



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 299 982 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 01 N 30/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD G 01 N / 338 352 8	(22)	02.03.90	(44)	14.05.92
(31)	353,928	(32)	19.05.89	(33)	US
	423,693		12.10.89		

- (71) siehe (73)
(72) Sanders, Daniel R., US
(73) Cabot Corporation, Billerica, US
(74) Felke und Walter, Patentanwälte, Am Stadtpark 2, O - 1156 Berlin, DE
-

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Messung der nichtporösen Oberfläche eines porösen Rußes

(55) Oberflächenmessung; Rußoberfläche, nichtporöse; Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB); Messung, automatisierte; CTAB-Analyse; Jodzahlanalyse; BAT-Analyse

(57) Ein automatisiertes Verfahren für das Messen der nichtporösen Oberfläche von Ruß wird beschrieben. Eine Probe einer CTAB-Ruß-Dispersion passiert einen Wegwerffilter, um den Ruß mit dem adsorbierten CTAB vom Filtrat, das das nichtadsorbierte CTAB enthält, zu trennen. Das Filtrat gelangt danach durch eine Meßschleife in eine Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule, um das CTAB von den anderen Filtratkomponenten zu trennen. Das CTAB wird als nächstes mittels eines Detektors gemessen, und ein Integrator berechnet die Menge des CTAB, die vom Ruß adsorbiert wurde, sowie die nichtporöse Oberfläche des Rußes. Eine integrierte Vorrichtung für die Durchführung dieses Verfahrens wird ebenfalls beschrieben. Nach dem Mischen von Ruß und CTAB ist keine weitere Handhabung der Probe erforderlich. Das System ist voll automatisiert und erfordert nur wenige Minuten für die CTAB-Flächenermittlung. Die Meßtemperaturen können ebenfalls festgelegt werden. Das führt zu weit besser reproduzierbaren CTAB-Nummern bzw. Zahlen für einen speziellen Ruß.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Messung der nichtporösen Oberfläche eines porösen Rußes, **gekennzeichnet durch** Versetzen einer abgewogenen Rußprobe mit einem genau vorherbestimmten Volumen einer Cetyltrimethylammoniumbromidlösung;
Dispergieren der Probe in der Lösung bis zur Adsorption eines Teiles des Cetyltrimethylammoniumbromids auf dem Ruß;
Hindurchleiten einer Bezugslösung von Cetyltrimethylammoniumbromid durch eine Meßschleife, um das vorherbestimmte Volumen der Bezugslösung zu messen;
Leiten des vorherbestimmten Volumens der Bezugslösung direkt von der Meßschleife in eine Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule bis zur Trennung des Cetyltrimethylammoniumbromids von der Lösung;
direktes Messen des Cetyltrimethylammoniumbromids aus der Lösung durch Erzeugung eines chromatographischen Bezugsmaximums;
Herausleiten der Rußprobendispersion aus dem Behälter und direkt durch einen, einen Filter enthaltenden Einsatz über eine vorherbestimmte Zeitdauer bis zum Erhalt nichtrußhaltiges Filtrates;
Leiten des Filtrates direkt vom Filter durch eine Meßschleife, um das vorherbestimmte Volumen des Filtrates zu messen;
Leiten des vorherbestimmten Volumens des Filtrates direkt von der Meßschleife in eine Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule bis zur Abtrennung des Cetyltrimethylammoniumbromids vom Rest des Filtrates;
direktes Messen des Cetyltrimethylammoniumbromids aus dem Filtrat durch Erzeugung eines chromatographischen Filtratmaximums;
und Bestimmung der nichtporösen Oberfläche des Rußes nach der Formel:

