

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

242288
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 27/48

(22) Prihlášené 13 12 84
(21) [PV 9701-84]

(40) Zverejnené 31 08 85

(45) Vydané 15 09 87

(75)

Autor vynálezu

LEŽOVIČ ALFONZ ing.; ŠINGLIAR MICHAL doc. ing. CSc.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob súčasného stanovenia voľného kyanovodíka a acetónu
v acetónkyanhydríne

1

2

Riešenie sa zaoberá postupom súčasného stanovenia voľného kyanovodíka a acetónu v acetónkyanhydríne polarografickou metódou. Ako základný elektrolyt sa použije roztok, ktorý sa skladá z 90 g octanu amónneho, 180 cm³ ľadovej kyseliny octovej, 65 g síranu hydrazínu a 90 g dihydrogénfosforečnanu sodného v 1 litri roztoku. pH roztoku je $3,5 \pm 0,1$.

Vynález sa týka spôsobu súčasného stanovenia voľného kyanovodíka a acetónu v acetónkyanhydríne polarografickou metódou.

Acetónkyanhydrín je látka nestála a rada sa rozkladá na acetón a kyanovodík. Pre sledovanie stupňa rozkladu je potrebné stanoviť vedľa seba obidva produkty rozkladu. Na stanovenie sa používajú metódy titračné, chromatografické i polarografické [Hoffmann E.: Zeit. anal. chem. **169**, 258 (1957). Hetman J.: J. Appl. Chem. **10**, 16 (1968). Kramer O. N.: Anal. Chem. **38**, 834 (1966)] i metódy spektrometrické [Bark L. S., Higginson H. G.: Talanta **1**, 471 (1964)]. Pri všetkých týchto metódach sa kyanovodík obyčajne z kyslého prostredia vyfúka dusíkom do roztoku hydroxidu sodného a tu sa stanoví niektorou zo spomínaných metód.

Súčasný stanovenie kyanovodíka a acetónu nie je popísané.

Pri polarografickom stanovení kyanovodíka ide o redukciu kyanidu ortuťnatého. Bolo zistené [Tomeš J.: Coll. Czechoslov. Chem. Commun. **9**, 81 (1937)], že pre zmenu polvlnového potenciálu redukcie platí vzťah:

$$E(1/2) = E^{\circ}(\text{Hg}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^{+}] + K \quad (1)$$

Zmenou pH o jednotku sa polvlnový potenciál posunie o 0,058 V k pozitívnejším hodnotám. Iní autori [Newman L., Cabral J. O., Hume O. N.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 1814 (1958); Canterford D. K.: Anal. Chem. **47**, 88 (1975)] potvrdili platnosť tejto rovnice, ale zistili, že platí len pre oblasť pH od 5,5 do 9,5. Pri nižšom pH ako 5,5 dochádza k väčšiemu posunu polvlnového potenciálu, než ako by určovala rovnica (1).

Podstatou tohto vynálezu je spôsob súčasného stanovenia voľného kyanovodíka a acetónu v acetónkyanhydríne polarograficky, ktorý sa uskutočňuje tak, že ako základný elektrolyt sa použije roztok, ktorý sa skladá z 90 g octanu amónneho, 180 cm³ ľadovej kyseliny octovej, 65 g síranu hydrazínu a 90 g dihydrogénfosforečnanu sodného v 1 litri roztoku a ktorého pH je 3,5 ± 0,1.

Bolo zistené, že pri hodnotách pH pod 5 je hodnota polvlnového potenciálu ovplyvňovaná tiež koncentráciou kyanovodíka.

Keď sa chce stanoviť kyanovodík a acetón súčasne, musí sa stanovovať ich pri pH pod 5. Kyanovodík anodickou oxidáciou, acetón katodickou redukciou jeho hydrazónu, keď predtým sa pridá dostatočný nadbytok hydrazínu [Turjan J. I., Tolstikova V. A., Strelkova N. A.: Zavod. lab. **35**, 1320 (1969)].

Pretože v kyslom prostredí kyanovodík je vo forme nedisociovej, môže ľahko z prostredia uniknúť. Nesmie sa preto roz-

tok prefukovať dusíkom, aby sa odstránili prvá a druhá vlna kyslíku.

Pri pH 3,5 a koncentrácii kyanovodíka 10⁻⁴ M je rozdiel medzi polvlnovým potenciálom prvej vlny kyslíka a anodickou vlnou kyanovodíka 0,2 V, čo je dostačujúce na ich rozlíšenie. Podobne pri tomto pH je rozdiel polvlnových potenciálov medzi druhou vlnou hydrazónu acetónu tiež dostatočne veľký na ich rozlíšenie pri derivačnom zapojení registrácie prúdu.

