



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 013

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 05 78
(21) PV 3301-78

(51) Int. Cl.³ G 01 N 27/00

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

(75)
Autor vynálezu

VÁŇA JAROSLAV ing. CSc., PARDUBICE
TENYGL JIŘÍ ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob automatického ampérometrického měření koncentrací arendiazoniových solí při výrobě azobarviv

1

Vynález se týká způsobu automatického ampérometrického měření koncentrací arendiazoniových solí v reakčních směsích jak při laboratorní přípravě azobarviv, tak i při jejich výrobě v technickém měřítku. Je vhodný pro automatické řízení průběhu kopulací a určování konce chemické reakce.

K nejčastěji používaným způsobům určování koncentrací arendiazoniových solí patří postupy založené na potenciometrii a ampérometrii. Potenciometrický způsob měření koncentrací arendiazoniových solí je sice po stránce přístrojového provedení relativně jednoduchý, je však málo selektivní a zvláště u rozpustných azobarviv pouze ojediněle použitelný. Závislost signálu čidla na koncentraci arendiazoniové soli má logaritmický průběh, což omezuje přesnost měření při určování vyšších koncentrací a je nevýhodné při použití čidla k řízení výrobního procesu.

Ampérometrický způsob určování koncentrace arendiazoniových solí má tu přednost, že signál je přímo úměrný koncentraci stanovované látky a navíc lze při měření při vhodné zvolené potenciálu dosáhnout vyšší selektivity stanovení než při způsobu potenciometrickém. Je tomu tak zejména v případech, kdy je azobarvivo vznikající kopulací nerozpustné v reakční směsi. V tomto případě se vylučuje z reakční směsi v tuhé formě a neinterferuje se stanovením arendiazoniových solí. Pokud je však azobarvivo rozpustné nebo v případě, že jsou v reakční směsi přítomny jiné interferující složky, je selektivita ampérometric-

200 013

kého měření koncentrace arendiazoniových solí značně omezena.

Ampérometrické měření se provádí na různých typech indikačních elektrod zhotovených z ušlechtilých kovů, uhlíku a jiných materiálů. K odstranění pasivace je většinou třeba jejich povrch regenerovat. Používá se k tomu různých metod, jako je například mechanické očišťování, obrušování, aplikace napěťových nebo proudových pulsů, a dalších metod. Regenerace povrchu nečiní zvláštní obtíže u rtuťových elektrod, například u rtuťové kapkové elektrody. Jejich použití v širším měřítku je však v poslední době omezeno ztíženými hygienickými předpisy o práci se rtutí.

Nového a vyššího účinku při měření koncentrace arendiazoniových solí lze dosáhnout způsobem, který je předmětem tohoto vynálezu. Způsob automatického ampérometrického měření koncentrací arendiazoniových solí při výrobě azobarviv spočívá podle tohoto vynálezu v tom, že koncentrace arendiazoniové soli se určuje minimálně ve dvou po sobě následujících měřicích krocích a ve třetím kroku se provádí regenerace měrné elektrody zapojené v dvuelektrodovém systému s referentní elektrodou nebo tříelektrodovém systému s další pomocnou elektrodou a potenciostatem, přičemž v prvním kroku se na měrnou elektrodu vkládá konstantní potenciál v rozmezí $-0,8$ až $-1,8$ V proti nasycené kalomelové elektrodě, při kterém dochází k redukci arendiazoniové soli a interferujících látek rozpuštěných v analyzovaném roztoku, v druhém kroku se na měrnou elektrodu vkládá potenciál v rozmezí $-0,2$ až $-1,3$ V proti nasycené kalomelové elektrodě, při kterém dochází k redukci interferujících látek rozpuštěných v analyzovaném roztoku, a koncentrace arendiazoniové soli se určuje z rozdílů proudů protékajících měrnou elektrodou v prvním a druhém kroku.

Regenerace povrchu měrné elektrody se provádí buď během měření přímo v analysované kapalině, nebo mimo analysovanou kapalinu v intervalech mezi jednotlivými měřeními při přerušení styku měrné elektrody s analysovanou kapalinou.

Hodnota prvního a druhého potenciálu závisí na druhu arendiazoniové soli, pH analysované kapaliny, druhu a koncentraci indiferentních a interferujících látek, materiálu elektrody a dalších faktorech a je ji třeba určit experimentálně. Obecně však platí, že v případě, kdy dochází k redukci arendiazoniové soli na měrné elektrodě, je první potenciál negativnější než druhý potenciál. Dochází-li však na měrné elektrodě k oxidaci arendiazoniové soli, je první potenciál pozitivnější než druhý potenciál.

