

A.6. ROZPUSZCZALNOŚĆ W WODZIE

1. METODA

Podstawę większości metod przedstawionych w pkt 1.4.–1.6. stanowią Wytyczne OECD ¹⁾.

1.1. Informacje ogólne

Przed wykonaniem badań niezbędna jest znajomość informacji dotyczących prężności par, budowy chemicznej (wzoru strukturalnego), stałej dysocjacji i hydrolizy (w funkcji pH) badanej substancji.

Nie jest możliwe wykonanie badania dla całego zakresu rozpuszczalności w wodzie za pomocą jednej metody.

Poniżej opisano dwie metody umożliwiające wyznaczenie rozpuszczalności w wodzie dla całego zakresu rozpuszczalności. Metody te nie mogą być stosowane dla substancji lotnych.

Do wyznaczania rozpuszczalności w wodzie zalecane są następujące metody:

- metoda wymywania z kolumny stosowana dla substancji czystych o słabej rozpuszczalności (poniżej 10^2 g/dm³) trwałych w wodzie ²⁾,
- metoda z zastosowaniem kolby stosowana dla substancji czystych o lepszej rozpuszczalności (powyżej 10^2 g/dm³) trwałych w wodzie ³⁾.

Zanieczyszczenia badanej substancji mogą mieć wpływ na jej rozpuszczalność.

1.2. Definicje i jednostki

W rozumieniu rozporządzenia, rozpuszczalność substancji w wodzie jest to jej stężenie w wodzie w stanie nasycenia w określonej temperaturze. Wartość rozpuszczalności w wodzie podawana jest w jednostkach masy substancji na objętość roztworu. W układzie jednostek SI wartość rozpuszczalności podawana jest w kg/m³ (można ją wyrażać także w g/dm³).

1.3. Substancje kontrolne

Nie ma potrzeby stosowania substancji kontrolnych we wszystkich badaniach. Substancje kontrolne stosuje się do okresowego sprawdzania metody i porównywania jej z innymi metodami.

1.4. Zasady stosowanych metod badań

We wstępnym badaniu należy określić w przybliżeniu ilość substancji i czas, niezbędne do uzyskania roztworu nasyconego.

1.4.1. Metoda wymywania w kolumnie

Metoda polega na wymywaniu badanej substancji wodą z mikrokolumny wypełnionej obojętnym nośnikiem, takim jak kulki szklane lub piasek, pokryte nadmiarem badanej substancji. Rozpuszczalność w wodzie należy określać w momencie, gdy stężenie substancji w eluacie osiąga wartość stałą.

1.4.2. Metoda z kolbą

Badaną substancję (substancja stała musi być sproszkowana) należy rozpuścić w wodzie o temperaturze wyższej od temperatury, w której wykonywany jest pomiar. Po osiągnięciu stanu nasycenia mieszaninę należy chłodzić do temperatury pomiaru i mieszać do osiągnięcia stanu równowagi. Jeżeli uzyskano pewność na podstawie pomiaru, że osiągnięto stan nasycenia, pomiar może być wykonany bezpośrednio w założonej temperaturze. Stężenie masowe substancji w roztworze wodnym, który nie może zawierać cząstek nierozpuszczonych, wyznaczać należy za pomocą odpowiedniej metody analitycznej.

¹⁾ OECD, Paris, 1981, Test Guideline 105, Decision of the Council C(81) 30 final.

²⁾ NFT 20-045 (ANFOR) (Sept. 85). Chemical products for industrial use - Determination of water solubility of solid and liquids with low solubility - Column elution method.

³⁾ NFT 20-045 (ANFOR) (Sept. 85). Chemical products for industrial use - Determination of water solubility of solid and liquids with low solubility - Flask method.

1.5. Kryteria wiarygodności badań

1.5.1. Powtarzalność

Dla metody wymywania z kolumny powtarzalność wynosi <30%; dla metody z kolbą powinna osiągać wartość <15%.

1.5.2. Czulość

Czulość zależy od zastosowanej metody analitycznej. Można uzyskać czulość oznaczania stężenia masowego poniżej 10^{-6} g/dm³.

