

401231/22.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 45333

Kl. 42 1, 3/50

VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht“

Leuna, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób badania substancji ciekłych lub gazowych na obecność substancji tworzących barwniki azowe

Patent trwa od dnia 9 kwietnia 1955 r.

Pierwszeństwo: 28 czerwca 1954 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Wiadomo, że z pierwszorzędowych aromatycznych amin i ich pochodnych otrzymuje się przez traktowanie azotynem w kwaśnym roztworze sole dwuazoniowe, które przez sprzęganie z pierwszorzędowymi, drugorzędowymi i trzeciorzędowymi aromatycznymi aminami, ich pochodnymi, jak również z fenolami i ich pochodnymi wytwarzają barwniki azowe.

Barwniki azowe różnią się od składników wyjściowych, najczęściej bezbarwnych lub tylko słabo zabarwionych, swą intensywną charakterystyczną barwą, wskutek czego obok głównej dziedziny zastosowania w farbiarstwie odgrywają pewną rolę także w chemii analitycznej. Np. w celu wykrycia fenoli zwiastcza o bardzo dużym stężeniu stosuje się z reguły kolometryczne ich oznaczenie sposobem Hinden — Splittgerber — Nolte'go. Polega on na

wytwarzaniu barwników oksyazowych i wymaga, jak to wynika z odnośnej literatury, pięciu kolejnych zabiegów roboczych, a mianowicie: przygotowanie kwaśnego roztworu paranitroaniliny, ochłodzenie za pomocą lodu, dodawanie roztworu azotynu sodowego (dwuazowanie), dodawanie badanego roztworu, dodawanie roztworu sody (sprzęganie), po czym po upływie mniej więcej dziesięciu minut dokonywane być może dopiero oznaczenie kolometryczne. Kłopotliwość wykonywania tej reakcji jest głównym czynnikiem faktu, że dotychczas reakcję tę stosuje się tylko w badaniach pojedynczych.

Ostatnio stosowane sposoby określania fenoli w wodzie, np. za pomocą nitrozofenolu i za pomocą aminoantypiryny albo przez spektrometryczne stwierdzenie absorpcji w zakresie nadfioletowym względnie podczerwieni, są kło-

potliwe, czasochłonne, częściowo bardzo kosztowne, a poza tym są ograniczone do pojedynczych badań.

Zakłady, które przetwarzają fenol są jednak w wysokim stopniu zainteresowane tym, aby ciecz, które normalnie nie powinny zawierać fenoli, np. skropliny lub odprowadzone do rzek wody ściekowe, były badane w sposób ciągły na zawarte w nich zanieczyszczenia. W ten sposób można natychmiast zauważyć i usunąć zakłócenia w aparatach ogrzewanych parą, np. w podgrzewaczach, a przyłączone oddziały, np. kotłownie, są niezwłocznie ostrzegane przed dalszą przeróbką skroplin zanieczyszczonych fenolami i mogą natychmiast zapobiegać powstającym zakłóceniom. Kontrolowanie takich ścieków na obecność fenoli wymaga, zwłaszcza w większych zakładach, liczego personelu do pobierania prób i personelu laboratoryjnego. Ponieważ kontrola ta może być dokonywana tylko w większych lub mniejszych odstępach czasu, istnieje zawsze obawa, że w okresie czasu pomiędzy pobieraniem prób powstaną znaczne szkody.

Sposób według wynalazku usuwa tę niedogodność, gdyż umożliwia, z zastosowaniem znanych reakcji dwuazowania i sprzęgania, prowadzenie w sposób ciągły kontroli substancji na obecność albo nieobecność składników tworzących barwniki azowe w ogóle, a tym samym w szczególności na fenole. Sposób ten polega na tym, że do przepływającego kwaśnego roztworu dającej się łatwo dwuazować aminy wprowadza się kolejno i w sposób ciągły wodny roztwór azotynu w ilości mniej więcej trzykrotnej stechiometrycznej, wodny roztwór przeznaczony do badania na zawartość substancji wytwarzających barwniki azowe i w końcu roztwór nieorganicznej zasady albo soli zasadowej, stwarzający środowisko, w którym zachodzi sprzężenie związku dwuazowego z substancjami wytwarzającymi barwniki azowe, przy czym proces prowadzi się w granicach temperatury od 0 do 40°C i w stężeniu wynoszącym najwyżej 2% substancji reagujących, a końcową mieszaninę poddaje się obserwacji. Natężenie barwy barwników azowych, występujących względnie zanikających w końcowym roztworze, jest miarą dla obecnych w nim substancji wytwarzających barwniki azowe.

