



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr

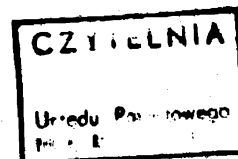
Int. Cl.<sup>2</sup> C07C 31/22

Zgłoszono: 30.08.78 (P. 208881)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 02.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1982



Twórcy wynalazku: Jerzy Ciba, Henryk Stec,

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Śląska im. Wincentego Pstrowskiego,  
Gliwice (Polska)

**Wskaźnik do wykrywania i ilościowego  
oznaczania nadtlenu wodoru**

1

Przedmiotem wynalazku jest wskaźnik do wykrywania i ilościowego oznaczania nadtlenu wodoru.

Znana jest z japońskiego opisu patentowego nr 49-46440/1974 kompozycja do oznaczania nadtlenu wodoru składająca się z ortotolidyny lub 2,7-dwuamino-fluorenu, jodku potasowego, molibdenianu sodu i buforu o  $\text{pH} \geq 2$ . Inna kompozycja znana z opisu patentowego RFN nr 2114638/1971/ zawiera zamiast jodku potasowego i molibdenianu sodu perksydazę, czyli enzym katalizujący reakcję nadtlenu wodoru z barwnikiem. Kompozycje te są czułe na obecność innych utleniaczy, zatem wymagają stosowania środków maskujących oraz konieczne jest pozbywanie się innych utleniaczy.

Wskaźnik według wynalazku do wykrywania i ilościowego oznaczania nadtlenu wodoru zawiera kompozycję o składzie w procentach wagowych 0,01–5% 3,3'-dwumetylonaftydyny i/lub fenylodwuaminy i/lub 4'-metoksy-4-aminodwufenyloaminy, 0,1–5% peroksydazy bydlęcej lub 0,3–10% molibdenianu sodu, potasu albo amonu i 0,3–30% jodku potasowego, 3–75% buforu o  $\text{pH} = 2-9$ , 0,01–1% detergentu niejonowego i 1–15% polimeru ochronnego trudnoprzepuszczalnego dla składników atmosfery i rozpuszczalnego w wodzie naniesioną na materiale hydrofilowym lub wymienniaczu jonowym anionoczynnym, przy czym materiał hydrofilowy lub wymienniacz jonowy z naniesioną kompozycją składników może być dodatkowo zabezpieczony identycznym lub różnym do wyżej wymienionego polimerem.

2

Jako polimer ochronny stosuje się przykładowo: winylopirolidynę, rozpuszczalne w wodzie pochodne celulozy takie jak, metyloceluloza, etyloceluloza, hydroksyceluloza, rozpuszczalne w wodzie poliakryloamidy, alkohol poliwinylowy, żelatyna, agar-agar, guma arabska, polioctan celulozy, polioctan winylu.

Jako materiał hydrofilowy stosuje się przykładowo: bibułę, włókna celulozowe, lniane, bawełniane, wełniane, ligninę, gąbkę naturalną, gąbkę poliuretanową, żel krzemionkowy.

Jako wymienniacz jonowy anionoczynny stosuje się żywicę politioureidową, Wofatyt SBW, Dowex N/CH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Wskaźnik według wynalazku charakteryzuje się niskim progiem wykrywalności wynoszącym 6,4 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> oraz dobrym zabezpieczeniem kompozycji przed niszczącym działaniem czynników atmosferycznych.

Nadtlenki, a zwłaszcza nadtlenek wodoru można oznaczyć wskaźnikiem według wynalazku w 1 dm<sup>3</sup> roztworu zawierającego do 1000 mg każdego z następujących jonów: Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, winianowego, bursztynowego, cytrynowego, askorbinowego, szczawianowego oraz Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, As<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>.

W obecności jonów Au<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe/CN<sub>6</sub><sup>3-</sup>, JO<sub>4</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> nadtlenki można oznaczać proponowanym wskaźnikiem po uprzednim usunięciu

tych jonów z roztworu, stosując wymiennicz jonowy.

Wskaźnik według wynalazku może znaleźć zastosowanie w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, ochronie środowiska do analiz chemicznych.

