



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237 054

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 17 02 83
(21) PV 1062-83

(51) Int. Cl.³
G 01 N 30/02

(40) Zveřejněno 19 11 84
(45) Vydáno 01.10 87

(75)
Autor vynálezu

NOVROČÍK JAN ing. CSc.,
NOVROČÍKOVÁ MARTA ing.,
PALACKÁ DANUŠE, VALAŠSKÉ MEZIRŘÍČÍ

(54)

Způsob stanovení dusíkatých zásad ve vodách

Vynález řeší způsob stanovení dusíkatých zásad ve vodách, obsahujících tyto látky v koncentracích do 10^{-2} g. l⁻¹ za současné přítomnosti aromatických a alifatických uhlovodíků, fenolů a jejich degradačních produktů, chromatografickou analýzou. Jeho podstatou je, že se vzorek analyzované vody okyselí minerální kyselinou rozpustnou ve vodě do pH = 2 a nechá se protéct objemovou rychlostí 1,0 až $4,0 \cdot 10^{-8}$ m³ . s⁻¹ přes systém sériově zapojených mikrokolonek s náplní sulfonového kopolymeru styrenu a divinylbenzenu o zrnění 0,05 až $0,15 \cdot 10^{-3}$ m. Dusíkaté látky se uvolní vodným roztokem hydroxidu amonného o koncentraci 20 až 26 % hmot. eluují se metanolem a eluát se po přidání vnitřního standartu chromatograficky analyzuje.

Vynález řeší způsob stanovení dusíkatých zásad ve vodách, obsahujících tyto látky v koncentracích do 10^{-2} g.l⁻¹ za současné přítomnosti aromatických a alifatických uhlovodíků, fenolů a jejich degradačních produktů, chromatografickou analýzou.

Průmyslové odpadní vody zejména z koksochemických podniků a plynáren obsahují proměnlivé množství dusíkatých zásad, reprezentovaných především pyridinem, isochinolinem, chinolinem, anilinem a jejich alkylhomology. Vyšší koncentrace těchto látek ve vodách lze stanovit potenciometrickou titrací sumárně jako pyridin, tato metoda však neumožňuje stanovení množství jednotlivých složek, rovněž nelze takto bez předchozího zakonzentrování zahuštěním stanovit koncentrace dusíkatých látek pod 10^{-2} g.l⁻¹. Při zahušťování vzorku navíc dochází k částečným ztrátám dusíkatých zásad vlivem jejich těkání. Dostupná literatura poskytuje velmi málo informací o možnostech předkonzentrování dusíkatých zásad z odpadních vod a následující chromatografií plyn - kapalina. Je popsána možnost stanovit tyto látky přímým nástřikem vody na chromatografickou kolonu bez předchozí předkonzentrace, avšak pouze u koncentrací nad 400 mg . l⁻¹. Nižší koncentrace mohou být tímto způsobem stanoveny jen po jejich předchozím zakonzentrování z velkého objemu vody buď na tuhý sorbent, nebo do organické kapaliny pokud možno minimálně mísitelné s vodou. Neuspěly ani pokusy o předkonzentraci organických látek, mimo jiné i pyridinu, na divinylbenzen-styrenovém kopolymeru s následující plynovou chromatografií na Chromosorbu 102, neboť při koncentraci pyridinu 50 až 500 mg . l⁻¹ bylo dosaženo velmi nízké vratnosti v oblasti 10 %, což znesnadňuje a zneprůstňuje analýzu. Rovněž při pokusech o extrakci dusíkatých zásad z odpadních vod chloroformem, 1,2-dichlorethanem a dietyleterem byl konstatován velmi nízký stupeň extrakce, a tedy předkonzentrování

organických zásad do organického rozpouštědla, což analýzu ztěžuje a činí ji nepřesnou. Dosavadními známými postupy nelze při koncentracích organických zásad ve vodách pod $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ provést zakoncentrování dusíkatých zásad s dostatečnou účinností, což je dáno jejich polaritou a poměrně dobrou rozpustností ve vodě a ve většině případů i přítomností dalších organických látek. Důsledkem je, že při plynověchromatografické analýze extraktu je získán zkreslený záznam /komplikovaný navíc přítomností pík aromatických uhlovodíků eluujících v některých případech společně s dusíkatými zásadami/ vedoucí k nepřesným a nesprávným výsledkům stanovení množství těchto látek.