Występowanie składników barwników azowych, może stwierdzić wzrokowo, zajęty inną pracą obserwator, znajdujący się w pobliżu

aparatury, albo też można wykryć je za pomocą fotokomórki, sprzęgniętej z urządzeniem sygnalizacyjnym akustycznym lub optycznym. W każdym razie następuje niezwłoczne zwrócenie uwagi na wystąpienie składników barwników azowych i można niezwłocznie zastosować środki zaradcze tak, że przy zastosowaniu sposobu według wynalazku można zapobiegać zanieczyszczaniu wód rzecznych przez składniki barwników azowych, wcześniej zauważyć zakłócenia w aparatach przerabiających tego rodzaju substancje i uniknąć szkodliwych wpływów na dołączone zakłady.

Sposobem według wynalazku można stwierdzić nie tylko obecność fenoli, lecz i innych składników azowych, np. chlorowanych, nitrowanych lub sulfonowanych fenoli, aromatycznych amin, aromatycznych hydroksykwasy i innych. Można także stosować ten sposób w kierunku uzyskania efektu odwrotnego, a więc w celu wykrywania wszelkich amin dających się dwuazować.

Ponadto sposób według wynalazku może służyć nie tylko do badania roztworów wodnych, lecz także do kontrolowania roztworów niewodnych. Jeśli np. oleje Diesla, benzyna lub tym podobne substancje mają być przez przemylanie ługiem sodowym w celu całkowitego uwolnienia ich od nieznacznych ilości fenoli i jeśli niezbędny jest ciągły nadzór nad tym procesem, to wystarczy przemyte ciecz jeszcze raz poddać sposobem ciągłym działaniu nieznacznej ilości ługu sodowego, najkorzystniej w przeciwnym kierunku, a otrzymany wyciąg ługu sodowego, w którym ewentualnie znajdują się fenole, poddać badaniu sposobem według wynalazku.

Sposób według wynalazku można też stosować do badania lub kontrolowania gazów. W tym celu stosuje się ciecz jako środek ekstrakcyjny lub jako środek do przemylania, który bada się następnie sposobem według wynalazku na obecność składników barwników azowych.

Najprostsza postać odpowiedniej aparatury do przeprowadzenia sposobu według wynalazku jest schematycznie uwidoczniła na rysunku i jest bliżej wyjaśniona w związku z przykładem I. W urządzeniu tym regulowany dopływ roztworu substancji badanej i potrzebnych odczynników osiąga się w prosty sposób, np. przez nastawienie określonej liczby kropeł lub też w sposób bardziej skomplikowany, według zasad nowoczesnej techniki regulacji.

Przykład I. Ścieki zakładu przerabiającego fenole skierowywane do rzeki, bada się stale na zawartość fenoli, aby uniknąć zatrucia wody. Za pomocą pompy pobiera się stale małe ilości ścieków i małą ich część poddaje się badaniu według wynalazku, resztę zaś zwraca do ścieków.

Do badania potrzebne są następujące roztwory:

Roztwór A: 0,69 g p-nitroaniliny z 12,5 cm³ stężonego kwasu solnego i 1,0 g kwasu fosforowego dopełnia się wodą destylowaną do 1 litra.

Ilość zużywanego w aparaturze roztworu wynosi 50 cm³ na godzinę, co odpowiada około 11 kroplom na minutę.

Roztwór B: 1 g azotynu sodowego w 1 litrze destylowanej wody.

Ilość zużywanego w aparaturze roztworu wynosi 50 cm³ na godzinę, co odpowiada około 11 kroplom na minutę.

Roztwór C: 50 g wyprażonej sody w 1 litrze wody destylowanej.

