



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

268 597

(21) PV 1961-88.Z
(22) Prihlášené 25 03 88

(40) Zverejnené 14 08 89
(45) Vydané 31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 33/48

(75)
Autor vynálezu

LŮČANSKÝ DUŠAN ing. CSc.,
PUKÁČOVÁ ANNA prom. chem., BRATISLAVA,
ĎULÁK KAROL ing., TRNAVA

(54) Spôsob analýzy ionogénnych látok pri vý-
robe 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-
-3-ónu

(57) Riešenie sa týka spôsobu analýzy^A
ionogénnych látok zo skupiny zahrnujúcej
mukochlórnan, hydroxyfenyloctan, hydroxy-
benzoan, benzoan, fenolsulfon, fenol-
disulfon, naftosulfon, síran, amoniak,
sodík a fenylhydrazín pri výrobe herbicíd-
u 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-3-
-ónu. Separácia ionogénnych látok z prí-
praveného zásobného roztoku vzorky sa
uskutoční v izotachoforetickej kolóne
a ich obsah v analyzovanej vzorke sa
vypočíta z nameranej dĺžky zóny analyzova-
nej látky a jej analyzovaným hmotnostným
množstvom, ktoré sa určí metódou priamej
kalibrácie. Riešenie je možné využiť
v chemickom priemysle.

Vynález sa týka spôsobu analýzy ionogénnych látok pri výrobe 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-3-ónu.

5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-3-ón, známy pod všeobecným názvom chloridazon sa používa ako účinná látka herbicídnych prípravkov na ničenie burín v poľnohospodárskych plodinách, najmä cukrovej a kŕmnej repe. Vyrába sa kondenzáciou fenylylhydrazínu s kyselinou mukochlórovou a amináciou získaného 4,5-dichlór-2-fenylpyridazín-5-ónu amoniakom v prítomnosti soli 4-hydroxybenzoovej, fenol-4-sulfónovej, benzoovej alebo 1-naftol-5-sulfónovej kyseliny alebo ich izomérov ako katalyzátora. Ako ionogénne látky tu teda vystupujú najmä: mukochlórnán, hydroxyfenyloctan, hydroxybenzoan, fenolsulfonan, fenoldisulfonan, benzoan, naftolsulfonan, síran, amoniak, sodík, fenylylhydrazín. Ich analýza v surovinách, medziproduktoch a konečných produktoch je nevyhnutnou súčasťou kontroly technologického procesu výroby a kvality chloridazonu a herbicídnych prípravkov na jeho báze.

Na stanovenie kyseliny mukochlórovej, hydroxyfenyloctovej, hydroxybenzoovej, fenol-sulfónovej, benzoovej a naftolsulfónovej v ich technických produktoch sa najčastejšie používajú odmerné acido-bázické alebo spektrofotometrické metódy. Ich veľkou nevýhodou je neselektivnosť, pre ktorú ich nie je možné použiť na analýzu mnohozložkových zmesí.

Na stanovenie fenylylhydrazínu sa používa najmä jódometrická metóda, ktorá však tiež nepo kytuje presné výsledky v prítomnosti iných redukujúcich zložiek v analyzovanej sústave.

Sírany sa najčastejšie stanovujú gravimetricky, sodík plameňovou fotometriou alebo atómovou absorpčnou spektrofotometriou, amóniový ión acido-bázickou titráciou po vydestilovaní amoniaku zo vzorky.

Z dostupnej literatúry nie sú známe žiadne analytické metódy na stanovenie mukochlórnanu a katalyzátorov aminácie 4,5-dichlór-2-fenylpyridazín-3-ónu na chloridazon v reakčnom prostredí, medziproduktoch, alebo technickom chloridazone.

Z uvedeného vyplýva, že viaceré z ionogénnych látok pri výrobe chloridazonu je síce možné stanoviť známymi analytickými postupmi, avšak ich značná chemická odlišnosť si vyžaduje použitie viacerých rozličných metód, čo prakticky veľmi sťažuje operatívnu analytickú kontrolu technologického procesu alebo ju vôbec znemožňuje vzhľadom na skutočnosť, že nie sú vôbec známe analytické metódy niektorých látok vo vzorkách z výroby chloridazonu.

