

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUBOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 91987

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 13.08.74 (P. 173403)

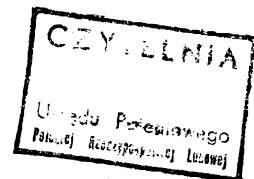
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1978

MKP G01n 27/48

Int. Cl². G01N 27/48



Twórcy wynalazku: Natalia Bellen, Czesław Mościcki, Zygmunt Bellen

Uprawniony z patentu: Instytut Chemii Przemysłowej,
Warszawa (Polska)

Sposób oznaczania związków nitrowych w roztworach amin aromatycznych i analizator do oznaczania związków nitrowych w roztworze amin aromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób oraz analizator do oznaczania związków nitrowych w roztworach amin aromatycznych metodą amperometryczną opartą na zjawisku depolaryzacji kroplowej elektrody rtęciowej zanurzonej do roztworu aminy wywołanej redukcją grupy nitrowej na tej elektrodzie. Wskutek depolaryzacji w układzie elektrod pojawia się prąd elektryczny o natężeniu proporcjonalnym do stężenia związków nitrowych w roztworze.

Przy produkcji amin aromatycznych otrzymywanych przez redukcję nitrozwiązków konieczna jest stała kontrola procesu, zwłaszcza surowych roztworów poreakcyjnych. Zagadnienie nabiera większego znaczenia, kiedy proces technologiczny jest prowadzony w sposób ciągły z zastosowaniem automatycznego sterowania tym procesem.

Dotychczasowe metody analityczne oznaczania związków nitrowych, m.in. polarograficzna, polega na wykonaniu elektrolizy próbki rozcieńczonej elektrolitem podstawowym w układzie elektrod: kroplowa elektroda rtęciowa — dno rtęciowe lub nasycona elektroda kalomelowa. Oznaczenie to wykonuje się w sposób okresowy, porównując wartości natężenia prądu pomiędzy elektrodami z wartościami uzyskanymi uprzednio na roztworach modelowych analizowanych w tych samych warunkach. Wartość natężenia prądu jest proporcjonalna do stężenia badanych związków. Takie oznaczenie jest pracochłonne i nie nadaje się do zastosowania w systemie automatycznego sterowania procesem technologicznym.

W analizatorze polarograficznym podanym w czechosłowackim opisie patentowym nr 83582 zastosowano układ dwu kroplowych elektrod rtęciowych. Badany roztwór rozcieńcza się elektrolitem podstawowym, co powoduje konieczność stosowania bardzo precyzyjnych pomp dozujących odpornych na korozję, a przy analizowaniu roztworów krzepnących w temperaturze pokojowej zaopatrzonych w ogrzewane głowice. Zużyta rtęć czyści się ręcznie, suszy i przenosi do zbiornika nad elektrodami.

Jaworski i Bogaczek w analizatorze do oznaczania akroleiny w roztworach wodnych, opisanym w Chemii Analitycznej 13,509 (1968), zastosowali tłoczenie rtęci zbierającej się na dnie naczynka elektrolitycznego do

zbiornika nad elektrodą badanym roztworem zmieszany w grawitacyjnie dopływającym do mieszalnika elektrolitem podstawowym.

Opisane wyżej analizatory i sposoby nie znalazły zastosowania w przemysłowej kontroli analitycznej ponieważ nie zapewniały dostatecznej ciągłości oznaczeń.

Sposób i urządzenie do oznaczania związków nitrowych według wynalazku umożliwia wykonywanie analizy surowych roztworów poreakcyjnych w sposób automatyczny i ciągły oraz w przypadku roztworów wodnych nie wymaga stosowania elektrolitu podstawowego. Sposób ten polega na ciągłym przepuszczaniu badanego roztworu przez termostatyzowane naczynko elektrolityczne w którym znajdują się zanurzone w roztworze elektrody: kroplowa elektroda rtęciowa i przepływowa elektroda kalomelowa przy czym spływająca z kroplowej elektrody rtęć jest bezpośrednio regenerowana w obiegu zamkniętym.

Zużyta rtęć przez zamknięcie rtęciowe znajdujące się u dołu naczynka elektrolitycznego przepływa do płuczki z bieżącą wodą, która porywając i przemywając rtęć tłoczy ją drobnymi porcjami przez kapilarę do rozdzielacza z przelewem, w którym rtęć zostaje osuszona i z którego przelewa się do zbiornika nad kroplową elektrodą rtęciową tworząc obieg zamknięty działający automatycznie.

W ściankę płuczki i zbiornik nad elektrodą wtopione są przewody platynowe do których podłącza się prosty układ elektryczny składający się ze źródła prądu i żarówki sygnalizujący zakłócenia w działaniu urządzenia zawierającego rtęć.

