



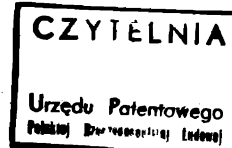
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80-06-11 (P. 224878)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 82-01-18

Opis patentowy opublikowano: 1985 12 31



Int. Cl.⁸ G01N 31/22

Twórca wynalazku: Czesław Osnowski

Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe
„Polskie Odczynniki Chemiczne”,
Gliwice (Polska)

**Sposób sporządzania z błękitu bromofenolowego
mas wskaźnikowych do oznaczania zawartości lotnych zasad
w powietrzu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób sporządzania z błękitu bromofenolowego mas wskaźnikowych do oznaczania zawartości lotnych zasad w powietrzu.

Znane są wykrywacze lotnych zasad zawierające masy wskaźnikowe, składające się z błękitu bromofenolowego osadzonego na nośnikach, ale sposoby sporządzania tych mas nie są podane w literaturze.

Nasycanie nośników roztworami błękitu bromofenolowego w tradycyjnych rozpuszczalnikach takich jak woda, alkohole, aceton nie prowadzi do uzyskania stabilnych mas wskaźnikowych.

Celem wynalazku jest znalezienie sposobu sporządzania z błękitu bromofenolowego stabilnych mas wskaźnikowych o powtarzalnych właściwościach i pożądanej czułości.

Stwierdzono, że błękit bromofenolowy, który w rozcieńczonych wodnych roztworach jest czułym wskaźnikiem alkacymetrycznym zmieniającym swe zabarwienie z żółtego na niebieskie w przedziale pH od 3,0—4,6, zachowuje się na powierzchniach raz stałych w różny i trudny do przewidzenia sposób.

Błękit bromofenolowy umieszczony na powierzchniach faz stałych i w obecności wielu związków może przybierać w przedziale obojętnym i kwaśnym różne zabarwienia i odcienie na przykład różowe, brązowe, pomarańczowe, żółte, zielone, a nawet tracić barwę z równoczesną utratą zdolności indykacyjnej. Zmianom tym towarzyszy zmiana zdolności absorpcji lotnych zasad z powietrza, co posiada istotny wpływ na stabilność i czułość masy wskaźnikowej.

2

Nieoczekiwanie stwierdzono, że przy rozpuszczaniu błękitu bromofenolowego w tiodwuglikolu tworzą się związki o charakterze addycyjnym błękitu bromofenolowego z tiodwuglikolem bardzo dobrze rozpuszczalne w nadmiarze tiodwuglikolu i wodzie, zarówno w środowisku alkalicznym jak i kwaśnym.

Wyodrębniono dwa takie związki w postaci krystalicznej: trójcząsteczkowy związek tiodwuglikolu z błękitem bromofenolowym o temperaturze topnienia około 78°C i dwucząsteczkowy związek tiodwuglikolu z błękitem bromofenolowym o temperaturze topnienia około 110°C. Sam błękit bromofenolowy topi się z rozkładem w temperaturze 250°C. Związki te różnią się także od błękitu bromofenolowego postacią krystaliczną i są dość trwałe w temperaturze pokojowej, natomiast tracą powoli tiodwuglikol w podwyższonych temperaturach, nieco szybciej powyżej 120°C. Nieograniczenie trwałe są roztwory tych związków, nawet bardzo stężone w tiodwuglikolu.

Stwierdzono, że związki błękitu bromofenolowego z tiodwuglikolem jak i roztwory tych związków w tiodwuglikolu zachowując właściwości wskaźnika alkacymetrycznego są trwałe nie tylko w środowisku kwaśnym, ale również w środowisku obojętnym i alkalicznym powyżej pH 4,6 i znacznie bardziej stabilne w tych warunkach na powierzchniach fazowych niż sam błękit bromofenolowy. W postaci alkalicznej nie krystalizują, zaś w postaci kwaśnej bardzo trudno, a i wtedy nie całkowicie, poza tym dobrze absorbują lotne zasady z powietrza.

Cel wynalazku osiągnięto przez pokrycie powierzchni nośnika warstwą kompozycji indykacyjnej zawierającą związki tiowuglikołu z błękitem bromofenolowym oraz kwas w charakterze regulatora pH, stopnia czułości i długości indykowanych stref.

Sposób sporządzania z błękitu bromofenolowego mas wskaźnikowych do oznaczania zawartości lotnych zasad, według wynalazku, polega na ustabilizowaniu pH powierzchni nośnika poniżej 3,0, przez długotrwałe ogrzewanie go w roztworze kwasu nieorganicznego lub organicznego i pokryciu tak przygotowanej powierzchni nośnika roztworem trój-, lub dwucząsteczkowego związku tiowuglikołu z błękitem bromofenolowym w triowuglikołu użytym w ilości od 0,5 g do 10 g na 1 kg nośnika, korzystnie od 2 g do 4 g na 1 kg nośnika. Roztwór ten może być przed nawilżaniem nośnika rozcieńczony obojętnym rozpuszczalnikiem na przykład wodą, acetonem lub alkoholem od C₁ do C₄, — który następnie usuwa się z masy wskaźnikowej przez odparowanie. Sposób ten obejmuje dwie odmiany w zależności od stopnia porowatości nośnika.

Silnie porowate nośniki o wysokiej zdolności absorpcyjnej w stosunku do zasady, na przykład żel krzemionkowy, stabilizuje się nielotnym kwasem nieorganicznym, korzystnie kwasem siarkowym, a długość stref indykowanych reguluje wielkością ziaren nośnika i ilością pozostawionej w masie wskaźnikowej wody, która skraca długość tych stref.

