



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239708

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 12 01 84
(21) PV 268-84

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 31/22

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

HALÁMEK EMIL doc. ing. CSc., VÝSKOV, PŘIKRYL FRANTIŠEK prof. ing. CSc.,
BRNO, SOUČEK JAN doc. RNDr., VÝSKOV, TESÁREK JIŘÍ ing., PRAHA,
KELLNER JOSEF doc. ing. CSc., VEVERKA VÁCLAV, VÝSKOV, KALÁŠKOVÁ OLGA,
LHOTA, KREMLIČKA ANTONÍN, VÝSKOV

(54) Způsob analýzy aktivního chloru

Řešení se týká zlepšení stávajících metod analýzy aktivního chloru při zabezpečení detekce a rychlé kontroly obsahu aktivního chloru. Uvedeného účelu se dosáhne tak, že se vzorek obsahující aktivní chlor nechá reagovat s azobarvivem, například naftylazobenzen-p-sulfonatem sodným v roztoku nebo na nosiči, například papíru a podle doby, za kterou proběhne barevná změna, se určí přítomnost a koncentrace aktivního chloru ve vzorku.

Indikátorový systém umožňuje jednoduché stanovení aktivního chloru. Může být využit pro analýzy bělicích lázní používaných při zpracování celulózy a papíru i v textilním průmyslu.

Vynález se týká způsobu analýzy aktivního chloru v roztoku.

Stanovení aktivního chloru je řešeno především metodou jodometrické titrace. Pro detekci byla využita i kolorimetrie, kdy chlor reaguje s činidlem v roztoku nebo na nosiči za současné změny zbarvení.

Jako činidlo byl použit 4-dimethylazobenzen-2-karboxylová kyselina. Byla rozpuštěna v methanolu a tímto roztokem nasycena křemelina. Zbarvení impregnované křemeliny se mění plynným chlorem nebo i chlorovodíkem. Mez detekce činí 100 μg chloru, viz pat. PLR, č. 112060.

Na reakci chloru s o-toluidinem jsou založeny průkazníkové trubičky Dräger, viz Leichnitz, K.: Prüfröhrchen Taschenbuch, 5. vydání. Drägerwerke AG Lübeck 1982. Chlor je možno také detegovat reakcí s vanilinaldazinem, viz pat. NSR č. 2107879.

Vedle barevných reakcí jsou využity reakce srážecí, kdy chlor je redukován na chlorid a tento reaguje s dusičnanem stříbrným na chlorid stříbrný, který se na papíru pod zdrojem ultrafialového záření fotolyzuje na kovové stříbro a densitometricky se vyhodnocují vzniklé hnědé skvrny, viz pat. NDR č. 124554.

Pro stanovení chloru v ovzduší byl vyvinut přístroj na principu voltametrické indikace platinovými elektrodami, viz pat. Velké Británie, č. 1423314.

Uvedené způsoby analýzy jsou vhodné pro detekci nebo stanovení chloru volného i vázaného v různých oxidačních stupních. To umožňuje aplikaci uvedených způsobů zejména pro kontrolu ovzduší.

Na analýzu roztoků, s výjimkou jodometrické titrace jsou tyto postupy méně vhodné, především z hlediska selektivity. Detekce chloru 4-dimethylazobenzen-2-karboxylovou kyselinou je rušena přítomností minerálních kyselin a zásad.

Pro stanovení aktivního chloru, tedy chloru, který se uvolňuje po okyselení a je schopen dále oxidovat, vždy nevyhovují uvedené způsoby analýzy.

Podstata způsobu analýzy aktivního chloru záleží na tom, že se vzorek obsahující aktivní chlor nechá reagovat s azobarvivem, například naftylazobenzen-p-sulfonem sodným v roztoku nebo na nosiči, například papíru a podle doby, za kterou proběhne barevná reakce, se určí přítomnost a koncentrace aktivního chloru ve vzorku.

Hlavní výhody způsobu analýzy aktivního chloru podle tohoto vynálezu spočívají v tom, že lze jednoduše zabezpečit kontrolu zejména chlornanových roztoků do 3 % obsahu aktivního chloru. Ve srovnání s jodometrickou titrací, kterou se dosud tato kontrola provádí, je způsob analýzy podle tohoto vynálezu podstatně rychlejší.

P ř í k l a d 1

Byl připraven zásobní vodně methanolvý roztok 1-(2-hydroxylnaftylazo)-benzen-4-sulfonenu sodného koncentrací 10 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, zásobní roztok chlornanu vápenatého o koncentraci $1\cdot 10^{-2}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a hydrogenftalanové tlumivé roztoky o koncentraci $1\cdot 10^{-1}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ o pH 1 až 5.

Do temperované kyvety o délce hrany 10 mm bylo dávkováno při teplotě 20 °C po 2 ml pufru o pH 1,0; 3,0 a 5,0 0,2 ml roztoku barviva a 2 ml roztoku chlornanu vápenatého, připraveného zředěním zásobního roztoku tak, aby byla vytvořena sada dvaceti roztoků o koncentracích $1\cdot 10^{-2}$ do $1\cdot 10^{-4}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ po jedné desetinné molu. Změna zbarvení v závislosti na použité koncentraci byla graficky vyhodnocena podle změny času, za který se původní roztok

odbarvil.

Měření byla prováděna na dvoupaprskovém registračním spektrofotometru při konstantní vlnové délce 490 nm s využitím temperovaného nástavce s kyvetou o délce hrany 10 mm.

Minimální stanovitelná koncentrace byla $5,2 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ aktivního chloru ve vzorku.