Teraz sa zistilo, že analýzu ionogénnych látok pri výrobe 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-3-ónu zo skupiny zahrňujúcej mukochlórnán, hydroxyfenyloctan, hydroxybenzoan, fenolsulfonan, naftosulfonan, síran, amoniak, sodík a fenylylhydrazín je možné uskutočniť spôsobom podľa vynálezu. Jeho podstata spočíva v tom, že separácia analyzovaných ionogénnych látok v pripravenom zásobnom roztoku vzorky sa uskutoční v izotachoforetickej kolóne a ich obsah v analyzovanej vzorke sa vypočíta na základe priamoúmernej závislosti medzi dĺžkou zóny látky a jej analyzovaným hmotnostným množstvom, ktorá sa určí metódou priamej kalibrácie.

Analýzu ionogénnych látok pri výrobe chloridazonu spôsobom podľa vynálezu je možné uskutočniť počas 10 až 20 minút s použitím kapilárnej kolóny /dĺžka 15 cm, vnútorný priemer 0,8 alebo 0,3 mm/, pričom vhodnou voľbou intenzity elektrického prúdu je možné tento čas ešte skrátiť. Koncentračný rozsah dostatočne presného stanovenia uvedených ionogénnych látok je od 0,001 do 100 % hmotnostných. Medza dôkazu je veľmi nízka. Na úplnú kvantitatívnu alebo kvalitatívnu analýzu stačí injektovať do izotachoforetickej kolóny látkové množstvo od 10^{-8} do 10^{-10} mólu analyzovanej ionogénnej látky v 1 mm³ roztoku.

Vysoká selektivita, rýchlosť, presnosť a spoľahlivosť spôsobu analýzy ionogénnych látok pri výrobe chloridazonu podľa vynálezu a najmä to, že umožňuje technicky nenáročnú súčasnú kvantitatívnu i kvalitatívnu analýzu všetkých ionogénnych látok prítomných vo vzorke, bez ich chemickej derivatizácie, poskytuje široké možnosti jeho uplatnenia najmä pri komplexnej medzioperačnej analytickej kontrole technologického procesu výroby chloridazonu,

kde doteraz známe spôsoby mali iba obmedzené použitie alebo na niektoré látky vôbec neboli známe spôsoby analytickej kontroly.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Stanovenie mukochlórnanu a 4-fenolsulfonanu vo filtráte z prípravy 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-3-ónu.

Do odmernej banky na 100 cm³ sa presne navážilo 2,0 až 2,5 g vzorky a po značku sa pridala voda. Z takto pripraveného roztoku se na analýzu použilo 2 mm³. Izotachoforetická analýza sa uskutočnila za týchto podmienok:

- ako vodiaci elektrolyt sa použil roztok kyseliny chlór vodíkovej o koncentrácii 0,01 mól. dm⁻³, neutralizovaný na pH 4,0 beta-alaninom,
 - ako ukončujúci elektrolyt sa použil roztok kyseliny kaprónovej o koncentrácii 0,01 mól. dm⁻³,
 - separácia sa uskutočnila v dvojkoľonovom systéme pri intenzite elektrického prúdu 200 µA, dĺžke kolóny 15 cm a jej vnútornom priemere 0,8 mm a pri 50 µA, dĺžke kolóny 17 cm a jej vnútornom priemere 0,3 mm,
 - na detekciu sa použil konduktometrický detektor s diferenciálnym záznamom.
- Analýza sa vyhodnotila metódou kalibračnej krivky, zostrojenej ako závislosť dĺžky zóny analyzovanej látky od jej analyzovaného hmotnostného množstva alebo pomocou kalibračnej rovnice, získanej regresnou analýzou.
- Rovnakým postupom a za uvedených podmienok izotachoforetickej analýzy sa dajú stanoviť aj ďalšie látky používané vo funkcii katalyzátorov tlakovej aminácie pri príprave 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazín-3-ónu.

Príklad 2

Stanovenie mukochlórnanu v reakčnej zmesi z prípravy 4,5-dichlór-2-fenylpyridazín-3-ónu.

Do odmernej banky na 100 cm³ sa navážilo toľko vzorky, aby návažka vzorky obsahovala 0,1 až 0,2 g analyzovanej látky a jej obsah sa doplnil po značku vodou. Na analýzu sa použilo 2 mm³ takto pripraveného roztoku. Izotachoforetická analýza sa uskutočnila za týchto podmienok:

- ako vodiaci elektrolyt sa použil roztok kyseliny chlorovodíkovej o koncentrácii 0,01 mól. dm⁻³, neutralizovaný na pH 6,0 histidínom,
 - ako ukončujúci elektrolyt sa použil roztok kyseliny kaprylovej o koncentrácii 0,01 mól. dm⁻³,
 - izotachoforetická separácia sa uskutočnila pri hodnote elektrického prúdu 250 µA v kolóne s dĺžkou a vnútorným priemerom 0,8 mm.
- Analýza sa vyhodnotila metódou priamej kalibrácie ako v príklade 1.

