego (5) wstrząsając nim energicznie. Wytworzony w wyniku reakcji acetylen zaczyna wypełniać biuretę (2), wypierając z niej solankę do naczynia poziomującego (3). Podczas oznaczania nie należy dopuszczać do nadmiernego wzrostu ciśnienia gazu w zestawie, gdyż może to powodować straty acetyleny wskutek nawet drobnych nieszczelności

aparatury. Zapobiega się temu przez równoczesne opuszczanie naczynia poziomującego (3) wraz ze wzrostem objętości wydzielonego acetyleny i spadkiem poziomu cieczy w biurecie (2). Koniec reakcji karbidu z wodą zawartą w próbce piasku poznaje się po stałym, nie zmieniającym się poziomie cieczy w biurecie, pomimo dodawania nowych porcji karbidu.

Po wyrównaniu się temperatury gazu w biurecie z temperaturą otoczenia, co trwa około 5 minut, nie rozłączając zestawu, przez podnoszenie lub opuszczanie naczynia poziomującego (3) doprowadza się poziom cieczy w biurecie (2) i naczyniu poziomującym do jednakowej wysokości. Odczytuje się objętość zebranego acetyleny oraz ciśnienie atmosferyczne i temperaturę na termometrze znajdującym się w pobliżu biurety.

Ilość wody równoważną 1 cm³ acetyleny w warunkach normalnych – wydajność acetylenową a – oblicza się według następującego wzoru:

$$a = \frac{c \cdot (273 + t) \cdot 760}{v \cdot p \cdot 273}$$

gdzie: a – wydajność acetylenowa [g H₂O/cm³ C₂H₂],

c – odważka wody [g],

t – temperatura otoczenia – dokładniej: temperatura wydzielonego acetyleny [°C],

v – objętość wydzielonego acetyleny [cm³],

p – ciśnienie barometryczne [mm Hg].

Po określeniu wydajności acetylenowej można przystąpić do oznaczenia zawartości wody w analizowanym ciele stałym. W tym celu należy dokładnie odważyć próbkę badanego materiału sypkiego (piasek) – próbkę wody dodaje do odważonego materiału prowadzący ćwiczenia – i dalej postępować jak przy określaniu wydajności acetylenowej.

Procentową zawartość wody w badanej próbce oblicza się według wzoru:

$$x = \frac{100 \cdot 273 \cdot a \cdot v \cdot p}{(273 + t) \cdot c \cdot 760}$$

gdzie: v, t, p – jak przy obliczaniu wydajności acetylenowej,

a – ilość wody odpowiadająca 1 cm³ acetyleny, tj. wydajność acetylenowa [g H₂O/cm³ C₂H₂],

c – odważka analizowanej substancji [g].

piasku

Oprócz procentowej zawartości wody w badanej próbce należy również określić bezwzględną ilość wody dodanej przez prowadzącego ćwiczenia, także posługując się wartością wydajności acetylenowej.

Przy wykonywaniu analizy na zawartość wody w rzeczywistych, a nie modelowych materiałach, wielkość ich próbki dobiera się w zależności od przewidywanej zawartości wody. I tak, dla przewidywanej zawartości wody 0,2–3,0 % masa próbki powinna wynosić około 100 g, dla zawartości wody 3,1–6,0 % stosuje się próbki około 50 g, a przy większej niż 6,0 procentowej zawartości wody – około 20 g. W przypadku próbek o masie powyżej 50 g, pojemność naczynia reakcyjnego (1) powinna być większa niż w opisanym zestawie i wynosić 500 cm³.

Literatura

1. Pigoń K., Ruziewicz Z., *Chemia fizyczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1980.
2. Penkala T., *Zarys krystalografii*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1976.
3. Penkala T., *Podstawy chemii ogólnej*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1969.
4. Minczewski J., Marczenko Z., *Chemia analityczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1997.
5. Cygański A., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1999.
6. Praca zbiorowa, *Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, tom 1 – Przemysłowe laboratorium analizy chemicznej*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1954.
7. Praca zbiorowa, *Kontrola analityczna w przemyśle chemicznym, tom 3 i 4 – Analiza produktów nieorganicznych*, Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa 1955 i 1956.
8. Struszyński M., *Analiza ilościowa i techniczna*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa 1954.
9. Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan W.B., *Azeotropnyje smiesi*, Khimia, Leningrad 1971.
10. Siniukow W., *Woda – substancja zagadkowa*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1994.
11. Czarnecki L., Broniewski T., Henning O., *Chemia w budownictwie*, Arkady, Warszawa 1994.
12. Instrukcja obsługi wagosuszarki WPS 210S (firmy RADWAG) 1999.