ГОСТ 15874—81

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬНЫХ И АЦЕТАТНЫХ ГРУПП

Издание официальное

БЗ 11—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической промышленности СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   С.С. Иванчев, Г.С. Попов, В.М. Южин, Г.В. Худобина, Е.И. Новикова, Н.Б. Каширина

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 07.12.81 № 5265**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 15874—70**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1625—89	1.2
ГОСТ 1770—74	2.2
ГОСТ 2603—79	2.2
ГОСТ 3118—77	2 2
ГОСТ 4204—77	1 2
ГОСТ 4328—77	1.2, 2.2
ГОСТ 4658—73	1.2
ГОСТ 5456—79	1 2
ГОСТ 6709—72	1.2, 2 2
ГОСТ 8595—83	1.2
ГОСТ 10930—74	1.2
ГОСТ 11293—89	1.2
ГОСТ 14043—78	1 5.1, 1.5.2
ГОСТ 18300—87	2 2
ГОСТ 25336—82	1 2, 2 2

5. **Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 27.06.91 № 1050**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (май 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июне 1986 г., июне 1991 г. (ИУС 9—86, ИУС 10—91)**

Редактор *М И Максимова*
Технический редактор *Н С Гришанова*
Корректор *М С Кабашова*
Компьютерная верстка *Е Н Мартемьяновой*

Изд лиц № 021007 от 10 08 95 Сдано в набор 11 05 99 Подписано в печать 29 06 99 Усл печ л 0,93 Уч -изд л 0,70
Тираж 108 экз С3211 Зак 533

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер , 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип "Московский печатник", Москва, Лялин пер , 6
Плр № 080102

УДК 678.744.532:543.06:006.354 Группа Л29

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛИ

Методы определения ацетальных и ацетатных групп

ГОСТ 15874—81

Polyvinylacetals.
Methods for determition of acetal and acetate groups

ОКСТУ 2209

Дата введения 01.07.82

Настоящий стандарт распространяется на поливинилацетали и устанавливает методы определения ацетальных и ацетатных групп в поливинилформальэтилале и поливинилбутиральфурфурале.

1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬНЫХ ГРУПП

1.1. Сущность метода

Сущность метода заключается в полярографическом определении формальдегида, ацетальдегида и фурфурола, отогнанных с водяным паром после кислотного гидролиза поливинилацеталей. Масляный альдегид определяют по разнице между суммой альдегидов, определенной методом оксимирования, и фурфуролом, определенным полярографически.

1.2. Аппаратура, посуда, реактивы

Полярограф электронный, чувствительностью (10^{-8} — 10^{-10}) А.

pH-метр — милливольтметр типа pH-340, pH-121.

Ультратермостат жидкостный любого типа, поддерживающий температуру (22,5±2,5) °С с погрешностью не более 0,5 °С.

Мешалка магнитная.

Электроплитка закрытого типа мощностью 400—500 Вт.

Прибор для перегонки с водяным паром (см. чертеж).

Бюретка 7—2—10 по НТД.

Пипетки 7—1—5, 7—1—10, 2—1—20, 2—1—25 по НТД.

Колбы К-1—250—29/32 ТХС, К-1—1000—29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Стаканы В-1—600 ТХС, В-1—4—100 ТХС по ГОСТ 25336.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч., ч. д. а., 20%-ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч., ч. д. а., 0,5 моль/дм^3 раствор.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч. д. а., 1 моль/дм^3 раствор.

Формалин технический по ГОСТ 1625, высший сорт, свежеперегнанный.

Альдегид уксусный технический, первый сорт, свежеперегнанный.

Фурфурол по ГОСТ 10930, ч.д.а., свежеперегнанный.

Альдегид масляный, свежеперегнанный.

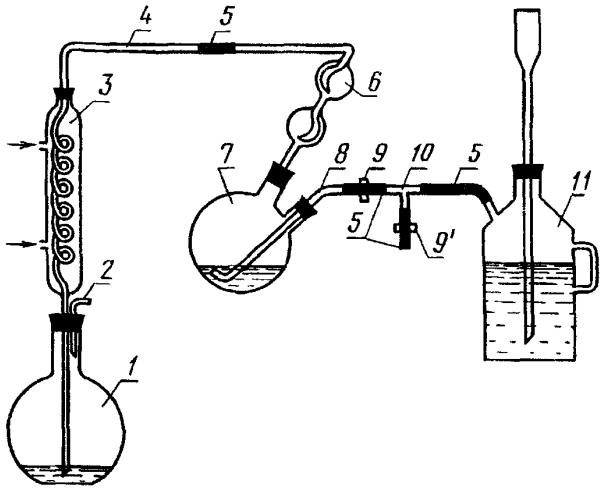
Желатин пищевой по ГОСТ 11293, 0,05%-ный раствор.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

