



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208965

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 28 03 79

(21) (PV 2022-79)

(40) Zveřejněno 30 01 81

(45) Vydáno 01 02 84

(51) Int. Cl.³

C 09 B 29/00

(75)

Autor vynálezu

VÁŇA JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE,
TENYGL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA a
MATRKA MIROSLAV doc. ing. DrSc., PARDUBICE

(54) Způsob amperometrického sledování průběhu kopulace při výrobě azobarviv

Vynález se týká amperometrického způsobu sledování průběhu kopulace při výrobě azobarviv na základě určování koncentrace pasivní komponenty, jež je schopna elektrooxidace na anodě, přičemž signálu může být využito k automatizaci procesu kopulace a k dávkování pasivní nebo aktivní komponenty do reakční směsi.

Diazokopulace patří k nejdůležitějším chemickým reakcím při výrobě azobarviv. K automatizaci výrobního procesu kopulace je třeba určovat koncentraci alespoň jedné z reagujících komponent, tj. aktivní (elektrofilní) komponenty, jíž je arendiazoniová sůl, nebo pasivní (nukleofilní) komponenty, což jsou nejčastěji různě substitované aromatické aminy nebo fenoly.

Dosud se průběh kopulace sleduje měřením koncentrace aktivní komponenty, jíž je arendiazoniová sůl. Používá se k tomu elektrochemických metod na principu potenciometrie a amperometrie. Při amperometrických měřeních se měří proud katodické redukce aktivní komponenty. Tyto metody vyhovují v případech výroby azopigmentů, které jsou v reakční směsi nerozpustné a proto při měření koncentrace aktivní komponenty neinterferují. Při výrobě rozpustných azobarviv však těchto metod nelze v převážném počtu případů použít, neboť nejsou dostatečně selektivní. Tak například při amperometrickém určování koncen-

trace arendiazoniové sole na základě její katodické redukce dochází často též k redukci rozpustného azobarviva a v některých případech může dojít i k redukci pasivní komponenty nebo dalších látek přítomných v reakční směsi. Měření pak není dostatečně selektivní a amperometrické metody nelze použít.

Podstatného zvýšení selektivity měření však lze dosáhnout s použitím způsobu podle vynálezu. Způsob amperometrického sledování průběhu výroby azobarviv spočívá podle vynálezu v tom, že se průběh kopulace sleduje amperometrickým určováním koncentrace pasivní komponenty v reakční směsi na základě její elektrooxidace na měrné anodě, na níž se vkládá potenciál v rozmezí 0,0 až 2,0 V proti nasycené kalomelové elektrodě a měří se proud elektrolýzy, jenž prochází měrnou anodou a je úměrný koncentraci pasivní komponenty v reakční směsi a anoda se automaticky regeneruje.

Anoda je vyrobena z elektrochemicky odolného materiálu jako je platina, iridium, paladium, zlato, uhlík, wolfram, titan, olovo, stříbro, nikl a nerezavějící ocel nebo jejich slitin a během měření je její povrch automaticky regenerován mechanicky, elektricky nebo termicky.

Výhodou metody podle vynálezu je podstatné zvýšení selektivity měření, neboť v řadě případů

dochází pouze k anodické oxidaci pasivní komponenty, jejíž koncentraci lze pak určovat z proudu elektrolýzy.

Způsob podle vynálezu lze provádět v běžných typech elektrolytických nádobek, opatřených přítokem a odtokem zkoumaného roztoku, měrnou anodou a libovolnou referentní elektrodou jakou je například elektroda kalomelová, argentchloridová nebo jiná elektroda prvního, druhého nebo třetího druhu. Nádobka může být opatřena míchadlem, pokud není dosaženo dostatečné konvekce průtokem zkoumaného roztoku nebo pohybem, například rotací měrné anody.

Materiál měrné anody se volí s ohledem na složení zkoumaného roztoku a jeho hodnotu pH. V kyselých a neutrálních roztocích lze použít platinu, iridium, paladium a jejich slitin, zlato, slitinu zlata se stříbrem, olovo, wolfram, titan, uhlík a v některých případech nerezavějící ocel. V alkalických roztocích lze použít mimo výše uvedené materiály i stříbro a nikl. S výhodou lze použít i anody, jejichž povrch je pokryt vrstvou oxidu příslušného kovu. Vrstvu oxidu lze vyrobit například anodickou oxidací nebo termicky zahřátím elektrody v atmosféře obsahující kyslík. Zvláště se osvědčily měrné anody, pokryté vrstvou oxidu olovičitého PbO_2 nebo oxidu stříbrného Ag_2O . Oxidy působí jako katalyzátory elektrodové reakce a urychlují průběh elektrodových dějů. Lze pak stanovit i látky, jejichž přímé měření je obtížné nebo mnohdy i nemožné. K získání definované tloušťky filmu se osvědčilo nanést vrstvu kysličníku na podkladový materiál, například na platinový drát nebo uhlíkový roubík.

Měření lze provádět v klasickém dvouelektrodovém zapojení s měrnou anodou a referentní katodou nebo v potenciostatickém zapojení v tříelektrodovém systému vytvořeném měrnou anodou, pomocnou katodou a referentní elektrodou nebo v jiných zapojeních.

