

PŮVODNÉ OZNÁMENIA**Diskontinuitné coulometrické stanovenie vody
v kvapalných uhľovodíkoch**

F. ONUŠKA

Chemko, n. p., Oddelenie technického rozvoja, Strážske

Najzaužívanejšou metódou na stanovenie nízkych koncentrácií vody v kvapalných uhľovodíkoch je metóda K. Fischera [1], ktorú upravil A. F. Pyrah [2]. Oproti tejto metóde stanovenia malých koncentrácií vody v kvapalných uhľovodíkoch má veľké prednosti coulometrické stanovenie pre svoju jednoduchosť. Princípom uvedenej metódy je elektrolýza vody, ktorá sa zachytí na tenkom filme P_2O_5 , nanesenom na platinových elektródach, kde dochádza k elektrolýze.

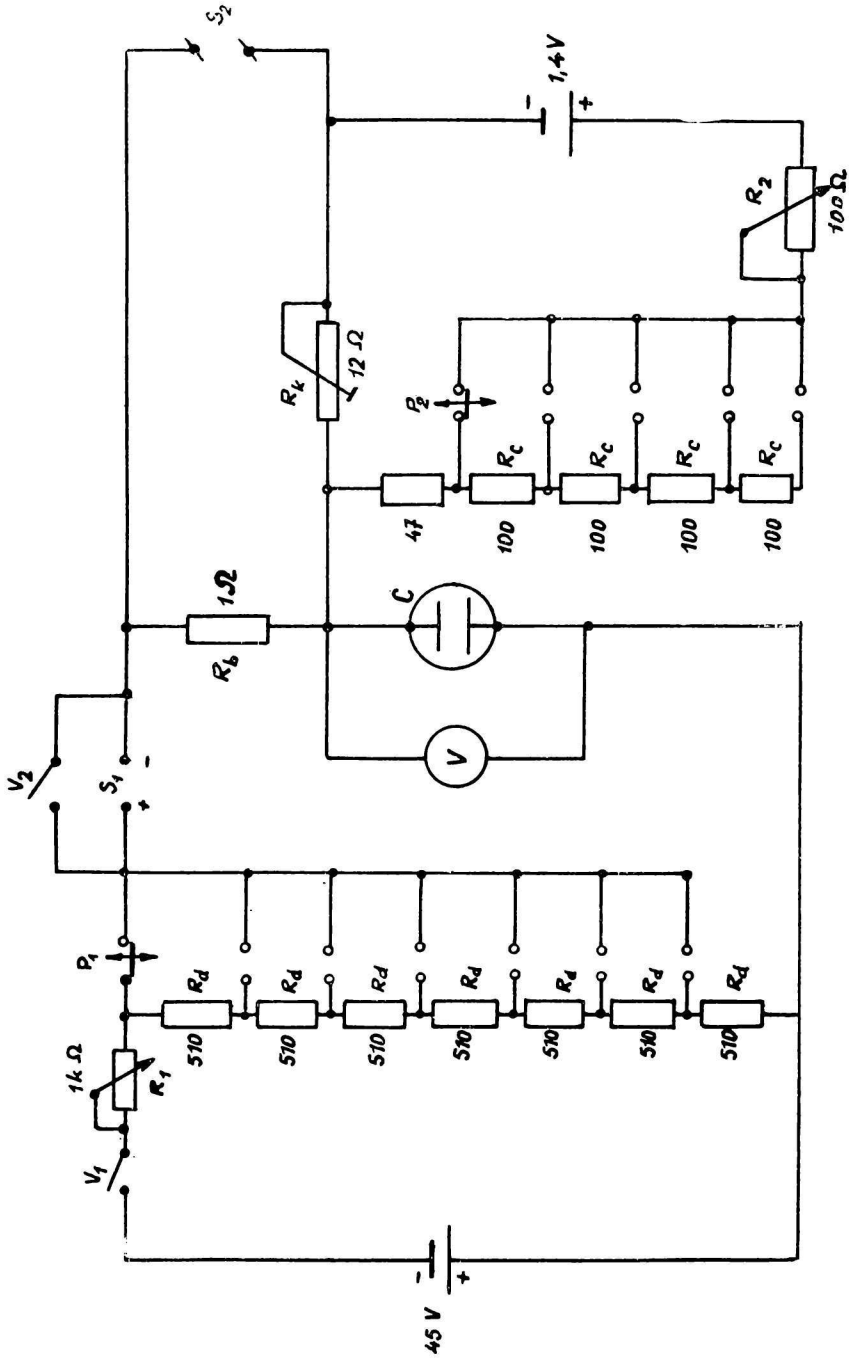
Coulometrické stanovenie vody vypracoval už r. 1956 E. S. Taylor [3] a podrobne ho opísali F. A. Keidel [4] a L. G. Cole [5] pre kontinuítne stanovenie vody v plynoch s doplnkom pre kontinuítne stanovenie stopových množstiev vody v kvapalinách. U nás prvý prístroj opísali a zhotovili J. Souček a spolupracovníci [6].

