

JANINA SADŁOWSKA

## Ocena przydatności niektórych metod oznaczania zawartości wody w żywicy, możliwych do zastosowania w warunkach terenowych

Оценка пригодности некоторых методов определения содержания воды в живице,  
возможных для применения в полевых условиях

Appraisal of the usefulness of certain techniques of the determination  
of water content in resin possible to apply under field conditions

### WSTĘP

Balsamiczna żywica sosnowa oprócz podstawowych składników, terpenów i kwasów żywicznych, zawiera również pewne ilości zanieczyszczeń, składających się głównie z substancji stałych pochodzenia organicznego i wody. Dopuszczalną ilość zanieczyszczeń określa norma BN-64/9235-01 „Żywica sosnowa” do 10% łącznie. Wbrew tym postanowieniom do destylarni trafia dużo żywicy o nadmiernej zawartości zanieczyszczeń, zwłaszcza wody. Powoduje to szereg strat, a w szczególności: zwiększenie kosztów pozyskania i przewozu żywicy, gorsze wykorzystanie beczek, zmniejszenie wydajności destylarni.

Kontrola jakości żywicy, przeprowadzona przez przedstawiciela alp przed wyekspediowaniem żywicy do destylarni oraz przez pracownika dystylarni przy odbiorze beczek z żywicą z wagonów, może w znacznym stopniu ograniczyć te straty.

W obydwu tych przypadkach jest potrzebna prosta i wystarczająco dokładna metoda określania zawartości wody w żywicy, możliwa do stosowania w warunkach terenowych.

Celem tej pracy było wytypowanie takiej metody spośród sposobów oznaczania zawartości wody w żywicy stosowanych za granicą i opisanych w dostępnej literaturze. Wyboru dokonano po ocenie dokładności i przydatności tych sposobów w warunkach laboratoryjnych. Zakres badań obejmował:

1. Przegląd metod oznaczania zawartości wody w żywicy stosowanych w NRD, Związku Radzieckim i we Francji na tle sposobów określania wilgotności żywicy znanych w Polsce,

2. Wybór metod odpowiednich do stosowania w warunkach terenowych,

3. Sprawdzenie przydatności i dokładności tych metod w laboratorium,

4. Wytypowanie metody najbardziej odpowiadającej potrzebom alp.

## UWAGI OGÓLNE I OPIS RÓŻNYCH METOD OZNACZANIA ZAWARTOŚCI WODY W ŻYWICY

Dla potrzeb pracowników leśnych i destylarni najbardziej przydatny byłby przyrząd, który po zanurzeniu w beczce, bez mieszania żywicy i pobierania średniej próbki laboratoryjnej, pozwalałby na odpowiedniej skali odczytać procentową zawartość wody w żywicy. Takiego aparatu dotychczas nie ma. Stosowane metody są albo dość prymitywne, albo wymagają trudnego ze względów technicznych pobierania próbek żywicy do analizy.

Obecnie w Polsce zawodnienie próbek żywicy ocenia się przez zanurzenie w beczce z żywicą gładko ostruganego kołka o średnicy od 2,5 do 4 cm. Jeżeli po wyjęciu kołka z beczki żywica szybko spływa po nim nie zostawiając śladów, świadczy to o dużej zawartości wody w żywicy. Natomiast jeżeli żywica zsuwa się wolno, oblepiając kołek — zawartość wody jest niewielka. Ten prosty sposób stwierdza tylko obecność wody, ale nie ustala stopnia zawodnienia żywicy.

