



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208430

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 23 11 79

(21) (PV 8065-79)

(40) Zveřejněno 31 12 80

(45) Vydáno 01 02 84

(51) Int. Cl.³

G 01 N 31/22

G 01 N 31/10

(75)

Autor vynálezu

DVOŘÁK ADOLF ing., PARDUBICE, RENGIER FRANTIŠEK ing. CSc.,
CHRUDIM, HIREŠ JAROSLAV RNDr. CSc., PŘELOUČ a
DITRYCH ZDENĚK JUDr. ing., PARDUBICE

(54) Způsob detekce epihalogenhydrinů

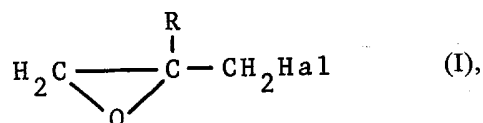
Předmětem vynálezu je způsob detekce epihalogenhydrinů obsažených v ovzduší nebo v odpadních kapalinách v koncentraci alespoň 1 mg/m³, spočívající v analytickém stanovení hydroxidů uvolněných reakcí epihalogenhydrinů s 5 až 50 % vodnými roztoky halogenidů kovů Ia a IIa skupiny periodického systému prvků. Uvolněné hydroxidy se stanoví vizuálními postupy za použití acidobázických indikátorů nebo kolorimetricky, konduktometricky či fotometricky, a to s výhodou pomocí zařízení a metodik běžně používaných při stanovení škodlivin v ovzduší nebo v odpadních tekutinách. K detekci epihalogenhydrinů se mohou použít vodné roztoky halogenidů sorbované na nosiči.

Vynález se týká způsobu detekce epihalogenhydrinů obsažených v ovzduší nebo v odpadních vodách.

Epihalogenhydriny jsou významnou výchozí surovinou při syntéze epoxidových pryskyřic, elastomerů a ionexů. Průmyslově vyráběný technický epichlorhydrin tvoří snadno těkavou zapáchající a velmi toxickou kapalinu. Proto je třeba zabránit přímému styku pracovníků s ním a dodržovat všechna opatření o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci (J. Marhold: Přehled průmyslové toxikologie. SZN, Praha 1964). Nejvyšší přípustná koncentrace par epichlorhydrinu v pracovním ovzduší byla stanovena v USA (5 ppm) a nyní i v SSSR (1 mg/m³).

K identifikaci tak malého množství této škodliviny je nutno najít vhodnou detekční metodu. Bylo zjištěno, že dosud nebyl popsán jednoduchý a spolehlivý způsob detekce epihalogenhydrinů v pracovním prostředí, ačkoliv je znám značný počet kvalitativně i kvantitativně probíhajících reakcí epoxidů s různými sloučeninami, např. s pyridinem a jeho deriváty, poskytující barevné produkty (F. Rybníkář, Z. Ditrych, Z. Klácel, O. Ordelt: Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL Praha 1965). Některé reakce jsou sice velmi citlivé, vyžadují však k průběhu většinou delší dobu, zvýšenou teplotu a též aplikaci složitých fyzikálně chemických metod. Za základ detekce, kterou by bylo možno použít přímo na pracovišti, byly proto vzaty reakce známé při dehydrochloraci glycerindichlorhydrinu, poskytující epichlorhydrin, chlorid sodný a vodu, které probíhají i vratně (A. M. Paquin: Epoxydverbindungen und Epoxydharze. Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958).