Experimentálna časť*Merná cela a zariadenie*

Coulometrická cela sa zhotovila podľa F. A. Keidla [4] z platinového drôtu o priemere 0,2 mm, dĺžke cely 650 mm a vnútornom priemere 2 mm. Všetky súčiastky sa hydrofobizovali silikónovým olejom.

Coulometrický analyzátor (obr. 3) predstavuje celok v kovovej skrinke spojenej s kompenzačným zapisovačom MAW s rozsahom 2 mV, ktorý sa upravil na miliampér-meter o rozsahu 2 mA zaradením 1Ω bočníka R_b . Prístroj sa skonštruoval tak, aby bolo možné meniť napätie na coulometrickej cele C v rozsahu 0 — 50 V. Na tento účel slúži delič napätia zostavený z odporov R_d , ktorými sa mení veľkosť napätia pomocou prepínača póloh P_1 . Na jemné nastavenie napätia slúži premenlivý odpor R_1 . V obvode je zaradený vypínač V_1 na odpojenie batérie. Základný prúd sa premenným odporom R_k kompenzuje tak, aby bolo možné využiť celý rozsah kompenzačného zapisovača. Kompenzačný prúd tečúci odporom R_k hrubo nastavujeme zaradovaním odporov R_c do série prepínačom P_2 . Rozsah kompenzácie hrubo nastavíme zmenou odporu R_k . Napätie na článku sa meria depréžskym voltmetrom DHR-5 s rozsahom 50 V. Prúd tečúci celou možno zmerať miliampérmetrom, ktorý sa pripojí na svorky S_1 a vyradí sa vypínačom V_2 .

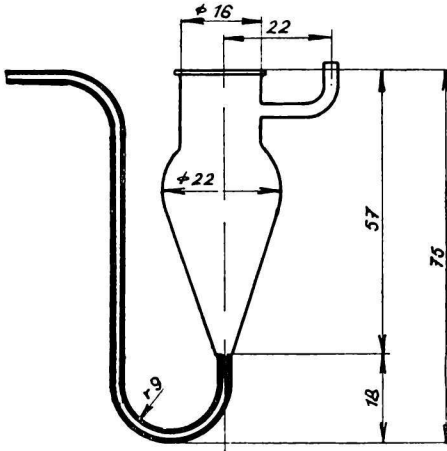
Ako zdroj napätia sa používa anódová batéria AB 90. Pre kompenzačný obvod je výhodný 1,5 V suchý článok (obr. 1).