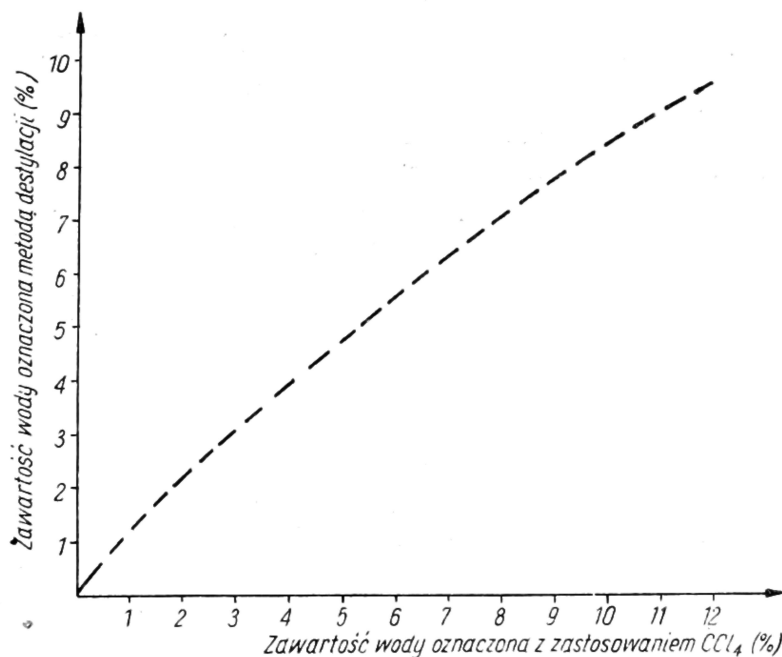
Pierwsze próby ilościowego określenia zawartości wody w żywicy w warunkach terenowych podjęli w 1952 r. K. Szczerbakow, M. Pęcikiewicz i B. Siła (3). Opracowany przez nich aparat „Espes” pozwalał odczytać procentową zawartość wody w żywicy po jej podgrzaniu i rozcieńczeniu terpentyną. Aparat ten odegrał pewną rolę na rzecz poprawy jakości żywicy, z czasem jednak wyszedł z użycia z powodu trudności technicznych.

J. Napierała (5) przebadala 8 różnych metod oznaczania wody w substancjach organicznych, ale pod kątem wyboru metody odpowiedniej do oznaczania wody w żywicy w warunkach przemysłowo-laboratoryjnych, nie poświęcono więc tym badaniom większej uwagi.

Za granicą, w NRD, robiono próby skonstruowania przyrządu, który działałby na zasadzie różnej zdolności przewodzenia prądu w zależności od wilgotności środowiska. Pomiaru nie dały jednak pozytywnych rezultatów, ponieważ woda w żywicy występuje w postaci kropelek, rozproszonych nierównomiernie w całej masie. Negatywnie wypadły również próby oceny zawartości wody w żywicy przeprowadzane na zasadzie mierzenia szybkości przebiegu neutronów.

Z metod konwencjonalnych na uwagę zasługuje opracowanie G. Stephana i X. Topelmana (6), oparte na oddzielaniu żywicy od wody przez stosowanie rozpuszczalników żywicy nie łączących się z wodą. Metoda polega na rozpuszczeniu 50 g żywicy w 50 ml czterochlorku węgla ( $\text{CCl}_4$ ). Następnie mieszaninę należy podgrzać do  $50^\circ\text{C}$ , przefiltrować w celu usunięcia zanieczyszczeń i przelać do cylindra miarowego. Po pewnym czasie woda wydziela się jako osobna warstwa, której objętość odczytuje się na skali cylindra. Pewną trudność w przeprowadzaniu tej analizy sprawia fakt, że rozpuszczenie żywicy w  $\text{CCl}_4$  powoduje wydzielenie się pewnych ilości kłaczkowatych substancji, które łączą się z wodą, przez co nieznacznie zwiększają jej objętość. Metodę tę sprawdzono w NRD przez porównanie wyników oznaczeń 100 próbek żywicy, w których zawartość wody oznaczono na drodze destylacji oraz za pomocą  $\text{CCl}_4$ . Współzależność między otrzymanymi wielkościami, bardzo zbliżoną, przedstawiono na wykresie (rycina).

W Związku Radzieckim do oznaczania zawartości wody w żywicy wykorzystano substancje pochłaniające wodę. Metodę opartą na tej zasadzie opisał Bieliajew (2), który zastosował nasycony roztwór soli kuchennej (NaCl). Roztwór ten nie łączy się z żywicą, ale ściąga wodę zawartą w badanej próbce. Autor proponuje 50 ml żywicy rozpuścić w 150 ml terpentyny i dodać 25 ml nasyconego roztworu NaCl. Ciecze należy starannie wymieszać i wlać do cylindra miarowego, który odstawia się następnie na 10—15 min aż do oddzielenia się wody. Następnie należy odczytać ilość wody zebraną w dolnej warstwie, odjąć od tej



Procentowa zawartość wody w żywicy oznaczona metodą destylacji i z udziałem czterochlorku węgla (według badań NRD)

wartości 25 ml i otrzymaną objętość pomnożyć przez 2. Wynik jest procentową zawartością wody w badanej próbce. Obydwa odczynniki stosowane w tej metodzie są łatwo dostępne, tanie i proste w użyciu. Cała trudność polega tylko na dokładnym rozpuszczeniu żywicy, starannym odmierzaniu roztworu soli i prawidłowym odczycie.