Tento problém řeší dále popsáný vynález, jehož předmětem je způsob detekce epihalogenhydrinů obecného vzorce



kde **R** znamená vodík nebo metyl a **Hal** znamená halogen, s výhodou chlor, brom a jod, nepřímou identifikací produktů adice jejich epoxidových skupin. Jeho podstata spočívá v tom, že epihalogenhydrin obecného vzorce I, obsažený v ovzduší nebo v odpadních vodách v koncentraci alespoň 1 mg/m³, se uvede do reakce s halogenidem kovu Ia a IIa skupiny periodické soustavy prvků ve formě vodného roztoku, reakcí uvolněný hydroxid se bezprostředně analyticky stanoví a z výsledku tohoto stanovení, se pak odvodí přítomnost, případně i množství epihalogenhydrinu. Epihalogenhydrin obecného vzorce I se uvádí do reakce s halogenidem obecného vzorce

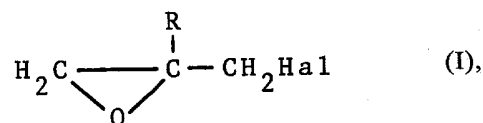


kde **M** znamená sodík, draslík, lithium, hořčík,

vápník, stroncium, barium, **Hal** má stejný význam jako v obecném vzorci I a **n** znamená 1 nebo 2, ve formě 5 až 50 % vodného roztoku. Reakce epihalogenhydrinu s halogenidem uvedeného kovu se provádí při teplotě 10 až 60 °C a v přítomnosti katalyzátoru, jako např. kvarterní amoniové sloučeniny nebo terciárního aminu. Uvolněný hydroxid se stanoví vizuální metodou za použití acidobázického indikátoru, s výhodou s mezí barevné změny v oblasti pH 5,0 až 8,5, anebo také kolorimetricky, konduktometricky a potenciometricky. K detekci se používá vodného roztoku uvedeného halogenidu sorbovaného na nosiči. Epihalogenhydriny se detekují tímto postupem pomocí zařízení a metodik běžně používaných při stanovení škodlivin v ovzduší nebo v odpadních tekutinách.

Předložený způsob detekce epihalogenhydrinů v ovzduší či v odpadních vodách přináší ve srovnání se známými postupy mnohé výhody. Především je jednoduchý, vysoce selektivní a dostatečně citlivý i ve velmi nízkých koncentracích těchto škodlivin, které se nacházejí ve stavu kapalném i plynném. Umožňuje detekci především technicky důležitého epichlorhydrinu přímo na pracovišti, a to při jeho výrobě i zpracování v oboru makromolekulárních látek.

K detekci epihalogenhydrinů podle tohoto vynálezu přicházejí v úvahu sloučeniny obecného vzorce I



kde **R** znamená vodík nebo metyl a **Hal** znamená halogen, zejména chlor, brom a jod. Jedná se hlavně o průmyslově vyráběný epichlorhydrin (1,2-epoxy-3-chlorpropan) a metylepichlorhydrin (1,2-epoxy-2-metyl-3-chlorpropan), dále epibromhydrin, epijodhydrin a jejich metylderiváty. Tvoří kapalně těkavé látky, které se mohou snadno vyskytovat ve formě plynné v pracovním ovzduší nebo jako velmi zředěné roztoky v odpadních vodách, a to při výrobě i zpracování epihalogenhydrinů.

Uvedené epihalogenhydriny reagují při tomto způsobu s halogenidy kovů Ia a IIa skupiny periodické soustavy prvků obecného vzorce II