1.6. Opis metody

1.6.1. Warunki badania

Zalecane jest wykonanie pomiaru w temperaturze $20^{\circ}\text{C}\pm 0,5$. Jeżeli spodziewane jest istnienie zależności rozpuszczalności od temperatury (>3% na $^{\circ}\text{C}$), pomiary prowadzi się w dwóch temperaturach, tj. 10°C poniżej i powyżej temperatury założonej. Wówczas regulacje temperatury wykonywane powinny być z dokładnością do $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Wybrana temperatura powinna być utrzymywana na tym samym poziomie we wszystkich częściach aparatury.

1.6.2. Badanie wstępne

Okolo 0,1 g substancji (substancja stała musi być rozdrobniona) należy rozpuścić w wodzie destylowanej o temperaturze otoczenia, w cylindrze miarowym o skali co 10 ml, dodając wodę porcjami, zgodnie z tabelą przedstawioną poniżej:

0,1 g rozpuszczone w x ml wody	0,1	0,5	1	2	10	100	>100
Rozpuszczalność przybliżona (g/dm ³)	>1000	1000 do 200	200 do 100	100 do 50	50 do 10	10 do 1	<1

Po każdym dodaniu wody roztwór należy wytrząsać energicznie przez 10 minut i oceniać wizualnie pod względem obecności nierozpuszczonych cząstek substancji. Jeżeli po dodaniu 10 ml wody substancja pozostanie nierozpuszczona, to całość należy przenieść do większego cylindra miarowego i badanie powtarzać w 100 ml wody. Dla substancji słabo rozpuszczalnych czas rozpuszczania może być długi (przyjmuje się 24 godziny). W tabeli podana jest przybliżona rozpuszczalność dla objętości wody, w której substancja całkowicie się rozpuściła. Jeżeli substancja nadal pozostaje nierozpuszczona, należy zastosować dłuższy czas rozpuszczania (aż do 96 godzin) lub podejmować dalsze próby rozcieńczania. W zależności od wyniku, należy stosować metodę wymywania z kolumny lub metodę z wykorzystaniem kolby.

1.6.3. Metoda wymywania z kolumny

1.6.3.1. Wypełnienie kolumny, rozpuszczalnik i eluent

Materiał wypełniający kolumnę powinien być obojętny chemicznie. Jako wypełnienie można stosować kulki szklane lub piasek. Do nanoszenia substancji na wypełnienie kolumny stosować należy odpowiednio dobrany rozpuszczalnik organiczny o czystości analitycznej. Jako eluent stosowana powinna być woda podwójnie destylowana z destylarki szklanej lub kwarcowej.

Nie należy stosować wody z organicznego wymiennicza jonowego.

1.6.3.2. Napełnianie kolumny materiałem wypełniającym

Do kolby okrągłodennej o objętości 50 ml wprowadza się około 600 mg nośnika (wypełnienie kolumny). Odpowiednią, odważoną ilość badanej substancji rozpuścić należy w dobranym rozpuszczalniku. Następnie właściwą objętość takiego roztworu dodać do nośnika. Rozpuszczalnik powinien być całkowicie usunięty, np. w wyparce obrotowej; w przeciwnym razie nasycając nośnik wodą będzie niewłaściwe z powodu podziału faz na powierzchni nośnika.

Jeżeli substancja nanoszona na nośnik osadza się w postaci oleistej lub zróżnicowanej postaci krystalicznej, otrzymane wyniki mogą być błędne.

Nośnik należy zalać 5 ml wody i pozostawić do nasycenia na 2 godziny. Tak przygotowaną zawiesinę wprowadzić należy do mikrokolumny. Suchy nośnik może zostać także wsypany do napełnionej wodą mikrokolumny, a następnie pozostawiony na około 2 godziny do osiągnięcia stanu równowagi.

Procedura badania

Wymywanie badanej substancji z wypełnienia może odbywać się dwoma sposobami:

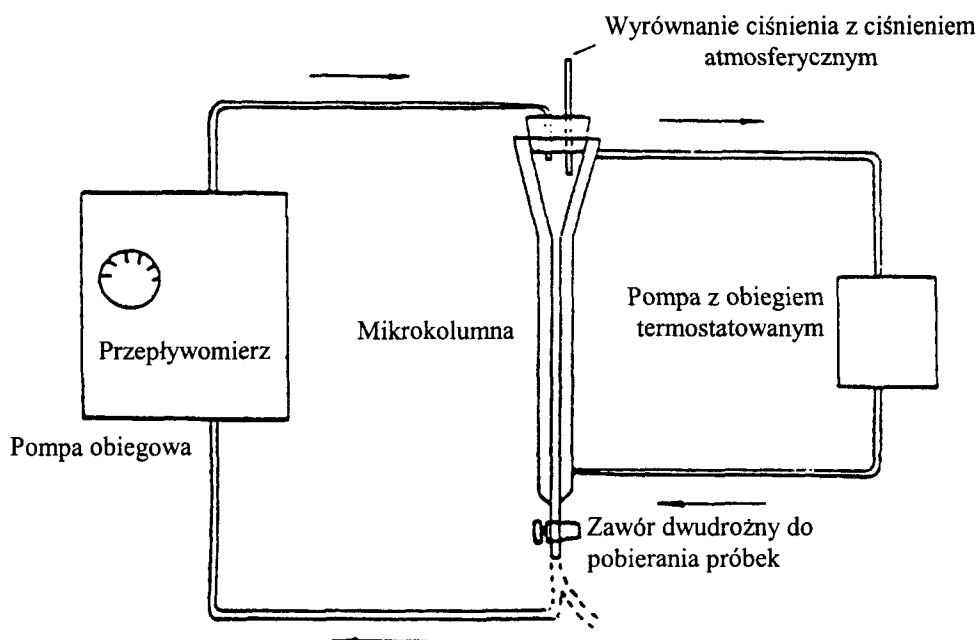
- za pomocą pompy obiegowej (rysunek A.17.),
- z zastosowaniem naczynia poziomującego (rysunek A.20.).

1.6.3.3. Metoda wymywania z kolumny z pompą obiegową

Aparatura

Schemat typowej aparatury przedstawia rysunek A.17. Odpowiednia mikrokolumna pokazana jest na rysunku A.18. Kolumna może mieć różne rozmiary, pod warunkiem że spełnia ona kryteria powtarzalności i czułości pomiarów. Kolumna musi posiadać głowicę o objętości co najmniej pięciokrotnie większej w stosunku do złoża i powinna umożliwiać pobranie co najmniej pięciu próbek w trakcie badania. Rozmiar kolumny może być mniejszy, jeżeli zastosuje się uzupełnienie rozpuszczalnika po pięciokrotnym przemyciu kolumny w celu usunięcia zanieczyszczeń.

