



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 580

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 04 81
(21) PV 2889-81

(51) Int. Cl.³ G 01 N 27/26

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 10 84

(75)

Autor vynálezu ČERNÝ VRATISLAV ing., PARDUBICE
VENCL JOSEF ing. CSc., PARDUBICE
CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob elektrometrického sledování azokopulační reakce a iontoselektivní elektroda k provedení způsobu

Vynález se týká elektrometrického sledování azokopulační reakce jak v laboratorním, tak v provozním měřítku potenciometrickým sledováním nadbytku diazoniových solí v reakčním prostředí a elektrody k provedení způsobu.

Azokopulace patří mezi nejrozšířenější a nejdůležitější reakce barvářského průmyslu. Azobarviva tvoří podstatnou část tonáže výroby organických barviv. Značný význam má i v jiných oborech chemické výroby, jako například při výrobě reprografických materiálů, farmaceutických surovin aj. Zároveň je jednou z rozšířených analytických metod pro stanovení sloučenin, které poskytují arendiazoniové soli nebo působí jako pasivní komponenty.

Dosud nejrozšířenější způsob sledování této reakce spočívá ve sledování kapkových reakcí na filtračním papíře a indikaci diazoniové soli kopulací rychle kopulující pasivní komponentou, poskytující barevně odlišné azobarvivo.

Protože azokopulace je převážně kvantitativní reakce nebo úpravou reakčních podmínek ji lze převést na jednotnou reakci, lze z dočasného nebo trvalého přebytku diazoniové soli usuzovat na její průběh, popřípadě konec.

Již dříve se projevovaly snahy nahradit tyto zdlouhavé a diskontinuální metody metodami elektrochemickými, hlavně v analytické praxi, založenými buď na amperometrických, popřípadě biamperometrických měřeních a i na měřeních potenciometrických, na elektrodách typu redox nebo elektrodách iontoselektivních. Měření, která jsou prakticky kontinuální, umožňují i kinetické studie. Tyto metody jsou však většinou provozně nevyužitelné buď z důvodů toxikologických nebo nestability potenciálu. V silně koncentrovaných roztocích se redox elektrody rychle pa-

224 580

sivují a z iontoselektivních elektrod se vymíchává účinná látka a elektrody ztrácejí citlivost.

Uvedené potíže byly poslední dobou řešeny buď zařízením na periodickou výměnu elektrod a regeneraci použitých nebo se používá elektrod typu redox s kontinuálním čištěním otěrem, popřípadě obrušováním. Tímto způsobem se čistí elektrody kovové, což popisuje čs.AO 169 025 nebo elektrody z upraveného grafitu čs.AO 200 033.

U iontoselektivních mebrán nebyl dosud vhodný způsob regenerace elektrod či roztoků nalezen. Pokud byl průběh azokopulačních reakcí sledován za pomoci iontoselektivních elektrod, vytvářel se v měřicí kapalině na elektrodách film iontoselektivní kapaliny. Nevýhodou tohoto systému bylo, že se snadno vnášela iontoselektivní kapalina do roztoku elektrolytu nebo ulpíval film iontoselektivní kapaliny na aktivní části elektrody aj.

Nyní bylo zjištěno, že při měření koncentrace diazoniových solí bez solubilizačních skupin při azokopulačních reakcích lze nedostatky, jako je vymíchávání aktivních látek, zanášení aktivního povrchu elektrody, vnášení iontoselektivní kapaliny do roztoku elektrolytu, ulpívání filmu iontoselektivní kapaliny na aktivní části odstranit způsobem a zařízením dle vynálezu. Bylo totiž jednak zjištěno, že některé organické s vodou se nemísící kapaliny vykazují určitou časově omezenou selektivitu vůči diazoniovým iontům bez solubilizačních skupin, pro kterou je vhodná konstrukce elektrody podle vynálezu a jednak to, že vnášení iontoselektivní kapaliny do roztoku elektrody a ulpívání iontoselektivní kapaliny na aktivní části elektrody lze zabránit její zlepšenou konstrukcí.

Způsob elektrometrického sledování azokopulační reakce potenciometrickým měřením koncentrace diazoniové soli bez solubilizačních skupin spočívá podle vynálezu v tom, že se koncentrace diazoniové soli určuje na odkapávající iontoselektivní membráně se stále se obnovujícím povrchem tvořené s vodou se nemísícím organickým rozpouštědlem měřením změny potenciálu proti referentní elektrodě.