Inna radziecka metoda, według świadectwa autorskiego nr 291134 (7), polega na dodawaniu do roztworu żywicy w acetonie jaskrawoczerwonego barwnika 5 SH. Intensywność zabarwienia roztworu zależy od ilości wody zawartej w żywicy. Pomiar wykonuje się w ten sposób, że 5 g żywicy rozpuszcza się w 10 ml acetonu i roztwór dzieli się na dwie równe części. Do jednej z nich dodaje się 50 ml barwnika, a drugą miareczkuje kolorymetrycznie aż do wyrównania barw w obydwu naczyniach. Z ilości zużytego do miareczkowania standardowego roztworu 5 SH wnioskuje się o zawartości wody w żywicy.

Trzecia radziecka metoda (4) podaje sposób oddzielania wody od żywicy, który jest połączeniem dwóch wyżej opisanych. Mianowicie, żywicę rozpuszcza się w acetonie, dodaje barwnika, który nie rozpuszcza się w acetonie, i niewielką ilość 20% roztworu soli kuchennej. Oleista część żywicy oddziela się na górze, a warstwa dolna, wodna, zabarwia się rozpuszczonym w wodzie barwnikiem. Intensywność zabarwienia jest wprost proporcjonalna do zawartości wody w żywicy. Aby to ocenić, przygotowuje się równocześnie z badaną próbką tzw. ślepą próbę, tj. roztwór acetonu, soli kuchennej i barwnika bez żywicy. Ślepą próbę miareczkuje

się kolorymetrycznie. Z ilości zużytego barwnika określa się zawartość wody w żywicy. Wyniki otrzymane przy posługiwaniu się tą metodą sprawdzono, robiąc równoległe oznaczenia zawartości wody w żywicy na drodze destylacji. Różnice między wynikami nie przekraczały  $\pm 0,7\%$ .

We Francji kontroluje się zawartość wody w beczkach z żywicą według metody opracowanej przez Instytut Sosny (1). Po dokładnym wymieszaniu pobiera się próbkę żywicy o masie około 100 g, lekko podgrzewa, rozcieńcza terpentyną i wlewa do cylindra miarowego. Woda gromadzi się w dolnej, wyskalowanej części zbiornika, co pozwala łatwo odczytać jej objętość.

Z przytoczonych metod przebadano dwie: niemiecką z zastosowaniem  $\text{CCl}_4$  i radziecką z użyciem  $\text{NaCl}$ . Dwie ostatnio opisane metody radzieckie ze względu na konieczność użycia kolorymetru nie zostały wzięte pod uwagę jako nieprzydatne w warunkach terenowych. Metoda francuska, zbliżona do stosowanego już u nas sposobu oznaczania wody przy pomocy „Espesu”, również nie była sprawdzana.

#### METODYKA I PRZEBIEG BADAŃ

Przed przystąpieniem do właściwych badań wykonano według każdej metody wstępnie kilka analiz orientacyjnych. Wykazały one, że również w metodzie radzieckiej, podobnie jak to podaje literatura dla metody niemieckiej, po zadaniu płynu żywicznego nasyconym roztworem soli kuchennej wytrąca się biały, kłaczkowaty osad, który gromadzi się nad warstwą wody. W związku z powyższym, przy ocenie metody radzieckiej postanowiono dla każdej próbki odczytać objętość wody dwukrotnie. Raz określić tylko samą zawartość wody, a raz brać pod uwagę również cienką warstwę białego osadu.

Ponadto w celu ustalenia wpływu zanieczyszczeń stałych na nieprawidłowość odczytu, które szczególnie w przypadku dostania się do próbki większego kawałka kory lub drewna mogą zwiększyć w zasadniczy sposób ogólną objętość zanieczyszczeń i wody, postanowiono połowę próbek, po rozpuszczeniu żywicy w terpentynie, przesączyć przez sitko o 900 oczkach na  $\text{cm}^2$ , a w połowie nie oddzielać zanieczyszczeń.

Do badań użyto żywicy balsamicznej o szarej barwie, konsystencji mazistej o następującym składzie: terpentyna — 18,8%, kalafonia — 75,6%, woda — 5,3%, zanieczyszczenia — 0,3%.

Żywice, po dokładnym wymieszaniu, podzielono na 10 porcji. Do każdej z nich dodano takie ilości wody, aby otrzymać zróżnicowanie zawartości wody co 1%, w przedziale wilgotności od 8 do 17%. Rzeczywistą zawartość wody sprawdzono zgodnie z normą BN-64/9235-01 „Żywica sosnowa” metodą destylacyjną, przyjętą za kontrolną. Po tych wstępnych ustaleniach z każdej porcji pobrano 9 jednorodnych próbek o masie 50 g każda.