Měrnou anodu lze během měření očišťovat mechanicky, elektricky, chemicky nebo termicky nebo kombinací výše uvedených způsobů. Mechanické očišťování lze provádět rotací elektrody v suspenzi brusného prášku, jenž je nasypán v měrné nádobě, obrušováním různými typy stěrek, kartáčů nebo brusných kotoučů a ultrazvukem. Měrnou anodu lze rovněž očišťovat elektricky polarizací elektrody jedním nebo více napětovými nebo proudovými pulsy. Měrnou anodu lze rovněž regenerovat například tím, že se v pravidelných intervalech vytahuje pomocí automaticky pracujícího zařízení nad hladinu zkoumaného roztoku a oplachuje se proudem chemického činidla jakým je například kyselina dusičná. Lze použít i termické regenerace povrchu měrné anody podle autorského osvědčení č. 202 651 při níž se povrch měrné anody regeneruje Jouleovým teplem, vznikajícím průchodem proudu z pomocného zdroje materiálem měrné anody, vyrobené například z drátku ve tvaru písmene U. Povrch elektrody se zahřeje na dostatečně vysokou teplotu, obvykle několika

stovek stupňů, při níž dojde k termické destrukci pasivujícího filmu a tím i k regeneraci povrchu elektrody. Tento způsob termické regenerace je zvláště vhodný při regeneraci měrných anod, neboť při něm dochází k obnovení filmu oxidu na povrchu měrné anody.

Potenciál měrné anody se zvolí s ohledem na charakter stanovované látky tak, aby při něm docházelo k anodické oxidaci pasivní komponenty. Tento potenciál nelze předem určit, neboť závisí na složení roztoku, hodnotě pH a materiálu elektrody a nutno je určit experimentálně. Má hodnotu v rozmezí 0,0 až 2,0 V proti nasycené kalomelové elektrodě.

Příklady použití způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Stanovení fenolu a jeho derivátů v reakční směsi při výrobě azobarviv.

Neutrální nebo mírně alkalická reakční směs obsahující arendiazoniovou sůl, fenol nebo jeho deriváty, rozpustné azobarvivo vznikající kopulací a indiferentní sole, protéká elektrolytickou nádobkou s měrnou anodou a referentní katodou. Měrná anoda je zhotovena z platinového drátu ve tvaru písmene U. Referentní elektroda je argentchloridová a je umístěna ve zvláštním roztoku obsahujícím 1 N KCl , odděleném od analysované reakční směsi solným můstkem. Roztok v elektrolytické nádobce se míchá mechanickým míchadlem. Na měrnou anodu se vkládá potenciál +0,9 V proti argentchloridové elektrodě. Při tomto potenciálu dochází k oxidaci fenolu. Proud elektrolýsy protékající měrnou anodou je úměrný koncentraci fenolu v analysované reakční směsi. Tento proud lze registrovat nebo jej lze využít přímo k regulaci. Arendiazoniová sůl, vznikající azobarvivo a vzdušný kyslík přítomný a v reakční směsi stanovení koncentrace fenolu neruší.

Regenerace měrné platinové anody se provádí termicky. Měrná anoda se pomocí automaticky pracujícího zařízení vytáhne nad analyzovanou reakční směs, automaticky se opláchne proudem vody a průchodem elektrického proudu z vnějšího zdroje po dobu 2 sekund se zahřeje do červeného žáru. Tím se její povrch zregeneruje a elektroda se ponoří zpět do reakční směsi. Měření koncentrace fenolu při termické regeneraci se provádí periodicky s několikasekundovými intervaly, potřebnými k regeneraci povrchu měrné anody.

Příklad 2

Stanovení H-kyselin v reakční směsi při přípravě mezibarviva pro výrobu Kyselý černí 10B.

Používá se zařízení popsaného v příkladu 1. Měrná anoda je zhotovena z platinového drátu ve tvaru písmene U. Referentní katoda je nasycená kalomelová elektroda, umístěná v odděleném roztoku spojeném vodivě solným můstkem s reakční směsí nebo jakákoliv jiná nepolarizovatelná elektroda. Na platinovou elektrodu se vkládá potenciál +1,2 V proti nasycené kalomelové elektrodě. Při

tomto potenciálu dochází k anodické oxidaci H-ky-seliny a limitní proud je úměrný její koncentraci. Ostatní látky přítomné v reakční směsi stanovení neruší. Regenerace měrné anody se provádí obdobně jako v příkladu 1.

Uvedené příklady nijak nevyčerpávají možnosti použití způsobu podle vynálezu, který lze použít i na měření jiných látek, jako jsou například různé substituované aromatické aminy.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob amperometrického sledování průběhu kopulace při výrobě azobarviv, vyznačený tím, že se průběh kopulace sleduje amperometrickým určováním koncentrace pasivní komponenty v reakční směsi na základě její elektrooxidace na měrné anodě, na níž se vkládá potenciál v rozmezí

0,0 až 2,0 V proti nasycené kalomelové elektrodě a měří se proud elektrolysy, jenž prochází měrnou anodou a je úměrný koncentraci pasivní komponenty v reakční směsi a anoda se automaticky regeneruje.