$$\frac{K' - K'' \times R}{W((100 - M)/100)}$$

worin K' und K'' Eichkonstanten sind, R ist das Verhältnis der chromatographischen Filtratmaximalfläche zur chromatographischen Bezugsmaximalfläche, W ist die Masse der Rußprobe, und M ist der prozentuale Feuchtigkeitsgehalt in der Rußprobe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Dispersion über 3 Minuten durch den Filter geführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das vorherbestimmte Volumen des Filtrates, das in die Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule strömt, 0,95 ml beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur des Filters reguliert und auf eine vorherbestimmte Temperatur festgelegt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur 22 bis 25°C beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur 23,5°C beträgt.
7. Vorrichtung zur automatischen Bestimmung der Menge an Cetyltrimethylammoniumbromid, die von Ruß in einer Cetyltrimethylammoniumbromid-Ruß-Dispersion adsorbiert wird, **gekennzeichnet durch** einen Behälter für die Aufnahme der Dispersion;
eine Einrichtung für das Herausdrücken der Dispersion aus dem Behälter;
einen temperaturgesteuerten Filter in Verbindung mit dem Behälter für das Filtrieren der Dispersion;
eine Meßschleife in Verbindung mit dem Filter zum Messen einer genauen Filtratmenge;
eine Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule in Verbindung mit der Meßschleife für das Abtrennen des Cetyltrimethylammoniumbromids vom Rest des Filtrates;
einen Detektor für die quantitative Messung an abgetrenntem Cetyltrimethylammoniumbromid;
und einen Integrator für die Bestimmung der Menge des Cetyltrimethylammoniumbromids, das vom Detektor gemessen wurde, und die Aufstellung einer Beziehung jener Menge zu der Menge des Cetyltrimethylammoniumbromids, die vom Ruß adsorbiert wurde.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Einrichtung für das Herausdrücken der Dispersion aus dem Behälter eine Druckquelle in Strömungsverbindung mit dem Behälter ist.
9. Vorrichtung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Filter ein wegwerfbarer Filter ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft das Messen und Prüfen und speziell das Messen der nichtporösen Oberfläche von Ruß und ist beispielsweise bei der laufenden Rußherstellung einsetzbar.

Bekannte technische Lösungen

Die primäre Qualität eines Rußes, die seine Verstärkungsfähigkeit bestimmt, ist seine Oberfläche. Es wurden viele Verfahren entwickelt, um die Oberfläche zu messen. Ein analytisches Verfahren, das angewendet wird, ist die Stickstoffadsorption. Beim Stickstoffverfahren wird der Stickstoff auf dem Ruß adsorbiert. Der Ruß mit dem adsorbierten Stickstoff auf seiner Oberfläche wird danach erwärmt. Die Menge des Stickstoffs, die freigegeben wird, wird dann gemessen, und diese Stickstoffmenge wird mit der Oberfläche des Rußes in eine Wechselbeziehung gebracht. Ein Problem beim Stickstoffgastest ist, daß er die gesamte Oberfläche mißt. Der Stickstoff wird in den Poren des Rußes ebenso adsorbiert wie auf der gesamten Oberfläche. Obgleich das Verfahren relativ schnell ist – es nimmt etwa 15 bis 20 Minuten in Anspruch – ist es für das Messen der nichtporösen Oberfläche des Rußes nicht ausreichend. Eine Modifizierung des Stickstoffgastestes ist die Stickstoff-T-Flächenanalyse, die mit gasförmigem Stickstoff bei unterschiedlichen Drücken arbeitet, um die Oberfläche zu ermitteln. Dieser Versuch erfordert jedoch mehrere Stunden.

