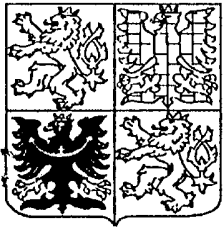


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

UŽITNÝ VZOR

(21) 2125-94

(22) 09.06.92

(47) 22.11.94

(43) 18.01.95

(11) 2660

(13) U

5(51)

G 01 N 21/78

(71) Bradáč Zdeněk, Brno, CZ;

(54) Souprava pro kalorimetrické stanovení obsahu
kyslíku ve vodě

dochází k nežádoucímu zvyšování solnosti a s ní spojenému odluhování kotlů vedoucímu ke zvýšeným tepelným ztrátám.

Z těchto důvodů má klíčový význam stanovení obsahu kyslíku v napájecí vodě. Podle ČSN 0077401 musí být metody stanovení kyslíku schopné stanovit kyslík ve vodě v rozsahu 0 až 800 mg/m³. Jsou známy metody chemické, ať už titrační nebo kolorimetrické, jako je známá metoda dle Winklera-Tellera. Jejich nevýhodou je značná laboratorní náročnost, potřeba úplného laboratorního vybavení, školené obsluhy, dále jejich pracnost a zdlouhavost.

V současné době se stále více využívá elektrochemických metod, kyslík se stanovuje polarograficky nebo pomocí speciálních elektrod. Tyto metody jsou rychlé a relativně spolehlivé, vyžadují však elektronické přístroje s pořizovací cenou řádově desetitisíce korun. Amortizace tohoto vybavení u malých kotlů zvyšuje neúměrně provozní náklady a proto stále není obvyklá a kotle se provozují bez jakékoliv kontroly.

Cílem technického řešení je jednoduchá souprava pro kolorimetrické stanovení kyslíku ve vodě, která nevyžaduje jak drahé jednoúčelové zařízení, tak školenou obsluhu. Metoda dle technického řešení využívá známých vlastností leukoformy indigokarmínu. Indigokarmín je 5, 5-indigodisulfonová kyselina. Její soli s alkalic-

kými kovy ve styku s kyslíkem mění barvu od žluté přes zelenou do modré. Tato vlastnost se využívala při titračním stanovení kyslíku ve vodě /F.J. Welcher Organic Analytical Reagents, D.Van Nostrand, New York, 1948, 505-511/.

Podstata technického řešení

Předmětem technického řešení je jednoduchá souprava pro kolorimetrické stanovení obsahu kyslíku ve vodě obsahující roztok leukoformy indigokarmínu ve vícemocných alkoholech a odměrný váleček, opatřený na protilehlých stranách přívodní trubicí vybavenou kohoutem a kalibrovanou byretou oddělenou od odměrného válečku kohoutem.

Nedílnou součástí technického řešení je zásobní roztok analytického činidla pro stanovení kyslíku podle změny zbarvení leukoformy indigokarmínu. Roztok je tvořen 10^{-4} až 10^{-2} moly indigokarmínu v rozpouštědle, tvořeném v podstatě vícesytnými alkoholy

Všechny dosud známé metody využití indigokarmínu pro analýzu pracovaly s vodnými nebo alkoholickými roztoky indigokarmínu. Tyto roztoky nejsou stálé, ale i při nejdokonalejším uložení absorbují kyslík ze vzduchu, takže se musí před každým stanovením znovu připravovat nebo alespoň kalibrovat, což vyžaduje dob-

ře vybavenou analytickou laboratoř a školený personál. Překvapivé zjištění, že roztok indigokarmínu ve více-mocných alkoholech je na vzduchu dostatečně stálý, umožnilo koncipovat stanovení kyslíku ve vodě jako jednoduchou zkoušku, kterou lze provést kdekoliv se snadno přenosným a levným vybavením. Smísením zásobního roztoku indigokarmínu s roztokem hydroxidu se těsně před vlastním stanovením připraví nestálá leukoforma, která se v zařízení dle technického řešení smísí s kalibrovaným množstvím vody a podle změny barvy leukoformy se na kalibrované stupnici zjistí odpovídající obsah kyslíku, který barevnou změnu za srovnatelných podmínek způsobil. Vyhodnocení lze provést vizuálním porovnáním s barevnými standardy při technicky vyhovující spolehlivosti nebo pomocí kolorimetru.

Přehled obrázků na výkresech

Na obrázku 1 je schematicky znázorněn odměrný váleček, který umožňuje provést odběr vody a vlastní analýzu bez přístupu vzduchu. Odběrný váleček 1 je opatřen kalibrovanou byretou 2 s horní ryskou 3 a dolní ryskou 4. Kalibrovaná byreta 2 je oddělena od odměrného válečku 1 horním kohoutem 5, dolní kohout 6 odděluje odběrný váleček od odběrné trubky 7.