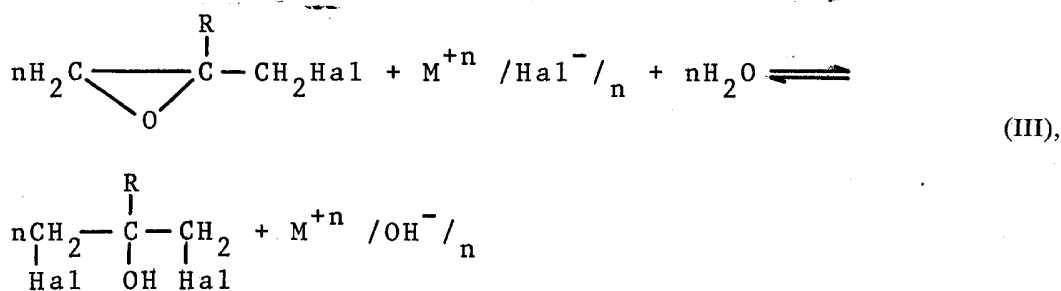


kde **M** znamená sodík, draslík, lithium, hořčík, vápník, stroncium, barium a **Hal** znamená halogen, především chlor, brom a jod, a to hlavně chlorid sodný, bromid sodný, jodid sodný, chlorid draselný, bromid draselný, jodid draselný, chlorid lithný, bromid lithný, jodid lithný, bromid hořečnatý, chlorid hořečnatý, jodid hořečnatý, chlorid vápenatý, bromid vápenatý, jodid vápenatý, chlorid strontnatý, bromid strontnatý, jodid strontnatý, chlorid barnatý, bromid barnatý a jodid barnatý. Jsou to krystalické látky dobře rozpustné ve vodě.

Používají se jejich 5 až 50 % vodné roztoky, optimální koncentrace činí 10 až 20 %. Roztoky mohou být sorbovány na pevném nosiči, např. na sorbentu nebo ionexu.

Reakce epihalogenhydrinů s vodnými roztoky uvedených halogenidů probíhá relativně v krátké době i bez přítomnosti katalyzátorů. V případě velmi nízkých koncentrací epihalogenhydrinů ji lze ještě urychlit přidávkou 0,001–3 % hmot. adičních katalyzátorů. Mezi ně patří především kvarterní amoniové sloučeniny (tetrametylamoniumhydroxid či -chlorid, tetrametylamoniumjodid, chlorcholindchlorid, benzyltrimetylamoniumchlorid, lauryldimethylbenzylamoniumbromid), dále terciární aminy (trimethylamin, triethylamin, trietanolamin, benzyltrimetylamon, dimetylanilin, 2,4,6-tri(dimetylaminoetyl)fenol) a Friedel-Craftsovy katalyzátory (fluorid boritý, chlorid hlinitý, chlorid železitý, chlorid cínčitý, chlorid titaničitý, chlorid antimonitý). Katalyticky působí i samotné lithné sloučeniny.

Reakcí epihalogenhydrinů s vodnými roztoky halogenidů kovů Ia a IIa skupiny periodického systému prvků vznikají odpovídající hydroxidy, které lze stanovit běžnými analytickými způsoby.



(R, Hal a n mají stejný význam jako ve vzorcích I a II).

Tato reakce proběhne za normální teploty během několika desítek sekund až několika minut, a to v závislosti na koncentraci epihalogenhydrinu v měřeném prostředí a koncentraci roztoku halogenidu. Zvýšením teploty detekčního činidla a zvláště pak přidávkou katalyzátoru podporujícího otevření epoxidového kruhu epihalogenhydrinu se reakční doba ještě dále zkrátí.

Alkalita detekčního činidla a tím nepřímě i přítomnost epihalogenhydrinu je pak indikována příslušnou barevnou změnou acidobázického barviva. Intenzita zbarvení odpovídá obsahu škodliviny, na jejíž koncentraci lze tak usuzovat a ji také měřit, např. spektrálně fotometricky. Z acidobázických indikátorů se dává přednost barvivům s mezi barevné změny v oblasti pH 5,0 až 8,5, zvláště fenolové červeně (mezí barevné změny pH 6,8 až 8,4, barevná změna: žlutá – červená). Místo indikátorů lze také použít univerzální pH papíry, které se barví v alkalické oblasti modře.

Změnu pH detekčního činidla je též možno sledovat a měřit např. kolorimetricky, konduktometricky a potenciometricky. V technické praxi

K vizuální detekci jsou vhodné chemické indikátory (É. Bányai: Chemické indikátory. SVTL, Bratislava 1968). Použitelné jsou acidobázické indikátory jako o-, p-, m-nitrofenol, tropeolin 000, fenolftalein, tymolftalein, neutrální červen, brombrezolový purpur, bromfenolová červen, bromtymolová modř a fenolová červen. Přípravují se ve formě 0,1 až 3 % vodných či etanolových roztoků.