Při prvním potenciálu dochází k elektrodové reakci - redukci nebo oxidaci - stanovené arendiazoniové soli a interferujících složek, zatím co při druhém potenciálu dochází pouze k elektrodové reakci interferujících složek. Rozdíl proudů protékajících měrnou elektrodou při prvním a druhém potenciálu pak odpovídá elektrodové reakci stanovené arendiazoniové látky a je úměrný její koncentraci. Rozdíl proudů lze určovat běžně známými prostředky, jako například vizuálním odečítáním, počítačem a dalšími způsoby. S výhodou lze k odčítání využít paměťových prvků těchto zařízení.

Regeneraci povrchu měrné elektrody lze provádět mechanicky obrušováním brusným kotoučem, rotací elektrody v suspensi brusného prášku, ultrazvukem, nebo elektricky polarisací elektrody jedním nebo více napěťovými nebo proudovými pulsy. Měrnou elektrodu lze rovněž regenerovat, například tím, že se po jednom nebo více měřicích cyklech vytáhne pomocí au-

tomatiky pracujícího zařízení nad analysovanou kapalinu a oplachuje se proudem chemického činidla, jako je například kyselina dusičná, nebo se regeneruje termicky průchodem elektrického proudu materiálem elektrody, popřípadě oběma způsoby následně.

Jako měrnou elektrodu lze použít elektrodu libovolného tvaru, zhotovenou z elektrochemicky inertního materiálu, jako je například platina, zlato, stříbro a jejich slitiny, uhlík, popřípadě i rtuť nebo její amalgamy. Měření lze provádět v běžných typech elektrolytických nádobek a lze použít klasického zapojení v dvouelektrodovém systému, kde se polarisující napětí vkládá na měrnou elektrodu proti referentní elektrodě, jako je například elektroda kalomelová, potenciostatického zapojení v tříelektrodovém systému vytvořeném elektrodou měrnou, pomocnou a referentní nebo jiných zapojení.

Novým rysem vynálezu je, že vhodnou volbou prvního a druhého potenciálu lze dosáhnout vysoké selektivity a přesnosti měření za přítomnosti interferujících složek, jak je tomu při výrobě rozpustných azobarviv.

V praxi se při měření koncentrace arendiazoniových solí postupuje nejčastěji tak, že se jako první potenciál volí potenciál o hodnotě odpovídající limitnímu proudu elektrodové reakce arendiazoniové soli a jako druhý potenciál se zvolí potenciál v oblasti paty vlny arendiazoniové soli, při němž ještě nedochází k elektrodové reakci arendiazoniové soli na měrné elektrodě.

Příklady použití způsobu podle vynálezu

Příklad 1

Kontinuální určování koncentrace diazotované kyseliny sulfanilové při výrobě Egacidové oranže II

Neutrální nebo mírně kyselý roztok, obsahující diazotovanou kyselinu sulfanilovou, 2-naftol, Egacidovou oranž II, jež je produktem kopulace obou látek, a dále indiferentní popřípadě i jiné elektrochemicky aktivní nebo inaktivní látky, protéká elektrolytickou nádobkou s měrnou, referentní a pomocnou elektrodou. V tomto případě se měření provádí v tříelektrodovém systému s potenciostatem. Měrná elektroda je zhotovena z platinového drátu ve tvaru písmene U. Pomocná elektroda je uhlíková a je umístěna v elektrolytické nádobce přímo v analysovaném roztoku, zatím co referentní nasycená kalomelová elektroda je umístěna ve zvláštním roztoku odděleném od analysovaného roztoku solným můstkem.

Měření se provádí cyklicky v krocích po sobě následujících. Doba trvání jednotlivých kroků nemusí být stejná a lze ji měnit podle požadavku na četnost měření od několika sekund do několika minut.

Krok č. 1: Na měrnou elektrodu se vloží první potenciál o konstantní hodnotě v rozmezí $-1,3$ až $-1,6$ V proti nasycené kalomelové elektrodě. Tento potenciál odpovídá limitnímu proudu redukce diazotované kyseliny sulfanilové. Dochází však při něm k redukci dalších látek přítomných v roztoku, zvláště Egacidové oranže II a popřípadě i vzdušného kyslíku rozpuštěného v roztoku.

200 013

Krok č. 2: Na měrnou elektrodu se vloží druhý potenciál o konstantní hodnotě v rozmezí $-0,5$ až $-0,9$ V proti nasycené kalomelové elektrodě. Při tomto potenciálu dochází k redukci interferujících látek přítomných v analysovaném roztoku. K redukci diazotované kyseliny sulfanilové nedochází.

Koncentrace diazotované kyseliny sulfanilové se určí tak, že se od proudu procházejícího měrnou elektrodou v kroku č. 1 odečte proud procházející měrnou elektrodou v kroku č. 2.