Ilość zużywanego w aparaturze roztworu wynosi 200 cm³ na godzinę, co odpowiada około 33 kroplom na minutę.

Roztwór D: ścieki badane na obecność fenoli.

Ilość zużywanego roztworu wynosi 500 cm³ na godzinę, co odpowiada około 70 kroplom na minutę.

Roztwory A, B i C są umieszczone w odpowiednich naczyniach zapasowych 1, 2 i 3. Badane ścieki D pobiera się z przewodu ściekowego i za pomocą kurków regulacyjnych 5, 6, 7 i 8 reguluje się ilość przepływających cieczy, przy czym kontroluje się tę ilość za pomocą krompiemierzy 9, 10, 11 i 12. Po połączeniu się roztwór A i B w mieszalniku 13, gdzie następuje dwuazowanie, wprowadza się za pomocą krompiemierza 11 potrzebną ilość ścieków badanych na obecność fenoli, po czym w mieszalniku 14 następuje zmieszanie zdwuazowanej aminy z roztworem D. Poniżej mieszalnika 14 doprowadza się roztwór C i obserwuje zabarwienie zmieszanych roztworów w kolbie 15.

Gdy ścieki są wolne od fenoli, mieszanina roztworów jest prawie bezbarwna, zaś jeżeli tylko nastąpi przenikanie fenoli do ścieków, to momentalnie na drodze z mieszalnika 14 do kolby 15 następuje sprzęganie składników dwuazowych z fenolami w wyniku czego tworzy się barwnik oksyazowy o charakterystycznym zabarwieniu czerwono-brunatnym.

Intensywność zabarwienia jest równocześnie miarą stężenia fenoli w ściekach, a zatem można to stężenie określić wzrokowo, porównując intensywność barwy powstającego barwnika z roztworami standartowymi na drodze kolorometrycznej. Przy odpowiednim doborze wymiarów kolby 15 sposób umożliwia ilościowe mierzenie według stężeń fenoli od 0 do 100 mg fenolu w litrze; wyższe stężenia są również niezwołcznie wykazywane i można je w razie potrzeby nastawić przez rozcieńczenie wodą destylowaną do korzystnego, ilościowo wykrywalnego zakresu pomiarowego. Do określania stężeń w granicach 0—10 mg fenoli w litrze korzystnie jest stosować kolbę, umożliwiającą obserwowanie warstwy cieczy zabarwionej o grubości 10 mm.

Miedzy krompiemierzem 11 i mieszalnikiem 14 jest umieszczony lejek 16, przez który można doprowadzać do aparatury w celu sprawdzenia jej działania wodę zawierającą fenole.

Przykład II. Skropliny z podgrzewacza w zakładzie destylacyjnym fenoli ogrzewanego parą wysokoprężną bada się w sposób ciągły na zawartość fenoli, gdyż aparatura tego rodzaju na skutek mocno korozyjnego działania oleju fenolowego często staje się nieszczelną. Zwykle skropliny te zwraca się z powrotem do wody zasilające kotły, wskutek czego muszą one być wolne od fenoli. Do badania w sposób ciągły stosuje się następujące odczynniki:

Roztwór A: 1,23 g o-anizydyny, 12,5 cm³ stężonego kwasu solnego i 1 g kwasu fosforowego dopełnia się wodą destylowaną do 1 litra.

Ilość zużywanego w aparacie roztworu jest taka sama jak w przykładzie I.

Roztwór B i C: jak w przykładzie I.

Roztwór D: skropliny badane na obecność fenoli. Ilość zużywanego w aparacie roztworu jak w przykładzie I.

Sposób prowadzi się jak w przykładzie I. Sprzęganie składników dwuazonowych z fenolami w przypadku pojawienia się tych ostatnich następuje natychmiast i utworzony barwnik oksyazowy daje charakterystyczne zabarwienie truskawkowo-czerwone, jego intensywność służy miarą istniejącego stężenia fenolu.

Skropliny mogą wykazywać temperaturę najwyższą 40°C.

