

ćwiczenie 12

„Oznaczanie zawartości wody metodą Karla Fischera.”

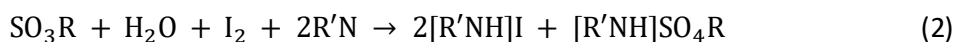
Miareczkowanie Karla Fischera (KF) jest metodą oznaczania zawartości wody w próbkach. Metoda ta została opracowana w 1935 roku przez niemieckiego chemika Karla Fischera. W oryginalnej wersji było to miareczkowanie wolumetryczne, w którym punkt końcowy wyznaczany był na podstawie zmiany zabarwienia miareczkowanego roztworu. Następnie metoda ta była wielokrotnie udoskonalana, jej modyfikacje dotyczyły głównie składu reagentów, zastosowania metod wyznaczania punktu końcowego czy sposobu dodawania titranta. Szczególnie istotne było wprowadzenie metod elektrochemicznych do detekcji punktu końcowego (biamprometria) oraz generowanie jodu na elektrodzie platynowej bezpośrednio w miareczkowanym roztworze. W takim układzie możliwa jest bardzo precyzyjna kontrola ilości wytwarzanego na elektrodzie jodu, a przez to oznaczanie bardzo małych ilości wody.

Reakcja miareczkowania wody metodą Karla Fischera zachodzi w dwóch etapach:

Etap I:



Etap II:



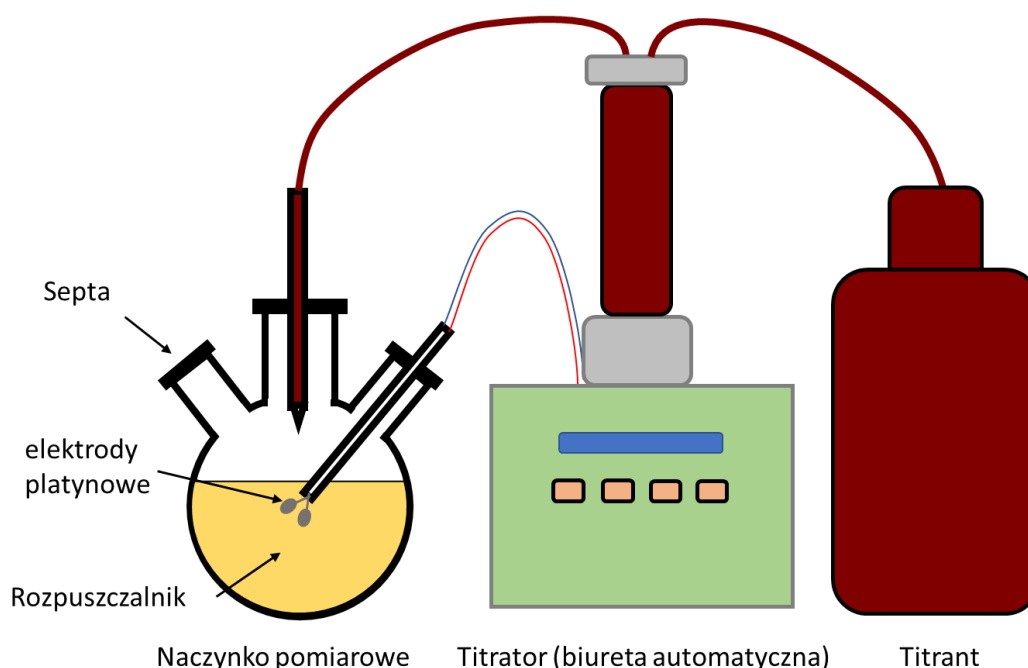
gdzie R-OH oznacza alkohol alifatyczny, natomiast R'N heterocykliczny związek aromatyczny zawierający azot, np. pirydyna lub imidazol, który stosowany jest jako zasada organiczna. W pierwszym etapie utworzony zostaje ester kwasu siarkowego(IV) w reakcji z jedną cząsteczką alkoholu z utworzeniem odpowiedniego wodorosiarczynu(IV). Związek ten zapisany jest po prawej stronie równania (1) w formie asocjatu jonowego ze sprotionowaną zastadą organiczną, tj. $[\text{R}'\text{NH}]^+[\text{SO}_3\text{R}]^-$. W etapie drugim wodorosiarczyn(IV) zostaje utleniony do wodorosiarczynu(VI) w obecności wody, przy czym utleniaczem jest jod, który redukuje się do anionów jodkowych występujących również w formie asocjatu jonowego z zasadą organiczną. Podstawę oznaczenia stanowi stechiometryczna ilość wody zużytej w drugim etapie. W klasycznym miareczkowaniu Karla Fischera jako alkohol (ROH) zastosowano metanol, a jako zasadę R'N pirydynę. Aby zmniejszyć toksyczność oraz wyeliminować pewne reakcje uboczne, współcześnie metanol zwykle zastępowany jest metoksyetanolem albo etanolem, a pirydyna imidazolem.