Jako źródło prądu do elektrolizy stosuje się układ tranzystorowy zasilany prądem z sieci. Natężenie prądu między elektrodami mierzy się i rejestruje w sposób ciągły za pomocą potencjometru kompensacyjnego z zakresem pomiarowym rozszerzonym przez zastosowanie dzielników napięcia lub mikroamperomierzem.

Taki układ elektryczny można zastąpić polarografem o wskazaniach bezpośrednich, posiadającym urządzenie do wykonywania pomiarów przy stałym potencjale elektrody wskaźnikowej. Wartość natężenia prądu mierzy elektrodami proporcjonalna do stężenia związków nitrowych w analizowanym roztworze jest porównywana z wartościami uprzednio uzyskiwanymi przy skalowaniu aparatu przeprowadzonym w tych samych warunkach oznaczania na roztworach modelowych.

Warunki oznaczenia, to znaczy temperaturę, szybkość przepływu badanego roztworu i czułość pomiaru ustala się każdorazowo dla konkretnych związków.

Skalowanie analizatora można wykonać dwoma sposobami. Porównuje się wskazania analizatora przy przepływie badanego roztworu przez naczynko elektrolityczne z wynikami oznaczania badanego związku w tym roztworze klasyczną metodą polarograficzną. Przy czym do kroplowej elektrody rtęciowej przykładają się potencjały: E_p przy którym oznaczany związek ulega redukcji na kroplowej elektrodzie rtęciowej, a następnie E_o najwyższy potencjał przy którym związek ten się nie redukuje, a potencjometr rejestruje tzw. „linię zerową” (I_o). Różnica natężenia prądu $\Delta I = I_p - I_o$ odpowiada zawartości oznaczanego związku w badanym roztworze oznaczonej klasyczną metodą polarograficzną.

Drugi sposób skalowania polega na przepuszczaniu przez analizator modelowych roztworów badanego związku i rejestrowaniu $\Delta I = I_p - I_o$ dla różnych zawartości tego związku w roztworach modelowych.

Analizator według wynalazku jest łatwy i prosty w obsłudze, w przypadku roztworów wodnych nie wymaga stosowania pomp dozujących. Można go stosować do oznaczania szeregu innych związków polarograficznie czynnych zarówno organicznych jak i nieorganicznych w surowkach poreakcyjnych z procesów i różnego rodzaju roztworach np. wodach ściekowych.

Przykład 1. Sposób oznaczania związków nitrowych według wynalazku jest wyjaśniony na przykładzie ciągłego oznaczania nitrobenzenu w warstwie wodnej surowki reakcyjnej otrzymanej z procesu katalitycznego redukcji nitrobenzenu do aniliny. Analizator jest przedstawiony na rysunku na którym fig. 1 przedstawia ogólny schemat, zaś fig. 2 przedstawia szczegółowy schemat naczynka elektrolitycznego z układem elektrod pomiarowych. Woda poreakcyjna zanieczyszczona między innymi nieprzereagowanym nitrobenzenem wpływa z szybkością $200 \text{ cm}^3/\text{godz}$ do naczynka elektrolitycznego 1 przez chłodniczkę 2 i odpływem 3 odprowadzana jest w sposób ciągły na zewnątrz aparatu. W roztworze przepływającym przez naczynko elektrolityczne zanurzone są elektrody: kroplowa elektroda rtęciowa 4 i przepływowa normalna elektroda kalomelowa 5. Oznaczenie wykonuje się w temperaturze 20°C . Zużyta rtęć spływa grawitacyjnie do U-rurki 6 stanowiącej zamknięcie rtęciowe, z której przelewa się do płuczki 7 z bieżącą wodą, która porywając i przemywając rtęć tłoczy ją przez kapilarę 8 drobnymi porcjami do rozdzielacza 9. Górnym odpływem rozdzielacza woda odpływa na zewnątrz aparatu a rtęć osuszona w U-rurce 10 przelewa się do zbiornika 11 nad kroplową elektrodą rtęciową. Elektrody połączone są z układem pomiarowym składającym się ze źródła prądu do elektrolizy — układu tranzystorowego zasilanego prądem z sieci oraz urządzenia do mierzenia natężenia prądu między elektrodami — potencjometru kompensacyjnego z układem pomiarowym rozszerzonym za pomocą dzielników napięcia. Do elektrody 4 przykładają się napięcia o potencjale $E = -0,8 \text{ V}$. Czułość potencjometru

nastawia się na $20\ \mu\text{A}$. Potencjometr kompensacyjny rejestruje w danym momencie natężenie prądu mierzy elektrodami I_p . Upřednio ustalono, że podczas przepływu przez analizator wody poreakcyjnej niezawierającej nitrobenzenu, przy zachowaniu tych samych warunków pomiarowych potencjometr wskazywał natężenie prądu I_o (linia zerowa). Na podstawie skalowania aparatu zostało ustalone, że przyrost natężenia prądu $\Delta I = I_p - I_o = 10\ \mu\text{A}$ odpowiada zawartości nitrobenzenu w analizowanym roztworze $x = 0,005\%$.