Do sprawdzenia metody radzieckiej przeznaczono 6 próbek. Każdą z nich rozpuszczono w 150 ml terpentyny, 3 pozostawiono z zanieczyszczeniami, a następne 3 przesączone, oddzielając zanieczyszczenia. Następnie do każdej próbki dodano 25 ml nasyconego roztworu soli kuchennej. Tak

## Zawartość wody w żywicy oznaczona różnymi metodami

Nr próbki i rodzaj odczytu	Teoretyczna zawartość wody %	Procentowa zawartość wody w żywicy oznaczona metodą			
		destylacyjną	z zastosowaniem NaCl	z zastosowaniem CCl <sub>4</sub>	
1	A	8,0	8,0	1	9
	AB			5	
	C			6	
	CD			10	
2	A	9,0	9,5	5	10
	AB			15	
	C			5	
	CD			23	
3	A	10,0	10,2	2	11
	AB			17	
	C			9	
	CD			21	
4	A	11,0	12,0	7	13
	AB			11	
	C			10	
	CD			13	
5	A	12,0	12,2	1	12
	AB			13	
	C			5	
	CD			20	
6	A	13,0	13,9	11	14
	AB			23	
	C			7	
	CD			25	
7	A	14,0	14,2	12	15
	AB			13	
	C			11	
	CD			15	
8	A	15,0	14,6	3	15
	AB			22	
	C			7	
	CD			28	
9	A	16,0	16,1	12	17
	AB			25	
	C			11	
	CD			31	
10	A	17,0	17,0	11	18
	AB			27	
	C			13	
	CD			29	

przygotowane roztwory po dokładnym wymieszaniu przelano do cylindrów o pojemności 250 ml. Po godzinie dokonano podwójnych odczytów:

- A — próbki pozbawione zanieczyszczeń stałych, odczyt obejmuje tylko warstwę wody;
- AB — próbki pozbawione zanieczyszczeń stałych, odczyt obejmuje warstwę wody i warstwę białego osadu;
- C — próbki z zanieczyszczeniami stałymi, odczyt obejmuje warstwę wody;
- CD — próbki z zanieczyszczeniami stałymi, odczyt obejmuje warstwę wody i warstwę białego osadu.

Równocześnie dla pozostałych 3 próbek z każdej porcji wykonano trzykrotnie oznaczenia zawartości wody metodą niemiecką.

Dla wszystkich próbek obliczono średnie zawartości wody z trzech oznaczeń, a dla każdej wartości średniej — wartość błędu bezwzględnego, wyrażającego w procentach stosunek różnicy między wynikiem pomiaru otrzymanym przy stosowaniu metod badanych, a wynikiem uzyskanym przy oznaczaniu zawartości wody metodą destylacyjną, przyjętą za kontrolną, do wyniku kontrolnego. Materiały zebrano w tabelach 1 i 2.

Tabela 2

**Wartość błędów względnych wynikłych ze stosowania różnych metod oznaczania wody w żywicy**

Nr próbki	Zawartość wody w żywicy oznaczona metodą destylacji %	Błąd względny, wyrażony w procentach, popełniony przy stosowaniu metody				
		z zastosowaniem NaCl				z zastosowaniem CCl <sub>4</sub>
		A	AB	C	CD	AB
1	8,0	-87	-37	-25	25	12
2	9,5	-47	58	-47	142	5
3	10,2	-80	67	-12	106	8
4	12,0	-42	- 8	-17	8	8
5	12,2	-92	6	-59	64	-2
6	13,9	-21	65	-50	80	1
7	14,2	-15	- 8	-22	6	6
8	14,6	-79	-51	-52	92	3
9	16,1	-25	55	32	92	5
10	17,0	-35	59	-23	71	6
	średnio	-52	31	-34	69	5

**OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ**

Jak widać z zestawienia wartości błędów powstałych przy zastosowaniu metody radzieckiej (tab. 2), żadna z jej wersji (A, AB, C, CD) nie jest dostatecznie dokładna.

Otrzymane wyniki dzielą się na dwie grupy:

a) zaniżone (wersja A i C), jeżeli odczytuje się tylko wodę, z błędem szczególnie dużym przy oznaczaniu próbek bez zanieczyszczeń stałych (wersja A — błąd = -52%);

b) zawyżone (wersja AB i CD), jeżeli odczytuje się wodę wraz z warstwą białego osadu. Zawyżone w bardzo wysokim stopniu w przypadkach oznaczania wody łącznie z zanieczyszczeniami (wersja CD — błąd = 69 %).