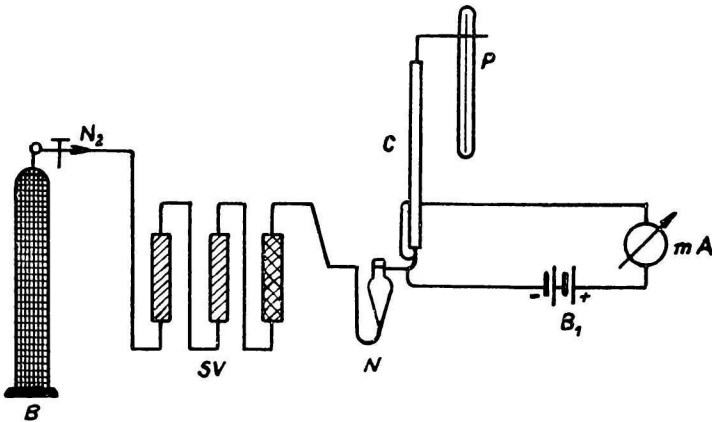
Obr. 1. Schéma zapojenia coulometrického analyzátoru vody.

Pracovný postup

Dusík ako nosný plyn sa privádza z ocelevej fľaše *B* cez redukčný ventil gumovou hadičkou, spojenou sô sušičmi *SV*. Prvý z nich je naplnený kyslíčnikom fosforečným, ďalšie dva molekulovým sítom Calsit 5A. Potom prechádza vzorkovacou nádobkou (obr. 2), ktorá je silikónovaná a je spojená s mernou celou *C*. Do ovzdušia vstupuje po prechode prietokomerom *P*. Optimálna rýchlosť prietoku dusíka je 60 — 120 ml/min. Vzorka sa vpichne cez penicilínovú zátku skalibrovanou injekčnou striekačkou v množstve 0,2 — 0,6 ml, podľa obsahu vody vo vzorke. Veľkosť plochy zakreslenej kompenzačným zapisovačom sa zmeria planimetrom alebo vážením vystrihnutej plochy (obr. 3).



Obr. Vzorkovacia nádobka.



Obr. 3. Celková schém

Výsledky a diskusia

Opísaným spôsobom sme analyzovali benzén, toluén a iné uhľovodíky. Spôľahlivosť metódy sa overila na paralelnom stanovení vody coulometricky. Výsledky sú v tab. 1. Interval spoľahlivosti sa určil podľa R. B. Deana a W. J. Dixona [7] a pre toto stanovenie je $3,372 \cdot 10^{-4} \pm (0,06 \cdot 10^{-4})$.

Tabuľka 1

Coulometrické stanovenie paralelných vzoriek

n	$y_i \cdot 10^{-4} \%$	$x - y_i$
1	3,34	0,032
2	3,37	0,002
3	3,38	0,008
4	3,40	0,028

$x = 3,372 \cdot 10^{-4}$, $R = 3,4 \cdot 10^{-4}$ až $3,34 \cdot 10^{-4} = 0,06 \cdot 10^{-4}$.

n — počet stanovení, x — aritmetický priemer, y_i — jednotlivé stanovenia, R — variačné rozpätie.

0,76) = $3,372 \pm 0,043 \cdot 10^{-4}$. Relatívna šírka intervalu spoľahlivosti je 2,5 %. Je to veľmi dobrá zhoda pre také nízke obsahy vody (tab. 2).

Z výsledkov tohto porovnania vidieť, že Fischerova metóda s indikáciou dead-stop poskytuje vyššie výsledky. Hodnota v tab. 2 v prípade Fischerovej metódy je aritmetickým stredom dvoch stanovení, avšak rozptyl je dosť značný. Príčina je pravdepodobne v tom, že pri takých nízkych obsahoch vlhkosti nie je možné zamedziť styku roztoku i činidla s ovzduším, pričom dochádza k absorpcii vzdušnej vlhkosti.

Tabuľka 2

Vzorka	$10^{-4} \%$ vody coulometricky	$x \cdot 10^{-4} \%$ vody Fischerovou metódou	Rozdiel v $10^{-4} \%$
toluén 1	72,5	77,8	5,3
toluén 2	74,0	76,5	2,5
toluén 3	113,0	118,0	5,0
toluén 4	132,0	146,0	14,0
toluén 5	13,8	15,1	1,3

Coulometrické stanovenie je vhodné aj na stanovenie vody v iných rozpúšťadlách, ktoré s P_2O_5 v mernej cele chemicky nereagujú. Dobré výsledky sa dosiahli aj pri stanovení vody v dietyléteri a vinylchloride. Nemožno však

touto metódou stanoviť vodu v esteroch mastných kyselín, napríklad vo vinylacetáte, ktorý znehodnotí celu.