Krok č. 3: Měrná elektroda se pomocí automaticky pracujícího zařízení vysune nad analysovanou reakční směs, opláchne proudem vody a zahřeje Jouleovým teplem, vzniklým průchodem elektrického proudu z vnějšího pomocného zdroje proudu. Pro regeneraci povrchu měrné elektrody postačí její zahřátí na teplotu 650°C po dobu 3 sekund. Při této teplotě dojde ke spálení na povrchu uhlíkatých organických látek. Měrná elektroda se pak ponechá 1 sekundu ochladit a pomocí automaticky pracujícího zařízení se ponoří zpět do analysovaného roztoku. Na dobu 1 sekundy se na měrnou elektrodu vloží potenciál $-0,3$ V proti nasycené kalomelové elektrodě. Tím dojde k redukci oxidů platiny, vytvořených na povrchu měrné elektrody během termické regenerace, a měrná elektroda je připravena k měření v dalším cyklu.

Příklad 2

Stanovení diazotované kyseliny sulfanilové při výrobě Methylovanže

Měření se provádí v dvouelektrodeovém zapojení s platínovou nebo zlatou měrnou elektrodou, které jsou zhotoveny z drátu nebo plechu ve tvaru prstence nebo disku. Referentní elektrodou je nasycená kalomelová elektroda.

Měření se opět jako v předcházejícím příkladu provádí v krocích, avšak měrná elektroda je při regeneraci trvale ponořena v analysovaném roztoku.

Krok č. 1: Na měrnou elektrodu se vloží konstantní potenciál v rozmezí $-1,3$ až $-1,6$ V proti nasycené kalomelové elektrodě, při kterém dochází k redukci diazotované kyseliny sulfanilové, popřípadě i dalších látek přítomných v analysovaném roztoku.

Krok č. 2: Na měrnou elektrodu se vloží konstantní potenciál v rozmezí $-0,8$ až $-1,2$ V proti nasycené kalomelové elektrodě, při kterém dochází k redukci Methylovanže a popřípadě i dalších interferujících látek, zejména kyslíku, které jsou přítomny v analysovaném roztoku.

Koncentrace diazotované kyseliny sulfanilové se určí tak, že se od proudu procházejícího měrnou elektrodou v kroku č. 1 odečte proud procházející měrnou elektrodou v kroku č. 2.

Při obou krocích č. 1 a č. 2 se nepřetržitě provádí automatické čištění měrné elektrody, a to buď mechanicky stíráním měrné elektrody kartáčkem nebo brusným materiálem, nebo ultrazvukem.

Příklad 3

Stanovení diazotovaných aromatických látek vedle azobarviv

Stanovení se provádí v dvouelektrodovém nebo tříelektrodovém zapojení s vhodnou volbou potenciálu při měření proudu kroku č. 1 a kroku č. 2, jak je popsáno v příkladech č. 1 a 2. V tomto příkladu se čištění měrné elektrody provádí v dalším samostatném kroku č. 3 tak, že se měrná elektroda polarisuje na potenciál $-0,2$ V proti nasycené kalomelové elektrodě. Na měrné elektrodě dochází při tomto potenciálu k anodické rozpouštění nečistot vyloučeným na povrchu měrné elektrody. Proud této anodické oxidace se neregistruje. Po ukončení kroku č. 3 je měrná elektroda připravena k dalšímu měření.

Hodnoty potenciálu, jež byly uvedeny v předcházejících příkladech, jsou pouze orientační, neboť jsou závislé na druhu měřených látek, přítomnosti různých látek v analysovaném roztoku a na dalších faktorech.

Uvedené příklady nevyčerpávají další možnosti využití vynálezu v praxi.

Hlavní význam vynálezu spočívá v tom, že umožňuje automatizaci výroby rozpustných i nerozpustných azobarviv, což významně přispívá k racionalizaci a intensifikaci barvářských provozů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob automatického ampérometrického měření koncentrací arendiazoniových solí při výrobě azobarviv, vyznačený tím, že koncentrace arendiazoniové soli se určuje minimálně ve dvou po sobě následujících měřicích krocích a ve třetím kroku se provádí regenerace měrné elektrody zapojené v dvouelektrodovém systému s referentní elektrodou nebo v tříelektrodovém systému s další pomocnou elektrodou a potenciostatem, přičemž v prvním kroku se na měrnou elektrodu vkládá konstantní potenciál v rozmezí $-0,8$ až $-1,8$ V proti nasycené kalomelové elektrodě, při kterém dochází k redukci arendiazoniové soli a interferujících látek rozpouštěných v analysovaném roztoku, v druhém kroku se na měrnou elektrodu vkládá potenciál v rozmezí $-0,2$ až $-1,3$ V proti nasycené kalomelové elektrodě, při kterém dochází k redukci interferujících látek rozpouštěných v analyzovaném roztoku a koncentrace arendiazoniové soli se určuje z rozdílů proudů protékajících měrnou elektrodou v prvním a druhém kroku.