



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 199 131

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 28 03 78
(21) PV 1940-78

(11) (B1)

(51) Int. Cl.³ C 25 B 11/12
G 01 N 27/30

(40) Zveřejněno 17 09 79
(45) Vydáno 30 09 82

(75)

Autor vynálezu CHMÁTAL VLADIMÍR dr.CSc.

VENCL JOSEF ing.CSc.

VESELÝ MILOSLAV ing.

ZVĚŘINA VLADIMÍR RNDr.CSc.

VOJTĚCH FRANTIŠEK, PARDUBICE

(54) Grafitová pastová elektroda k elektrochemickému sledování a řízení azokopulační reakce

1

Vynález se týká grafitové pastové elektrody k elektrochemickému sledování a řízení azokopulační reakce. Elektroda je vhodná pro průmyslové i laboratorní využití. Princip měření spočívá v určování přebytku diazoniových solí v reakčním roztoku.

Azokopulace patří mezi nejdůležitější chemické reakce používané v barvářském průmyslu. Značný význam má azokopulace i v jiných odvětvích chemické výroby, například při výrobě herbicidů, reprografických materiálů, farmaceutických lučebnin aj. S výhodou se azokopulační reakce využívá i pro analytické hodnocení sloučenin podléhajících azokopulační reakci. Nejběžnější způsob sledování průběhu a konce této reakce spočívá dosud v používání kapkových reakcí na filtračním papíře a indikace přebytku diazoniové soli kopulací s intenzivně kopulující pasivní komponentou, což vede ke vzniku intenzivně zbarvené sraženiny organického barviva. Protože azokopulace je obvykle kvantitativní reakcí, je možné z dočasného nebo trvalého přebytku diazoniové soli usuzovat na její průběh případně konec. V poslední době se však projevuje snaha nahradit tyto nedostatky indikace průběhu a konce azokopulační reakce metodami elektrochemickými, umožňujícími jednak objektivní řízení průběhu reakce a jeho trvalý záznam, jednak automatizaci kopulačního procesu. Jedná se především o různě modifikované metody potenciometrické nebo amperometrické,

respektive biamprometrické. Tyto metody používané již v analytické praxi dříve a to nejen pro kvantitativní sledování obsahu reakčních komponent, ale i k sledování rychlosti reakce i jako řídících prvků azokopulací při výrobních procesech vykazují právě při průmyslovém využití řadu nedostatků a vyhovují jen velmi omezeně. Nemají univerzální charakter a úspěch analytických stanovení i řízení průběhu procesu výroby organických sloučenin azokopulační reakcí je závislý na složení reakční směsi. Tyto moderní způsoby jsou předmětem řady odborných sdělení a patentů, například Eloffson RM, Edsberg R., Mecherly R.A., J. Elektrochem. Soc. 97, 166 (1950), Büchler W., Helv. Chim. Acta 47, 641 - 1964/, Müller F. J. Elektrochem. 34, 63 (1928), čs. aut. osv. 169 025.

Největším nedostatkem těchto způsobů sledování průběhu azokopulační reakce je pasivace kovových pevných indikačních elektrod ponořených do reakční směsi. Druhým vážným nedostatkem je mechanické zmenšování aktivního povrchu elektrod zalepováním reakčními produkty. Tento nedostatek se snažili odstranit někteří autoři, například v aut. osv. č. 183 365, mechanickým kontinuálním čištěním. Přestože se podařilo snížit vliv některých výše uvedených nedostatků vznikaly při aplikaci takto upravených čištěných elektrod nedostatky nové jako například velká závislost elektrochemických vlastností těchto elektrod na iontové síle a pH reakčních směsí. To omezilo použití těchto způsobů sledování azokopulačních reakcí u vodorozpusných organických barviv a jiných vodorozpusných organických sloučenin připravitelných azokopulační reakcí jen na některé zcela speciální především kyselé oblasti probíhající reakce.

Nyní bylo zjištěno, že uvedené nedostatky je možno odstranit použitím grafitové pastové elektrody dle vynálezu k indikaci průběhu azokopulační reakce.

Grafitová pastová elektroda indikuje diazoniové ionty jak v slabě kyselém, tak v alkalickém prostředí, přičemž koncentrace nezreagovaných diazoniových iontů, kterou lze bezpečně zjistit a indikovat je dle typu diazoniové soli $1,0 \cdot 10^{-4}$ až $1,0 \cdot 10^{-5}$ molů. Závislost měřených potenciálů na koncentraci diazoniové soli odpovídá přibližně hodnotě 60 mV na změnu koncentrace o jeden řád, takže lze probíhající elektrochemický děj popsat Petersovou rovnicí.

Grafitová pastová elektroda k elektrochemickému sledování a řízení azokopulační reakce spočívá podle vynálezu v tom, že grafit má pastovitou konzistenci a obsahuje pojídlo jako parafinové oleje, chlorované parafinové oleje, kapalné chlorované aromatické uhlovodíky, oleje připravené z esterů vyšších alkoholů a vyšších alifatických i aromatických kyselin s obsahem uhlíkových atomů C_7 až C_{12} , vyšší alifatické i aromatické alkoholy s obsahem uhlíkových atomů C_8 až C_{12} polymethylpolyfenylpolysiloxanové oleje, polyalkylsiloxanové oleje, kapalné blokové kopolymery polyoxyetherů s polyalkylsiloxany nebo jejich směsi s množstvím 20 až 80 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotu pasty.