P ř í k l a d 2

Bylo připraveno 20 roztoků chlornanu vápenatého o koncentraci od $1 \cdot 10^{-1}$ do $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ po jedné desetinné. Do zkumavek bylo pipetováno po 2 ml hydrogenftalanového tlumivého roztoku o koncentraci $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a pH 1; 3 a 5. Bylo doplněno 0,2 ml roztoku 1-(2-hydroxynaftylazo)-benzen-4-sulfonanu sodného.

Po přidavku 2 ml chlornanového roztoku byl na stopkách odečítán čas, za který nastala vizuálně výrazná změna zbarvení. Bylo zjištěno, že při časovém intervalu delším než 60 sekund obsahuje zkoumaný roztok méně než 0,5 % aktivního chloru. Obsah 0,5 % chloru odpovídá intervalu, kdy proběhne odbarvení za 40 ± 10 sekund. Pokud se zkoumaný roztok odbarví za 20 ± 5 sekund, obsahuje 1 % aktivního chloru.

Pro obsah aktivního chloru vyšší než 2 % odpovídá doba, za kterou se analyzovaný roztok odbarví, času kratšímu než 20 sekund.

P ř í k l a d 3

Byl připraven roztok rezorcin-azobenzen-p-sulfonanu sodného v 50 % methanolu o koncentraci $15 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Byly připraveny tlumivé roztoky o pH 1 až 7 po 0,5. Dále byl připraven vodný roztok chlornanu vápenatého o koncentraci $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Ředěním po 0,1 molu byla připravena sada roztoků o koncentraci $1 \cdot 10^{-2}$ až $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Do zkumavek bylo pipetováno po 2 ml tlumivého roztoku, 0,2 ml roztoku rezorcin-azobenzen-p-sulfonanu sodného.

Reakce byla zahájena přidavkem 2 ml chlornanového roztoku a při konstantní teplotě 20°C byla pro každou koncentraci aktivního chloru vyhodnocena časová změna, která odpovídala změně zbarvení. Měření byla prováděna na dvoupaprskovém registračním spektrofotometru, který byl vybaven temperovaným nástavcem s kyvetou o délce hrany 10 mm.

Uvedeným postupem bylo stanoveno $7 \mu\text{g}$ aktivního chloru v 1 ml. Při vizuálním hodnocení časové závislosti na změně zbarvení, provedené shodně, ale bez temperace, bylo zjištěno, že roztoky, které obsahovaly méně než 1 %, měnily své zbarvení v časovém intervalu nad 60 sekund. Roztoky, které obsahovaly 1 až 3 % aktivního chloru měnily své zbarvení v intervalu 30 až 15 sekund.

P ř í k l a d 4

Rozpuštěním 2,5 g 1-(2-hydroxynaftylazo)-benzen-4-sulfonanu sodného ve směsi methanol-voda v objemovém poměru 1 : 1 v celkovém objemu 250 ml byl připraven zásobní roztok barviva. Tím byly impregnovány proužky chromatografického papíru Whatman 1 o rozměrech 10×50 mm tak, aby 1 g papíru obsahoval 5 mg barviva.

Byly připraveny roztoky chlornanu vápenatého o obsahu 0,2 až 5,0 % aktivního chloru po 0,2 %. Tyto roztoky byly vytemperovány na 10, 25, 30, 40 a 60°C . Pro každou teplotu byla použita 3 paralelní měření.

Po vytemperování na danou teplotu byl ponořen naimpregnovaný papír a odečten čas, za který se papír odbarvil. Bylo zjištěno, že s teplotou rostla i rychlost odbarvení indikátorového papírku. Roztoky s obsahem aktivního chloru nad 5 % odbarvovaly papírek za dobu

kratší než 2 sekundy.

Příklad 5

Byl připraveny vodné roztoky chlornanu vápenatého, benzenchlorsulfonamidu v 1,2-dichlor-ethanu o obsahu 0,5; 1,0 a 3,0 % aktivního chloru. Potom byly impregnovány proužky chromatografického papíru o rozměrech 10 x 50 mm nasyceném vodným roztokem 1-(2-hydroxynaftylazo)benzen-4-sulfonanu sodného tak, aby na 1 g papíru Whatman 1 připadalo 5 mg barviva.

Po vysušení byly papírky ponořeny do jednotlivých roztoků, které obsahují aktivní chlor. Při teplotě 20 °C byl měřen čas, za který došlo k odbarvování papírků. Pro každou koncentraci a každou látku bylo vlastní provedení zkoušky a pozorování 3krát opakováno.

Chlornanové roztoky o obsahu 1 % aktivního chloru odbarvily indikátorový papírek do 25 sekund, benzenchlorsulfonamidové do 35 sekund.

Použití barevných roztoků a impregnovaných papírků arylazobenzen-p-sulfonanem sodným umožňuje detekci i stanovení aktivního chloru v roztoku. To při znalosti zředění a času, za který se příslušný indikátorový roztok nebo papírek odbarví, dovoluje s přesností 0,2 % určit obsah aktivního chloru a tím i jeho kvalitu.

Indikátorový systém podle tohoto vynálezu umožňuje rychlé a jednoduché zjištění kvality roztoků obsahujících aktivní chlor. Tím je dosaženo i vyšší efektivity pracovního procesu při současném snížení materiálových nákladů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob analýzy aktivního chloru vyznačený tím, že se vzorek obsahující aktivní chlor nechá reagovat s azobarvivem, například naftylazobenzen-p-sulfonanem sodným v roztoku nebo na nosiči, například papíru a podle doby, za kterou proběhne barevná změna, se určí přítomnost a koncentrace aktivního chloru ve vzorku.