Tyto nedostatky odstraňuje způsob stanovení množství dusíkatých zásad podle vynálezu. Jeho podstatou je, že se vzorek analyzované vody okyslí minerální kyselinou rozpustnou ve vodě do $\text{pH} = 2$ a nechá se protéci objemovou rychlostí $1,0 \text{ až } 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ přes systém sériově zapojených mikrokolonek s náplní sulfonovaného kopolymeru styrenu a divinylbenzenu o zrnění $0,05 \text{ až } 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Dusíkaté látky se uvolní vodním roztokem hydroxidu amonného o koncentraci $20 \text{ až } 26 \text{ \%}$, ^{Amor.} eluují se metanolem a eluát se po přidání vnitřního standardu chromatograficky analyzuje.

Výhodou tohoto způsobu stanovení je zvýšená přesnost analýzy, nenáročnost sorpčního systému pokud jde o použitý sorbent a konstrukci zařízení. Na pracovištích v průmyslových a vodohospodářských organizacích je možno podstatně zvýšit četnost stanovení jednotlivých dusíkatých zásad i jejich celkový obsah

Byly stanoveny tyto koncentrace dusíkatých zásad v $\text{g} \cdot \text{l}^{-1} \times 10^{-3}$: pyridin 0,55; 2-methylpyridin 0,54; 3-methylpyridin 0,52; 4-methylpyridin 0,51; 2,5-dimethylpyridin 0,52; 2,6-dimethylpyridin 0,53; 3,4-dimethylpyridin 0,52; 2,4,6-trimethylpyridin 0,52; 2,3,5-trimethylpyridin 0,53; 2,3,4-trimethylpyridin 0,52; chinolin 0,52; isochinolin 0,52 a anilin 0,50.

Příklad 3

Katexová pryskyřice uvedená v příkladu 1 o zrnění $0,05 \text{ až } 0,10 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ se nejprve podrobí extrakci methanolem na Soxhletevě

pryskyřice extrahována v Soxhletově přístroji methanolem po dobu 8 hod. a nakonec promyta čtyřnásobným objemem destilované vody. Suspenzí ionexu v destilované vodě se naplní systém dvou sériově zapojených mikrokolonek /každá objem cca $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ /, z nichž první je hlavní a druhá pojistná. Obě kolenky jsou spojeny zábrusem, nad nímž je zatavena porézní frit. Naplněným systémem mikrokolonek se pod tlakem inertního plynu nechá prokapat postupně 10 ml destilované vody, 2 až 3 ml 4M HCl a opět 10 ml destilované vody. Stejnou rychlostí se systémem nechá prokapat 200 ml destilované vody, do níž byly postupně v koncentraci $0,6 \times 10^{-3} \text{ g.l}^{-1}$ přidány tyto dusíkaté zásady: pyridin, 2-methyl-, 3-methyl- a 4-methylpyridin, 2,5-, 2,6- a 3,4-dimethylpyridin, 2,4,6-, 2,3,5- a 2,3,4-trimethylpyridin, chinolin, isochinolin a anilin. Zakontaminovaná voda byla před analýzou okyselena 36,5 %-ní kyselinou chlorovodíkovou p.a. na $\text{pH} = 2$. Po prosátí analyzované vody se dvojice mikrokolonek rozpojí a zachycené dusíkaté zásady se uvolní 1 ml 25 %-ního roztoku hydroxidu amonného p.a., eluují se 2 až 5 ml methanolu p.a. a analyzují kapilární chromatografií plyn - kapalina jednak bez a jednak se standardním přídatkem /např. 2,3- nebo 2,4-dimethylpyridin/ na skleněné kapilární koloně o délce 15 m smočené FFAP nebo jinou zakotvenou fází. Vyhodnocením chromatografického záznamu byla experimentálně nalezena sumární koncentrace všech dusíkatých zásad $6,9 \times 10^{-3} \text{ g.l}^{-1}$, což je 88,5 % celkového množství látek, jímž byla analyzovaná voda zkontaminována. Experimentálně byly zjištěny tyto koncentrace dusíkatých zásad v $\text{g.l}^{-1} \times 10^{-3}$: pyridin 0,56; 2-methylpyridin 0,54; 3-methylpyridin 0,52; 4-methylpyridin 0,53; 2,5-dimethylpyridin 0,52; 2,6-dimethylpyridin 0,53; 3,4-dimethylpyridin 0,54; 2,4,6-trimethylpyridin 0,52; 2,3,5-trimethylpyridin 0,53; 2,3,4-trimethylpyridin 0,52; chinolin 0,55; isochinolin 0,54 a anilin 0,50.