Při způsobu detekce epihalogenhydrinů podle tohoto vynálezu se obecně postupuje takto: Připravuje se čerstvý detekční činidlo obsahující vodný roztok halogenidu, acidobázický indikátor a případně katalyzátor. S činidlem se pracuje při teplotě pracoviště, a to přímo nebo se sorbuje na pevném nosiči. Potom se uvede ve styk s ovzduším nebo odpadní vodou, které jsou znečištěny epihalogenhydrinem. Děje se tak v detekčních trubcích, probublávacích či jiných nádobách, pomocí ručního nebo automatického nasávacího či odběracího zařízení. Reakcí vodného roztoku halogenidu kovu s přítomným epihalogenhydrinem vzniká glycerindihalogenhydrin za současného uvolnění ekvivalentního množství odpovídajícího hydroxidu obecného vzorce III:

pak přichází v úvahu analyzátor s přetržitým nebo nepřetržitým odběrem ovzduší nebo odpadních vod, který sleduje nebo zaznamenává změny pH detekčního činidla odpovídající koncentraci přítomného epihalogenhydrinu.

Způsob detekce epihalogenhydrinů podle tohoto vynálezu je zvláště vhodný ke zjišťování jejich přítomnosti v pracovním ovzduší a v odpadních vodách, jmenovitě pak při výrobě zpracování epichlorhydrinu.

Předmět vynálezu je dále doložen příklady provedení, jimiž se však jeho rozsah nikterak neomezuje. Tam uvedené díly a procenta představují jednotky hmotnostní.

Příklad 1

Detekce kapalných epihalogenhydrinů acidobázickými indikátory.

Do sady zkumavek se postupně odměří jednotlivě 5 ml 10 % vodného roztoku halogenidu kovu, jmenovitě chloridu, bromidu a jodidu sodného, draselného, lithného, hořečnatého, vápenatého, strontnatého a barnatého, přidají se 3 kapky roztoku acidobázického indikátoru a 1 kapka epihalogenhydrinu (epichlorhydrinu, metylepi-

208430

chlorhydrinu, epibromhydrinu a epijodhydrinu). Za intenzivního třepání bezprostředně dochází ve všech případech k reakci za vzniku odpovídajícího

hydroxidu kovu, který vyvolává příslušnou barevnou změnu (tabulka 1).

Tabulka 1: Acidobázické indikátory

Název	Mez barevné změny pH	Barevná změna
Tymolftalein	9,3—10,5	bezbarvá — modrá
Fenolftalein	8,3—10,0	bezbarvá — červená
Tropeolin 000	7,4—8,8	žlutozelená — růžová
m-Nitrofenol	6,8—8,6	bezbarvá — žlutá
Fenolová červeně	6,8—8,4	žlutá — červená
Neutrální červeně	6,8—8,0	červená — žlutá
Bromtymolová modř	6,0—7,6	žlutá — modrá
p-Nitrofenol	5,6—7,6	bezbarvá — žlutá
Bromfenolová červeně	5,2—6,8	žlutá — červená
Bromkrezolový purpur	5,2—6,8	žlutá — purpurová
o-Nitrofenol	5,0—7,0	bezbarvá — žlutá

Orientačními pokusy bylo zjištěno, že je třeba vyřadit indikátory s barevnou změnou v oblasti zcela alkalické a dále ty, u nichž dochází k pozvolnému barevnému přechodu v prostředí detekčního činidla i bez přítomnosti epihalogenhydrinu. Nejvhodnější se ukázaly indikátory s mezí barevné změny při pH 5,0 až 8,5. Z vodných roztoků halogenidů kovů jsou velmi účinné roztoky jodidů.