© Издательство стандартов, 1981
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

Установка для перегонки с водяным паром



1 — колба-приемник П-2—1000—42 ТС по ГОСТ 25336; *2* — трубка для сообщения с атмосферой; *3* — холодильник ХСН-16 по ГОСТ 25336 с удлиненной трубкой, доходящей почти до дна приемника, *4* — переходная трубка; *5* — резиновые трубки, *6* — сдвоенный каплеуловитель КО-60 по ГОСТ 25336; *7* — колба для перегонки КГУ-2—2—1000—34 ТС по ГОСТ 25336; *8* — трубка для ввода пара; *9, 9'* — винтовые зажимы; *10* — тройник; *11* — парообразователь

Лития гидроокись, безводная, х. ч., 1 моль/дм^3 раствор по ГОСТ 8595.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Ртуть по ГОСТ 4658.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1.3. Подготовка к анализу

1.3.1. *Гидролиз поливинилацеталей и перегонка с водяным паром образующихся альдегидов (получение отгона)*

Гидролиз и перегонку с водяным паром проводят на установке, изображенной на чертеже.

0,7—0,8 г поливинилацеталя, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в двугорлую круглодонную колбу вместимостью 1000 см^3 и приливают 80 см^3 раствора серной кислоты. В приемник наливают 50 см^3 дистиллированной воды и помещают его в баню со льдом.

Содержимое колбы при закрытом зажиме нагревают 5—10 мин на электроплитке, находящейся на расстоянии 4—5 мм от дна колбы, затем открывают зажим и в колбу пускают водяной пар при непрекращающемся нагревании колбы. Перегонку ведут 2 ч со скоростью 7—7,9 см^3/мин (собирают 840—950 см^3 отгона). После окончания перегонки содержимое приемника переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, термостатируют при (22,5±2,5) °С с погрешностью не более 0,5 °С, а затем доводят объем отгона до метки дистиллированной водой.

1.3.2. *Приготовление растворов сравнения альдегидов*

Растворы сравнения альдегидов с концентрацией 0,001 г/см^3 готовят растворением свежеперегнанных реактивов в дистиллированной воде. Точную концентрацию альдегидов в растворах определяют методом оксимирования. Раствор формальдегида или ацетальдегида наливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, раствор фурфурола или масляного альдегида — в мерную колбу вместимостью 200 см^3. Раствор количественно переносят в колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 см^3, для чего мерную колбу промывают 2—3 раза небольшими порциями дистиллированной воды общим объемом 25 см^3. К раствору приливают пипеткой 25 см^3 гидрохлорида гидроксиламина и выдерживают в течение 1 ч.

В аналогичных условиях с тем же объемом дистиллированной воды и гидроксиламина готовят контрольный раствор.

Растворы сравнения и контрольный раствор после оксимирования переносят в химические стаканы. На pH-метре замеряют pH контрольного раствора по инструкции, прилагаемой к прибору.

Растворы сравнения титруют потенциометрически при включенной мешалке до pH контрольного раствора. Титрование проводят по каплям 0,5 моль/дм^3 раствором гидроокиси натрия из бюретки.

Концентрацию альдегидов (X) в растворах сравнения в г/см^3 вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_2 \cdot m_a}{V_1},$$

где V_1 — объем раствора сравнения альдегида, взятый на оксимирование, см^3;

V_2 — объем точно 0,5 моль/дм^3 раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование пробы, см^3;

m_a — масса анализируемого альдегида, соответствующая 1 см^3 точно 0,5 моль/дм^3 раствора гидроокиси натрия, г, равная

для формальдегида — 0,015;
ацетальдегида — 0,022;
масляного альдегида — 0,036;
фурфурола — 0,048.

Растворы сравнения сохраняют свою концентрацию в течение месяца при хранении в холодильнике.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.4. Проведение анализа

1.4.1. *Определение массовой доли ацетальных групп методом оксимирования*

500 см^3 отгона, полученного по п. 1.3.1, помещают в колбу с пришлифованной пробкой. Для контрольного опыта в другую колбу наливают 500 см^3 дистиллированной воды с тем же значением pH. В обе колбы добавляют пипеткой 25 см^3 гидрохлорида гидроксиламина и выдерживают в течение 1 ч. Затем растворы переносят в химические стаканы вместимостью 600 см^3 и титруют оксимированный отгон 0,5 моль/дм^3 раствором гидроокиси натрия до значения pH контрольного раствора, как описано в п. 1.3.2.

