



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

245194

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 30 11 84
/21/ PV 9209-84

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 31/16

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 10 87

(75)

Autor vynálezu

SVOBODOVÁ GABRIELA ing. CSc., TRUTNOV

(54) Způsob stanovení amoniaku, pyridinových bází a aldehydů vedle sebe

Způsob stanovení amoniaku, pyridinových bází a aldehydů vedle sebe ve vodných směsích ze syntézy pyridinových bází spočívá v tom, že se vzorek vodné směsi po přidavku kyseliny sírové podrobí destilaci při teplotě 100 až 110 °C a destilát se rozdělí na dva podíly. V jednom podílu se stanoví alkalimetricky po přidavku siřičitanu sodného obsah pyridinových bází přešlých do destilátu. Obsah amoniaku a pyridinových bází vázaných v kyselém prostředí se stanoví v destilačním zbytku retitrací louhem.

Vynález se týká paralelního stanovení amoniaku, pyridinových bází a aldehydů ve vodných směsích ze syntézy pyridinových bází.

Pro stanovení pyridinových bází, to jest pyridinu a alfa, beta, gama pikolinů jsou vypracovány metody odměrné, kdy se báze titrují silnou kyselinou na indikátor methylovaný, či za potenciometrické indikace, ve vodném i nevodném prostředí, gravimetrické, které využívají tvorby nerozpustných solí $C_5H_5N \cdot HCl : AuCl_3$, $/Cd/C_5H_5N/Cl_2$, $/Hg/C_5H_5N/Cl_2$, papírové a plynové chromatografie, spektrofotometrické v oblasti viditelného záření i v ultrafialovém oblasti.

Amoniak se běžně stanoví odměrně alkalimetrickou titrací či retitrací na indikátor methylčerven nebo za potenciometrické indikace.

Aldehydy formaldehyd a acetyldehyd lze stanovit plynovou a papírovou chromatografií, odměrně alkalimetrickou titrací louhu vzniklého reakcí aldehydů se siřičitanem na indikátor thymolftalein, odměrně redox titrací, spektrofotometricky a potenciometricky.

Při výrobě pyridinových bází reakcí aldehydů s amoniakem vyvstává potřeba analytického stanovení pyridinových bází, aldehydů a amoniaku vedle sebe ve vodných směsích.

Dosud známými metodami však kvantitativní stanovení uvedených látek vedle sebe provést nelze. Na závadu je zejména to, že amoniak je v alkalickém prostředí vázán s formaldehydem téměř kvantitativně v hexamethylenetetramin a s acetaldehydem tvoří sloučeniny typu alfa-aminoalkoholu, aldiminu a hexahydrotriazinu.

Nyní byl nalezen nový způsob paralelního stanovení amoniaku, pyridinových bází a aldehydů ve vodných směsích ze syntézy pyridinových bází, který je předmětem tohoto vynálezu.

Podle tohoto postupu se vzorek vodné směsi obsahující uvedené látky nejprve podrobí po přidavku přebytku kyseliny sírové destilaci při teplotě 100 a 110 °C a zavádění inertního plynu, například dusíku prostého všech příměsí, který má funkci nosného plynu a tedy prevence zpětného nasání roztoku při poklesu tlaku v aparatuře. Destilát se rozdělí na dva podíly. V jednom podílu se provede stanovení obsahu aldehydů, ve druhém se stanoví obsah pyridinových bází přešlých do destilátu.

Pyridinové báze a amoniak, vázané v kyselém prostředí se stanoví v destilačním zbytku. Stanovení aldehydů v prvním podílu destilátu se provádí alkalimetricky po přidavku roztoku siřičitanu sodného s indikací na thymolftalein; stanovení obsahu pyridinových bází v druhém podílu destilátu se provádí titrací kyselinou. Stanovení obsahu pyridinových bází a amoniaku vázaných v kyselém destilačním zbytku se provádí retitrací louhem. Pro obě poslední stanovení lze s výhodou použít potenciometrické indikace.

