

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА В ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНОЙ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ и Э. Т. ПОГОСЯН

Разработан кулонометрический метод определения концентрации мономера—винилацетата, не вошедшего в реакцию полимеризации. Бром электролитически генерируется при постоянном токе 17 мА. Конечная точка титрования определяется амперометрическим методом, применяя два поляризованных платиновых электрода.

В производстве поливинилацетата эмульсионным методом окончание процесса полимеризации фиксируется по определению остаточной концентрации мономера в полимере. Для этой цели применяется метод Кауфмана. Метод неудобен в практике, так как связан с применением нестойких и трудно стандартизуемых растворов брома.

Кулонометрическое титрование бромом при постоянном токе дает ряд преимуществ, описанных ниже.

Применяемый метод основан на измерении количества электричества, расходуемого при генерировании реагента, стехиометрически реагирующего с определяемым веществом. Метод позволяет выполнять анализ без применения титрованных растворов и без предварительной калибровки приборов. Метод кулонометрического титрования при постоянном токе с высокой точностью позволяет определять микрограммовые количества не вошедшего в реакцию полимеризации мономера винилацетата, а также легко может быть автоматизирован.

Принципиальная схема установки описана в зарубежной и отечественной литературе [1].

Кулонометрическая установка, смонтированная нами, состоит из электролитической ячейки, генераторной и индикаторной схемы. В качестве электролитической ячейки служит стакан емкостью 150—200 мл, снабженный крышкой из винипласта с пятью отверстиями: для катодной камеры, генераторного анода, двух индикаторных электродов и отверстия для внесения проб, на время анализа закрываемого пробкой. В настоящей работе были внесены некоторые изменения в конструкцию электролитической ячейки, а также в методику проведения анализа, по сравнению с предложенными в литературе [2].

Генераторные электроды, представляют собой две спирали из платиновой проволоки диаметром 0,5 мм (длина проволоки равна 10 см). Катод помещен в катодную камеру, представляющую собой стеклянную трубку с дном из пористого стекла № 4, в которую налито 5 мл электролита. Покрывание из агар-агара внутренней поверхно-

сти дна катодной камеры исключено без заметного влияния на качество проведения анализа. Анод расположен непосредственно у пористого дна катодной камеры. Электролит в ячейке перемешивается при помощи магнитной мешалки. В качестве индикаторных электродов использовались два одинаковых платиновых электрода из проволоки диаметром 0,5 мм и длиной в 2—3 мм.

Для определения оптимальных условий генерации брома и индикации конца титрования были опробованы три состава электролита:

- 1) в 0,3 н р-ре HCl;
- 2) в 0,1 н р-ре NaOH и 1,0 н р-ре CH_3COOH ;
- 3) в 7,5 н р-ре H_2SO_4 ;

Наилучшие результаты были получены при работе с третьим составом, воспроизводимость результатов анализа была удовлетворительной. Равновесный потенциал на индикаторных электродах устанавливался в течение трех минут после проведения анализа. Без замены электролита можно проводить до 5—6 анализов.

Учитывая хорошую растворимость поливинилацетатной эмульсии в горячей воде, мы решили применить для растворения поливинилацетата дистиллированную воду, нагретую до 40°C. Благодаря этому представилась возможность исключить применение метилового спирта и дихлорэтана для растворения навески.

В результате внесенных изменений мы добились повышения точности (уменьшение относительной ошибки и разницы между параллельными анализами), упрощения конструкции электролитической ячейки и техники проведения анализа.

Сила тока во время генерации брома составляла 16,5—17 мА. Наложенное напряжение на индикаторных электродах равнялось 35 мВ, а сила индикаторного тока измерялась микроампермилливольтметром типа М-198/1.

Работу установки проверяли на стандартных растворах, приготовленных из свежеперегнанного винилацетата в этиловом спирте, концентрация которого составляла 1,745 мг в миллилитре. Время титрования измерялось электросекундомером типа ПВ-53Л, параллельно включали обычный секундомер.

Данные анализов по определению концентрации винилацетата сведены в таблицу 1.

Рассмотрение данных таблиц показывает, что при малом времени генерации возникают положительные отклонения от действительного значения, тогда как при большой длительности определений потери небольшие. Однако, ошибки в среднем составляют не больше 1% (отн.), что можно считать хорошей точностью, учитывая малые концентрации анализируемого мономера.

Ход анализа. В ячейку вливают 100 мл раствора электролита и опускают магнитную мешалку. Ячейку закрывают пробкой, в которую