Przykład III. Powietrze znajdujące się w pomieszczeniu, w którym suszy się i miele α-naftyloaminę, bada się w sposób ciągły na jej obecność. W tym celu za pomocą wodnej pompy strumieniowej zasysa się stale 600 litrów

powietrza na godzinę poprzez małą płuczkę kolumnową wypełnioną pierścieniami Raschiga i wypłukuje z niej naftyloaminę za pomocą 600 cm³ na godzinę 0,2 n kwasu solnego, zraszającego pierścienie. Otrzymany w ten sposób roztwór poddaje się obróbce sposobem według wynalazku. W tym celu stosuje się następujące roztwory:

Roztwór A: otrzymany jak opisano powyżej. Ilość zużywanego w aparaturze roztworu wynosi 600 cm³ na godzinę, co odpowiada 125 kroplom na minutę.

Roztwór B: jak w przykładzie I.

Roztwór C: 1 n ług sodowy.

Ilość zużywanego w aparaturze roztworu wynosi 200 cm³ na godzinę, co odpowiada około 33 kroplom na minutę.

Roztwór D: 1,05 g α -oksynaftoesanu sodowego. Ilość zużywanego w aparaturze roztworu wynosi 50 cm³ na godzinę, co odpowiada około 11 kroplom na minutę.

Sposób przeprowadza się jak opisano w przykładzie I. Obecność α -naftyloaminy wykazuje tworzenie się mocno zabarwionego na kolor wiśniowo-czerwony barwnika azowego, przy czym intensywność zabarwienia wykazuje stężenie α -naftyloaminy w powietrzu pomieszczenia.

Przykład IV. Zamiast roztworu A zastosowanego w przykładzie III przyrządza się roztwór 0,714 g α -naftyloaminy, 12,5 cm³ stężonego kwasu solnego i 1 cm³ kwasu fosforowego w 1 litrze wody destylowanej i przepuszczając go przez urządzenie w ilości 50 cm³ na godzinę można sposobem według wynalazku określić stężenie kwasu α -oksynaftoesowego w ściekach.

Przykład V. Ścieki zakładu przerabiającego kwas 1,8-dwuoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowy należy badać w sposób ciągły na obecność tego związku, gdyż obniża on bardzo zawartość tlenu wórnaturalnych.

Do badania stosuje się następujące roztwory:

Roztwór A: 2,09 g kwasu sulfanilowego z 12,5 cm³ stężonego kwasu solnego i 1,0 kwasu fosforowego dopełnia się do 1 litra wodą destylowaną. Ilość zużywanego w aparaturze roztworu wynosi jak w przykładzie I.

Roztwór B i C: jak w przykładzie I.

Roztwór D: ścieki badane na obecność kwasu 1,8-dwuoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego. Ilość zużywanego w aparaturze roztworu: jak w przykładzie I.

Sposób prowadzi się jak opisano w przykładzie I. Tworzenie się krwawo-czerwono zabarwionego barwnika azowego wskazuje na obecność kwasu 1,8-dwuoksynaftaleno-3,6-dwusulfonowego, przy czym intensywność zabarwienia jest miarą stężenia tego związku.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób badania substancji ciekłych lub gazowych na obecność substancji tworzących barwniki azowe, z zastosowaniem znanych reakcji dwuazowania i sprzęgania, znamiennym tym, że do przepływającego kwaśnego roztworu dającej się łatwo dwuazować aminy wprowadza się kolejno i w sposób ciągły wodny roztwór azotynu w trzykrotnej ilości stechiometrycznej, wodny roztwór badany na zawartość substancji wytwarzających barwniki azowe i w końcu roztwór nieorganicznej zasady albo soli zasadowej stwarzający środowisko, w którym zachodzi sprzężenie związku dwuazoniowego z substancjami wytwarzającymi barwniki azowe, przy czym proces prowadzi się w granicach temperatury 0—40°C i w stężeniu wynoszącym najwyżej 2% substancji reagujących, a końcową mieszaninę poddaje się obserwacji natężenia barwy występujących lub zanikających barwników azowych, które to natężenie jest miarą względnie wskaźnikiem obecnej w nim ilości substancji wytwarzających barwniki azowe.

VEB Leuna — Werke
„Walter Ulbricht”

Zastępca: mgr Józef Kamiński,
rzecznik patentowy

