



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 033

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 06 78
(21) PV 4203-78

(51) Int. Cl. C 09 B 29/00
C 25 B 11/12

(40) Zveřejněno 30 11 79
(45) Vydáno 01 02 83

(75)
Autor vynálezu CHMÁTAL VLADIMÍR RNDr. CSc., VENCĚL JOSEF ing. CSc., VESELÝ MILOSLAV ing.,
PARDUBICE, VOJTĚCH FRANTIŠEK, RYBITVÍ a VÁŇA JAROSLAV ing., PARDUBICE

(54) Způsob elektrometrického sledování a řízení azokopulační reakce

1

Vynález se týká elektrometrického sledování azokopulační reakce jak v laboratorním měřítku, tak v měřítku provozním; založeném na určování přebytku diazoniových solí v reakčním roztoku.

Azokopulace patří mezi důležité reakce barvářského průmyslu.

Značný význam má i v jiných oborech chemické výroby, jako například při výrobě reprografických materiálů, farmaceutických sloučenin aj. S výhodou se využívá azokopulační reakce v analytické chemii pro stanovení sloučenin, podléhajících této reakci. Nejrozšířenější způsob sledování této reakce spočívá dosud v používání kapkových reakcí na filtračním papíře a indikace nadbytku diazoniové soli kopulací s rychle kopulující pasivní komponentou, což vede ke vzniku intenzivně zbarvené skvrny azolátky.

Protože azokopulace je obvykle kvantitativní reakce, je možné z dočasného nebo trvalého přebytku diazoniové soli usuzovat na její průběh, popřípadě konec.

V poslední době se projevuje snaha nahradit tyto nedostatky indikace azokopulační reakce metodami elektrochemickými. Tyto metody umožňují jednak objektivní řízení průběhu reakce a její záznam, jednak umožňují automatizaci výrobního postupu. Jedná se především o různě modifikované metody potenciometrické, amperometrické, a biamperometrické. Tyto metody byly používány již dříve v analytické praxi a sloužily i ke kinetickým studiím. Tyto jednoduché a v laboratorní praxi spolehlivé metody však nejsou univerzální a selhávají v

200 033

průmyslovém použití, kdy se pracuje ve vysokých koncentracích nasazených komponent a s látkami ne zcela čistými.

Uvedené obtíže byly poslední dobou řešeny užitím elektrod buď periodicky vyměňovaných /v krátkých časových intervalech se různým mechanismem vypíná okruh s použitou elektrodou a zapíná okruh s elektrodou očištěnou/, anebo se používá systém jedné elektrody, většinou kovové, kontinuálně čištěné obrušováním, viz. autorské osvědčení 169025. Nedávno bylo nalezeno, že grafit lze ve formě pastové elektrody použít k indikaci diazoniové soli obsahující sulfoskupiny, kde jiné metody selhávají /čs. patent č. 194836/.

Všechny dosavadní metody trpí určitými nedostatky, ať již je to malá citlivost k některým diazoniovým solím, snížená nebo žádná citlivost v alkalických prostředích a malá stabilita elektrochemických parametrů. Také po stránce mechanické jsou dosavadní zařízení náročná na izolační materiály.

Nyní bylo nalezeno, že uvedené nedostatky je možno odstranit použitím způsobu indikace diazoniových solí podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá ve zjištění, že polymery a polykondenzáty plněné mletým grafitem v množství 30 až 90 % hmotnostních poskytují elektrody s vysokou vodivostí a elektrochemickými vlastnostmi čistého grafitu, ale mechanicky velmi pevné, snadno obrobitelné a brousitelné. Tato elektroda indikuje diazoniové ionty jak v slabě kyselém, tak i v alkalickém prostředí a bez ohledu na to, zda molekula má nebo nemá solubilizační skupiny. Mezní koncentrace, kdy lze ještě bezpečně poznat diazoniovou sůl je podle konstituce diazoniové soli a materiálu elektrody $1 \cdot 10^{-4}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ molů. Elektrodu připravenou popsaným postupem lze podle vynálezu kontinuálně čistit, takže nepodléhá časovým změnám. S výhodou lze elektrodu opracovat do tvaru prstence nebo válce, jehož měřicí část se pravidelně čistí jemným obrušováním a neměřicí plochy jsou izolovány nátěrem laku nejlépe stejného složení, jako je pojídlo elektrody. Použitý brusný materiál pro obnovování povrchu měrné elektrody musí být nevodivý a o něco tvrdší než materiál elektrody, jemně zrnitý s výhodou ve tvaru válce nebo hranolu.