První fáze analytického postupu, destilace vzorku vodné směsi obsahující pyridinové báze, amoniak a aldehydy po okyselení kyselinou sírovou, slouží ke kvantitativnímu rozbití sloučenin, tvořených amoniakem a aldehydy v alkalickém prostředí, a tedy k uvolnění aldehydů, které přecházejí spolu s částí pyridinových bází kvantitativně do destilátu. To umožňuje snadné a rychlé stanovení všech přítomných látek. Stanovení aldehydů a pyridinových bází v destilátu nelze provést v jednom vzorku, proto se destilát rozdělí na dvě části; výhodně, pro snazší přepočet, se odměří části přesně stejné.

Metoda byla vyvinuta pro stanovení hlavních složek v odpadních vodách při výrobě pyridinových bází.

Byla odzkoušena na 12 stanoveních roztoků modelově smíchaných aldehydů, pyridinu a amoniaku o koncentracích přibližně shodných s hodnotami nalezenými v odpadních vodách;

pyridin 0,5 ml odpovídá 6,2 mmol

amoniak	0,5 ml	4,85 mmol
CH ₂ O	0,5 ml	6,6 mmol
AcH	1,0 ml	2,26 mmol

Dosažené výsledky jsou následující:

	střední hodnota		směrodatná odchylka
amoniak	/ 101,73	±	1,20/ %
pyridin	/ 98,59	±	1,38/ %
aldehydy	/ 98,50	±	1,34/ %

Stanovení je nenáročné na přístrojové vybavení laboratoře, postačí pH-metr, zdroj inertního plynu, elektrické hnízdo a běžné laboratorní sklo; vyhovuje tedy podmínkám pro provozní využití.

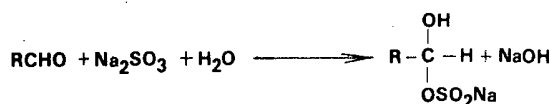
Nový způsob je blíže specifikován a objasněn v příkladech provedení.

Příklad 1

5 ml vzorku vodné vrstvy vzniklé při syntéze pyridinu a pikolinů předpokládaného složení: pyridin, směs pikolinů a dalších substitučních derivátů, formaldehyd, acetaldehyd a amoniak, označeného MRYK 5/2/ bylo odpipetováno do kádinky s asi 50 ml destilované vody. Roztok byl titrován přesně c/H₂SO₄/ = 0,5 mol/l na hodnotu pH 1 a byl kvantitativně přenesen do destilační baňky, do níž bylo přidáno ještě cca 250 ml destilované vody. Na baňku byl nasazen Claisenův nástavec s teploměrem a chladičem. Na chladič byla připojena promývačka s fritou u dna naplněná 50 ml destilované vody. Zábrusovou kapilárou byl do baňky zaveden dusík, který procházel přes promývačku s asi 20 ml konc. louhu k absorpci CO₂ a přes prázdnou pojistnou promývačku do destilační baňky. Proud dusíku je nastaven na cca 1 bublinu za sek. Destilační baňka je zahřívána elektrickým hnízdem tak, aby teploměr v nástavci ukazoval cca 100 °C. Nesměl překročit 110 °C. Destilace probíhala po dobu 2,5 až 3 hodiny, přičemž bylo do promývačky nadeštilováno přes 250 ml destilátu. Po uplynutí této doby byl ohřev přerušen a baňka byla ochlazená na teplotu místnosti, tj. přibližně 20 až 25 °C. Promývačka s destilátem byla odpojena a vyjmutím zábrusové kapiláry, byl přerušen přívod dusíku. Nadeštilovaný obsah promývačky byl rozdělen v odměrném válci na dva přesně stejné díly.