Nośniki mało porowate, na przykład piasek, polimery organiczne, stabilizuje się trudnolotnym najlepiej ciekłym kwasem organicznym, korzystnie kwasem mlekowym, a długość stref i czułość masy wskaźnikowej reguluje się zarówno wielkością ziaren nośnika jak i zawartością kwasu oraz tiowuglikołu, których niepożądany nadmiar usuwa się przez odparowanie w podwyższonej temperaturze.

Sposób według wynalazku umożliwia sporządzanie trwałych mas wskaźnikowych do oznaczania zawartości lotnych zasad w powietrzu, w bardzo szerokim praktycznie dowolnym zakresie stężeń, w szczególności w obrębie najwyższych dopuszczalnych stężeń w miejscach pracy, jest prosty, tani i opiera się na łatwo dostępnych surowcach i materiałach.

Szczegółowo sposób według wynalazku wyjaśniony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. 3,0 kg oczyszczonego uprzednio żelu krzemionkowego o granulacji 0,3 do 0,9 mm miesza się z 6 dm³ wody, dodaje 150 mg błękitu bromofenolowego rozpuszczonego w 20 cm³ alkoholu i zobojętnia na gorąco, w temperaturze około 90°C, 1n H₂SO₄, do trwałego w ciągu co najmniej 24 godzin żółtego zabarwienia oraz kwasowości od 0,2 cm³ do 0,25 cm³ 0,1n NaOH na 5 g suchego żelu. Następnie dolewa się 7,5 g 10% roztworu błękitu bromofenolowego w tiowuglikołu, rozcieńczonego niewielką ilością wody, odparowuje nadmiar wody i suszy mokrą masę wskaźnikową do zawartości 20% do 30% wody, po czym oznacza długości skrajnych stref indykacyjnych i pożądaną zawartość wody w masie wskaźnikowej. Dla niniejszego przykładu optymalna ilość wody wynosiła 5% i do takiej zawartości wysuszono całą masę wskaźnikową. Otrzymana masa nadaje się do

oznaczania zawartości amoniaku w powietrzu w zakresie stężeń od 20 mg/cm³ do 750 mg/cm³. Daje ona przy 10 ruchach pompki harmonijkowej następujące długości stref indykowanych: dla stężeń 20, 50, 150, 300, 500 i 750 mg/cm³ kolejno 6, 10, 15, 20, 24, 28 mm.

Przykład II. 12 kg piasku o granulacji 0,3 do 0,75 mm wymytego uprzednio kwasem solnym i wodą, miesza się z 4 dm³ wody, dodaje 240 cm³ 12% roztworu kwasu mlekowego i ogrzewa przez trzy dni po 8 godzin dziennie w temperaturze około 90°C. Następnie dodaje się 36 g 10% roztworu błękitu bromofenolowego w tiowuglikołu, odparowuje wodę w temperaturze od 80°C do 90°C i suszy do stanu sypkiego oraz oznacza długość maksymalnej strefy indykowanej. Wynosiła ona w tym przykładzie 23 mm dla stężeń amoniaku 100 mg/cm³. Wydłużono ją do 27 mm przez ogrzewanie w temperaturze 90°C w ciągu 30 minut. Otrzymana masa wskaźnikowa nadaje się do oznaczania zawartości amoniaku w powietrzu w zakresie stężeń od 10 mg/cm³ do 100 mg/cm³. Daje ona przy 10 ruchach pompki harmonijkowej następujące długości stref indykowanych: dla stężeń 10, 20, 30, 60, 80 i 100 mg/cm³ kolejno 6, 10, 14, 19, 24, 29 mm.

Masy wskaźnikowe sporządzone według wynalazku stosuje się jako wypełnienie wykrywaczy rurkowych amoniaku i innych lotnych zasad oraz związków dających się rozłożyć z wydzieleniem lotnej zasady.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób sporządzania z błękitu bromofenolowego mas wskaźnikowych do oznaczania zawartości lotnych zasad w powietrzu, przez osadzanie go na nośnikach, **znamienny tym**, że powierzchnię nośnika o ustabilizowanym pH na poziomie nie większym od 3,0 przez długotrwałe ogrzewanie w wodnym roztworze kwasu, pokrywa się, przez nawilżenie, roztworem trój-, lub dwucząsteczkowego związku tiowuglikołu z błękitem bromofenolowym i/lub ich mieszaniny w tiowuglikołu, użytym w ilości od 0,5 g do 10 g na 1 kg nośnika, korzystnie od 2 g do 4 g na 1 kg nośnika.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór trój-, lub dwucząsteczkowego związku tiowuglikołu z błękitem bromofenolowym w tiowuglikołu, rozcieńcza się przed nawilżaniem nim powierzchni nośnika, obojętnym, łatwo lotnym rozpuszczalnikiem, korzystnie wodą, acetonem lub alkoholem alifatycznym od C₁ do C₄, po czym usuwa jego nadmiar przez odparowanie.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że pH powierzchni silnie porowatego nośnika, przykładowo żelu krzemionkowego, stabilizuje się nielotnym kwasem nieorganicznym, korzystnie kwasem siarkowym wobec błękitu bromofenolowego do trwałego niezmieniającego się w ciągu 24 godzin żółtego zabarwienia wskaźnika i kwasowości od 0,1 do 0,5 cm³ 0,1 n NaOH, korzystnie od 0,2 cm³ do 0,3 cm³ 0,1 n NaOH na 5 g suchego żelu.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że pH powierzchni mało porowatego nośnika, przykładowo piasku, stabilizuje się trudnolotnym kwasem organicznym, korzystnie kwasem mlekowym.