Rysunek A.17.
Metoda wymywania z kolumny z pompą obiegową

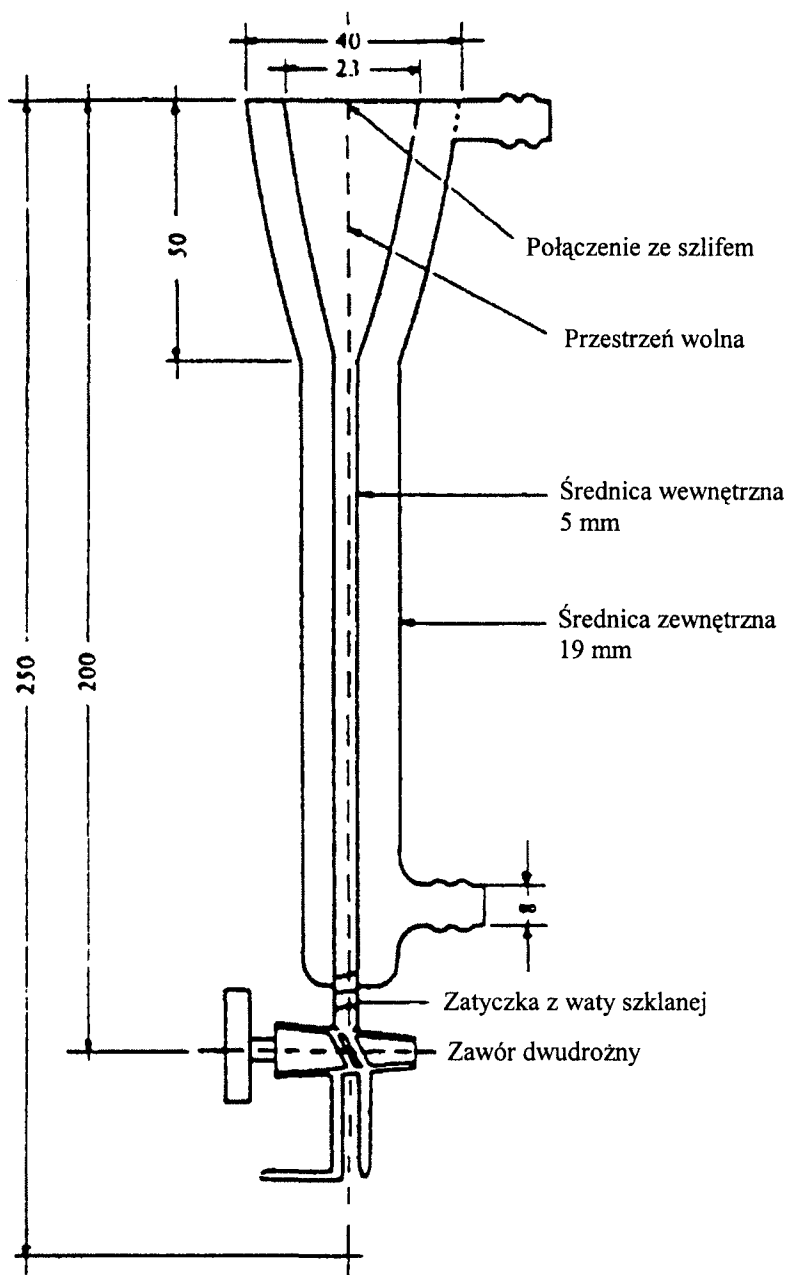


Kolumna połączona jest do pompy obiegowej o regulowanej wydajności wynoszącej około 25 ml/godz. Podłączenie do pompy powinno być wykonane z teflonu lub ze szkła. Sposób połączenia kolumny z pompą musi zapewniać możliwość pobierania eluentu oraz wyrównywania ciśnienia w głowicy kolumny z ciśnieniem atmosferycznym. Wypełnienie w kolumnie przytrzymywane jest małą zatyczką z waty szklanej (około 5 mm długości), która stanowi jednocześnie filtr cząstek stałych. Można zastosować pompę perystaltyczną lub membranową (należy zwracać uwagę, żeby nie zanieczyścić badanego roztworu materiałem, z którego są wykonane połączenia, a także aby nie zachodziła na nich absorpcja).

Procedura pomiaru

Uruchomić należy przepływ cieczy przez kolumnę. Zalecana prędkość przepływu wynosi około 25 ml/godz. (co dla opisanej kolumny odpowiada około 10 wymianom na godzinę). Pierwsze pięć objętości eluentu należy odrzucić w celu usunięcia zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie. Następnie włączyć pompę obiegową aż do ustalenia stanu równowagi, który uznaje się za osiągnięty, gdy w pięciu kolejno pobranych próbkach stężenie substancji nie będzie różnić się więcej niż o $\pm 30\%$. Probki powinny być pobierane kolejno w przedziałach czasowych, odpowiadających okresowi przejścia przez złożo eluentu o objętości odpowiadającej co najmniej 10 objętościom złoża.

Rysunek A.18.
 Typowa mikrokolumna
 (wszystkie wymiary podano w mm)



