

A.2. TEMPERATURA WRZENIA

1. METODA

Podstawę większości metod przedstawionych w pkt 1.4.–1.6. stanowią Wytyczne OECD¹⁾. Podstawowe zasady metod są dostępne w piśmiennictwie^{2), 3)}.

1.1. Informacje ogólne

Metody i aparatura przedstawione w pkt 1.4.–1.6. służą do wyznaczania temperatury wrzenia substancji ciekłych i substancji o niskiej temperaturze topnienia, z zastrzeżeniem, że poniżej temperatury wrzenia nie przebiegają żadne reakcje chemiczne (np. utlenianie, przegrupowanie, rozkład itp.). Mogą być one stosowane do substancji ciekłych czystych i zanieczyszczonych.

Szczególną uwagę skierowano na opis metody z detekcją fotokomórkową i na analizę termiczną, ponieważ tymi metodami można wyznaczyć zarówno temperaturę wrzenia, jak i topnienia, a ponadto mogą one być wykonywane automatycznie. Metoda dynamiczna może być zastosowana również do wyznaczenia prężności par, przy czym nie jest konieczne korygowanie temperatury wrzenia do ciśnienia normalnego (101,325 kPa), ponieważ ciśnienie normalne osiągane jest podczas pomiaru.

Wpływ zanieczyszczeń na wyznaczanie temperatury wrzenia zależy w bardzo dużym stopniu od ich rodzaju. W przypadku obecności w próbce lotnych zanieczyszczeń mogących wpływać na wyniki, należy badać substancję oczyszczyć.

1.2. Definicje i jednostki

W rozumieniu rozporządzenia, normalna temperatura wrzenia to temperatura, przy której prężność par określonej cieczy wynosi 101,325 kPa. Jeżeli temperatura wrzenia nie jest mierzona przy normalnym ciśnieniu atmosferycznym, zależność między temperaturą a prężnością par należy obliczyć ze wzoru Clausiusa-Clapeyrona:

$$\log p = \frac{\Delta H_v}{2,3RT} + const$$

gdzie:

- p – prężność par substancji wyrażona w pascalach,
- ΔH_v – ciepło parowania wyrażone w J mol^{-1} ,
- R – uniwersalna stała gazowa $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,
- T – temperatura w skali termodynamicznej wyrażona w K.

Temperatura wrzenia jest podawana z uwzględnieniem ciśnienia otoczenia podczas pomiaru.

Współczynniki przeliczeniowe

Ciśnienie (jednostka: kPa)

$$100 \text{ kPa} = 1 \text{ bar} = 0,1 \text{ MPa}$$

(dopuszcza się stosowanie jednostki „bar”, ale nie jest ona zalecana)

Temperatura (jednostka: K)

$$t = T - 273,15$$

gdzie:

- t – temperatura w skali Celsjusza, wyrażona w stopniach Celsjusza ($^{\circ}\text{C}$),
- T – temperatura w skali termodynamicznej, wyrażona w kelwinach (K).

¹⁾ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 103, Decision of the Council C (81) 30 final.

²⁾ IUPAC, B. Le Neindre, B. Vodar, editions. Experimental Thermodynamics, Butterworths, London 1975.

³⁾ R. Weisseberger ed.: Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York, 1959, Vol. I Part I, Chapter VIII.

1.3. Substancje kontrolne

Nie ma potrzeby stosowania substancji kontrolnych we wszystkich badaniach. Substancje kontrolne należy stosować do okresowego sprawdzania metody i porównywania z innymi metodami. Niektóre substancje służące do wzorcowania są podane w metodach wymienionych w tabeli A.2.1.

TABELA A.2.1. WYKAZ NORM DOTYCZĄCYCH WYZNACZANIA TEMPERATURY WRZENIA

| | |
|--|--|
| 1. Metoda ebulliometryczna | |
| ASTM D 1120-72 | Standardowe badania temperatury wrzenia preparatów zapobiegających zamarzaniu silników (Standard test method for boiling point of engine anti-freezes) |
| 2. Metoda destylacyjna (zakres temperatury wrzenia) | |
| ISO/R 918 | Metody badawcze destylacji- wydajność i zakres destylacji) (Test Method for Distillation (Distillation Yield and Distillation Range)) |
| BS 4349/68 | Metoda wyznaczania sposobu destylacji produktów naftowych (Method for determination of distillation of petroleum products) |
| BS 4591/71 | Metoda wyznaczania charakterystyki destylacji (Method for the determination of distillation characteristics) |
| DIN 53171 | Oznaczanie przebiegu destylacji rozpuszczalników do wyrobów lakierniczych (Lösungsmittel für Anstrichstoffe, Bestimmung des Siedeverlaufes) |
| NF T 20-68 | Określenie wydajności i zakresu temperatur destylacji (Distillation: determination du rendement et de l'intervalle de distillation) |
| 3. Różnicowa analiza termiczna i różnicowa kalorymetria skaningowa | |
| ASTM E 537-76 | Standardowa metoda oceny stabilności termicznej związków chemicznych metoda różniczkowej analizy termicznej (Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis) |
| ASTM E 473-85 | Definicje składników odnoszących się do analizy termicznej (Standard definitions of terms relating to thermal analysis) |
| ASTM E 472-86 | Standardowe procedury przedstawiania wyników analizy termicznej (Standard practice for reporting thermoanalytical data) |
| DIN 51005 | Analizy termiczne: pojęcia (Thermische Analyse: Begriffe) |