Najdokładniejsza wydaje się wersja AB (błąd = 31 %), ale również za mało dokładna, by ją można szerzej stosować. Natomiast weryfikacja metody niemieckiej dała wyniki z średnim błędem względnym — 5 %. Porównanie wyników otrzymanych tą metodą z wielkością zawodnienia oznaczoną metodą destylacyjną za pomocą równania regresji nie wykazało istotnych różnic na poziomie istotności 0,05 przy 30 obserwacjach. Można więc tę metodę polecić do stosowania alp. Należy jednak zwrócić uwagę na konieczność zachowania ostrożności przy posługiwaniu się czterochlorkiem węgla. Jest to ciecz niepalna, ale w zetknięciu z płomieniem rozkłada się tworząc gaz fosgen, silnie toksyczny. Trujące są również pary czterochlorku węgla w odpowiednim stężeniu. Działają one podobnie jak chloroform.

## POSUMOWANIE

Na podstawie dostępnej literatury wybrano dwie metody oznaczania zawartości wody w żywicy, możliwe do zastosowania w warunkach terenowych.

Pierwsza z nich — radziecka, polegająca na dodawaniu do roztworu żywicy nasyconego roztworu soli kuchennej, okazała się w naszych warunkach bardzo niedokładna.

Natomiast metoda opracowana w NRD, opierająca się na rozpuszczeniu żywicy w czterochlorku węgla, dała dobre wyniki. Jest ona dokładna (średni błąd względny w stosunku do wyników uzyskanych metodą destylacyjną wyniósł 5 %) i może być zalecana do stosowania w praktyce, pod warunkiem zachowania ostrożności, koniecznych ze względu na toksyczne właściwości czterochlorku węgla.

W związku z powyższym, w okolicznościach gdy oznaczanie zawartości wody w żywicy w terenie nabrało ponownie większego znaczenia, wydaje się, że obok wyżej polecanej metody powinno się wrócić do używania aparatu „Espes”, którego przydatność oraz wady i zalety są już znane z doświadczeń praktycznych.

Z Instytutu Badawczego Leśnictwa

## LITERATURA

1. Bentejac R. — La gemme, sa production, son utilisation. Les Journées d'Etudes organisées par la Fédération des Gemmeurs, le 27 avril 1968.
2. Bieliajew N. N. — Sbor i chranienje žiwicy. „Lesnaja promyszlenost”, Moskwa 1968.
3. Biuletyn Informacyjny dla Racjonalizatorów, III kwartał 1954, Radom 1 lipca 1954.
4. Maslennikow A. S., Tabaczkowa T. P., Wołkowa E. B., Spirina W. B. — Metoda ekspressowego opredelenija wlagi w žiwice. Nowoie w Lesochimii, Zbornik Trudow CNYLCHL, Moskwa 1973.

5. Napierała I. — Badania nad metodami oznaczania wody w żywicy balsamicznej. „Prace ITD” 1971, z. 1 (57).
6. Stephan G., Topelmann X. — Bestimmung des Wassergehaltes im Rohharz. „Die sozialistische Forstwirtschaft” 1968, nr 3.
7. Świadectwo autorskie nr 291134, kl G 01 n 9/36 z 28 stycznia 1969, ZSRR.

Praca wpłynęła do Komitetu Redakcyjnego 20 maja 1977 r.

### Краткое содержание

В работе представлен обзор и оценка методов определения содержания воды в смоле известных за границей и которые могут найти применение в Польше в полевых условиях.

Относительно простым и наиболее точным оказался метод применяемый в ГДР, основывающийся на растворении смолы в четыреххлористом углероде и выделении слоя воды. Средняя относительная ошибка измерения содержания воды в смоле, проведенного этим методом, по сравнению с результатами полученными дестилляционным методом равнялась 5%. Этот метод можно рекомендовать для применения на практике при условии сохранения определенной обязательной осторожности из-за токсических свойств четыреххлористого углерода.

### Summary

The paper contains the review and appraisal of techniques of the determination of water content in resin which are known abroad and may be applied in Poland under field conditions.

Relatively simple and most exact appeared to be the procedure used in the German Democratic Republic, involving the dissolving of resin in carbon tetrachloride and the isolation of water layer. The mean relative error of measurements of water content in resin taken with the aid of distillation method amounted to 5%. The method may be recommended for the use in practice providing certain precautions will be taken due to toxic properties of carbon tetrachloride.