Jak wspomniano wcześniej, do oznaczania zawartości wody w różnych próbkach, w zależności od zawartości wody w próbce i wymaganej dokładności, stosuje się różne dwa różne typy miareczkowania: tj. miareczkowanie wolumetryczne lub kulometryczne.

Miareczkowanie wolumetryczne

Miareczkowanie wolumetryczne jest klasycznym miareczkowaniem, w którym mierzona jest objętość dodawanego titanta. Układy tego typu wykorzystują odczynniki jedno- lub dwuskładnikowe. W

w pierwszym przypadku wszystkie składniki potrzebne do reakcji są zawarte w titracie, a próbkę rozpuszcza się w celce pomiarowej zawierającej metanol. W wariantcie dwuskładnikowym titrant, zawiera tylko jod i alkohol. Pozostałe związki tj. SO_2 imidazol i alkohol znajdują się w drugim składniku, który służy również jako rozpuszczalnik. Odczynniki dwuskładnikowe są bardziej stabilne dodatkowo wykorzystując je reakcja będąca podstawą miareczkowania zachodzi z większą szybkością, dlatego ta wersja jest najczęściej stosowana. Miareczkowanie wolumetryczne stosuje się do analizy próbek o szerokim zakresie zawartości wody od 50 ppm do 100%. Zakres ten można rozszerzyć do próbek o zawartości wody mniejszej niż 50 ppm stosując titrany o różnych mianach, jednak błąd oznaczenia może w tym przypadku przekroczyć 5 %. Zaletą miareczkowania wolumetrycznego jest prostota i szybkość analizy. Miano titranta niezależnie od tego czy wykorzystujemy wariant odczynników jedno- czy dwuskładnikowych należy określić doświadczalnie przed wykonaniem analizy. Rys 1 przedstawia schemat układu do zautomatyzowanego wolumetrycznego miareczkowania wody metodą Karla Fischera. Układ składa się z naczynka pomiarowego, do którego dodawany jest analit oraz titrant za pomocą biurety automatycznej do momentu wykrycia punktu końcowego. Najlepszą i najczęściej wykorzystywaną metodą detekcji punktu końcowego jest amperometria z dwiema elektrodami wskaźnikowymi. Podczas analizy roztwór w naczynku podawany jest ciągłemu mieszaniu.



