

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlásené 18 12 78

(21) PV 8443-78

(51) Int. Cl.³ G 01 N 31/08

// C 07 C 103/133



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(40) Zverejnené 31 07 80

(45) Vydané 01 06 83

(75)
Autor vynálezu POLIEVKA MILAN ing. CSc., PRIEVIDZA JANČÍK MILAN ing., ŽILINA a
UHLÁR LADISLAV ing., DIVIACKA NOVÁ VES ČAVOJCOVÁ EMÍLIA, NOVÁKY
BALÁK JIŘÍ ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob stanovenia metakrylamidu, kyseliny metakrylovej, amidu kyseliny
L-hydroxyizomaslovej v metakrylamidsulfáte

Predmetom vynálezu je efektívna analytická metóda, ktorá umožňuje pri dodržaní štandardných pracovných podmienok relatívne rýchle a presné stanovenie metakrylamidu aj viazaného vo forme solí a ďalších prchavých komponentov, za prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej.

Podstata vynálezu spočíva v tom, že vzorky reakčných zmesí sa upravujú vodným roztokom štavelanu draselného pre stanovenie kyseliny metakrylovej a vodným roztokom octanu draselného pre stanovenie ďalších prchavých komponentov, ďalej sa pridá dioxán v množstve, ktoré zabezpečí oddelenie organickej vrstvy od anorganickej a organická vrstva sa analyzuje plynovou chromatografiou.

Predmetom vynálezu je efektívna analytioká metóda, ktorá umožňuje pri dodržaní štandardných pracovných podmienok relatívne rýchle a presné stanovenie metakrylamidu aj viazaného vo forme solí a ďalších prchavých komponentov, za prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej.

Precízne sledovanie jednotlivých medziproduktov pri syntéze metylmetakrylátu z acetónkvanhydrínu a pôsobením kyseliny sírovej cez metakrylamidsulfát a jeho esterifikáciu vodným metanolom naráža na niekoľko ťažkostí. Reakčná zmes amidácie a esterifikácie obsahuje 20 až 40 % kyseliny sírovej a metakrylamid je viazaný vo forme síranu, ktorý sa môže z roztoku vylučovať. Z hľadiska riadenia reakcie je dôležité reakciu sledovať už v 1. stupni (amidácia), ako aj v 2. stupni pri esterifikácii. Pre analytiku týchto procesov sa používa metóda bromid-bromičnanová [ČSN 66 1975; Takenchi T., J. Chem. Soc., Jap. Ind. Chem. Sec. 65, 539 (1962)].

Metóda stanovenia dvojných väzieb je použiteľná len v prvých štádiách reakcie. Pri esterifikácii je prítomný metylmetakrylát, kyselina metakrylová a oligoméry týchto látok. Vhodnejšia je metóda, ktorá využíva princíp hydrolýzy metakrylamidu a vydestilovanie čpavku, ktorý sa v ďalšom postupe stanoví [Takenchi Ts., J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sec. 60, 1448 (1957)]. Aj druhá metóda je pomerne zložitá, pracná a nie za každých okolností presná.

Pri sledovaní postupu esterifikácie je potrebné sledovať konverziu metanolu a výťažok metylmetakrylátu. Pre stanovenie čistoty metylmetakrylátu existuje viac prác s postupmi polarografickými [Pasciak J., Chem. Anal. (Warsawa) 6, 411 (1961)], plynovou chromatografiou [Kosek B., Chem. prům. 15, 160 (1965)], stanovenie dvojných väzieb [Furusawa M., J. Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sec. 65, 539 (1962)], kolorimetricky [Poležajev N. G., Kuznecova L. V., Anal. Abstr. 13, 4973 (1966)] a IČ spektrami [Anon., Anal. Chem. 30, 1441 (1958)]. Vo všetkých prípadoch sa tu presné výsledky dosiahnu hlavne po vydelení - izolácii metylmetakrylátu, keď už v reakčnom prostredí nie je prítomná kyselina sírová, alebo síran.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob stanovenia metakrylamidu, kyseliny metakrylovej, amidu kyseliny \mathcal{L} -hydroxyizomaslovej v metakrylamidsulfáte a v zmesiach esterifikácie metakrylamidsulfátu pri výrobe metylmetakrylátu z acetónkvanhydrínu, kyseliny sírovej a metanolu metódou plynovej chromatografie uskutočňuje tak, že vzorky reakčných zmesí sa upravujú vodným roztokom šťavelanu draselného o koncentrácii 10 až 30 % hm., v množstve najmenej molárnom vzhľadom na prítomnú voľnú a viazanú kyselinu sírovú, pre stanovenie kyseliny metakrylovej a vodným roztokom octanu draselného o koncentrácii 25 až 70 % hmotn. pre stanovenie ostatných uvedených zložiek, ďalej sa pridá dioxán v množstve, ktoré zabezpečí oddelenie organickej vrstvy od anorganickej a organická vrstva sa analyzuje plynovou chromatografiou.