1.6.3.4. Metoda wymywania z kolumny z naczyniem poziomującym

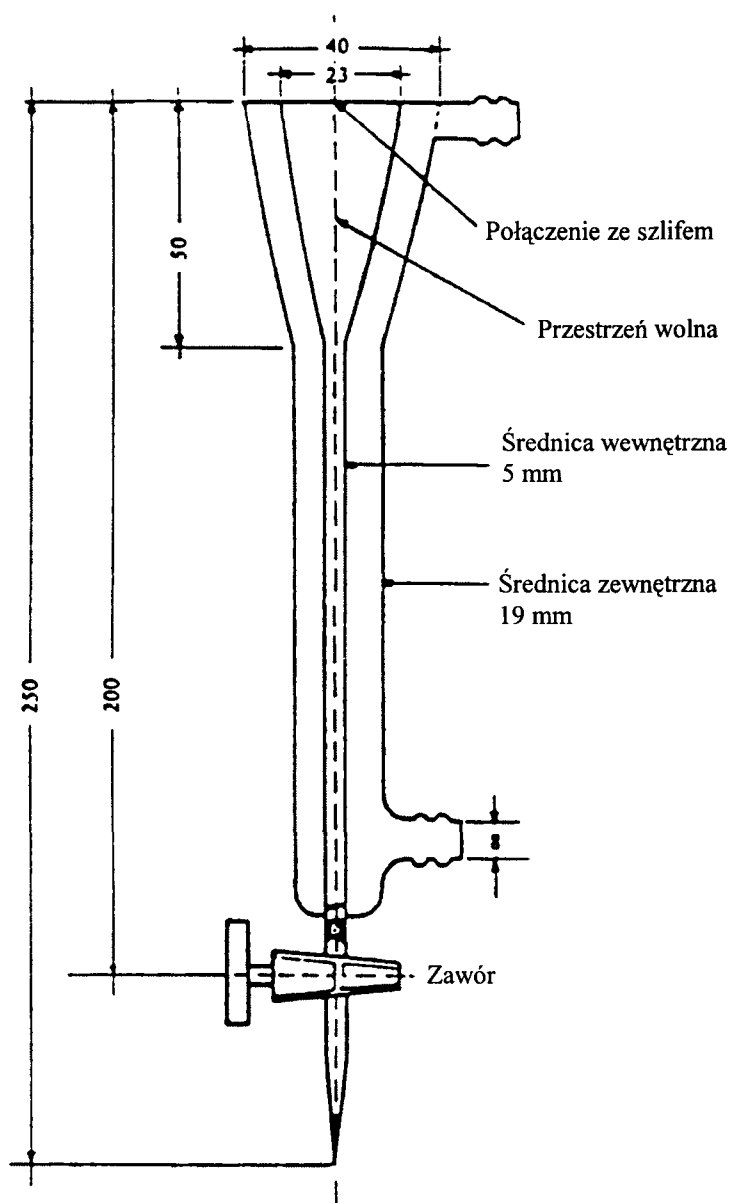
Aparatura (rysunki A.19. i A.20.)

Naczynie poziomujące: połączenie z naczyniem stanowi przewód z teflonu zakończony rurką szklaną wprowadzoną do naczynia. Zalecana prędkość przepływu wynosi około 25 ml/godz. Kolejne frakcje należy łączyć i oznaczać wybraną metodą.

Procedura pomiaru

Do wyznaczenia rozpuszczalności wybrać należy frakcję ze środkowego zakresu eluatu wówczas, gdy stężenia są stałe (w granicach $\pm 30\%$) w co najmniej ostatnich pięciu próbkach tej frakcji.

Rysunek A.19.
Typowa mikrokolumna
(wszystkie wymiary podano w mm)



W obydwu przypadkach (zarówno przy stosowaniu pompy, jak i naczynia poziomującego) wykonać należy powtórne badania przy prędkości przepływu o połowę mniejszej w stosunku do pierwszego badania. Jeżeli wyniki badań z obu doświadczeń są zgodne, wynik badania uznaje się za zadowalający; jeżeli przy mniejszej prędkości przepływu rozpuszczalność jest większa, badania przy prędkości zmniejszonej o połowę muszą być wykonywane tyle razy, aż powtórzą się dwa kolejne wyniki badania rozpuszczalności.

W obydwu przypadkach (zarówno przy stosowaniu pompy, jak i naczynia poziomującego) poszczególne frakcje powinny być sprawdzane na obecność zawiesiny koloidalnej metodą opartą o efekt Tyndalla (rozpraszanie światła). Obecność cząstek stałych powoduje konieczność odrzucenia wyników oraz potrzebę powtórzenia badania z poprawionym działaniem filtrującym kolumny.

Należy zanotować wartość pH każdej próbki. Powtórne badanie powinno być wykonywane w tej samej temperaturze.