Příklady provedení technické řešení

Odběrný váleček dle technického řešení může být

proveden buď tím způsobem, že horní kohout 5 a dolní kohout 6 jsou na protilehlých koncích odběrného válečku 1, což usnadňuje výrobu zařízení a do jisté míry manipulaci, nebo mohou být horní kohout 5 a dolní kohout 6 na protilehlých stranách odběrného válečku 1. Toto provedení je zobrazeno na obrázku 1. Jeho výhodou je, že protilehlé konce odběrného válečku 1 mohou být ploché, což umožňuje odčítání změny barvy leukoformy indigokarmínu podél delší osy odběrného válečku 1. Tím se zmenší celkové množství vody potřebné k provedení testu a současně se sníží spotřeba analytických činidel. Objem odběrného válečku lze měnit v širokých mezích, asi od 50 do 500 ml. Při výrobě není zcela přesná kalibrace podstatná, neboť přesného nastavení se dosahuje pomocí kalibrovaných kolorimetrických standardů.

Pokud jsou oba kohouty, horní kohout 5 a dolní kohout 6 provedeny jako trojcestné, lze zařízení dle technického řešení napojit trvale na potrubí napájecí vody. Tehdy musí být doplněno magnetickým či jiným mícháním obsahu odběrného válečku 1.

Odběrný váleček dle technického řešení se používá tak, že se pružnou hadičkou nasazenou na konec trubky 7 spojí s odběrným potrubím napájecí vody, oba kohouty 5 a 6 se otevřou a odběrný váleček 1 se naplní testovanou vodou. Při tom se dbá, aby ve vodě nebyly žádné

bublíny. Po naplnění odběrného válečku 1 se oba kohouty 5 a 6 uzavřou, hadička se odpojí. Přebytek vody v kalibrované byretě se odstříkne nebo případně odpustí horním kohoutem 5, jestliže je tento kohout za proveden jako trojcestný, a byreta se naplní po horní rysku 4 žlutým roztokem leukoformy indigokarmínu. Pak se postupně otevře horní kohout 5 a dolním kohoutem 6 se nechá odkapat tolik vody, aby se do odměrného válečku 1 odměřil obsah kalibrované byrety po dolní rysku 3. Samozřejmě kalibrovaná byreta 2 může mít více rysek než dvě, aby bylo možné jedním zařízením testovat vodu s rozdílným obsahem kyslíku.

Protřepáním nebo případně zapnutím míchadla, pokud je jím zařízení dle technického řešení vybaveno, se voda dokonale promísí s analytickým činidlem a asi po 5 minutách se změna barvy leukoformy indigokarmínu porovná se změnou barvy vyvolanou známým obsahem kyslíku ve vodě za stejných podmínek.

Roztok indigokarmínu dle technického řešení obsahuje 10^{-4} až 10^{-2} molu indigokarmínu na jeden litr rozpouštědla, které je tvořeno v podstatě vícesytnými alkoholy, jako jsou glycerol nebo glykol. Aby se dosáhlo rozpuštění indigokarmínu ve vícesytných alkoholech, rozetře se indigokarmín nejprve s cukrem, směs se rozpustí v malém množství vody a potom ve vícesytném alkoholu. Rozpouštědlem tvořeným podstatně více-

sytnými alkoholy se rozumí to, že zásobní roztok obsahuje vícesytné alkoholy jako je glycerol nebo glykol, a co nejmenší množství vody nebo jednosytných alkoholů jako je metanol nebo etanol, protože tyto látky snižují skladovatelnost roztoků indigokarmínu. Předpokládá se, že zásobní roztok dle technického řešení bude obsahovat méně než 10 % objemových vody. Výhodou roztoků indigokarmínu dle technického řešení je jejich dobrá skladovatelnost, takže se nemusí připravovat těsně před stanovením kyslíku. Tehdy se jen upraví potřebné množství zásobního roztoku indigokarmínu na leukoformu přidáním potřebného množství vodného roztoku hydroxidu sodného či draselného. Po změně barvy leukoformy na žlutozelenou je roztok použitelný ke kolorimetrickému stanovení kyslíku ve vodě. Změna barvy leukoformy vlivem kyslíku je v uzavřeném zařízení dle technického řešení stálá po několik hodin, ovšem jen v demineralizované vodě. Se stoupajícím obsahem solí stálost vybarvení klesá, proto se doporučuje výsledek vyhodnotit co nejdříve. Stanovení ruší přítomnost redukujících a oxidujících látek, protože však některé z nich vstupují do reakce s kyslíkem či leukoformou indigokarmínu pomalu, daří se stanovení kyslíku někdy i v jejich přítomnosti.