1.4.2. *Определение массовой доли ацетальных групп полярографическим методом*

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 40 см^3 термостатированного отгона, полученного по п. 1.3.1, и добавляют 5 см^3 раствора желатина и 5 см^3 1 моль/дм^3 раствора гидроокиси лития, также предварительно термостатированных при (22,5±2,5) °С с погрешностью не более 0,5 °С. Содержимое колбы тщательно перемешивают и сразу переносят в термостатируемый электролизер с ртутным капельным электродом-катодом и насыщенным каломельным полуэлементом-анодом. Электролизер должен быть размещен на эмалированном противне в вытяжном шкафу с нижней вытяжкой.

Раствор полярографируют 2—3 раза при наложении напряжения от минус 1,2 В до минус 2,2 В со скоростью поляризации 100—200 мВ/мин. На полярограмме получают две волны. Восстановление фурфурола происходит в интервале напряжения от минус 1,4 В до минус 1,5 В, формальдегида — от минус 1,6 В до минус 1,8 В, а ацетальдегида и масляного альдегида — от минус 1,9 В до минус 2,1 В.

При определении формальдегида и фурфурола чувствительность измерительного устройства полярографа должна быть примерно в 5 раз больше, чем при определении ацетальдегида и масляного альдегида.

В тех же условиях полярографируют две смеси растворов сравнения. Для поливинилформальэтилаля берут смеси, состоящие из равных количеств формальдегида и ацетальдегида: по 0,0035 г — в первой смеси и по 0,0040 г — во второй смеси. Для поливинилбутиральфурфураля берут 0,0025 г фурфурола и 0,0080 г масляного альдегида для первой смеси, 0,0030 г фурфурола и 0,012 г масляного альдегида для второй смеси. Для приготовления этих смесей необходимые объемы термостатированных растворов наливают пипеткой в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют 5 см^3 раствора желатина и 5 см^3 1 моль/дм^3 раствора гидроокиси лития и общий объем доводят до метки дистиллированной водой.

На полученных полярограммах замеряют высоту волн, соответствующую альдегидам, в миллиметрах и находят ее среднее значение в отгоне (h) и в смеси растворов сравнения ($h_{ср}$).

При продувании полярографируемого раствора инертным газом получается более четко выраженная полярографическая волна со стабильной высотой волны, не изменяющейся от времени стояния раствора.

1.4.1, 1.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

1.5. Обработка результатов

1.5.1. Массовую долю ацетальных групп в процентах в поливинилформальэтилале в пересчете на этилальные группы (X_1) и в поливинилбутиральфурфурале в пересчете на бутиральные группы (X_2) вычисляют по формулам:

$$X_1 = \frac{V \cdot 0{,}030 \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 100}{m\,(100 - W) \cdot 500},$$

$$X_2 = \frac{V \cdot 0{,}044 \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 100}{m\,(100 - W) \cdot 500},$$

где V — объем точно 0,5 моль/дм^3 раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование оксимированного отгона, см^3;

m — масса навески поливинилацеталя, взятая для гидролиза, г;

W — массовая доля воды в поливинилацетале, определенная для поливинилформальэтилаля, поливинилбутиральфурфураля по ГОСТ 14043, %;

0,030 и 0,044 — масса этилальных и бутиральных групп, соответствующая 1 см^3 точно 0,5 моль/дм^3 раствора гидроокиси натрия, г.

Результат вычисляют до первого десятичного знака.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,6 % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1.5.2. Массовую долю формальдегидных (X_3), этилальных (X_4) и фурфуральных (X_5) групп в процентах вычисляют по формуле

$$X_{3,\,4,\,5} = \frac{h \cdot m_{ср} \cdot K \cdot 1000 \cdot 100 \cdot 100}{h_{ср} \cdot 40 \cdot m \cdot (100 - W)},$$

где h — среднее значение высоты волны альдегида в анализируемой пробе, мм;

$h_{ср}$ — среднее значение высоты волны альдегида в смеси растворов сравнения, мм;

m — масса поливинилацеталя, взятая для гидролиза, г;

$m_{ср}$ — масса альдегида в смеси растворов сравнения, г;

K — коэффициент пересчета от альдегида к ацетальной группе, равный 1,5333 — для формальдегида; 1,3636 — для ацетальдегида; 1,1666 — для фурфурола;

W — массовая доля воды в поливинилацетале, определенная для поливинилформальэтилаля, поливинилбутиральфурфураля по ГОСТ 14043, %.