Detekční činidlo sestává z 5 ml 5–57% vodných roztoků jodidu draselného a 3 kapek jednotlivých indikátorů. Pokusy probíhají bez katalyzátorů, u fenolové červeně a bromkrezolového purpuru též s katalyzátorem (1 ml 0,2 M roztoku tetraethylamoniujodidu). Činidlem je nejprve prosáván čistý vzduch, po 1 min pak páry epichlorhydrinu, a to rychlostí 1 l/min. Současně se měří čas v sekundách počátku zřetelné barevné změny roztoku (tabulka 2).

Příklad 2

Detekce par epichlorhydrinu vizuální metodou

Tabulka 2: Nekatalyzovaná a katalyzovaná reakce epichlorhydrinu s vodným roztokem jodidu draselného (čas k dosažení barevné změny v s)

Acidobázický indikátor	Přídavek katalyzátoru	Koncentrace roztoku jodidu draselného % hmotová					
		5	10	15	25	50	75
Fenolová červeně	—	180	105	75	30—40	—	—
	+	105—120	60	30—45	30	15	—
Bromkrezolový purpur	—	135	120	105	90	50	15
	+	120	75	60	45—60	30	—
Bromtymolová modř	—	165	120	90	60	10—20	—
Bromfenolová červeně	—	125	120	105	75—85	30	—
Chlorfenolová červeně	—	95	60	x	x	x	x

Nejrychleji dochází k barevné změně u chlorfenolové červeně, a to již při koncentraci 5 % jodidu draselného. Detekční činidlo je však zbarveno zásaditou formou indikátoru i bez přítomnosti epichlorhydrinu (x). Z tabulky je zřejmé urychlení reakce přídavkem katalyzátoru. Optimální kon-

centrace roztoku jodidu draselného je 15 %, nejvhodnější indikátor pak fenolová červeně.

Příklad 3

Detekce epichlorhydrinu v roztoku potenciometrickou metodou

Detekční roztok tvoří 40 ml 15% vodného roztoku jodidu draselného, 20 ml 0,1M roztoku tetraethylamoniumjodidu a 3 kapky 0,04 % roztoku fenolové červeně. Dále se připraví 100 ml standardního roztoku epichlorhydrinu v etanolu o koncentraci 1 mg/ml. Z něho se pak zředěním etanolem získají zkušební roztoky o klesající koncentraci epichlorhydrinu. Tyto roztoky se pak jednotlivě smísí s činidlem a důkladně promíchají. Za použití indikační skleněné elektrody a referentní nasycené kalomelové elektrody se potenciometricky změní pH roztoku v čase $t = 0$, tj. ihned po přidávku epichlorhydrinu. Pak se v daných časových intervalech odečítají a zaznamenávají přírůstky pH. Toto potenciometrické sledování průběhu reakce epichlorhydrinu v etanolovém roztoku o různé koncentraci s 15% vodným roztokem jodidu draselného je uvedeno na obr. 1, kde křivky 1, 2, 3, 4 platí pro koncentrace epichlorhydrinu v mg/ml: 1,00–0,75–0,50–0,25. Z obrázku je patrné, že v oblasti nízké koncentrace epichlorhydrinu neprobíhá reakce s vodným roztokem jodidu draselného okamžitě. Z naměřených hodnot pH také jednoznačně vyplývá, že nejvhodnějším indikátorem pro vizuální sledování průběhu reakce je fenolová červen (mez barevné změny pH 6,8–8,4).