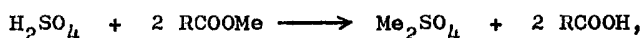
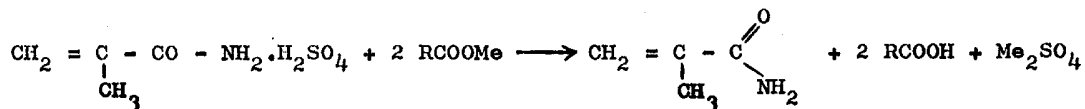
Uvedený postup je relatívne rýchly, pričom umožňuje v konečnej fáze použitie moderných a rýchlych metód pre stanovenie látok dôležitých z hľadiska vyhodnotenia priebehu

204 428

reakcie, a to na zariadení, ktoré sa bežne používa pri kvantitatívnych a kvalitatívnych analytických metódach prchavých látok. Efektívne rieši oddelenie minerálnych látok od organických zložiek, pričom metóda je z hľadiska pracnosti a požiadaviek na pomocné látky veľmi nenáročná.

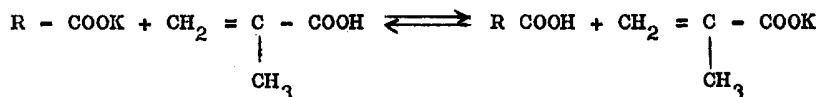
Podľa popísanej chromatografickej metódy je možné stanoviť vo vzorkách z reakčnej zmesi z amidácie metakrylamid, z esterifikácie metakrylamidu, kyseliny metakrylovej, metanol, amid kyseliny \mathcal{L} -hydroxyizomaslovej a pri úprave režimu tiež metylmetakrylát. Stanovenie je rýchle, spoľahlivé, operatívne a je vhodné pre aplikáciu na prevádzkovú kontrolu.

Podstata stanovenia spočíva v úprave vzorky, napr. reakčnej zmesi. Metakrylamid sa uvoľňuje zo sulfátu, anorganické zložky sa vyzrážajú za prítomnosti vhodného rozpúšťadla a do prístroja sa dávkuje výlučne zmes organických látok. Pre stanovenie metakrylamidu, metanolu a metylmetakrylátu sa ako činidlo používajú alkalické soli mono- alebo dikarboxylových kyselín v nadbytku na prítomnú kyselinu sírovú voľnú a v metakrylamidsulfáte. Chemizmus dejov prebiehajúcich po pridaní alkaliokej soli možno popísať nasledovne:



kde Me predstavuje alkalický kov alebo amóniový ión. Po prebehnutí reakcie sa vzorok riedi dioxánom, na zvolenú strednú koncentráciu metakrylamidu (metanol, metylmetakrylát) vzhľadom na závislosť koncentrácie - odozva detektoru. Anorganické soli vzniknuté úpravou vzorky sa prakticky usadia na dne nádoby a vzorkuje sa organická vrstva.

V prípade stanovenia kyseliny metakrylovej je výhodné použiť pre úpravu vzorky alkalickú soľ kyseliny s vyššou hodnotou pKa (napr. šťavelan draselný), nakoľko pri použití kyseliny s nižšou hodnotou pKa dochádza k ustáleniu rovnováhy:



a výsledky sú nereprodukovateľné. Prehľad hodnôt pKa u niektorých kyselín udáva tabuľka:

Kyselina (20 °C)	pKa
Kyselina octová	4,750
Kyselina oxálová	1,25 (1.st.)
Kyselina oxálová	4,285 (2.st.)
Kyselina propiónová	4,87
Kyselina maslová	4,81
Kyselina akrylová	4,25
Kyselina monochlóroctová	2,81

Postup pri stanovení metakrylamidu a kyseliny metakrylovej v reakčnej zmesi je obvykle nasledujúci:

K navážke 0,4 až 0,5 g sa pridá 1 ml destilovanej vody a 1 ml činidla (200 g octan draselný alebo primerané množstvo soli silnejšej kyseliny v 100 ml vody) a riedi sa dioxánom podľa vopred zvolených štandardných podmienok, vzhľadom na linearitu detektoru pre stanovovanú látku. Obsah metakrylamidu sa vypočíta: $\% \text{ metakrylamidu} = \frac{x \cdot G}{g}$

g = navážka vzorky pôvodnej výroby

G = hmotnosť upravenej vzorky (po pridaní všetkých komponent)

x = $\%$ hmot. metakrylamidu získaného analýzou upraveného vzorku.