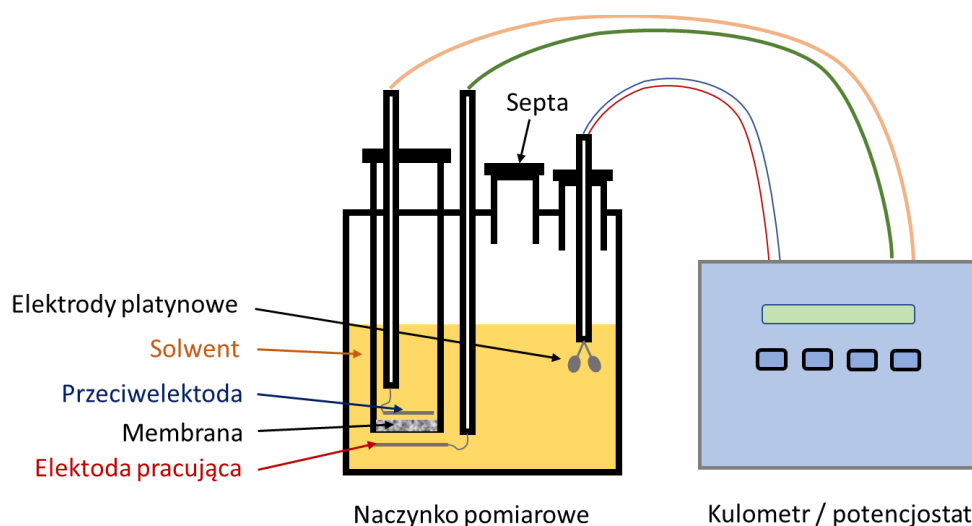
Rys. 1 Schemat układu do wolumetrycznego miareczkowania wody metodą Karla Fischera

Miareczkowanie kulometryczne

Miareczkowanie kulometryczne polega na wytwarzaniu jodu w procesie faradajowskim polegającym na utlenieniu jonów jodkowych do elementarnego jodu na elektrodzie platynowej. Korzystając z I prawa elektrolizy mierząc przepływający ładunek można obliczyć dokładną ilość zużytego w reakcji jodu. Wszystkie składniki potrzebne do analizy, z wyjątkiem jodu, zawarte są w rozpuszczalniku. Ponieważ w odczynniku nie ma jodu, jest on bardziej stabilny niż w wersji miareczkowania wolumetrycznego. Ponadto w trakcie miareczkowania nie są dodawane kolejne porcje rozpuszczalnika,

dzięki czemu kulometryczne odczynniki Karla Fischera nie wymagają oznaczania miana. Kolejną zaletą jest to, że prąd używany do wytwarzania jodu może być mierzony z bardzo dużą dokładnością (czego wynikiem jest znaczne zmniejszenie niepewności pomiaru zawartości wody).

Miareczkowanie kulometryczne jest odpowiedniejsze dla próbek o zawartości wody poniżej 1% i można je wykorzystywać nawet w przypadku śladowych zawartości wody tj. poniżej 10 ppm. Ten typ miareczkowania oferuje znacznie niższe niepewności przy wyznaczaniu zawartości wody, jednak jest on bardziej skomplikowany oraz czasochłonny w szczególności jeżeli niezbędne jest odmiareczkowanie znacznych ilości wody. Rys 2 przedstawia schemat układu do kulometrycznego miareczkowania wody metodą Karla Fischera. Układ składa się z naczynka pomiarowego z dwiema przestrzeniami oddzielonymi membraną, do przestrzeni elektrody pracującej dodawany jest analit i prowadzona jest w nim analiza, jod wytwarzany jest na elektrodzie pracującej do momentu wykrycia punktu końcowego. Metoda detekcji punktu końcowego jest taka sama jak w przypadku miareczkowania wolumetrycznego tj. amperometria z dwiema elektrodami wskaźnikowymi, które umieszczone są w przestrzeni elektrody pracującej. Roztwór w naczynku podawany jest ciągłemu mieszaniu. Oddzielenie przestrzeni katodowej i anodowej zapobiega elektrochemicznej redukcji jodu na przeciwelektrodzie.



Rys. 2 Schemat układu do kulometrycznego miareczkowania wody metodą Karla Fischera

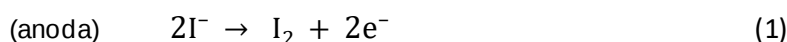
Metody detekcji punktu końcowego

Miareczkowanie amperometryczne z wykorzystaniem dwóch elektrod wskaźnikowych (np. dwóch identycznych polaryzowanych elektrod platynowych), miareczkowanie to nazywane jest również *miareczkowaniem biamperometrycznym*.