Iontoselektivní elektroda tvořená dvěma vzájemně propojenými nádobkami, z nichž první je zúžena v dolní části do tvaru trubky a v horní části opatřena dvěma vstupními otvory a druhá svodnou elektrodou spočívá podle vynálezu v tom, že mezi obě nádoby je umístěna porézní destička zabráňující pronikání iontoselektivní kapaliny do prostoru svodné elektrody a na dolním konci trubice je umístěn uzávěr z materiálu zabráňujícího ulpívání iontoselektivní kapaliny na stěnách nádoby.

Na přiloženém výkresu je znázorněno ilustrativně provedení iontoselektivní elektrody podle vynálezu. Celou elektrodu vytváří v podstatě dvě vzájemně propojené nádoby, výhodně skleněné, z nichž první nádoba 1, obsahující iontoselektivní kapalinu je nahoře ukončena vstupním otvorem 5 pro přívod elektrolytu a opatřena trubicí 6 pro kontinuální přívod iontoselektivní kapaliny, zasahující pod hladinu měřicí kapaliny. Zúžená dolní část nádoby 1 je opatřena výhodně polyethylenovým uzávěrem 2 s kapilárním otvorem. Nádoba 1 je pevně spojena s nádobkou 3, ve které je zasunuta svodná elektroda 7, napojená na voltmetr s vysokým vstupním odporem. Jako srovnávací elektroda může být použita jakákoliv elektroda se stabilním potenciálem, umístěná buď přímo v reakční směsi nebo spojená solným můstkem.

Pro přípravu elektrod je možno použít velkého množství organických s vodou se nemísících kapalin, s výhodou rozpouštědel se středně velkou dielektrickou konstantou jako jsou estery karboxylových kyselin, s výhodou deriváty kyseliny benzoové a ftalové, kyseliny fosfonových. Dále deriváty arylalkyleterů, sulfonů, sulfidů, arylnitroderivátů apod. S výhodou lze použít derivátů s měrnou hmotností vyšší než je průměrná hmotnost měřeného roztoku. Regenerovaná membrána může být realizována buď samotným rozpouštědlem nebo rozpouštědlem, ve kterém jsou rozpuštěny iontoměničové různých typů. Obecně lze říci, že elektrodový systém, který indikuje ionty ve stavu stacionárním, indikuje ionty ve stavu obnoveného filmu dlouhodobě.

Použití vynálezu je dokumentováno následujícími příklady, které jsou uvedeny, aniž by vymezovaly nebo omezovaly předmět vynálezu.

Příklad 1

Zásobník elektrody byl naplněn 2'-etylhexyl-o-nitrobenzenem a spojen solným můstkem s nasycenou kalomelovou elektrodou. V reakčních roztocích o pH 2 až 10 nastal potenciálový skok proti nasycené kalomelové elektrodě o 30 až 60 mV při přebytku diazotovaného p-toluidinu v koncentracích $5 \cdot 10^{-5}$ až $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Příklad 2

Zásobník elektrody byl naplněn nitrobenzenem, ve kterém bylo rozpuštěno 1 % tetrafenylboronátu sodného a 0,5 % thenoyltrifluoracetonu. Touto náplní elektrody lze sledovat koncentraci aryldiazoniových iontů v rozmezí 10^{-5} až 0,1 mol/l při pH 2 až 7 se směrnicí cca 55 mV na řádovou změnu koncentrace.

Příklad 3

V trikresylfosfonátu bylo rozpuštěno 0,3 % valinomycinu. Elektrodou s touto náplní je možno indikovat diazoniové soli v koncentracích 10^{-4} až 10^{-1} mol/l.

Příklad 4

V dinonylftalátu bylo rozpuštěno 1 % monensinu a naplněna elektroda. Systém indikuje diazoniové soli v rozmezí koncentrací 10^{-4} až 10^{-1} mol/l se směrnicí okolo 40 mV na koncentrační řád.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

224 580

1. Způsob elektrometrického sledování azokopulační reakce potenciometrickým měřením koncentrace diazoniové soli bez solubilizčních skupin, vyznačený tím, že se koncentrace diazoniové soli určuje na odkapávající iontoselektivní membráně, tvořené rozpouštědlem se středně velkou dielektrickou konstantou měřením změny potenciálu proti referentní elektrodě.
2. Iontoselektivní elektroda k provedení způsobu podle bodu 1 tvořená dvěma vzájemně propojenými nádobkami, z nichž první je zúžena v dolní části do tvaru trubky a v horní části opatřena dvěma vstupními otvory a druhá svodnou elektrodou, vyznačený tím, že mezi obě nádoby (1 a 3) je umístěna destička (4) z porézního materiálu a dolní zúžený konec nádoby (1) je opatřen uzávěrem (2) s kapilárním otvorem z materiálu zabráňujícího ulpívání iontoselektivní kapaliny na stěnách nádoby.