Pre overenie tejto možnosti sa pripraví modelové roztoky. Štandardný roztok kyanidu sa pripraví rozpustením 0,241 g kyanidu draselného v asi 60 ml 0,1 M roztoku hydroxidu draselného a doplní sa roztokom toho istého hydroxidu na 100 ml. Štandardný roztok acetónu sa pripraví rozpustením 1,27 ml acetónu kvality p. a. a doplní sa vodou na 1 liter.

Pre polarografické merania sa použije základný elektrolyt tohto zloženia: 90 g octanu amónneho, 180 cm³ ľadovej kyseliny octovej, 65 g síranu hydrazínu a 90 g dihydrogénfosforečnanu sodného rozpustí sa v odmernej banke objemu 1 000 cm³, v ktorej je asi 600 ml redistilovanej vody. Po rozpustení sa doplní roztok vodou po značku.

Zhotovenie kalibračnej krivky:

Do odmernej banky objemu 50 cm³ sa napipetuje 10 cm³ základného elektrolytu, postupne 0,5 až 8 cm³ štandardného roztoku acetónu a kyanidu draselného. Pre uvoľnenie kyanovodíka z kyanidu pridá sa postupne 0,5 až 8 cm³ 1 M kyseliny octovej. Roztok sa potom doplní vodou po značku, banka sa uzavrie zátkou a po 20 minútach státi pri teplote 22 °C sa naleje do polarografickej nádoby, ktorá sa uzavrie zátkou. Roztok sa ihneď polarografuje anodickou oxidáciou pri napätí -0,6 V a zaregistruje sa polarografická vlna kyanovodíka, potom katodickou redukciou pri rovnakom napätí a registruje sa vlna hydrazónu acetónu.

Štatistickým vyhodnotením získaných polarografických vln sa získajú hodnoty lineárnych závislostí výšky vlny od množstva prítomného kyanovodíka a acetónu. Regresná priamka pre kyanovodík je:

$$\gamma = 2,8503 \cdot 10^4 x$$

pre acetón

$$\gamma = 8,2413 \cdot 10^4 x$$

γ = výška vlny v mm. x = koncentrácia stanovovanej látky v móloch na liter.

Stanovenie manipulačných strát kyanovodíka:

Pri prelievaní roztoku vzorky z odmernej banky do polarografickej nádoby môže dôjsť k čiastočnému úniku kyanovodíka. Tieto straty sa stanovujú polarografovaním

štandardného roztoku kyanidu v otvorenej polarografickej nádobe ihneď po naliatí a potom každé 3 minúty. Úbytok kyanovodíka s časom je lineárny a extrapoláciou na nulový čas sa zistí, že straty kyanovodíka sú od 1,2 do 2,9 % podľa toho, aká je východisková koncentrácia kyanovodíka.

Ak sa namerané polarogramy budú vyhodnocovať pomocou kalibračnej krivky, potom chyba spôsobená stratami sa bude kompenzovať.

Príklad 1

Do odmernej banky objemu 50 ml sa na-

pokus	koncentrácia daná [mg/cm ³]		koncentrácia stanovená [mg/cm ³]	
	HCN	CH ₃ COCH ₃	HCN	CH ₃ COCH ₃
1	3,00	3,00	2,86	3,15
2	3,00	3,00	3,12	2,89
3	3,00	3,00	2,90	3,12
4	3,00	3,00	2,89	2,88
5	3,00	3,00	3,01	2,90
6	3,00	3,00	3,03	3,17
7	3,00	3,00	2,88	3,05

Príklad 2

Postupuje sa ako v príklade 1, len miesto štandardných roztokov kyanovodíka a acetónu sa napipetuje acetónkyanhydrín. V roz-

toku sa obsah acetónu a kyanovodíka stanoví doteraz používanými metódami. Paralelne sa stanoví obsah týchto látok postupom ako v príklade 1. Výsledky:

% dané		% zistené	
HCN	CH ₃ COCH ₃	HCN	CH ₃ COCH ₃
0,240	0,144	0,233	0,139
		0,236	0,143
		0,239	0,140
		0,240	0,144

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob súčasného stanovenia voľného kyanovodíka a acetónu v acetónkyanhydríne polarograficky, vyznačujúci sa tým, že ako základný elektrolyt sa použije roztok, ktorý sa skladá z 90 g octanu amónne-

ho, 180 cm³ ľadovej kyseliny octovej, 65 g síranu hydrázínu a 90 g dihydrogénfosforečnanu sodného v 1 litri roztoku a ktorého pH je $3,5 \pm 0,1$.