Technické řešení osvětlí následující příklady.

Příklady provedení technické řešení

Příklad 1

Demineralizovaná voda byla sycena kyslíkem probub-
láváním vzduchem. V různých časových intervalech byly
odebírány paralelní vzorky vody ve kterých se stanovil
obsah kyslíku polarograficky pomocí měřiče obsahu kys-
líku KMK III firmy ČKD Dukla, jednak jednoduchou soup-
ravou, jejíž roztok se připravil následujícím způso-
bem: 22 mg indigokarmínu p.a. se rozetřelo s 180 mg
glukozy a rozpustilo v destilované vodě na celkový ob-
jem 5ml. Přidalo se 75 ml redestilovaného glycerolu.
2 hodiny před vlastním stanovením se zásobní roztok
smíchal s 20 ml 6 molárního roztoku hydroxidu drasel-
ného ve vodě. Odměrný váleček 1 měl objem 100 ml a ka-
librovaná byreta 2 měla objem mezi horní ryskou 3
a spodní ryskou 4 1,2 ml. Provedl odběr se vody
a vlastní stanovení. Pomocí kolorimetru se odečetla
barevná změna leukoformy indigokarmínu a nastavila se
stupnice barevných změn leukoformy při různých koncen-
tracích kyslíku pomocí tří roztoků, purpurového rozto-
ku neutrální červeně, žlutého roztoku naftolové žluti
a modrého roztoku indigokarmínu.

Snadno bylo možné sestavit 15 dílnou stupnici, kte-
rá odpovídala koncentracím kyslíku 0 až 100 μg kyslíku
na litr vody s krokem mezi jednotlivými stupni 5 až

8 $\mu\text{g}/\text{l}$. To umožňuje spolehlivé stanovení kyslíku s přesností vyhovující technické praxi.

Příklad 2

Při periodických kontrolách v kotelně vybavené kotly Slatina o výkonu 6 tun páry za hodiny bez jakýchkoliv přístrojů na kontrolu napájecí vody byla soupravou dle technického řešení zjištěna koncentrace kyslíku v napájecí vodě 25 $\mu\text{g}/\text{l}$. Vzhledem k tomu, že tato koncentrace je přípustná, nebylo nutné podnikat žádná opatření pro snížení obsahu kyslíku. V jiném případě byla zjištěna koncentrace kyslíku asi 52 $\mu\text{g}/\text{l}$. Byla doporučena úprava vody přidavkem siřičitanu. Po provedené úpravě byla zjištěna koncentrace kyslíku pod 5 $\mu\text{g}/\text{l}$ a žádný volný siřičitan, což svědčí o tom, že množství siřičitanu vypočtené na základě analýzy dle technického řešení bylo optimální a zcela postačovalo pro odstranění kyslíku.

Příklad 3

Byla ověřována skladovatelnost zásobních roztoků indigokarmínu. Byly připraveny čtyři zásobní roztoky indigokarmínu, které byly uloženy v hnědých láhvích se zabroušenou skleněnou zátkou při laboratorní teplotě. Roztoky se používaly pro slepou zkoušku s vodou zbavenou kyslíku a vyhodnocovala se doba použitelnosti roztoku jako doba, kdy zabarvení slepého vzorku nepřekročilo zdánlivou koncentraci kyslíku 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. Složení

roztoků a doba skladovatelnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Všechny roztoky obsahovaly 22 mg indigokarmínu v 80 ml roztoku.

Tabulka 1

Roztok	Složení	Trvanlivost /dnů/
A	Jako v příkladě 1	přes 90
B	Glykol místo glycerolu	50
C	Etanol	15
D	Voda	5

