

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OSMEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260524

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 31/16

(22) Přihlášeno 13 07 87

(21) PV 89/1-46.T

(40) Zveřejněno 16 05 88

(45) Vydáno 14 04 89

(75)

Autor vynálezu

NOVÁK VLADIMÍR, DOKSY, PANOCH MIROSLAV RNDr., TURNOV

(54) Způsob stanovení koncentrace zinku v kapalných a pevných mazivech

Účelem řešení je jednoduchý a na přístrojové vybavení nenáročný způsob stanovení koncentrace zinku v mazivech. Uvedeného účelu se dosáhne spálením vzorku maziva, rozpouštěním popelu v kyselině chlorovodíkové, úpravou iontové síly a pH vodného roztoku na vhodnou hodnotu a stanovením sumy obsahu zinku+vápníku potenciometrickou titrací za použití nové vápníkové iontové selektivní elektrody, v kombinaci s vhodnou referentní elektrodou, jako indikátoru bodu ekvivalence a odečtením koncentrace vápníku od výsledku potenciometrické titrace.

Vynález se týká způsobu stanovení koncentrace zinku v kapalných a pevných mazivech. metodou potenciometrické titrace.

Organické sloučeniny zinku, např. dialkylidithiofosfát zinečnatý se používají jako přísady, kterými jsou upravována maziva k zlepšení jejich výkonové charakteristiky. Zjišťování koncentrace zinku je jedním z parametrů ohodnocování kvality při výrobě a v průběhu jejich provozního užití. Dosud se koncentrace zinku v mazivech stanovuje převážně metodou atomové absorpční spektrofotometrie, která pro rychlé stanovení vyžaduje olejorozpustné standardy a nákladnou přístrojovou techniku z dovozu.

Uvedené nedostatky odstraňuje stanovení zinku podle vynálezu, jehož podstata spočívá v chelatometrické titraci roztoku popelu, získaného spálením vzorku maziva, rozpuštěním popelu v kyselině chlorovodíkové a úpravou iontové síly a pH dietanolaminem na hodnotu 8,1 až 9,3, za použití vápnikové iontové selektivní elektrody. Použitá elektroda má plastickou membránu na bázi neutrálního nosiče. Membrána má složení 35 až 36 % hmot. vysokomolekulárního polyvinylchloridu, 62 až 63 % hmot. 2,4-dinitrofenyl-n-oktyletheru, 0,5 až 1,0 % hmot. tetrafenylboritanu sodného a 1 až 2 % hmot. neutrálního nosiče N,N'-dimetyl-N,N'-di-11-ethoxy-karbonylundecyl/diamidu kyseliny 4,4,5,5-tetrametyl-3,6-dioxaoctandiové.

Vápniková iontově selektivní elektroda v kombinaci s vhodnou reagentní elektrodou, je použita jako indikátor bodu ekvivalence potenciometrické titrace. K titraci je používáno roztoku kyseliny etylendiaminotetraoctové nebo kyseliny dietylenetriaminopentaoctové, resp. jejichž dietanolamonných solí ve vodném roztoku dietanolaminu /c = 1 mol/l/. Za uvedených podmínek je titračně stanovena koncentrace zinku + vápníku. Po odečtení koncentrace vápníku, zjištěné jinou vhodnou metodou, např. přímým potenciometrickým stanovením vápničkovou iontově selektivní elektrodou /čs. AO 250 797/, je získána hodnota koncentrace zinku.

Koncentrace zinku + vápníku je vypočtena ze vztahu

$$C_{Ca+Zn} = \frac{C_{titr.č.} \cdot V_{titr.č.}}{V_{vz.}}$$

kde $C_{titr.č.}$ je koncentrace titračního činidla [mol/l]

$V_{titr.č.}$ je spotřeba titračního činidla [l]

$V_{vz.}$ je objem titrovaného vzorku [l]

Koncentrace zinku je získána odečtením hodnoty koncentrace vápníku

$$C_{Zn} = C_{Ca+Zn} - C_{Ca}$$

Z hodnoty koncentrace zinku v roztoku popelu je vypočtena koncentrace zinku v mazivu ze vztahu

$$C = \frac{V \cdot C_{Zn}}{nav.} \cdot at. hm.$$

kde V je celkový objem roztoku popelu [l]

C_{Zn} je dáno předchozím roztokem [mol/l]

nav. je navážka maziva ke zpopelnění [g]

at. hm. je atomová hmotnost zinku [g/mol]