Příklad 2

Postupem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo HCl se použije H_2SO_4 stejné koncentrace, se analyzuje 200 ml destilované vody, do níž byly postupně v koncentraci $0,6 \times 10^{-4} \text{ g.l}^{-1}$ přidány dusíkaté zásady uvedené v příkladu 1. Experimentálně nalezená sumární koncentrace dusíkatých zásad je $6,8 \times 10^{-4}$, což je 87,2 % celkového množství, jímž byla voda zkontaminována.

Byly stanoveny tyto koncentrace dusíkatých zásad v $\text{g.l}^{-1} \times 10^{-3}$: pyridin 0,55; 2-methylpyridin 0,54; 3-methylpyridin 0,52; 4-methylpyridin 0,51; 2,5-dimethylpyridin 0,52; 2,6-dimethylpyridin 0,53; 3,4-dimethylpyridin 0,52; 2,4,6-trimethylpyridin 0,52; 2,3,5-trimethylpyridin 0,53; 2,3,4-trimethylpyridin 0,52; chinolin 0,52; isochinolin 0,52 a anilin 0,50.

Příklad 3

Katexová pryskyřice uvedená v příkladu 1 o zrnění 0,05 až 0,10 $\cdot 10^{-3}$ m se nejprve podrobí extrakci methanolem na Soxhletově přístroji po dobu 8 hod. a potom se zbaví zbývajících nečistot trojím opakovaným rozmícháním s dvojnásobným objemem roztoků uvedených v příkladu 1. Postupem uvedeným v příkladu 1 s tím rozdílem, že místo HCl se použije H_3PO_4 stejné koncentrace a že pro uvolnění dusíkatých zásad se použije roztoku hydroxidu amonného o koncentraci 20 %, se analyzuje 200 ml destilované vody zkontaminované dusíkatými zásadami stejným způsobem jako v příkladu 1, obsahující navíc $0,4 \times 10^{-3}$ g fenolu, $0,3 \times 10^{-3}$ g p-kresolu, $0,2 \times 10^{-3}$ g 2,5-xylenolu, $0,2 \times 10^{-3}$ g benzenu, $0,2 \times 10^{-3}$ g toluenu, $0,3 \times 10^{-3}$ g p-xylenu, $0,15 \times 10^{-3}$ g naftalenu a $0,1 \times 10^{-3}$ g 1-methylnaftalenu. Experimentálně nalezená sumární koncentrace dusíkatých zásad je $6,9 \times 10^{-3} \text{ g.l}^{-1}$, což je 88,5 % celkového množství těchto látek. Chromatograficky byly nalezeny tyto koncentrace dusíkatých zásad v $\text{g.l}^{-1} \times 10^{-3}$: pyridin 0,54; 2-methylpyridin 0,54; 3-methylpyridin 0,53; 4-methylpyridin 0,53; 2,5-dimethylpyridin 0,56; 2,6-dimethylpyridin 0,54; 2,3,5-trimethylpyridin 0,55; 2,3,4-trimethylpyridin 0,52; chinolin 0,53; isochinolin 0,52 a anilin 0,50.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

237 054

Způsob stanovení dusíkatých zásad ve vodách, obsahujících tyto látky v koncentracích do $10^{-2} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ za současné přítomnosti aromatických a alifatických uhlovodíků, fenolů a jejich degradačních produktů, chromatografickou analýzou, vyznačující se tím, že se vzorek analyzované vody okyselí minerální kyselinou rozpustnou ve vodě do $\text{pH} = 2$, nechá se protéci objemovou rychlostí $1,0 \text{ až } 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ přes systém sériově zapojených mikrokolonek s náplní sulfonovaného kopolymeru styrenu a divinylbenzenu o zrnění $0,05 \text{ až } 0,15 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, dusíkaté látky se uvolní vodným roztokem hydroxidu amonného o koncentraci 20 až 26 %^{hmot.} eluují se metanolem a eluát se po přidání vnitřního standardu chromatograficky analyzuje.