Przykład II. Ciągłe oznaczenie 2,4-dwunitrotoluenu w surówce reakcyjnej otrzymywanej z procesu katalitycznej redukcji 2,4-dwunitrotoluenu do toluilenodwuaminy.

Surówka reakcyjna stanowiąca około 50% roztwór wodny toluilenodwuaminy zanieczyszczonej nieprzereagowanym 2,4-dwunitrotoluenem przepływa z prędkością $200\ \text{cm}^3/\text{godz}$ przez naczynko elektrolityczne. Temperatura oznaczenia wynosi 70°C . Do kroplowej elektrody rtęciowej przykładą się napięcie $E_p = 0,9\ \text{V}$ przy czułości potencjometru $50\ \mu\text{A}$ i rejestruje w sposób ciągły odpowiadające mu natężenie prądu między elektrodami I_p . Następnie do elektrody rtęciowej przykładą się napięcie $E_o = 0,4\ \text{V}$ i rejestruje natężenie prądu I_o . W momencie dokonywania odczytu $\Delta I = I_p - I_o = 10\ \mu\text{A}$. Na podstawie upřednio wykonanego skalowania aparatu ustalono, że taki przyrost natężenia prądu między elektrodami odpowiada zawartości 2,4-dwunitrotoluenu w badanym roztworze $Y = 0,05\%$.

Przykład III. Ciągłe oznaczanie p-chloronitrobenzenu w surówce reakcyjnej otrzymywanej z procesu katalitycznej redukcji p-chloronitrobenzenu do p-chloroaniliny.

Surówkę reakcyjną stanowiącą mieszaninę chloroaniliny z wodą (3 + 1) wypływającą z reaktora rozcieńcza się 0,1 n roztworem kwasu solnego w acetonie w stosunku 10 części wagowych tego roztworu na 1 część surówki. Tak otrzymaną mieszaninę z szybkością $200\ \text{cm}^3/\text{godz}$ wprowadza się do analizatora przy pomocy precyzyjnej pompy dozującej, w której mieszanina ulega dokładnemu wymieszaniu i ujednoliceniu.

Do elektrody rtęciowej przykładą się potencjał $E_p = 0,06\ \text{V}$ przy czułości pomiaru $50\ \mu\text{A}$ i rejestruje w sposób ciągły natężenie prądu między elektrodami I_p . Następnie do elektrody rtęciowej przykładą się potencjał $E_o = 0,9\ \text{V}$ i rejestruje linię zerową I_o . Oznaczenie wykonuje się w temperaturze 20°C . W momencie dokonywania odczytu $\Delta I = I_p - I_o = 25\ \mu\text{A}$. Na podstawie upřednio wykonywanego skalowania aparatu ustalono, że taki przyrost natężenia prądu między elektrodami odpowiada zawartości p-chloronitrobenzenu w surówce reakcyjnej $z = 0,3\%$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oznaczania związków nitrowych w roztworze amin aromatycznych metodą amperometryczną polegający na ciągłym przepuszczaniu analizowanego roztworu przez naczynko elektrolityczne z kroplową elektrodą rtęciową i przepływową elektrodą kalomelową zanurzonymi w analizowanym roztworze i porównywaniu wartości natężenia prądu pomiędzy elektrodami z wynikami uzyskanymi upřednio na podstawie skalowania aparatu przeprowadzonego w tych samych warunkach oznaczania na roztworach modelowych, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się obieg zamknięty rtęci wypływającej z kroplowej elektrody rtęciowej przez wprowadzanie zużytej rtęci z naczynka elektrolitycznego do płuczki z bieżącą wodą, która porywając i przemywając rtęć tłoczy ją drobnymi porcjami przez kapilarę do rozdzielacza z przelewem, z którego rtęć po osuszeniu przelewa się do zbiornika nad kroplową elektrodą rtęciową.

2. Analizator do oznaczania związków nitrowych w roztworze amin aromatycznych metodą amperometryczną, w którego skład wchodzi układ do elektrolizy związków nitrowych zawierający termostatyzowane naczynko elektrolityczne z chłodniczką kroplową elektrodą rtęciową ze zbiornikiem rtęci i przepływową elektrodą kalomelową, układ elektryczny do pomiaru natężenia prądu między elektrodami oraz rejestrator, z n a m i e n n y t y m, że układ do elektrolizy połączony jest z układem do ciągłej regeneracji zużytej rtęci, który składa się z płuczki z bieżącą wodą (7) połączonej u—rurką (6) z naczynki elektrolitycznym (1), kapilary (8) do tłoczenia rtęci strumieniem wody, rozdzielacza (9) zakończonego zamkniętym rtęciowym w kształcie u—rurki (10) połączonej ze zbiornikiem (11) nad elektrodą rtęciową.