1.4. Zasady stosowanych metod badań

Do wyznaczania temperatury wrzenia (zakresu temperatury wrzenia) podano pięć metod polegających na pomiarach temperatury wrzenia oraz dwie oparte na analizie termicznej.

1.4.1. Oznaczanie z zastosowaniem ebulliometru

Do dokładnego oznaczania temperatury wrzenia służą ebulliometry. Opis prostego ebulliometru znajduje się w normie ASTM D 1120-72. W aparacie tym ciecz jest ogrzewana aż do wrzenia w warunkach równowagi pod ciśnieniem atmosferycznym.

1.4.2. Metoda dynamiczna

W metodzie dynamicznej należy mierzyć temperaturę kondensacji par podczas wrzenia substancji za pomocą odpowiedniego termometru umieszczonego w skroplinach. W metodzie tej dopuszczalne są zmiany ciśnienia.

1.4.3. Metoda destylacyjna

W metodzie destylacyjnej należy mierzyć temperaturę kondensacji par podczas destylowania cieczy za pomocą odpowiedniego termometru umieszczonego w skroplinach. W metodzie tej dopuszczalne są zmiany ciśnienia.

1.4.4. Metoda wg Siwoloboff'a

Próbka substancji ogrzewana jest w probówce umieszczonej w ogrzewanej łaźni. W probówce zanurzona jest zatopiona kapilara, zawierająca w dolnej części pęcherzyk powietrza.

1.4.5. Detekcja fotokomórkowa

Wykorzystując zasadę metody wg Siwoloboff'a, wykonać należy automatyczny pomiar fotoelektryczny unoszących się pęcherzyków.

1.4.6. Różnicowa analiza termiczna

W metodzie tej rejestrowane są różnice temperatur pomiędzy badaną substancją i substancją kontrolną w funkcji temperatury, w trakcie ogrzewania, przy zastosowaniu regulowanego programu zmian temperatury. Jeżeli próbka ulega przemianie związanej ze zmianą entalpii, zmiana ta jest wykazywana jako odchylenie endotermiczne (wrzenie) od linii bazowej rejestrującej temperaturę.

1.4.7. Różnicowa kalorymetria skaningowa

W metodzie różnicowej kalorymetrii skaningowej rejestrowana jest różnica energii dostarczonej do badanej substancji i do substancji kontrolnej w funkcji temperatury w trakcie ogrzewania, przy zastosowaniu regulowanego programu zmian temperatury. Energia ta jest niezbędna do ustalenia zerowej różnicy temperatury pomiędzy badaną substancją i substancją kontrolną. Jeżeli próbka ulega przemianie związanej ze zmianą entalpii, zmiana ta jest wykazywana jako odchylenie endotermiczne (wrzenie) od linii bazowej rejestrującej temperaturę.

1.5. Kryteria przydatności

Dokładność różnych metod stosowanych do wyznaczania temperatury wrzenia/zakresu temperatury wrzenia została przedstawiona w tabeli A.2.2.

TABELA A.2.2. PORÓWNANIE DOKŁADNOŚCI METOD

| Metoda pomiaru | Oszacowana dokładność | Aktualne normy |
|---|--|--------------------------------------|
| Ebuliometr | $\pm 1,4$ K (do 373 K) ^{1), 2)} $\pm 2,5$ K (do 600 K) ^{1), 2)} | ASTM D 1120-72 ¹⁾ |
| Metoda dynamiczna | $\pm 0,5$ K (do 600 K) ²⁾ | — |
| Metoda destylacyjna (zakres temperatury wrzenia) | $\pm 0,5$ K (do 600 K) ²⁾ | ISO/R 918 DIN 53171 BS 4591/71 |
| Metoda wg Siwoloboff'a | $\pm 2,0$ K (do 600 K) ²⁾ | — |
| Detekcja fotokomórkowa | $\pm 0,3$ K (w 373 K) ²⁾ | — |
| Różnicowa kalorymetria termiczna | $\pm 0,5$ K (do 600 K) $\pm 2,0$ K (do 1273 K) | ASTM E 537-76 |
| Różnicowa kalorymetria skaningowa | $\pm 0,5$ K (do 600 K) $\pm 2,0$ K (do 1273 K) | ASTM E 537-76 |

¹⁾ Przy zastosowaniu prostego urządzenia opisanego w normie ASTM 1120-72; dokładność można zwiększyć, stosując inny bardziej dokładny aparat.