Pod pojmom štandardné podmienky sa pri postupe podľa vynálezu berú predovšetkým teplota, množstvo odoberanej pôvodnej vzorky, pridávané množstvo roztoku solí organických kyselín, množstvo dioxánu, doba pôsobenia alkalickej soli, doba rozdeľovania fáz, množstvo odoberanej vzorky pre plynovú chromatografiu a podobne. Pri stanovovaní metakrylamidu v rôznych produktoch sa môžu štandardné podmienky navzájom odlišovať, a to buď sčasti alebo úplne.

Podmienky pre plynovú chromatografiu sú nasledovné:

detektor PID

teplota kolóny 160 °C

teplota dávkovača 200 °C

dĺžka kolóny 1,2 m

priemer kolóny 3 mm

náplň kolóny 5 % hmot. PEGA na CHEZASORBE o zrní 0,1 až 0,5 mm. Prietok nosného plynu (N_2) 30 ml/min, prietok vodíka 30 ml H_2 /min, prietok vzduchu 0,6 l/min, citlivosť 1 : 1 000 (použitý prístroj Chrom 41).

Elučné časy (min) 1-dioxán + kyselina octová - prvá fáza

2-kyselina metakrylová (1 min 30 s)

3-metakrylamid (4 min 30 s)

4-amid kyseliny L -hydroxyizomaslovej (10 min 6 s).

Relatívna chyba opakovateľnosti a smerodatná odchylka

$$\sigma = \pm 0,58$$

$$\delta = 1,89 \% \text{ relat.}$$

Pri stanovení kyseliny metakrylovej sa k navážke 0,4 až 0,5 g pridá 1,5 ml roztoku oxalátu draselného a dioxán pre vyzrážanie solí. Postupuje sa podobne ako pri stanovení metakrylamidu, včítane výpočtu. Podľa obsahu kyseliny metakrylovej sa citlivosť reguluje v rozpätí 1 : 500 až 1 : 1 000.

Smerodatná odchylka a relatívna chyba opakovateľnosti sú $\sigma = \pm 0,47$, $\delta = 3,02 \% \text{ relat.}$

Pri stanovení metanolu v reakčnej zmesi esterifikácie sa postupuje podobne ako v prípade metakrylamidu, včítane výpočtu. Smerodatná odchylka a relatívna chyba opakovateľnosti v prípade metanolu je $\sigma = \pm 0,26$, $\delta = 3,78 \% \text{ relat.}$ Použité podmienky: PID,

204 426

dĺžka kolóny 1,2 m, priemer kolóny 4 mm, náplň 15 % hmot. β, β' -oxydipropionitril na Chromatone N-AN, zrnenie 0,12 až 0,16 mm. Teplota kolóny 70 °C, teplota dávkovača 130 °C, prietok nosného plynu 120 ml/min, prietok H_2 - 0,038 MPa, prietok vzduchu - 0,111 MPa, odtlivosť $1 \cdot 10^{10}$. Elučné časy: metanol - 2 min, metylmetakrylát - 3 min 48 s, dioxán (rozp.) - 9 min 18 s, posun papiera 6 mm/min.

Vo všetkých prípadoch sa pracovalo metódou priamej kalibrácie.

Za podmienok použitých pre stanovenie metanolu, možno stanoviť aj metylmetakrylát, ktorý sa stanoví s istým obmedzením, nakoľko sa tento môže separovať. Smerodatná odchýlka a relatívna chyba opakovateľnosti pre metylmetakrylát je $\bar{\sigma} = 0,058$ a $\bar{\sigma} = 2,22$ % relat. V prípade, že esterifikácia prebieha za prítomnosti rozpúšťadla v dvoch fázach je možné stanovovať metylmetakrylát v časovom priebehu reakcie v jednotlivých fázach.