Vzhledem k poměrně nezanedbatelné citlivosti grafitové pastové elektrody k hydroxoniovým iontům je výhodné použít jako srovnávací elektrodu elektrodu skleněnou, protože různé malé odchylky pH vyskytující se během kopulace se tímto způsobem částečně kompenzují. Dále bylo zjištěno, že vedle potenciometrického zapojení lze při použití grafitové pastové elektrody s výhodou použít i amperometrického zapojení, kdy se využívá amperometrické vlny okolo 0,0 V /proti NKE/ k indikaci koncentrace diazoniové soli a to i za přítomnosti azosloučenin rozpuštěných v roztoku. Tyto vlastnosti grafitové pastové elektrody dovolují její využití při sledování průběhu a řízení azokopulační reakce. Protože povrch grafitové pastové elektrody se časem pasivuje, s výhodou je možno využít mechanického způsobu obnovování povrchu nebo vhodnou kombinací hydrofilních a hydrofobních komponent použitých pro přípravu grafitové pastové elektrody zabezpečit její postupná rozpouštění.

Použití vynálezu je ilustrativně dokumentováno následujícími příklady.

Příklad 1

Pasta připravená z 5,0 g spektrálně čistého grafitu a 10,0 g nujolu se rozmíchá na homogenní pastu. Pastou se naplní elektroda, která se umístí v by-passe azokopulační kádě zároveň se srovnávací kalomelovou elektrodou. V pravidelných intervalech se mikrometrickým šroubem vytlačí malé množství pasty tryskou a seřízne mechanickým nožem. Přebytek $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ diazotované kyseliny sulfanilové při pH 6 - 7 (kopulace s 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolonem, 1-naftolem, acetoacetarylidy a pod.) se projeví potenciálovým skokem ca 60 mV.

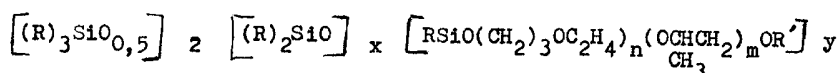
Příklad 2

10 g mletého grafitu a 12 g methylfenylpolysiloxanového oleje bylo dokonale homogenizováno na tuhou pastu. Pasta byla vnesena do korpusu elektrody a umístěna do kopulační nádoby. V potenciometrickém zapojení byla jako srovnávací elektroda použita elektroda skleněná.

Přebytek $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ diazotované benzidin- 2,2'-disulfokyseliny při kopulaci na 1-fenyl-3-methyl-5-pyrazolon při pH okolo 6 způsobuje změnu potenciálu o ca 30 mV, další řádově zvýšení nadbytku diazoniové soli další zvýšení o ca 120 mV.

Příklad 3

Pasta byla připravena podobně jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že 10 g práškového grafitu bylo rozmícháno s 20,0 g silikonového oleje vzorce



kde $x = 36$, $y = 6$, 7 , $n = 20$, $m = 26$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CO}-$.

Elektroda v zapojení se srovnávací elektrodou reaguje na koncentraci diazoniové soli

v rozmezí pH 5 až 12 změnou potenciálu od koncentrace $1 \cdot 10^{-4}$ M změnou 50 mV na řád.

Příklad 4

Byl proveden jako příklad 3 s tím rozdílem, že 15 g grafitu bylo rozmícháno s 20 g silikonového blokového kopolymeru obecného vzorce jako v příkladu 3, ale $x = 71$, $y = 12,4$, $m = 17$, $n = 15$, $R' = \text{CH}_3\text{CO}-$.

Ve spojení s argentchloridovou elektrodou lze negativně substituované diazoniové soli indikovat od koncentrace $5 \cdot 10^{-4}$ M. Závislost potenciálu na koncentraci je 45 mV na řád.

Příklad 5

Byl proveden stejně jako příklad 4, ale silikonový olej měl strukturu $\text{HO/OC}_2\text{H}_4/6\text{CH}_2\text{Si/CH}_3/2\text{O}$.

Elektrochemické vlastnosti elektrody jsou stejné jako u příkladu 4.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Grafitová pastová elektroda k elektrochemickému sledování a řízení azokopulační reakce vyznačená tím, že grafit má pastovitou konzistenci a obsahuje pojídlo jako parafinové oleje, chlorované parafinové oleje, kapalně chlorované aromatické uhlovodíky, oleje připravené z esterů vyšších alkoholů a vyšších alifatických i aromatických kyselin s obsahem uhlíkových atomů C_7 až C_{12} , vyšší alifatické i aromatické alkoholy s obsahem uhlíkových atomů C_8 až C_{12} polymethylpolyfenylpolysiloxanové oleje, polymethylpolyvinylsiloxanové oleje, polyalkylsiloxanové oleje, kapalně blokové kopolymery polyoxyetherů a polyalkylsiloxany nebo jejich směsi v množství 20 až 80 % hmotnostních vztaženo na celkovou hmotu pasty.