



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

206 300
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 27/52

(22) Přihlášeno 08 10 79

(21) (PV 6823-79)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 15 03 83

(75)

Autor vynálezu

LAKOMÝ JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob potenciometrického stanovení kyseliny kyanurové

Vynález se týká stanovení kyseliny kyanurové v kyselých filtrátech po rafinaci surové ftalocyananinové modři, a to potenciometrickou neutralizační titrací.

Kyselinu kyanurovou je možno stanovit srážecí reakcí podle postupu, který uvádí Nebbia a kol. Metoda spočívá na vytvoření nerozpustného aduktu kyseliny kyanurové s melaminem. Přidáním nadbytku melaminu k roztoku kyseliny kyanurové se vytvoří sraženina, která se odfiltruje přes filtrační kelímek, důkladně promyje a pak suší za konstantních podmínek. Celý postup je poměrně pracný, časově náročný a hlavně není vhodný pro rychlé stanovení kyseliny kyanurové.

Tyto nevýhody odstraňuje způsob potenciometrického stanovení kyseliny kyanurové za přítomnosti jiných organických a anorganických kyselin, například kyseliny ftalové, chlorftalové, kyanurové nebo sírové, který podle tohoto vynálezu spočívá v tom, že vzorek obsahující kyselinu kyanurovou se ztitruje odměrným roztokem hydroxidu sodného, načež se po přidavku nadbytku standardního roztoku melaminu ztitruje po druhé odměrným roztokem hydroxidu sodného a množství kyseliny kyanurové se zjistí z rozdílu spotřeb odměrného roztoku hydroxidu sodného z obou titrací.

Kyselé filtráty po rafinaci surových ftalo-

cyaninových modří obsahují řadu kyselých složek. Vedle kyseliny sírové jsou různé organické kyseliny jako kyselina ftalová, kyselina chlorftalová, kyanurová apod. Přímé potenciometrické stanovení kyseliny kyanurové v tak komplikované směsi není možné s ohledem na řadu kyselých složek, jejichž disociační konstanty se jen málo liší.

Pro potenciometrické stanovení kyseliny kyanurové se využívá skutečnosti, že kyselina kyanurová tvoří s melaminem nerozpustný a nedisociovaný adukt. Přídavek nadbytku melaminu k měřenému roztoku způsobuje úbytek kyselosti roztoku odpovídající množství vytvořeného aduktu. Princip stanovení spočívá ve dvou potenciometrických titracích. Při první titraci se ztitruje vzorek přímo (spotřeba a), při druhé titraci stejné množství vzorku (není rigorózní podmínkou, ale zjednodušuje výpočet) s přidavkem standardního roztoku melaminu (spotřeba b). U obou titrací se zjistí rozdíl spotřeby hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ mezi prvním skokem odpovídajícím kyselině sírové a skokem odpovídajícím kyselině kyanurové, resp. melaminu (7,3 až 7,8 pH).

Koncentrace melaminu ve standardním roztoku melaminu (filtrát nasyceného roztoku melaminu při teplotě místnosti) se zjistí potenciometricky po okyselení 25 ml roztoku

kyseliny sírové $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ na 2,5 až 3,0 pH z rozdílu spotřeby hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ mezi prvním a druhým skokem (spotřeba c). Obsah kyseliny kyanurové se potom vypočte z úbytku spotřeby obou titrací jako je též demonstrováno na příkladu.

Vzhledem k tomu, že mililitry titračního činidla jsou úměrné milimolům příslušných kyselin, je pro výpočet výhodné uvádět jednotlivé členy v rovnicích jako spotřeby hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$. Úbytek titračního roztoku u odpovídající úbytku kyseliny kyanurové a podílu přidávaného standardního roztoku melaminu potřebného k vytvoření aduktu, je vyjádřen vztahem

$$u = a + c - b$$

kde a je spotřeba hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ v ml na přímou titraci M gramů vzorku

b je spotřeba hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ v ml na M gramů vzorku a V ml standardního roztoku melaminu

c je spotřeba hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ v ml na přímou titraci V ml standardního roztoku melaminu po okyselení kyselinou sírovou, přičemž M je navážka vzorku v gramech.