Таблица 1

№ п/п	Объем в мл	Взято винил- ацетата, мг	Сила тока, мА	Время генера- ции, сек.	Найдено винил- ацетата, мг	Погрешность		Ошибка, мг (абс.)	Ошибка, % (отн.)
						отдельных определе- ний, мг	среднее, мг		
1	0,5	0,873	16,5	118,0	0,870	-0,003	0,880	+0,007	+0,8
2	0,5	0,873	16,5	117,5	0,865	-0,008			
3	0,5	0,873	17,0	117,0	0,886	+0,013			
4	0,5	0,873	17,0	118,0	0,893	+0,020			
5	0,5	0,873	17,0	117,0	0,886	+0,013			
6	1,0	1,745	16,5	238,0	1,750	+0,005	1,757	+0,012	+0,7
7	1,0	1,745	16,5	238,0	1,750	+0,005			
8	1,0	1,745	16,5	235,0	1,724	+0,021			
9	1,0	1,745	17,0	235,0	1,780	+0,035			
10	1,0	1,745	17,0	235,0	1,780	+0,035			
11	1,5	2,618	16,5	352,0	2,593	-0,025	2,590	-0,028	1,07
12	1,5	2,618	16,5	352,0	2,593	-0,025			
13	1,5	2,618	16,5	350,0	2,573	-0,045			
14	1,5	2,618	17,0	343,0	2,590	-0,028			
15	1,5	2,618	17,0	345,0	2,600	-0,018			
16	2,0	3,490	16,5	475,0	3,499	+0,009	3,484	-0,006	0,18
17	2,0	3,490	16,5	474,0	3,482	-0,008			
18	2,0	3,490	16,5	472,0	3,470	-0,020			
19	2,0	3,490	17,0	460,0	3,485	-0,005			
20	2,0	3,490	17,0	460,0	3,485	-0,005			
21	2,5	4,363	16,5	592,0	4,353	-0,010	4,353	-0,010	0,23
22	2,5	4,363	16,5	590,0	4,339	-0,024			
23	2,5	4,363	16,5	592,0	4,353	-0,010			
24	2,5	4,363	17,0	575,0	4,356	-0,007			
25	2,5	4,363	17,0	576,0	4,363	-0,000			

вмонтированы генераторные и индикаторные электроды, и ставят на столик магнитной мешалки. Заливают пробу и некоторое время (30 сек.) перемешивают раствор, отмечая установившуюся силу тока на индикаторной схеме. Затем включают генераторную схему прибора и фиксируют изменение силы тока во времени в индикаторной схеме. Строят график $i - \tau$ и по точке пересечения находят конечную точку титрования (см. рис. 1).

Содержание мономера (винилацетата) рассчитывают по формуле

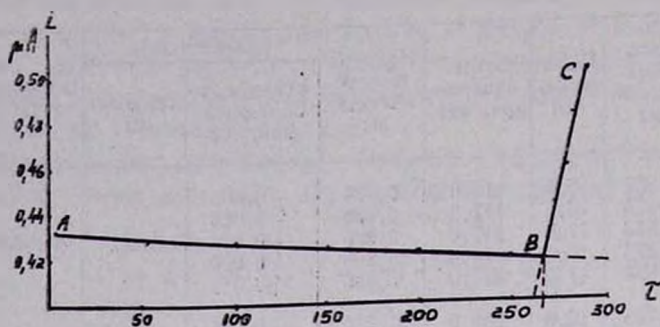
$$X, \% = \frac{i \cdot \tau \cdot M \cdot 100}{n \cdot 96500 \cdot H}$$

где i — сила тока, А, τ — время генерации, сек., M — молекулярный вес винилацетата, 96500 — число Фарадея; n — число электронов, принимающих участие в реакции; H — навеска вещества, г.

Полученные результаты представлены в таблице 2.

Разработанный метод позволяет определять концентрацию до 10% винилацетата в поливинилацетате с относительной ошибкой до 1%.

Оптимальная сила тока в генераторной схеме 16—17 мА. Время генерации 200—350 сек. Продолжительность анализа ~5 минут.



Кривая кулонометрического
титрования.

AB - бромирование мономера.
BC - избыток генерированного брома.

Рис. 1.

Таблица 2

Результаты определения содержания мономера (винилацетата),
не вошедшего в реакцию полимеризации, в производственной
поливинилацетатной эмульсии

Навеска вещества, г	Сила тока, mA	Время генерации, сек.	Содержание винилацетата, %	Содержание винилацетата по Кауфмаву, %
0,311	17,0	252	0,613	0,65
0,408	16,0	345	0,603	0,65
0,453	17,0	291	0,486	0,50
0,420	16,0	285	0,483	0,50

Научно-исследовательский
институт полимерных клеев

Поступило 14 V 1966

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԶՐԱՅԻՆ ԴԻՍՊԵՐՍԻԱՅՈՒՄ
ԿՈՒԼՈՆԱԶՈՒԲԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Բ. Ա. ԿՐՈՊԻՆԿԱՅԱ Լ Է. Տ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Մշակված է պոլիմերացման դեակցիայի մեջ չմտած վինիլացետատի
մոնոմերի կոնցենտրացիայի որոշման կուլոնաչափական մեթոդ: Բրոմը էլեկ-
տրոլիտիկորեն անջատվում է 17,0 մԱ հաստատուն հոսանքի ղեկավարմ: Տիտրման
վերջնական կետը որոշվում է ամպերաչափական մեթոդով՝ կիրառելով պլա-
տինե թեղազված երկու էլեկտրոդներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. К. Агасян, Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева № 2; 167, 1964. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИЛ, 1957 г.; K. Abresch, „Die coulometrische Analyse“ Verlag chemie, Weinheim, 1961; А. П. Зозуля, Кулонометрический анализ „Химия“, Москва—Ленинград, 1965.
2. Д. Б. Гураич, В. А. Баландина, Л. М. Пайкина, Зав. лаборатория, 30, 3 (1964).