3. Analizator według zastrz. 2, z n a m i e n n y t y m, że zawiera wmontowane w płuczkę (7) i zbiornik nad kroplową elektrodą rtęciową (11) urządzenia sygnalizujące zakłócenia w obiegu rtęci.

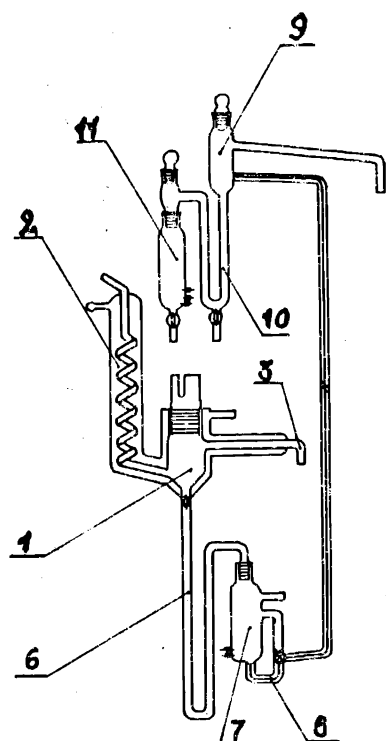


Fig. 1

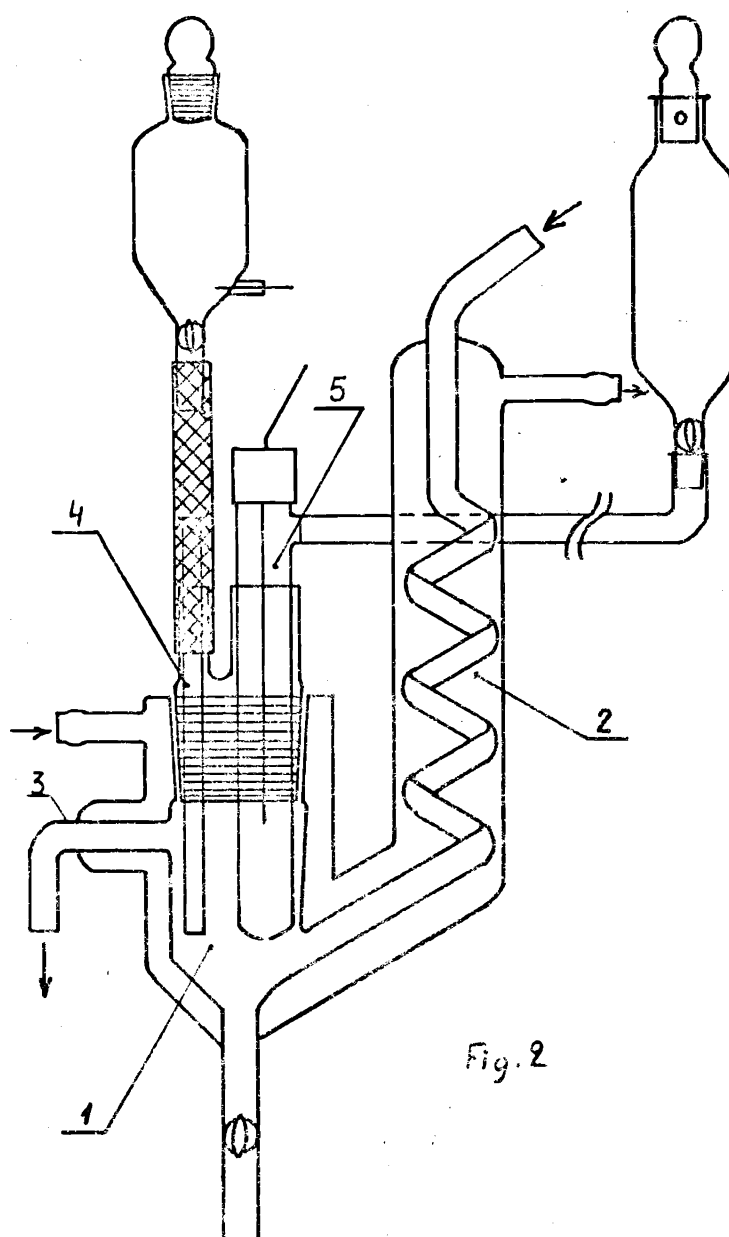


Fig. 2