Przykład I. Bibułę nasycono roztworem zawierającym 0,01% chlorowodoru 4'-metoksy-4-aminodwufenyloaminy, 0,1% peroksydazy bydlęcej, 0,1% detergentu dodecylofenylopolioksyetylowanego, 10% żelatyny, 75% buforu cytrynianowego o pH=4, a następnie po wysuszeniu kompozycję wskaźnika pokryto warstwą ochronną z cienkiej folii celulozowej impregnowanej 5% roztworem alkoholu poliwinylowego.

Oznaczono 10 mg  $H_2O_2$  w 1 dm<sup>3</sup> mleka.

Przykład II. Gąbką poliuretanową, na której uprzednio wytrącono wymiennicz jonowy guanidynowo-mocznikowy nasycono roztworem zawierającym 5% 3,3'-dwumetylonaftydyny, 5% jodku potasowego, 5% molibdenianu amonowego, 30% buforu winianowego o pH=2, 0,1% dekafeolu polioksyetylowanego o liczbie etoksyłowania równej 4 jako detergenta niejonowego, 5% emulsji polioctanu winylu.

Oznaczono 50 mg  $H_2O_2$  w 1 dm<sup>3</sup> wodnego roztworu technicznego dioksanu.

Przykład III. Pasek z płótna nasycono roztworem zawierającym 3% 3,3'-dwumetylonaftydyny, 0,3% molibdenianu sodowego, 0,48% jodku potasowego, 20% buforu fosforanowego o pH=8 i 1% dodecylofenolu polioksyetylowanego o liczbie etoksyłowania równej 10 jako detergenta niejonowego, 5% poliakryloamidu. Płótno po wysuszeniu pokryto ochronną siateczką poliakrylową impregnowaną 5% roztworem wodnym poliakryloamidu.

Oznaczono 15 mg  $H_2O_2$  w 1 dm<sup>3</sup> ścieków przemysłowych.

Przykład IV. Gąbkę naturalną nasycono roztworem zawierającym mieszaninę 1% 3,3'-dwumetylonaftydyny z 1% 4'-metoksy-4-aminodwufenyloaminy i 1%

fenyłodwuaminy, 0,3% molibdenianu amonowego z 0,5% jodku potasowego, 20% buforu fosforanowego o pH=6, 1% detergentu dodecylofenylo-polioksyetylowanego, 1% żelatyny.

Oznaczono 450 mg  $H_2O_2$  w 1 dm<sup>3</sup> ścieków przemysłowych.

Przykład V. Wskaźnikiem jak w przykładzie IV oznaczono  $H_2O_2$  w próbce wody pobranej z basenu kąpielowego zawierającej obok  $H_2O_2$  inne utleniacze takie, jak: 10 mg/l  $Cr^{+4}$ , 15 mg/l  $CrO_4^{+4}$ , 3 mg/l  $MnO_4^{+4}$ . Przed wykonaniem oznaczenia badaną próbkę przepuszczono przez wymiennicz jonowy LEWATIT M 5080 w postaci kolumny o średnicy 10 mm wypełnionej 1 g tego wymiennicza. W ten sposób roztwór pozbawiono obecności wszystkich utleniaczy z wyjątkiem  $H_2O_2$ .

W badanej próbce oznaczono 100 mg/dm<sup>3</sup>  $H_2O_2$ .

#### Zastrzeżenia patentowe

1. Wskaźnik do wykrywania i ilościowego oznaczania nadtlenków wodoru zawierający molibdenian sodu, jodek potasu lub peroksydazę, **znamienny tym**, że zawiera kompozycję o składzie w procentach wagowych 0,01-5% 3,3'-dwumetylonaftydyny i/lub fenyłodwuaminy i/lub 4'-metoksy-4-aminodwufenyloaminy, 0,1-5% peroksydazy bydlęcej lub 0,3-10% molibdenianu sodu, potasu albo amonu i 0,3-30% jodku potasowego, 3-75% buforu o pH=2-9, 0,01-1% detergentu niejonowego i 1-15% polimeru trudnoprzepuszczalnego dla składników atmosfery i rozpuszczalnego w wodzie, naniesioną na materiale hydrofilowym lub wymienniczu jonowym anionoczącym.

2. Wskaźnik według zastrz. 1, **znamienny tym**, że materiał hydrofilowy lub wymiennicz jonowy z naniesioną kompozycją składników zabezpieczony jest polimerem trudnoprzepuszczalnym dla składników atmosfery i rozpuszczalnym w wodzie.