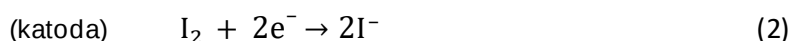
W miareczkowaniu z dwiema elektrodami polaryzowanymi do elektrod przykładana jest stała, niewielka różnica potencjałów, a w trakcie miareczkowania mierzony jest prąd płynący między elektrodami. Jeżeli przyłożone do elektrod napięcie jest małe, to na elektrodach mogą zachodzić tylko reakcje odwracalne. Przez układ odwracalny z punktu widzenia elektrochemii rozumie się układ, w którym

szybkości reakcji w obu kierunkach są na tyle duże, że stężenia form utlenionej i zredukowanej są we wzajemnej równowadze na powierzchni elektrody.

W przypadku miareczkowania wody metodą Karla Fischera, w trakcie miareczkowania roztworu zawierającego wodę, która tworzy układ nieodwracalny roztworem zawierającym jod w początkowej fazie miareczkowania w układzie brak odwracalnej pary redoks, gdyż cały dodany jod reaguje z wodą tworząc jodki, zbliżając się do punktu końcowego w układzie kończy się woda i pozostają niewielkie ilości jodu tworząc układ odwracalny I_2/I^- , w takiej sytuacji na obu elektrodach mogą zachodzić reakcje: na anodzie zachodzi reakcja utleniania jodków do jodu:



a na katodzie reakcja odwrotna:

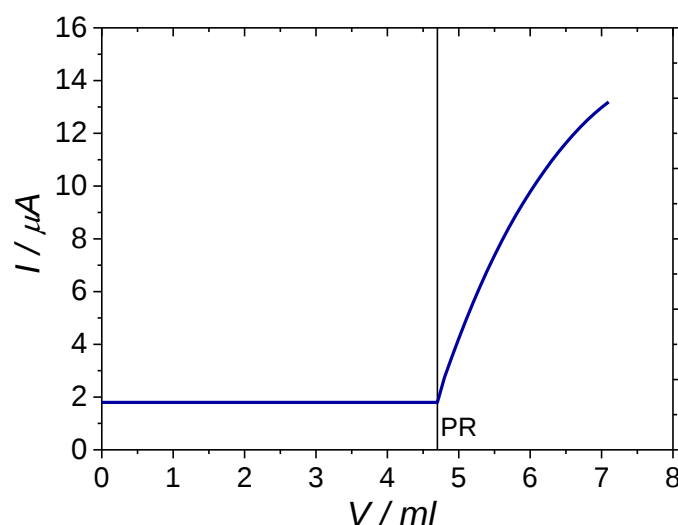


Przepływający przez układ prąd jest miarą całkowitej szybkości reakcji elektrodowej. Prąd anodowy i katodowy zawsze są sobie równe. O wartości prądu decyduje ta elektroda, na której reakcja ma przebieg utrudniony np. z powodu małego stężenia reagenta (depolaryzatora) lub nieodwracalności procesu przenoszenia elektrodowego elektronów. W obszarze prądu dyfuzyjnego (duża polaryzacja przy małym stężeniu depolaryzatora) spełniona jest zależność (uproszczone równanie Ilkoviča):

$$i_d = A \cdot c \quad (3)$$

gdzie: i_d - natężenie prądu dyfuzyjnego, A – stała dyfuzji, c - stężenie depolaryzatora.

Zaletą tej metody detekcji jest brak zmiany całkowitej ilości jodu w układzie taka sama ilość jodu jest wytwarzana na anodzie co zredukowana na katodzie. Rys. 3 przedstawia przykładową krzywą miareczkowania biamprometrycznego w układzie woda – jod. Na początku płynie jedynie prąd szczątkowy po punkcie końcowym tworzy się odwracalna para redoks i prąd wzrasta.



Rys. 3 Krzywa miareczkowania biampometrycznego w układzie woda - jod przy użyciu dwóch elektrod polaryzowanych.