1.6.4. Metoda z kolbą

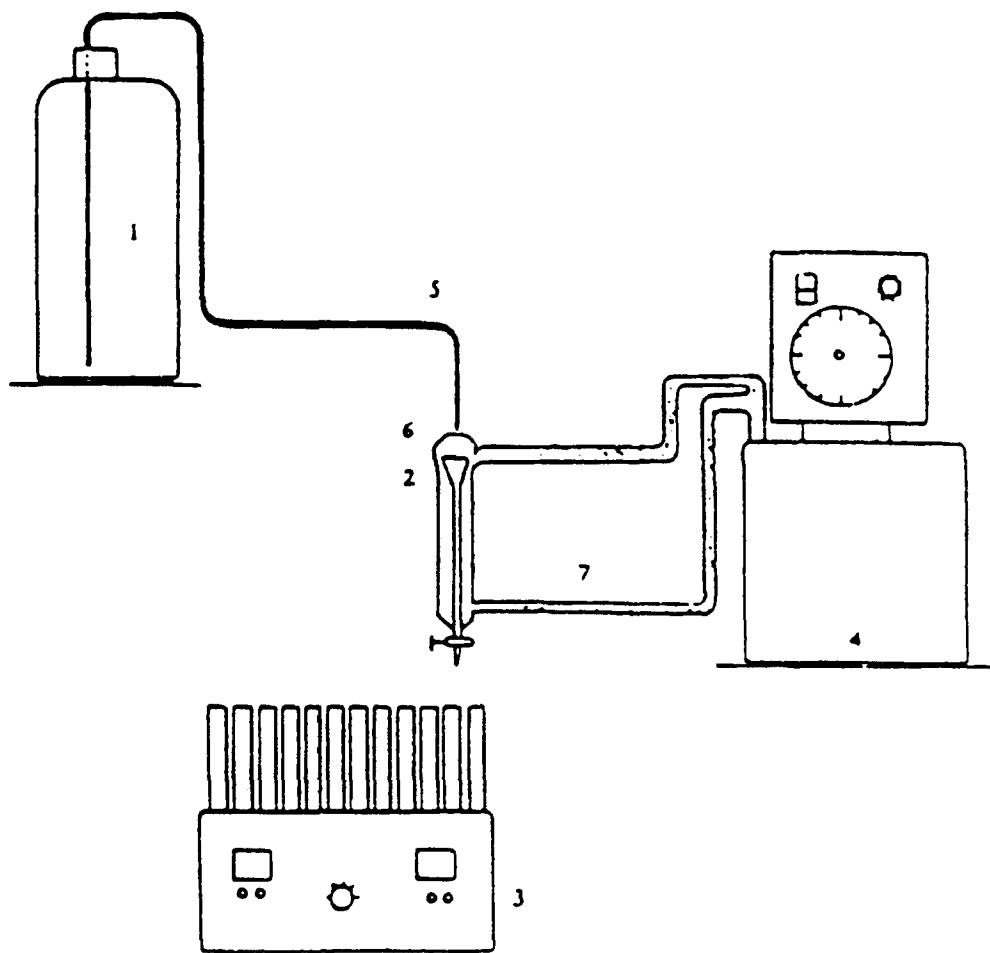
1.6.4.1. Aparatura

Wymagany jest następujący sprzęt:

- standardowe wyposażenie i szkło laboratoryjne,
- urządzenie do mieszania roztworów w warunkach regulowanej stałej temperatury,
- dla emulsji, o ile jest to wymagane, wirówka (najlepiej termostatowana),
- wyposażenie do oznaczeń analitycznych.

Rysunek A.20.

Metoda wymywania z kolumny z naczyniem poziomującym



1. Naczynie poziomujące (np. naczynie o objętości 2,5 dm³)
2. Kolumna
3. Odbieralnik frakcji
4. Termostat
5. Przewód teflonowy
6. Połączenie szklane na szlif
7. Podłączenie wody (między termostatem i kolumną, średnica wewnętrzna około 8 mm)