P ř í k l a d 1

Pro potenciometrickou titraci byl použit článek tvořený nasycenou kalomelovou elektrodou a vápníkovou iontově selektivní elektrodou s plastickou membránou složení 35,40 % hmot. vysokomolekulárního polyvinylchloridu [Mevil III /připraven v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV/], 62,92 % hmot. 2,4-dinitrofenyl-n-oktyletheru, 0,56 % hmot. tetrafenylboritanu sodného a 1,12 % hmot. neutrálního nosiče, N,N'-dimetyl-N,N'-di-11-ethoxykarbonylundecyl/-diamidu kyseliny 4,4,5,5-tetrametyl-3,6-dioxaoktandiové. Titrace byla prováděna za intenzivního míchání při teplotě 295 ± 2 K. K ustálení rovnováhy bylo po každém přidavku titračního činidla vyčkáno 0,5 až 1 minutu. Jako titračního činidla bylo použito roztoku kyseliny etylendiaminotetraoctové, $c = 10^{-2}$ mol/l a dietanolaminu, $c = 1$ mol/l. Titrovány byly roztoky 10,0 ml dietanolaminu, $c = 2,44$ mol/l + 10 ml $ZnCl_2$, $c = 2 \times 10^{-4}$ mol/l - 5×10^{-3} mol/l; $CaCl_2$, $c = 2 \times 10^{-4}$ mol/l - 5×10^{-3} mol/l; HCl, $c = 0,76$ mol/l. Titrované roztoky měly pH 9,17 až 9,30. Na obr. 1 jsou uvedeny získané titrační křivky pro roztoky $ZnCl_2$ + $CaCl_2$.

1. $ZnCl_2$, $c = 2 \times 10^{-4}$ mol/l; $CaCl_2$, $c = 2 \times 10^{-4}$ mol/l
2. $ZnCl_2$, $c = 5 \times 10^{-4}$ mol/l; $CaCl_2$, $c = 5 \times 10^{-4}$ mol/l
3. $ZnCl_2$, $c = 5 \times 10^{-4}$; $CaCl_2$, $c = 10^{-3}$ mol/l
4. $ZnCl_2$, $c = 10^{-3}$ mol/l; $CaCl_2$, $c = 10^{-3}$ mol/l
5. $ZnCl_2$, $c = 2 \times 10^{-3}$ mol/l; $CaCl_2$, $c = 2 \times 10^{-3}$ mol/l
6. $ZnCl_2$, $c = 5 \times 10^{-3}$; $CaCl_2$, $c = 5 \times 10^{-3}$ mol/l

Při opakovaných titracích byla spotřeba titračního činidla reprodukovatelná s přesností 0,02 ml.

Pro navážku 4 g vzorku maziva, popel rozpuštěn v HCl a roztok doplněn na objem 100 ml, odpovídá křivka 1. koncentraci $325 \mu g$ Zn/g maziva a křivka 2. koncentraci $8125 \mu g$ Zn/g maziva; pro navážku 2 g odpovídají křivky dvojnásobným koncentracím.

P ř í k l a d 2

Vzorek motorového oleje M6 AD o navážce 2,060 9 g byl zpopelněn. Popel byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok byl doplněn na objem 100 ml destilovanou vodou. Ve stejném uspořádání jako v př. 1 byla stanovena koncentrace Zn+Ca. Titrační křivka je uvedena na obr. 2; křivka M6 AD. Po odečtení koncentrace Ca, získané přímým potenciometrickým měřením v tomto vzorku, před zahájením titrace a výpočtem z výše uvedeného vztahu byla získána hodnota $880 \mu g$ Zn/g oleje.

Dosažené výsledky byly porovnány s výsledky měření koncentrace Zn za použití přímé metody atomové absorpce při použití standardů (fy Conostan) a polarografické metody. Zjištěné rozdíly byly nižší než 15 %.

P ř í k l a d 3

Vzorek vývojového motorového oleje M6 W/20 D o navážce 4,024 5 g byl zpopelněn. Popel byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok byl doplněn na objem 100 ml destilovanou vodou. Stejně jako v př. 2 byla titračně stanovena koncentrace Zn+Ca. Titrační křivka je uvedena na obr. 2; křivka M6 W/20 D. Obdobně byla získána hodnota $3680 \mu g$ Zn/g oleje.