Tento spôsob stanovenia metakrylamidu, kyseliny metakrylovej, metanolu alebo aj metylmetakrylátu v reakčných zmesiach pri syntéze metylmetakrylátu z acetónkyanhydrínu má podľa tohto vynálezu niekoľko predností:

- a/ umožňuje bilancovať reakčný proces v jednotlivých reakčných stupňoch a sledovať kineticky jednotlivé medzistupne (amidácia, esterifikácia),
- b/ vzhľadom na klasické metódy je metóda plynovej chromatografie operatívnejšia, rýchlejšia a spoľahlivejšia.

Aplikáciu metódy popisujú nasledujúce príklady.

Príklad 1

Amidácia acetónkyanhydrínu sa uskutočňuje bežne používaným postupom. Pri 80 °C sa zmieša 60 g acetónkyanhydrínu (94,95 %), 103 g kyseliny sírovej (99,8 % hmot.), 0,16 g hydrochinónu. Teplota sa zvýši na 90 °C a odoberú sa príslušné vzorky:

(min)	30	60	90
% hmot. metakrylamidu (chromat.)	13,7	15,7	16,2
% hmot. metakrylamidu (klasicky)	13,6	15,3	15,9

V tomto prípade sa reakcia uskutočnila pri nízkej teplote, kde ešte neprebíhajú vo zvýšenej miere vedľajšie reakcie, vrátane polymerizačných.

Príklad 2

Pre amidáciu sa použije násada ako v príklade 1 s tým, že teplota amidácie bude 150 °C. Po 3 hodinách reakcie sa stanoví obsah metakrylamidu chromatograficky 5,2 % hmot.. Obsah dvojitých väzieb bromid - bromičnanovou metódou podľa ČSN 66 1975 17,8 % hmot.

(35,05 g Br/100 g). Je zrejmé, že sa bróm viaže na dvojité väzby vedľajších produktov (oligoméry), a preto táto metóda nie je vhodná pre presné stanovenie obsahu metakrylamidu.

Príklad 3

Esterifikácia metakrylamidsulfátu sa uskutočňuje vodným metanolom za použitia 232 g metakrylamidsulfátu (1 mól), 72 g vody (4 móly), 53 g metanolu (1,6 mólu), 1 g hydrochlóru. Teplota 90 °C, doba 150 min. Po 150 min reakcie sa stanovilo 2,9 % hmot. nezreagovaného metakrylamidsulfátu. Výtlačok metylmetakrylátu podľa chromatografickej metódy bol 78 % hmot., podľa metódy stanovenia dvojitých väzieb 83 % hmot. Z výsledku získaného pri esterifikácii vidno, že použitím klasickej metódy dochádza k nadhodnoteniu výsledkov dosahovaných pri esterifikácii, v dôsledku viazania brómu na rôzne vedľajšie produkty.

Príklad 4

Zmiešaním známeho množstva metakrylamidu a amidu kyseliny \mathcal{L} -hydroxyizomaslovej a kyseliny sírovej sa pripraví zmes, v ktorej sa stanoví obsah amidov podľa vypracovaného postupu analýzy.

Stanovená zložka	teoret. obsah % hmot.	stanov. obsah % hmot.
metakrylamid	29,0	28,8
amid kyseliny \mathcal{L} -hydroxyizomaslovej	3,5	3,3

Takto bolo možné stanoviť touto metódou vedľa seba za prítomnosti kyseliny sírovej metakrylamid a amid kyseliny \mathcal{L} -hydroxyizomaslovej.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob stanovenia metakrylamidu, kyseliny metakrylovej, amidu kyseliny \mathcal{L} -hydroxyizomaslovej v metakrylamidsulfáte a v zmesiach esterifikácie metakrylamidsulfátu pri výrobe metylmetakrylátu z acetónkvanhydrínu, kyseliny sírovej a metanolu metódou plynovej chromatografie, vyznačujúci sa tým, že vzorky reakčných zmesí sa upravujú vodným roztokom šťavelanu draselného o koncentrácií 10 až 30 % hm., v množstve najmenej molárnom vzhľadom na prítomnú voľnú a viazanú kyselinu sírovú, pre stanovenie kyseliny metakrylovej a vodným roztokom octanu draselného o koncentracii 25 až 70 % hmotn. pre stanovenie ostatných uvedených zložiek, ďalej sa pridá dioxán v množstve, ktoré zabezpečí oddelenie organickej vrstvy od anorganickej a organická vrstva sa analyzuje plynovou chromatografiou.