Příklad 4

Detekce epichlorhydrinu spektrálně fotometrickou metodou

Při detekci epihalogenhydrinů vizuální metodou (příklad 1 a 2) byla při změně koncentrace této škodliviny také pozorována změna intenzity zbarvení detekčního činidla. Byla proto ověřena platnost Lambert–Beerova zákona pro dvousložkový systém obsahující kyselou a zásaditou formu indikátoru, a to spektrálně fotometricky. Nejprve se proměří absorpční spektra čistých roztoků v kyselé a zásadité formě a pak za přítomnosti všech složek zkoumaných roztoků. Do zkumavek se pipetují 4 ml 15% roztoku jodidu draselného, 1 ml 0,1 M roztoku tetraethylamoniumjodidu, 3 kapky 0,04% roztoku indikátoru a 1 ml zásobního roztoku epichlorhydrinu v etanolu o vyhovující koncentraci. Zkumavky se zazátkují, jejich obsah protřepe a ponechá 1 h stát, aby reakce proběhla kvantitativně. Pak po zředění 5 ml vody se zjistí vlnová délka maxima absorpce zásadité formy fenolové červeně (λ_{MAX} 560 nm), bromtymolové modře (λ_{MAX} 620 nm) a bromkrezolového purpuru (λ_{MAX} 590 nm). Při těchto vlnových délkách se pak proměří řada standardních roztoků stejného složení obsahujících epichlorhydrin o klesající koncentraci a sestrojí kalibrační křivky. Čím jsou tyto křivky strmější, tím je acidobázický indikátor vhodnější pro detekci i pro semikvantitativní stanovení epichlorhydrinu v příslušném prostředí.

Kalibrační křivky při vlnových délkách maximální absorpce zásadité formy fenolové červeně 1, bromkrezolového purpuru 2 a bromtymolové modři 3 jsou uvedeny na obr. 2.

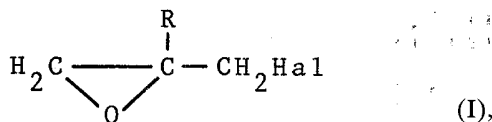
Příklad 5

Detekce epihalogenhydrinů pomocí ručního nasávacího zařízení Universal typ 66

Detekční skleněné trubice o světlosti 10 mm se naplní nosičem (silikagelem) a z obou stran utěsní vatou. Pak se prolijí detekčním činidlem popsaným v příkladu 2 tak, aby na nosiči i na stěnách ulpěly jeho kapky. Detekční trubice se pak vsadí do otvoru uvedeného zařízení, kterým se nasává vzduch obsahující páry epichlorhydrinu a metylepichlorhydrinu. Po 20 zdvích byly pozorovány změny zbarvení detekčního činidla, které jsou pozitivním důkazem přítomnosti škodliviny.

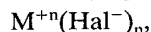
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob detekce epihalogenhydrinů obecného vzorce



kde **R** znamená vodík nebo metyl a **Hal** znamená halogeny, s výhodou chlor, brom a jod, nepřímou identifikací produktů adice jejich epoxidových skupin, vyznačující se tím, že epihalogenhydrin obecného vzorce I, obsažený v ovzduší nebo v odpadních vodách v koncentraci alespoň 1 mg/m³, se uvede do reakce s halogenidem kovu Ia a IIa skupiny periodické soustavy prvků ve formě vodného roztoku, reakcí uvolněný hydroxid se bezprostředně analyticky stanoví a z výsledku se pak odvodí přítomnost, případně i množství epihalogenhydrinu.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že epihalogenhydrin obecného vzorce I se uvádí do reakce s halogenidem obecného vzorce