1.6.4.2. Procedura pomiaru

W badaniu wstępnym oznaczyć należy ilość badanej substancji, niezbędną do nasycenia określonej objętości wody. Objętość wody zależy od wybranej metody analitycznej i od zakresu rozpuszczalności substancji. Odważyć należy pięciokrotną ilość substancji w stosunku do wyznaczonej w badaniu wstępnym i umieścić w trzech naczyniach szklanych zamykanych szklanym korkiem (np. probówki wirówkowe, kolby). Do każdego naczynia dodać należy ustaloną objętość wody. Naczynia powinny być zamknięte szczelnie korkiem, a mieszanie powinno się odbywać w temperaturze 30°C. Stosować można wytrząsarke lub mieszadło magnetyczne pracujące w stałej temperaturze w termostatowanej łaźni wodnej. Po upływie jednego dnia jedno z naczyń należy wyjąć i pozostawić przez 24 godziny do dalszego ustalania równowagi w temperaturze otoczenia, okresowo je wstrząsając. Następnie zawartość naczynia wirować w temperaturze otoczenia, po czym w klarownym roztworze wodnym oznaczyć stężenie badanej substancji przy użyciu odpowiedniej metody analitycznej. Podobnie powinno się postępować z pozostałymi dwiema kolbami po ustaleniu równowagi w temperaturze 30°C odpowiednio przez dwa i trzy dni. Jeżeli wyniki rozpuszczalności z co najmniej dwóch kolejnych kolb nie różnią się i jest to zgodne z przyjętymi kryteriami powtarzalności, to wynik badania uznać można za zadowalający. Jeżeli wyniki oznaczeń z kolb 1, 2 i 3 wykazują tendencję wzrostową, wówczas badania należy powtórzyć, wydłużając czasy dla ustalenia równowagi.

Badanie można także wykonać bez wstępnego kondycjonowania w temperaturze 30°C. W celu oszacowania prędkości ustalania się stanu nasycenia równowagowego próbki pobiera się podczas mieszania aż do stwierdzenia, że czas mieszania nie ma wpływu na stężenie.

Należy rejestrować wartość pH każdej próbki.

1.6.5. Oznaczanie

Do oznaczania badanych substancji należy dobrać specyficzne dla nich metody analityczne, ponieważ obecne w próbce małe ilości rozpuszczalnych zanieczyszczeń mogą być źródłem poważnych błędów w oznaczeniu rozpuszczalności. Do metod takich zaliczyć można chromatografię cieczową i gazową, metody oparte na miareczkowaniu, metody fotometryczne oraz metody polarograficzne.

2. WYNIKI BADAŃ

2.1. Metoda wymywania z kolumny

Z ostatnich pięciu kolejnych próbek z wartości plateau nasycenia roztworu należy wyliczyć średnią arytmetyczną i odchylenie standardowe. Wyniki podaje się w jednostkach masy na objętość roztworu.

Średnie wartości otrzymane z dwóch badań o różnych przepływach nie powinny się różnić o więcej niż 30%.

2.2. Metoda z kolbą

Należy podać poszczególne wyniki z każdej z trzech kolb, przy czym błąd powtarzalności nie może wynosić więcej niż 15%. Z wartości tych należy wyliczyć średnią, wynik podać w jednostkach masy na objętość roztworu. W przypadku gdy rozpuszczalność substancji jest bardzo duża ($>100 \text{ g/dm}^3$), może okazać się niezbędne przeliczanie jednostek masy na jednostki objętości z uwzględnieniem gęstości.

3. SPRAWOZDANIE

3.1. Metoda wymywania z kolumny

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

- wyniki badania wstępnego,
- nazwę chemiczną i zanieczyszczenie substancji,
- poszczególne stężenia, prędkości przepływów i pH dla każdej próbki,
- wartości średnie i odchylenia standardowe z ostatnich pięciu próbek z plateau nasycenia dla każdego badania,
- wartość średnią z dwóch ostatnich kolejnych badań,
- temperaturę wody podczas procesu nasycania,
- metodę analizy,
- rodzaj użytego wypełnienia,
- sposób wprowadzenia wypełnienia,
- zastosowany rozpuszczalnik,

- uwagi o niestabilności substancji podczas badania, stosowane metody.
Ponadto w sprawozdaniu zamieścić należy wszystkie informacje i uwagi niezbędne do interpretacji wyników, szczególnie te dotyczące zanieczyszczeń i fizycznej postaci substancji.

3.2. Metoda z kolbą

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

- wyniki badania wstępnego,
- nazwę chemiczną i zanieczyszczenia substancji chemicznej,
- poszczególne wyniki oznaczeń analitycznych i wartości średnie, jeżeli wykonano więcej niż jedno oznaczenie dla danej kolby,
- pH każdej próbki,
- wartości średnie dla różnych kolb o zgodnych wynikach,
- temperaturę badania,
- metodę oznaczania,
- uwagi o niestabilności substancji podczas badania, stosowane metody.

Ponadto w sprawozdaniu zamieszcza się wszystkie informacje i uwagi niezbędne do interpretacji wyników, szczególnie dotyczące zanieczyszczeń i fizycznej postaci substancji.