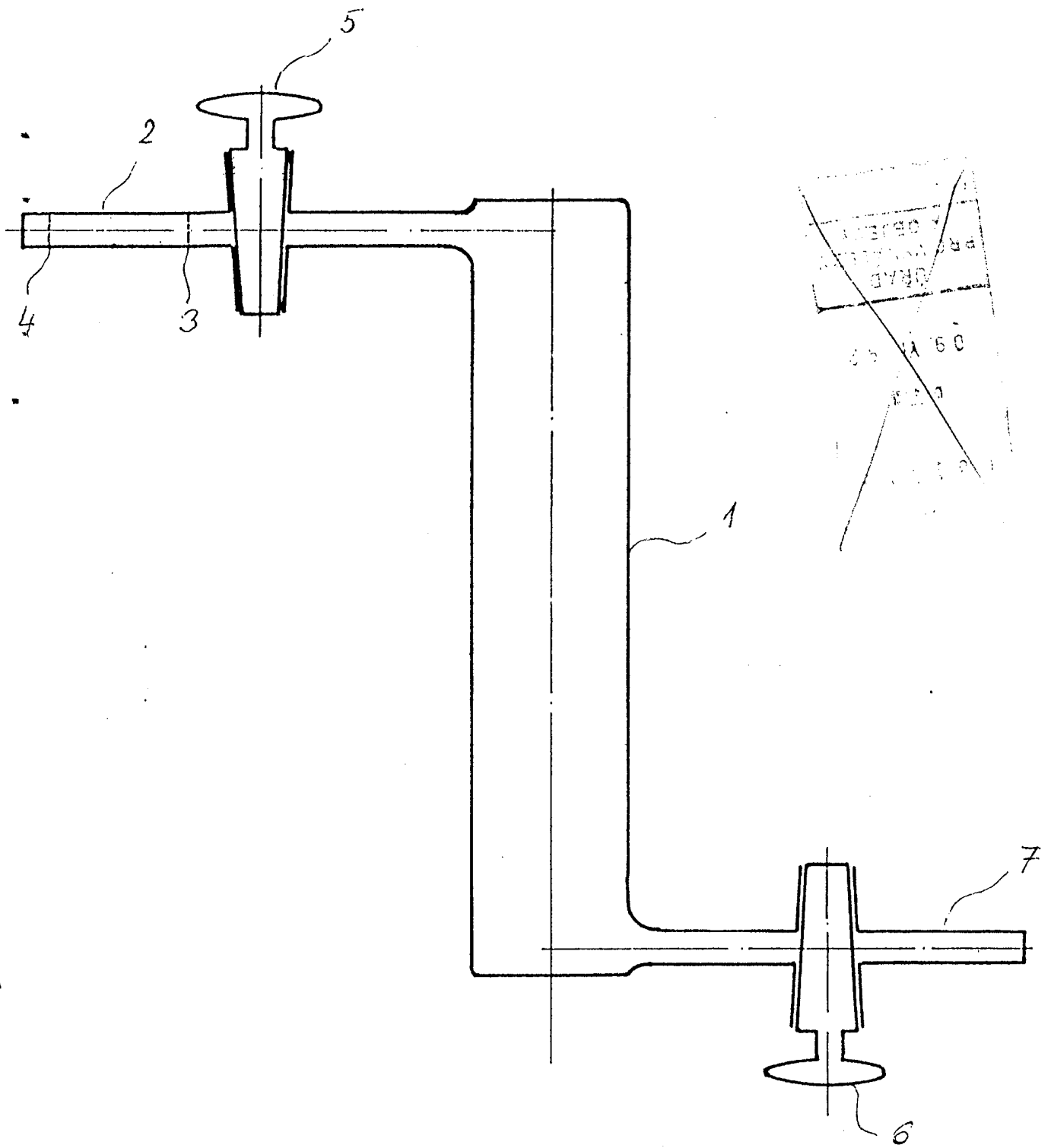
Průmyslová využitelnost

Vedle kontroly napájecí vody parních kotlů je souprava využitelná ke stanovení obsahu kyslíku ve vodě v úpravnách a čistírnách vody, při chovu ryb a v dalších odvětvích k znalost obsahu kyslíku ve vodě může být důležitá. Je samozřejmé, že obě součásti soupravy pro kolorimetrické stanovení obsahu kyslíku ve vodě, jak roztok leukoformy indigokarmínu ve vícemocných alkoholech, tak odměrný váleček, jsou nedílnou součástí soupravy, i když z komerčních důvodů se mohou dodávat odděleně jako náhradní díly.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Souprava pro kolorimetrické stanovení obsahu kyslíku ve vodě v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje roztok leukoformy indigokarmínu ve vícemocných alkoholech a odměrný váleček (1), opatřený na protilehlých stranách přívodní trubicí (3) vybavenou kohoutem a kalibrovanou byretou (2) oddělenou od odměrného válečku (1) kohoutem (5,7).
2. Souprava pro kolorimetrické stanovení obsahu kyslíku ve vodě podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ~~že~~ zásobní roztok soupravy je tvořen roztokem indigokarmínu o koncentraci 10^{-4} až 10^{-2} molu na litr v rozpouštědle v podstatě tvořeném vícesytnými alkoholy jako je glykol a glycerol.
3. Souprava pro kolorimetrické stanovení obsahu kyslíku ve vodě podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že odběrný váleček /1/ je spojen s kalibrovanou byretou /2/, která má nejméně horní rysku /3/ a dolní rysku /4/ horním kohoutem /5/, přičemž odběrný váleček /1/ je na protilehlém konci spojen dolním kohoutem /6/ s přívodní trubicí /7/.

13020



~~RECEIVED
APR 11 1960
FBI~~