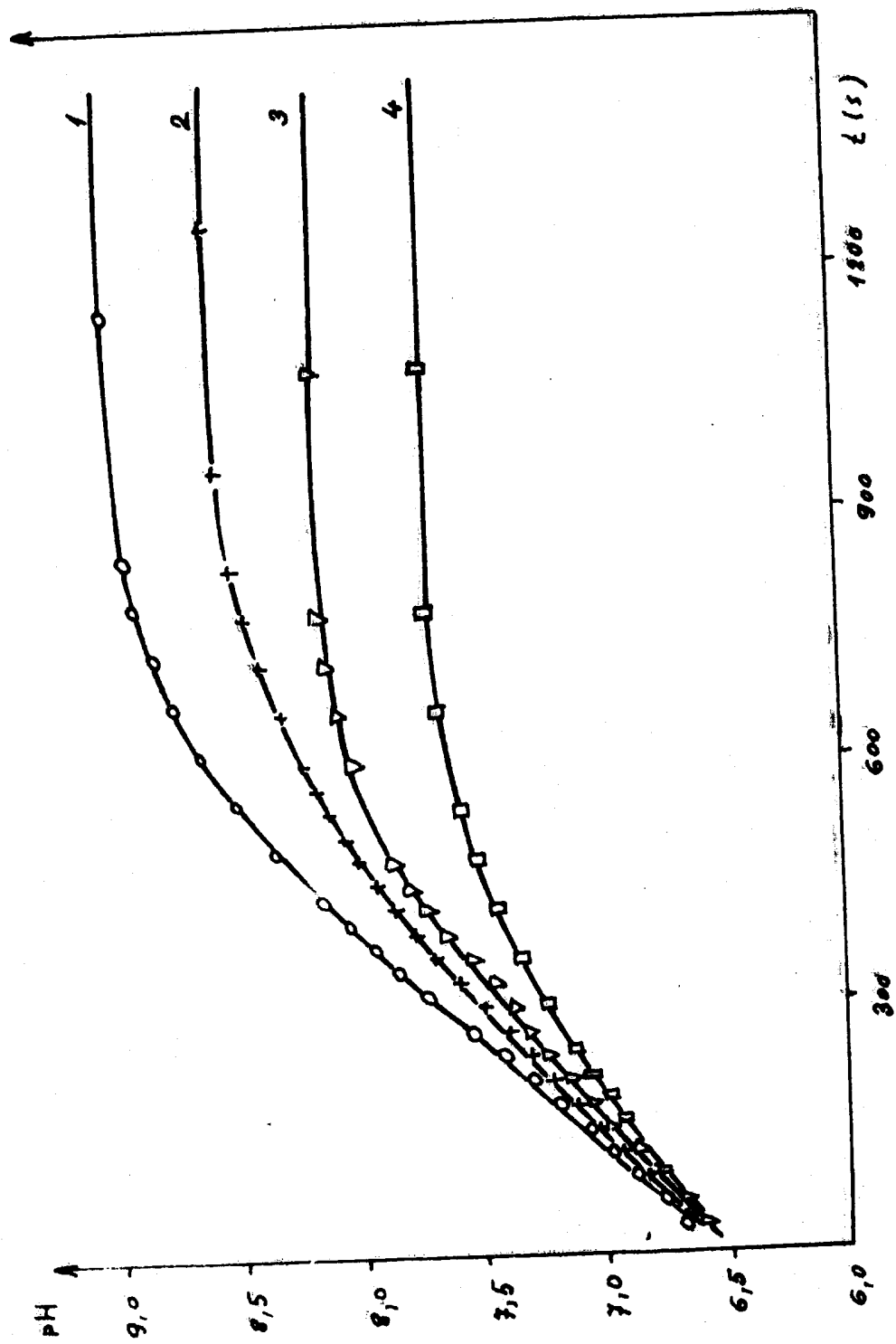
kde **M** znamená sodík, draslík, lithium, hořčík, vápník, stroncium nebo barium a **Hal** má stejný význam jako v bodě 1 a **n** znamená 1 nebo 2, ve formě 5 až 50 % vodného roztoku.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že reakce epihalogenhydrinu s halogenidem uvedeného kovu se provádí při teplotě 10 až 60 °C a v přítomnosti katalyzátoru, jako např. kvarterní amoniové sloučeniny nebo terciárního aminu.