Príklad 3

Stanovenie fenyhydrazínu v technickom produkte.

Do odmernej banky na 250 cm³ sa odmeralo 5 cm³ /0,5 mól. dm⁻³/ roztoku kyseliny chlór vodíkovej, pridalo sa 0,2 až 0,4 g presne naváženého fenyhydrazínu a voda po značku. Z takto pripraveného roztoku sa na izotachoforetickú analýzu použilo 2 mm³. Izotachoforetická analýza sa uskutočnila za týchto podmienok:

- ako vodiaci elektrolyt sa použil roztok hydroxidu draselného o koncentrácii $0,01 \text{ mol. dm}^{-3}$, neutralizovaný kyselinou oftálovou na pH 5,0,
 - ako ukončujúci elektrolyt sa použil roztok hydroxidu tetrabutylamónneho neutralizovaný na pH 4,3,
 - izotachoforetická separácia sa uskutočnila pri hodnote elektrického prúdu $45 \text{ } \mu\text{A}$ v kolóne s dĺžkou 17 cm a vnútorným priemerom 0,3 mm.
- Analýza sa vyhodnotila pomocou kalibračnej závislosti medzi dĺžkou zóny fenyldiazínu na izotachoforegrame a analyzovaným hmotnostným množstvom fenyldiazínu. Rovnakým postupom a za uvedených podmienok izotachoforetickej analýzy sa dá stanoviť aj fenyldiazín v reakčnej zmesi z prípravy 4,5-dichlór-2-fenyldiazín-3-ónu, pričom návažok vzorky sa upraví podľa koncentrácie fenyldiazínu vo vzorke s ohľadom na rozsah kalibračnej závislosti izotachoforetickej analýzy.

Príklad 4

Stanovenie fenol-4-sulfonanu, fenol-2-sulfonanu, fenol-2,4-disulfonanu a síranu v technickej kyseline fenol-4-sulfónovej alebo v jej sodnej soli.

Do odmernej banky na 100 cm^3 sa presne navážilo 0,2 až 0,3 g vzorky a po značku sa pridala voda. Z takto pripraveného roztoku sa na izotachoforetickú analýzu použilo 2 mm^3 . Izotachoforetická analýza a jej vyhodnotenie sa uskutočnilo ako v príklade 1.

Príklad 5

Stanovenie amóniového iónu a sodíka v odpadovej vode z výroby chloridazonu.

Do odmernej banky na 100 cm^3 sa presne navážilo 0,5 až 2,5 g vzorky a po značku sa pridala voda. Z takto pripraveného roztoku sa do izotachoforetickej kolóny injektovalo 1 až 10 mm^3 v závislosti od koncentrácie amóniového iónu alebo sodíka v analyzovanej vzorke a od separačnej kapacity izotachoforetického kolónového systému. Izotachoforetická analýza sa uskutočnila za týchto podmienok:

- ako vodiaci elektrolyt sa použil roztok hydroxidu draselného o koncentrácii $0,01 \text{ mol. dm}^{-3}$ neutralizovaný glycinom na pH 10,0,
- ako ukončujúci elektrolyt sa použil roztok morfolínu o koncentrácii $0,01 \text{ mol. dm}^{-3}$.

Ďalšie podmienky izotachoforetickej analýzy a jej vyhodnotenie boli rovnaké ako v príklade 1.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob analýzy ionogénnych látok pri výrobe 5-amino-4-chlór-2-fenylpyridazin-3-
-ónu zo skupiny zahrňujúcej mukochlórnan, hydroxyfenyloctan, hydroxybenzoan, benzoan,
fenolsulfonan, fenoldisulfonan, naftolsulfonan, síran, amoniak, sodík a fenyldiazín,
vyznačujúci sa tým, že separácia analyzovaných ionogénnych látok z pripraveného zásob-
ného roztoku vzorky sa uskutoční v izotachoforetickej kolóne a ich obsah v analyzova-
nej vzorke sa vypočíta z nameranej dĺžky zóny analyzovanej látky, na základe priamo-
úmernej závislosti medzi dĺžkou zóny látky a jej analyzovaným hmotnostným množstvom,
ktorá sa určí metódou priamej kalibrácie.