P ř í k l a d 4

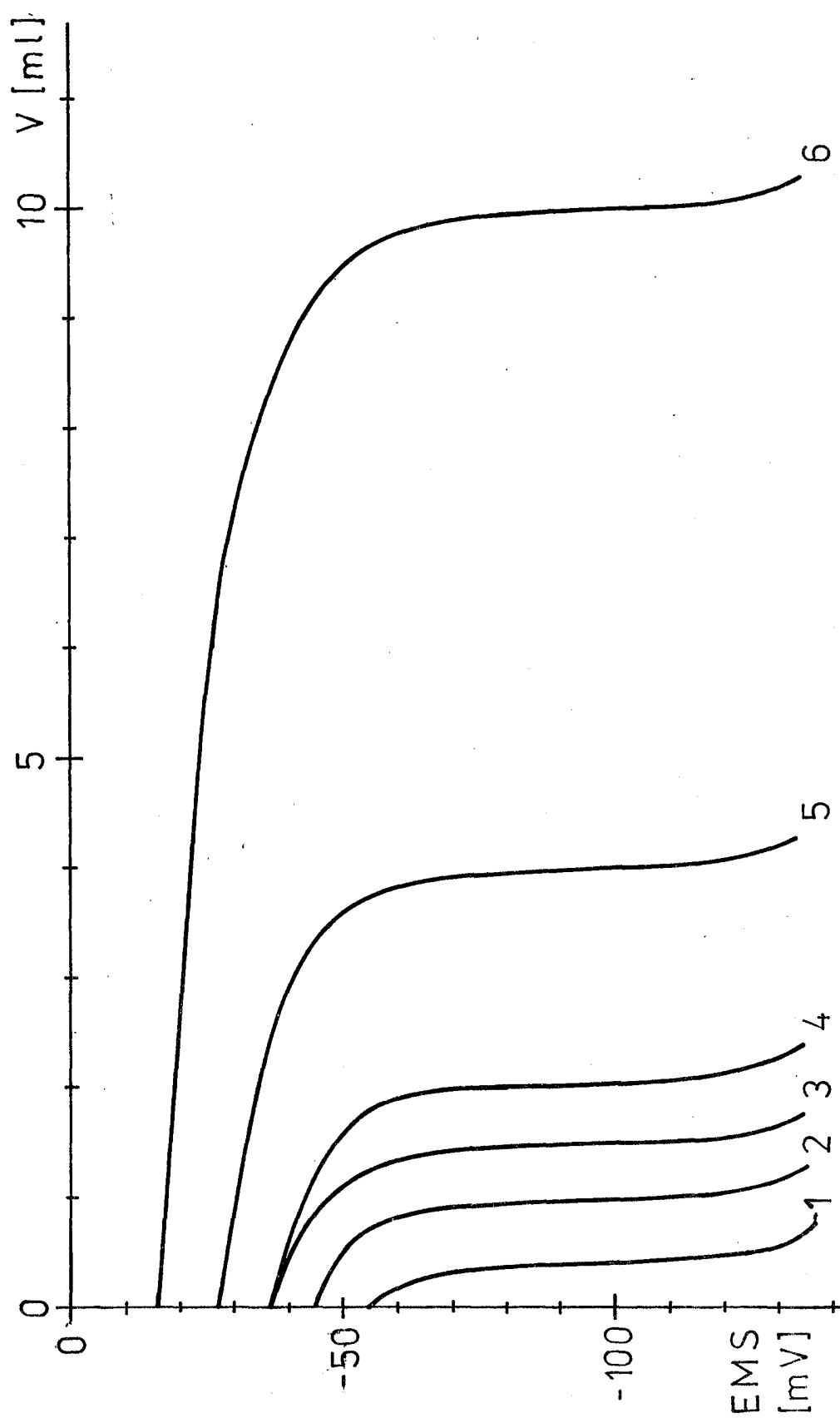
Stejně titrační křivky i hodnoty koncentrací Zn ve vzorcích olejů byly získány při použití roztoku kyseliny dietyltriaminopentaoctové, $c = 10^{-2}$ mol/l a dietanolaminu, $c = 1$ mol/l jako titračního činidla při stejném uspořádání titrace jako v př. 1, 2 a 3.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