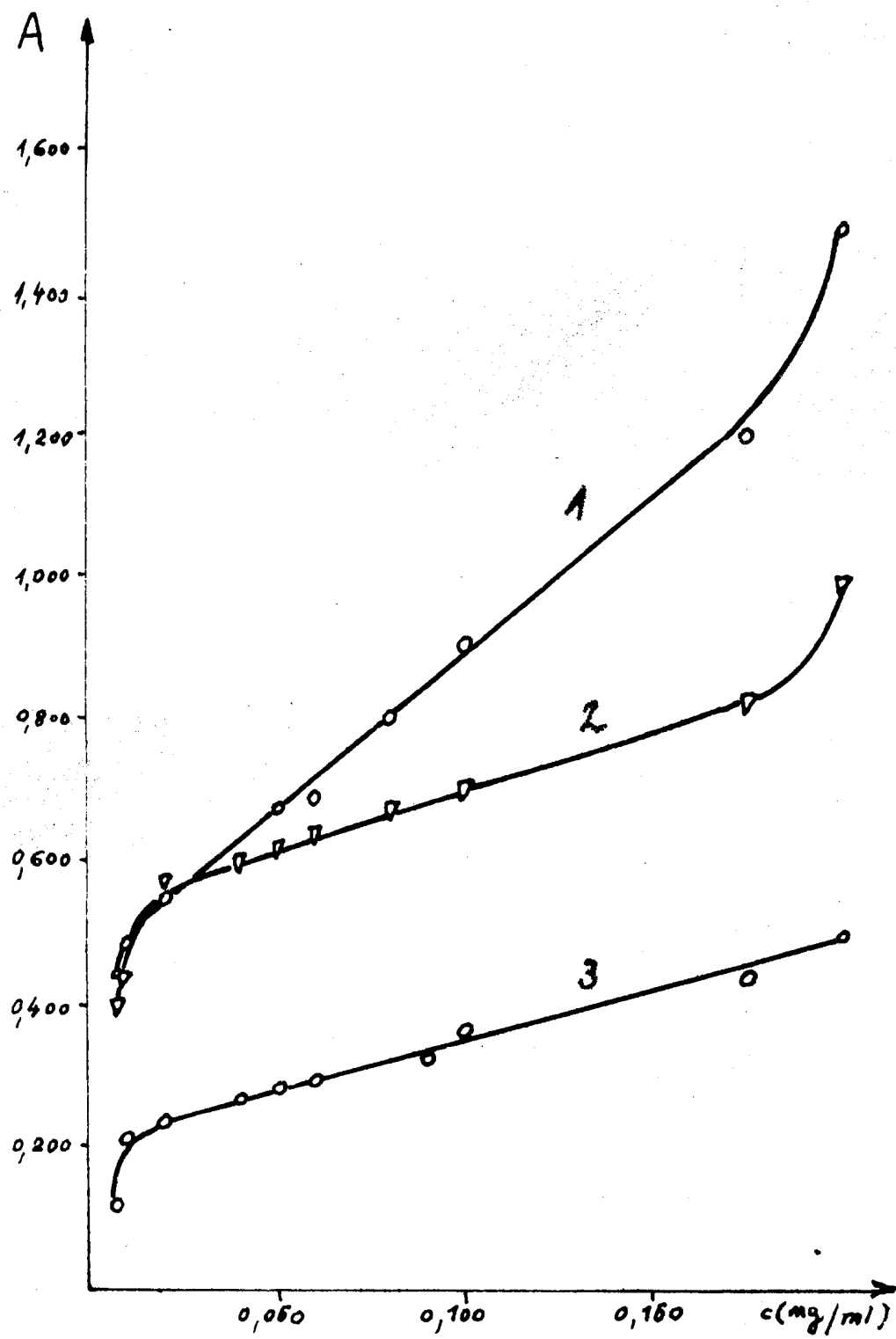
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvolněný hydroxid se stanoví vizuální metodou za použití acidobázického indikátoru, s výhodou s mezi barevné změny v oblasti pH 5,0 až 8,5.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že uvolněný hydroxid se stanoví kalorimetricky, konduktometricky nebo potenciometricky.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že k detekci epihalogenhydrinu se používá vodného roztoku halogenidu sorbovaného na nosiči.



Obr. 1



Obr. 2