²⁾ Tylko dla substancji w stanie czystym. Zastosowanie w innych przypadkach wymaga uzasadnienia.

1.6. Opis metody

Badania należy wykonywać zgodnie z procedurami zamieszczonymi w normach wymienionych w tabeli A.2.1.

1.6.1. Metoda ebuliometryczna

Badania należy przeprowadzać zgodnie z normami wymienionymi w tabeli A.2.1.

1.6.2. Metoda dynamiczna

Metodę opisano w metodzie wyznaczania prężności par A.4 1.6.1. Temperaturę wrzenia należy oznaczać przy ciśnieniu 101,325 kPa.

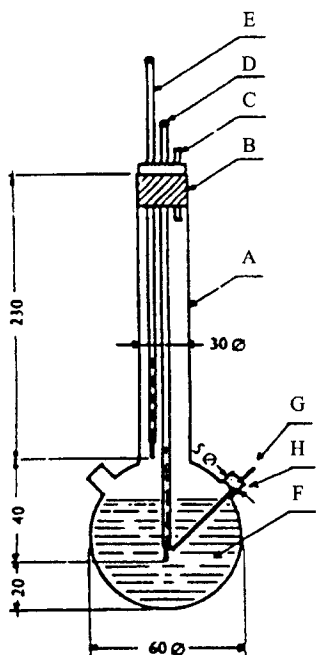
1.6.3. Metoda destylacyjna (zakres temperatury wrzenia)

Badania należy przeprowadzać zgodnie z normami wymienionymi w tabeli A.2.1.

1.6.4. Metoda wg Siwoloboff'a

Próbkę podgrzewać należy w aparacie do wyznaczania temperatury topnienia w rurce o średnicy około 5 mm. Na rysunku A.4. pokazano znormalizowaną aparaturę szklaną do wyznaczania temperatury wrzenia i topnienia (JIS K 0064) (wszystkie wymiary w mm).

Rysunek A.4.



A: Naczynie pomiarowe

B: Zatyczka

C: Odpowietrzenie

D: Termometr

E: Dodatkowy termometr

F: Łaźnia

G: Rurka o średnicy zewnętrznej do 5 mm zawierająca kapilarę o długości około 100 mm, średnicy wewnętrznej około 1 mm i grubości ścianki 0,2 do 0,3 mm

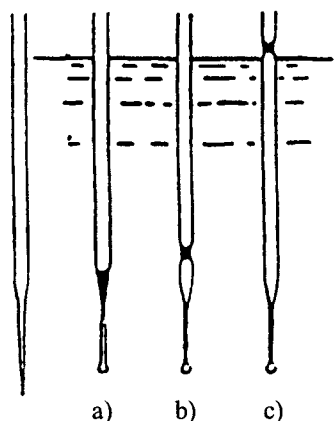
H: Gniazdo rurki

Kapilarę zatopioną powyżej około 1 cm nad dolnym końcem umieszcza się w próbówce. Poziom, do którego napełnia się rurkę badaną substancją chemiczną, musi być taki, aby zatopiona część kapilary znajdowała się poniżej powierzchni cieczy. Probówka, w której znajduje się kapilara, musi być przymocowana do termometru gumową opaską lub zamocowana podporą z boku (rysunek A.5.).

Rysunek A.5.
Metoda wg Siwoloboff'a



Rysunek A.6.
Metoda zmodyfikowana



Płyn w łaźni dobiera się w zależności od temperatury wrzenia. Dla temperatur do 573 K stosuje się olej silikonowy. Ciekłą parafinę można stosować tylko do temperatury 473 K. Początkowo temperaturę podnosi się