Vyjádří-li se x jako mililitry hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ odpovídající kyselině kyanurové v M gramech vzorku a x f jako mililitry hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ odpovídající podílu přidávaného melaminu spotřebovaného na vytvoření aduktu, pak platí

$$u = x + x f = x(1 + f) = x F$$

kde x je spotřeba hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ v ml odpovídající kyselině kyanurové v M gramech vzorku

f je experimentálně zjištěný faktor poměru kyseliny kyanurové a melaminu v aduktu

$$F \text{ je } 1 + f.$$

Spojením obou předchozích rovnic, zavedením navážky vzorku M a ekvivalentu kyseliny kyanurové pro 1 ml hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ (12,908 mg) se získá rovnice pro výpočet obsahu kyseliny kyanurové ve vzorku

$$\% \text{ kyseliny kyanurové} = \frac{1,2908 u}{M \cdot F}$$

Faktor $F = 1 + f$ se zjistí experimentálně titrací kyseliny kyanurové s melaminem analogickým postupem jako u stanovení kyseliny kyanurové ve vzorku. Hodnota faktoru f se jen málo liší od jedničky, což znamená, že obsah kyseliny kyanurové a melaminu ve vzorku je prakticky ekvimolární.

Příklad provedení

40 g vzorku (M) se v 100 ml kádince upraví hydroxidem sodným asi $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$ na 2,5 až 3,0 pH, zaznamenaná se potenciometrická křivka za použití automatického titrátoru a skleněné a nasycené kalomelové elektrody. Zjistí se rozdíl spotřeby hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ mezi prvním skokem při cca 3,8 až 4,8 pH a skokem při cca 7,3 až 7,8 pH. Rozdíl spotřeb hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ a = 5,74 ml.

Pro druhou titraci se naváží opět 40 g vzorku (M) do 150 ml kádinky, roztok se upraví na pH 2,5 až 3,0 hydroxidem sodným $c(\text{NaOH}) = 10 \text{ mol/l}$, přidá se 25 ml (V) standardního roztoku melaminu, zaznamenaná se potenciometrická křivka a zjistí se rozdíl spotřeb hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ analogicky jako u první titrace. Rozdíl spotřeb hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ b = 7,22 ml.

25 ml standardního roztoku melaminu se okyselí kyselinou sírovou asi $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$ na 2,5 až 3,0 pH, zaznamenaná se potenciometrická křivka a zjistí se spotřeba hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ mezi prvním a druhým skokem. Rozdíl spotřeb hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ c = 7,89 ml.

Úbytek spotřeby hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ se zjistí podle rovnice: $u = 5,74 + 7,89 - 7,22 = 6,41 \text{ ml}$ hydroxidu sodného $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

$$\% \text{ kyseliny kyanurové} = \frac{1,2908 \cdot 6,41}{40 \cdot 1,958} = 0,106 \%$$

Za uvedených podmínek stanovení byla empiricky zjištěna hodnota faktoru $F = 1,958$.

Uvedená metoda potenciometrického stanovení kyseliny kyanurové za tvorby aduktu s melaminem je jednoduchá, rychlá, nevyžaduje žádné předběžné úpravy vzorku a po použití automatického titrátoru je též nenáročná na pracovní sílu.

Melamin reaguje specificky s kyselinou kyanurovou, takže jiné organické kyseliny přítomné v roztoku neinterferují a jejich špatně vyvinuté potenciální skoky se při výpočtu neuplatňují. Stanovení faktoru f, resp. F bylo provedeno jednak na čisté kyselině kyanurové jednak na vzorcích se standardním přídatkem kyseliny kyanurové. Reproductivnost metod je možno charakterizovat odhadem směrodatné odchylky průměru z 8 paralelních stanovení

$$f = 0,958 \pm 0,016,$$

přičemž odhad směrodatné odchylky jednoho stanovení je $s = \pm 0,046$. Odhad relativní odchylky jednoho stanovení pro hladinu kyseliny kyanurové 0,1 až 1,2 % je

$$s = \pm 1,51 \%$$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob potenciometrického stanovení kyseliny kyanurové za přítomnosti jiných organických a anorganických kyselin, například kyseliny ftálové, chlorftálové, kyanurové, nebo sírové, vyznačený tím, že vzorek obsahující kyselinu kyanurovou se ztitruje odměrným roztokem hydroxidu sodného, načež se

po přidavku nadbytku standardního roztoku melaminu ztitruje po druhé odměrným roztokem hydroxidu sodného a množství kyseliny kyanurové se zjistí z rozdílu spotřeb odměrného roztoku hydroxidu sodného z obou titrací.