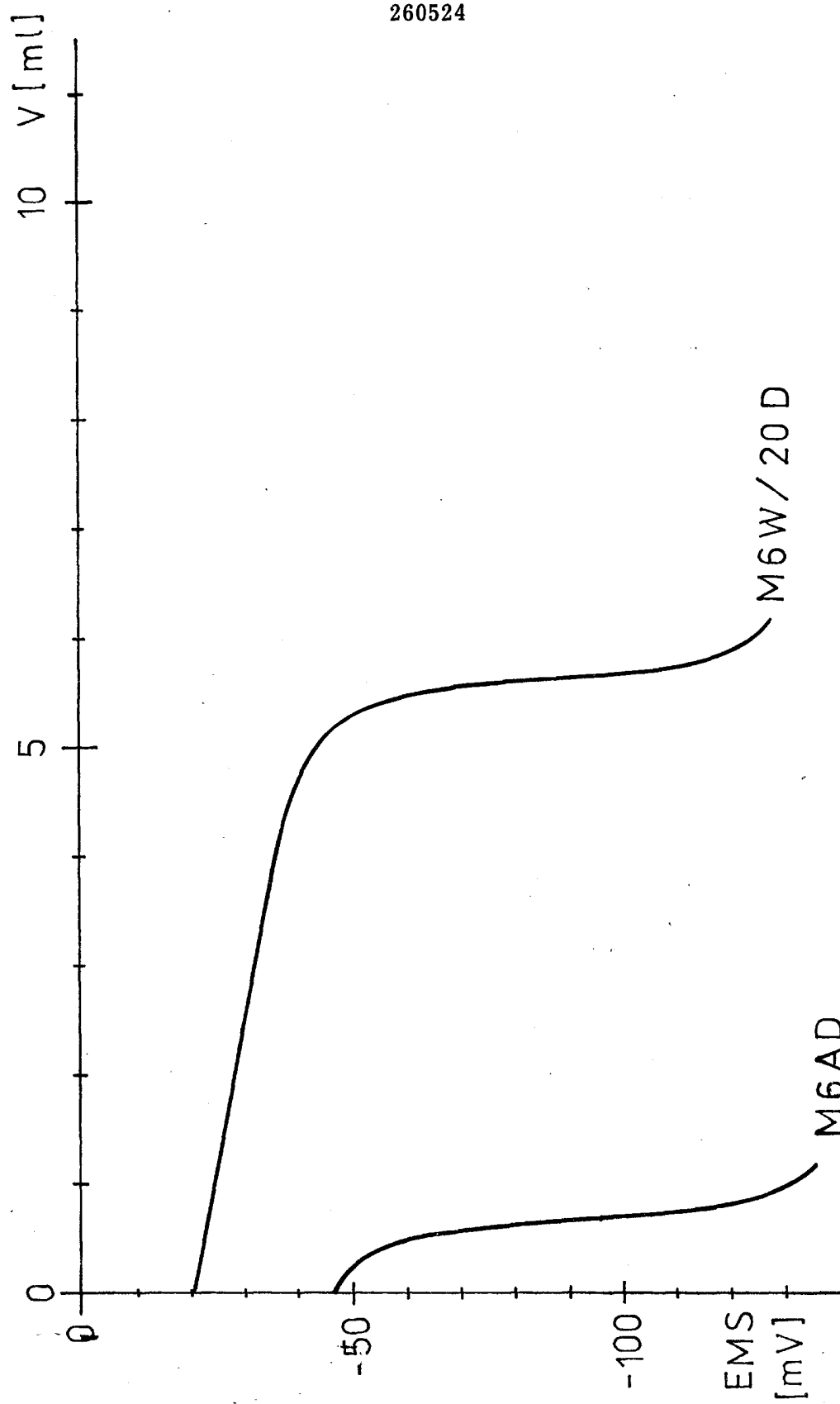
Způsob stanovení koncentrace zinku v kapalných a pevných mazivech, obsahujících zinečnaté a vápenaté přísady, vyznačující se tím, že po přípravě vzorku spálením, převedením popelu do roztoku rozpuštěním v kyselině chlorovodíkové a doplněním na požadovaný objem destilovanou vodou a po úpravě iontové síly a pH roztoku na hodnotu 9,1 až 9,3 dietanolaminem se titračně stanoví obsah zinku+vápníku, za použití vápnikové iontové selektivní elektrody s plastickou membránou složení 35 až 36 % hmot. vysokomolekulárního polyvinylchloridu, 62 až 63 % hmot. 2,4-dinitrofenyl-n-oktyletheru, 0,5 až 1 % hmot. tetrafenylboritanu sodného a 1 až 2 % hmot. neutrálního nosiče, N,N'-dimetyl-N,N'-di-/11-ethoxykarbonylundecyl/diamidu kyseliny 4,4,5,5-tetrametyl-3,6-dioxaoctandiové, jako indikátoru bodu ekvivalence titrace roztokem kyseliny etylendiaminotetraoctové nebo kyseliny dietyltriaminopentaoctové v roztoku dietanolaminu a po odečtení hodnoty obsahu vápníku se získá hodnota koncentrace zinku.

2 výkresy

260524



Obr. 1



Obr. 2