Miareczkowanie potencjometryczne z dwiema elektrodami wskaźnikowymi

Analogicznie można prowadzić miareczkowanie potencjometryczne z dwiema elektrodami wskaźnikowymi. W tym przypadku zapewnia się stały przepływ prądu stałego, który wymusza przebieg reakcji elektrodowych. Zależności od zachodzących na katodzie i anodzie reakcji elektrodowych mierzona różnica potencjałów między nimi się zmienia. W przypadku reakcji odwracalnych różnica potencjałów między katodą i anodą jest mała, kiedy w układzie nie ma układu odwracalnego potencjał niezbędny aby zachodziły reakcje jest znacznie większy. Dla miareczkowania bipotencjometrycznego w układzie woda – jod, na początku mierzona różnica potencjałów jest duża ok. 1 V po punkcie końcowym miareczkowania tworzy się układ odwracalny I_2/I^- i różnica potencjałów znacząco spada.

Pobieranie próbek

W każdej metodzie analitycznej procedura pobierania próbek jest niezwykle ważna, ponieważ bez względu na to jak dobra jest metoda analizy, nigdy nie jest w stanie zrekompensować błędu popełnionego podczas pobierania próbek. Należy pamiętać, że woda jest wszechobecna w środowisku, podczas przygotowywania próbki lub na każdym innym etapie procedury analizy zawartość wody w próbce może się zmniejszyć lub zwiększyć, w zależności od jej początkowej ilości w próbce i warunków atmosferycznych. W miareczkowaniu Karla Fischera największe wyzwanie stanowią próbki higroskopijne, która pochłaniają wodę z powietrza, w niektórych przypadkach niezbędnie jest wyeliminowanie kontaktu próbki z powietrzem.

Miareczkowanie

Płynne oraz stałe próbki, które rozpuszczają się w odczynniku i nie powodują reakcji ubocznych, można analizować poprzez wstrzyknięcie próbki bezpośrednio do celi pomiarowej za pomocą strzykawki. Zwykle wykonuje się to ręcznie, ale gdy wymagana jest większa przepustowość próbki, można również użyć automatycznego próbnika. Próbki stałe, które nie rozpuszczają się w odczynniku, można analizować za pomocą systemów pieców. Ogrzewają one próbkę, a uwolniona woda jest następnie ilościowo przenoszona do komórki pomiarowej ze strumieniem gazu nośnego. Do analizy próbek gazów dostępne są specjalnie zaprojektowane urządzenia do pobierania próbek. Urządzenia te kontrolują prędkość, z jaką gaz jest wprowadzany do celi pomiarowej oraz mierzą ilość wprowadzanej próbki.

Odczynniki

Planując wykonanie analizy KF, należy tak dobrać rozpuszczalnik, aby próbka rozpuściła się w nim całkowicie. Na przykład podczas analizy próbek niepolarnych można użyć mniej polarnego odczynnika do miareczkowania np. dodając ksylen.

Należy również zwrócić uwagę na reakcje przeszkadzające. Podczas analizy aldehydów i ketonów należy używać specjalnych odczynników np. alkoholi o dłuższych łańcuchach alifatycznych. W przeciwnym razie w trakcie trwania analizy zachodzą reakcje uboczne (tworzenie się odpowiednio acetalu lub ketalu) uwalniające wodę, która zawyża wynik analizy. Miareczkowanie silnych utleniaczy lub reduktorów może wywołać niepożądane reakcje z jodem i jodkami. Przeszkadzać w analizie mogą również: węglany, które w środowisku reakcji będą się protonować z wytworzeniem dwutlenku węgla i wody; kationy tworzące nierozpuszczalne sole z siarczanami; aminy oraz merkaptany. Reakcja miareczkowania powinna przebiegać również w ściśle określonym pH. W zbyt wysokim pH zachodzą reakcje uboczne natomiast zbyt niskie pH negatywnie wpływa na kinetykę reakcji, z tego powodu należy unikać miareczkowanie silnych kwasów i zasad.