Результат вычисляют до первого десятичного знака.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать для формальных групп 1,0 %, для этилальных 0,8 % и для фурфуральных групп 0,6 % при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.5.3. Массовую долю бутиральных групп (X_6) в процентах вычисляют по формуле

$$X_6 = X_2 - (X_5 \cdot 0{,}7857),$$

где X_2 — массовая доля ацетальных групп в поливинилбутиральфурфурале в пересчете на бутиральные группы, %;

X_5 — массовая доля фурфуральных групп в поливинилбутиральфурфурале, определенная полярографически, %;

0,7857 — коэффициент пересчета от фурфуральных групп к бутиральным группам.

Результат вычисляют до первого десятичного знака.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,8% при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

1.5.4. Результаты анализа записывают в протокол, который должен содержать следующие данные:

наименование и марку анализируемого поливинилацеталя;

номер партии;

наименование предприятия-изготовителя;

результат анализа;

обозначение настоящего стандарта;

дату проведения анализа.

2. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЦЕТАТНЫХ ГРУПП

2.1. Сущность метода

Сущность метода заключается в щелочном омылении ацетатных групп с последующим титрованием избытка щелочи соляной кислотой.

2.2. Аппаратура, посуда, реактивы

Баня водяная.

Электроплитка закрытого типа.

pH-метр — милливольтметр типа pH-121 или другого типа.

Мешалка магнитная ЗМА или другого типа.

Колба К-1—100—29/32 ТХС по ГОСТ 25336.

Холодильник ХШ-1—6—39/32 ХС по ГОСТ 25336.

Бюретка 3—2—25—0,1 по НТД.

Пипетка 2—1—20 по НТД.

Цилиндр 1—100 по ГОСТ 1770—74.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч., 0,1 моль/дм^3 раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч., 0,1 моль/дм^3 раствор.

Ацетон по ГОСТ 2603, ч. д. а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3. Проведение анализа

В колбу вместимостью 100 см^3 наливают смесь, состоящую из 50 см^3 спирта, 10 см^3 0,1 моль/дм^3 раствора гидроокиси натрия и 5 см^3 дистиллированной воды. Затем в нее помещают (1 ± 0,2) г поливинилбутиральфурфураля или (3 ± 0,2) г поливинилформальэтилаля, взвешенных с погрешностью не более 0,01 г. Колбу с содержимым присоединяют к обратному холодильнику и кипятят на водяной бане или на плитке с воздушной подушкой в течение 1 ч. После этого нагревание прекращают и по истечении 4—5 мин через верх холодильника осторожно вводят 15 см^3 ацетона и, не охлаждая, содержимое колбы перемешивают до получения однородной массы.

Затем колбу ставят на магнитную мешалку, опускают в раствор стеклянный и хлорсеребряный электроды сравнения и проводят потенциометрическое титрование 0,1 моль/дм^3 раствором соляной кислоты при интенсивном перемешивании.

В начале титрования титрант прибавляют по 1 см^3, каждый раз записывая показания прибора по шкале милливольтметра после установления равновесия. Вблизи точки эквивалентности, которая наступает в области от минус 650 до минус 50 мВ, титрант приливают по 0,5 см^3. После скачка потенциала приливают еще 2—3 см^3 титранта, каждый раз записывая показания прибора. Точку эквивалентности находят графически. В некоторых случаях в области от минус 100 до минус 250 мВ может наблюдаться дополнительный скачок, связанный с выпадением сополимера. В этом случае титрование продолжают, как указано выше, и точку эквивалентности находят с учетом суммарного скачка в области от минус 650 до минус 50 мВ. В тех же условиях и с теми же количествами реактивов проводят контрольный опыт.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю ацетатных групп (X_7) в процентах вычисляют по формуле

$$X_7 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0{,}0059 \cdot 100}{m},$$

где V_1 и V_2 — объем точно 0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольной и анализируемой проб, см^3;

0,0059 — масса ацетатных групп, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты, г;

m — масса поливинилацеталя, г.

Результат вычисляют до второго десятичного знака.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,1 % для поливинилбутиральфурфураля и 0,05 % для поливинилформальэтилаля при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Результаты анализа записывают в протокол, который должен содержать данные, указанные в п. 1.5.4.

gost.e-ecolog.ru