V prvním díle byly rychle, aby neunikl acetaldehyd stanoveny aldehydy, acetaldehyd a formaldehyd, metodou založenou na ČSN 66 1411. Do zkoumaného roztoku byl přidán vodný roztok siřičitanu sodného, vzniklý rozpuštěním asi 2 g bezvodé formy v 20 ml vody, s thymolftaleinem. Roztok siřičitanu po přidání indikátoru poněkud zmodral, zbarvení bylo odstraněno neutralizací, cca 1 kapkou 0,5 M H₂SO₄!

Smícháním poloviny destilátu a roztoku siřičitanu vznikl modrý roztok, neboť proběhla reakce:



Vzniklý hydroxid byl titrován c/H₂SO₄/ = 0,5 mol/l do odbarvení. Spotřeba byla 1,6 ml. Do odbarveného roztoku bylo přidáno na špičku lžičky krystalického siřičitanu, aby byl zajištěn jeho nadbytek, a tedy kvantitativní průběh reakce s aldehydy. Titrovaný roztok nezmodral - nebylo jej třeba dotitrovávat. Spotřeba 1,6 ml vynásobená dvěma,

udává počet mmol aldehydů obsažených v 5 ml vzorku, tedy 3,2 mmol. Druhý díl destilátu byl titrován $c/H_2SO_4 = 0,5$ mol/l za potenciometrické indikace do pH 1. Ze závislosti pH na ml kyseliny, plato 5-6,5, byla odečtena spotřeba kyseliny na protonaci pyridinových bází uniklých z destilační baňky, která vynásobená dvěma, tj. $1,5 \times 2 = 3$, udává počet mmol pyridinových bází v destilátu.

Vychlazený destilační zbytek byl kvantitativně přenesen z baňky do kádinky a protonované báze byly retitrovány přesně $c/NaOH = 1$ mol/l za potenciometrické indikace do hodnoty pH 13. Na křivce závislosti pH na ml louhu bylo odečteno 62 mmol hlavního podílu pyridinových bází, plato pH 5 až 6,5, za 10 mmol amoniaku, plato nad pH 9. Takto bylo ve vzorku označeném 5/2/ nalezeno 3,2 mmol aldehydů, po sečtení obou frakcí 9,2 mmol pyridinových bází a 10 mmol amoniaku.

P ř í k l a d 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 bylo zpracováno 5 ml vzorku vodné vrstvy ze syntézy pyridinových bází označeného MPyK 2/1/ obdobného složení jako vzorek MPyK 5/2/. Bylo nalezeno 0,2 mmol aldehydů, 1,7 mmol pyridinových bází o 5 mmol v destilátu, 1,2 mmol v kyselém destilačním zbytku a 4,7 mmol amoniaku.

P ř í k l a d 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 bylo zpracováno 5 ml vzorku vodné vrstvy ze syntézy pyridinových bází označeného MPyK 5/1/ obdobného složení jako vzorek MPyK /2/. Bylo nalezeno 1,8 mmol aldehydů, 6,9 mmol pyridinových bází, 1,8 mmol v destilátu a 5,1 mmol v kyselém destilačním zbytku a 8,0 mmol amoniaku.

P Ř E D M Ě T V Y N Ā L E Z U

1. Způsob stanovení amoniaku, pyridinových bází a aldehydů vedle sebe ve vodných směsích ze syntézy pyridinových bází vyznačený tím, že se vzorek vodné směsi po přidavku kyseliny sírové podrobí destilaci při teplotě 100 až 110 °C, za uvádění dusíku, destilát se rozdělí na dva podíly, v jednom podílu se stanoví alkalimetricky po přidavku siřičitanu sodného obsah aldehydů, ve druhém titrací kyselinou obsah pyridinových bází přešlých do destilátu a obsah amoniaku a pyridinových bází vázaných v kyselém prostředí se stanoví v destilačním zbytku retitrací louhem.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že titrační stanovení pyridinových bází v destilátu i stanovení pyridinových bází a amoniaku v destilačním zbytku se provádí potenciometrickou indikací.