z prędkością 3 K/min. Płyn w łaźni należy mieszać. Gdy temperatura osiągnie wartość o około 10 K niższą od spodziewanej temperatury wrzenia, należy wówczas zmniejszyć prędkość ogrzewania poniżej 1 K/min. Gdy temperatura zbliży się do temperatury wrzenia, z kapilary zaczynają gwałtownie uchodzić pęcherzyki. Temperatura wrzenia osiągnięta jest wtedy, gdy chwilowe schłodzenie spowoduje zatrzymanie się strumienia pęcherzyków i nagle uniesie się ciecz w kapilarze. Dokonany wówczas odczyt na termometrze odpowiada temperaturze wrzenia substancji. W metodzie zmodyfikowanej (rysunek A.6.) temperatura wrzenia wyznaczana jest w kapilarze stosowanej do oznaczania temperatury topnienia. Do końca kapilary wyciągniętej na długość około 2 cm a) wprowadza się bardzo małą ilość próbki. Koniec kapilary zamyka się przez zatopienie, pozostawiając mały pęcherzyk powietrza. Gdy aparat do wyznaczania temperatury topnienia podgrzewa się b), pęcherzyk powietrza rozszerza się. Temperatura wrzenia odpowiada temperaturze, przy której substancja w kapilarze osiągnie poziom płynu w łaźni w aparacie c).

1.6.5. Detekcja fotokomórkowa

Próbkę umieszczoną w kapilarze należy ogrzewać w bloku metalowym. Wiązka światła kierowana przez otwory w bloku przechodzi przez badaną substancję na precyzyjnie wykalibrowaną fotokomórkę. Podczas wzrostu temperatury próbki, pojedyncze pęcherzyki powietrza wydostają się z kapilary. Gdy zostaje osiągnięta temperatura wrzenia, intensywność wydzielania pęcherzyków wzrasta. Zjawiska te powodują zmianę natężenia światła odbieranego przez fotokomórkę, która wysyła sygnał zatrzymania do urządzenia rejestrującego temperaturę mierzoną przez platynowy termometr oporowy zainstalowany w bloku metalowym.

Metoda ta umożliwia oznaczanie temperatury wrzenia niższej od temperatury pokojowej, już od 253,15 K (-20°C) bez dokonywania jakichkolwiek zmian w aparacie. Podczas takich pomiarów aparat umieścić należy w łaźni chłodzącej.

1.6.6. Analiza termiczna

1.6.6.1. Różnicowa analiza termiczna

Badania należy przeprowadzać zgodnie z normami wymienionymi w tabeli A.2.1.

1.6.6.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badania należy przeprowadzać zgodnie z normami wymienionymi w tabeli A.2.1.

2. WYNIKI BADAŃ

Przy małych odchyleniach od ciśnienia normalnego (maksymalnie ± 5 kPa) temperaturę wrzenia korygować należy do wartości T_n , stosując wzór Sidney-Young'a:

$$T_n = T + (f_T \times \Delta p)$$

gdzie:

Δp – (101,325 - p),

p – ciśnienie zmierzone w kPa,

f_T – współczynnik korygujący szybkość zmian temperatury wrzenia w zależności od ciśnienia wyrażony w K/kPa,

T – zmierzona temperatura wrzenia wyrażona w K,

T_n – temperatura wrzenia skorygowana do ciśnienia normalnego wyrażona w K.

Współczynnik korygujący temperaturę f_T i wzory do jego wyznaczania dla wielu substancji zawarte są w normach wymienionych w tabeli A.2.1. Dla przykładu, w normie DIN 53171 zestawiono szacunkowe współczynniki korygujące dla rozpuszczalników stosowanych do farb:

TABELA A.2.3. TEMPERATURA – WSPÓŁCZYNNIKI KORYGUJĄCE f_T :

| Temperatura T (K) | Współczynnik korygujący f_T (K/kPa) |
|-------------------|---------------------------------------|
| 323,15 | 0,26 |
| 348,15 | 0,28 |
| 373,15 | 0,31 |
| 398,15 | 0,33 |
| 423,15 | 0,35 |
| 448,15 | 0,37 |
| 473,15 | 0,39 |
| 498,15 | 0,41 |
| 523,15 | 0,44 |
| 548,15 | 0,45 |
| 573,15 | 0,47 |

3. SPRAWOZDANIE

Sprawozdanie powinno zawierać, z uwzględnieniem zakresu przeprowadzonych badań, następujące informacje:

- opis zastosowanej metody,
- dokładny opis substancji (identyfikacja i zanieczyszczenia), a także opis wstępnego oczyszczenia, jeżeli zostało zastosowane,
- oszacowanie dokładności.

Jako temperaturę wrzenia podaje się średnią wartość z co najmniej dwóch pomiarów, które mieszczą się w zakresie oszacowanej dokładności. Należy podać zmierzone temperatury wrzenia i ich wartość średnią oraz ciśnienie w kPa, przy którym pomiary były wykonane (tabela A.2.2.). Najkorzystniej, jeżeli pomiaru dokonano w ciśnieniu bliskim normalnemu ciśnieniu atmosferycznemu. Ponadto w sprawozdaniu zamieścić należy wszystkie informacje i uwagi niezbędne do interpretacji wyników, szczególnie dotyczące zanieczyszczeń i fizycznej postaci substancji.