Vlastní měřicí zařízení se podle vynálezu skládá z měrné výše popsané elektrody průběžně čištěné ve spojení s elektrodou srovnávací, s výhodou kalomelovou, argentchloridovou s elektrodou z různých kovů nebo grafitovou nebo skleněnou. Zařízení může pracovat v potenciometrickém zapojení, kdy řádová změna v koncentraci arendiazoniové soli představuje potenciálovou změnu cca 50 až 60 mV. Dále bylo zjištěno, že tuto elektrodu lze použít i pro měření amperometrická, kdy se využívá vlny okolo 0,0V /proti NKE/.

Grafitová tvrzená elektroda je realizovatelná z mletého grafitu jakékoliv provenience, který je pevně spojen vysokomolekulárním plástem, jako jsou deriváty kyseliny akrylové, oxiranové polyesterové nebo polyuretanové pryskyřice, silikonové laky, které se potom nechají vytvrdit nebo se grafit použije jako plnidlo do roztoků vysokomolekulárních látek, jako jsou deriváty celulózy, polyvinyllové a polyetylenové deriváty.

V užších mezích lze volbou pojídla tvrzené grafitové elektrody ovlivnit citlivost pro jednotlivé deriváty diazoniových solí.

Použití vynálezu je dokumentováno následujícími příklady, které jsou uvedeny ilustrativně.

Příklad 1

Do roztoku 50 ml metylmetakrylátu, v kterém bylo rozpuštěno 1,5 g stabilizovaného dibenzoylperoxidu bylo vmícháno 50 g krystalického grafitu /obsah cca 90 % C/ a hustá pasta byla pečlivě bez bublin upěchována do formy z hliníkového plechu a nechána polymerovat při 50 °C. Po ztvrdnutí a odstranění plechu byla elektroda mechanicky opracována do žádaného tvaru. Při použití jako indikační elektrody při kopulaci diazotované kyseliny sulfanilové na 1-(-4'-sulfofenyl)-3-metyl-5-pyrazolon při pH okolo 11 dává při nadbytku diazoslátky skok o výšce 150 až 180 mV.

Příklad 2

50 g epoxidové pryskyřice bylo rozmícháno se 4 g tvrdidla a dokonale promícháno s 40 g spektrálně čistého grafitu. Po odpěnění za mírného vakua byla hustá směs nalita do formy z hliníkového plechu a vytvrzena za zvýšené teploty. Po vyndání z formy byly upraveny náležité tvary elektrod. Elektroda indikuje diazotovaný p-toluidin v rozmezí pH 4 až 12.

Příklad 3

Stejným postupem jako u příkladu 2 byla elektroda připravena z 50 g dvousložkové epoxidové pryskyřice Araldit a 50 g krystalické, chemicky rafinované tuhy.

Příklad 4

40 g metylfenylpolysiloxanového laku /Lukosil 9/ bylo smícháno s 0,5 g tvrdidla a po nanesení 60 g chemicky rafinované tuhy /mikromleté/ bylo pečlivě homogenizováno. Hliníkové formy naplněné grafitovou kaší byly nejprve zahřívány 10 hod. na 50 až 60 °C do vypráchní rozpouštědla, a potom byl lak vytvrzen tříhodinovým zahříváním na 130 °C. Vytvrzené polotovary potom byly mechanicky opracovány. Tato elektroda je obzvláště vhodná pro sledování nadbytku slabých diazoniových solí, kde umožňuje měřit koncentraci 10^{-5} molů i v silně alkalickém prostředí s potenciálovou změnou 60 až 80 mV na řádovou změnu koncentrace diazoniové soli.

Příklad 5

20 g vysokopolymerního polyvinylchloridu Slovinyl E-261 bylo rozpuštěno v 100 ml tetrahydrofuranu a do tohoto roztoku bylo vmícháno 60 g čištěného grafitu. Za normální nebo mírně zvýšené teploty byla suspenze postupně, tak jak se odpařovalo rozpouštědlo, nalévána do formy. Nakonec byla elektroda několika hodinovým zahřátím na 40 až 50 °C zbavena zbytků rozpouštědla.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob elektrometrického sledování a řízení azokopulační reakce, vyznačený tím, že se určuje koncentrace arendiazoniových iontů pomocí měrné prstencové elektrody připravené z 30 až 90 % mletého grafitu zapolymerovaného nebo zapolykondenzovaného do 10 až 70 % plástu, opatřené vrstvou izolačního laku, jejíž pracovní povrch se kontinuálně během měření regeneruje obrušováním a referentní elektrody s výhodou nasycené kalomelové elektrody, argentchloridové elektrody nebo jiné kovové elektrody nebo grafitové elektrody nebo elektrody skleněné, přičemž se na elektrody vkládá konstantní napětí 0 až 1 V nebo konstantní proud 0 až 50 μ A a signál elektrod se měří přístroji s vnitřním odporem 0 až 10^{15} ohmů.