Metóda sa dá použiť aj na nepriame stanovenie vlhkosti tuhých a sypkých látok, ako je napríklad difenyl a vyššie fenyly, ktoré sa rozpúšťajú v benzéne alebo v iných aromatických uhľovodíkoch.

Súhrn

Opisuje sa diskontinuitné coulometrické zariadenie na stanovenie vody v aromatických uhľovodíkoch. Vzorka uhľovodíka sa zo vzorkovacej nádobky unáša suchým dusíkom do coulometrickej cely, kde voda reaguje s kyslíčnikom fosforečným. Vzniknutá kyselina metafosforečná sa elektrolyticky rozkladá medzi dvoma platinovými elektródami. Kompenzačný zapisovač, slúžiaci ako miliampérmeter, zapisuje krivku závislosti intenzity elektrického prúdu od času. Zakreslená plocha je úmerná množstvu vody rozloženej elektrolyzou.

ПЕРИОДИЧЕСКОЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Ф. Онушка

Хемко, н. п., Отдел развития техники, Стражске

В работе описывается устройство для периодического кулонометрического определения воды в ароматических углеводородах. Образец углеводорода из сосуда, в котором он находится для исследования, уносится сухим азотом в кулонометрическую камеру, где вода реагирует с фосфорным ангидридом. Возникшая метафосфорная кислота электролитически разлагается между двумя платиновыми электродами. Компенсационный самописец, служащий в качестве миллиамперметра, записывает кривую зависимости интенсивности электрического тока от времени. Площадь, находящаяся под кривой, пропорциональна количеству воды разложенному электролизом.

DISKONTINUIERLICHE COULOMETRISCHE WASSERBESTIMMUNG IN FLÜSSIGEN KOHLENWASSERSTOFFEN

F. Onuška

Chemko, Nationalunternehmen, Abteilung für technische Entwicklung, Strážske

In der vorliegenden Arbeit wird eine diskontinuierliche coulometrische Vorrichtung für die Wasserbestimmung in aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Eine Probe des Kohlenwasserstoffs wird aus dem Probeentnahmegefäß mittels trockenen Stickstoffs in die coulometrische Zelle gebracht, wo das enthaltene Wasser mit Phosphor (V)-pentoxid reagiert. Die entstandene Metaphosphorsäure wird zwischen zwei Platin-

elektroden elektrolytisch hersetzt. Ein Kompensograph, der als Milliampereometer dient, registriert die Kurve der Abhängigkeit der Intensität des elektrischen Stroms von der Zeit. Die eingezeichnete Fläche ist proportional zur Menge des durch Elektrolyse zerlegten Wassers.

LITERATÚRA

1. Mitchell J., Smith D. M., *Aquametry*. Interscience, New York 1948.
2. Pyrah A. F., Robertson R. S., *J. Inst. Petrol.* **45**, 316 (1959).
3. Taylor E. S., *Refrig. Engng.* **64**, 41 (1956).
4. Keidel F. A., *Anal. Chem.* **31**, 2043 (1959).
5. Cole L. G., Czuka M., Mosley R. W., *Anal. Chem.* **31**, 2048 (1959).
6. Souček J., Příbyl M., Novák K., *Collection* **27**, 400 (1962).
7. Dean R. B., Dixon W. J., *Anal. Chem.* **23**, 636 (1951).

Do redakcie došlo 14. 2. 1962
V revidovanej podobe 21. 12. 1962

Adresa autora:

Inž. František Onuška, Chemko, n. p., Oddelenie technického rozvoja, Strážske.