Eine weitere Analyse, die entwickelt wurde, um die Oberfläche von Ruß zu messen, ist der Jodzählversuch. Diese Analyse erfolgt mit einer genau festgelegten Menge Jod, das mit dem Ruß in Berührung gebracht wird. Das Jod, das nicht adsorbiert wurde, wird gemessen. Es erfolgt eine Lösungsadsorption gegenüber der Gasadsorption, die beim Stickstoffverfahren angewendet wird. Dieses Verfahren ist in gewisser Hinsicht besser als das Stickstoffgasverfahren, weil das Jodmolekül, das adsorbiert wird, ein relativ großes Molekül ist und nicht in die Poren gelangt (außer einigen mittelgroßen Poren). Das Jod hat ebenfalls den Vorteil, daß es leicht vom Ruß adsorbiert wird. Das Verfahren ist ebenfalls relativ leicht durchzuführen, indem einfach das Jod in Wasser aufgelöst und mit dem Ruß gemischt wird. Die Mischung wird zentrifugiert, und die überstehende Flüssigkeit bzw. das Oberstehende wird abgetrennt und die Jodmenge durch Titration gemessen. Bei der Jodanalyse ist jedoch ein Nachteil darin zu verzeichnen, daß die Jodzahl durch Faktoren beeinflusst wird, die nicht mit der Oberfläche in Beziehung stehen. Wenn der Ruß durch Lösungsmittel extrahierbare Verunreinigungen aufweist, werden diese die Zahlen beeinflussen. Beispielsweise wird die Jodzahl eines losen Rußes gegenüber Rußperlen unterschiedlich sein, selbst wenn der verwendete Ruß die gleiche nichtporöse Oberfläche aufweist. Wenn der Ruß oxidiert wird, wird das ebenfalls beeinflussen, wieviel Jod adsorbiert wird. Die Analyse kann durch Nichtoberflächenfaktoren irreführt werden. Daher ist es möglich, Ruße mit der gleichen Jodzahl zu erhalten, aber nicht mit der gleichen nichtporösen Oberfläche, oder zwei Ruße mit unterschiedlichen Jodzahlen können tatsächlich die gleiche nichtporöse Oberfläche wegen der Oberflächenverunreinigungen aufweisen.

Eine weitere Analyse, die einige der Nachteile der vorangegangenen Verfahren überwindet, wird im allgemeinen als CTAB-Analyse bezeichnet. Diese Analyse schließt die Verwendung eines großen organischen Moleküls, des Cetyltrimethylammoniumbromids (d. h. CTAB), ein. Diese Analyse ist der Jodzahlanalyse darin gleich, daß das CTAB auf der Oberfläche des Rußes adsorbiert wird. Es ist jedoch hinsichtlich der Nichtoberflächenfaktoren immun. Andererseits ist es ein zeitaufwendigeres Verfahren als das Jodzahlverfahren, und es ist aus anderen Gründen mehreren Ungenauigkeiten ausgesetzt. Wie das Jodzahlverfahren ist es ein Lösungsverfahren, wo das CTAB in Wasser aufgelöst wird. Der Ruß wird in eine Flasche mit einem Rührwerk gebracht, das CTAB wird zugegeben, und die Mischung wird gerührt, um eine Dispersion herzustellen. Die Dispersion wird dann filtriert, und das Filtrat wird aufgefangen. Die Menge an CTAB im Filtrat wird dann gemessen, und basierend auf dieser Menge wird die Menge an CTAB, die vom Ruß und der nichtporösen Oberfläche des Rußes adsorbiert wird, ermittelt. Wegen des Umfangs der Materialhandhabung, der bei diesem Verfahren erforderlich ist, können die Ergebnisse der CTAB-Analyse oftmals ungenau sein. Das Verfahren ist ebenfalls sehr zeitaufwendig, wobei im allgemeinen nur etwa 4 Proben pro Stunde verarbeitet werden können. Während die CTAB-Analyse in gewisser Hinsicht besser ist als die Jodzahlanalyse, ist sie ebenfalls zeitaufwendiger und neigt zur Unzuverlässigkeit.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, bei ausreichender Genauigkeit die Zeitdauer einer Bestimmung der nichtporösen Rußoberfläche zu verringern.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Bestimmung der nichtporösen Rußoberfläche sowie eine Vorrichtung in Form eines geschlossenen Systems zur automatischen Bestimmung dieser Oberfläche bereitzustellen.

Erfindungsgemäß besteht das Verfahren im Dispergieren einer Probe des Rußes in einer Lösung von Cetyltrimethylammoniumbromid, wobei ein Teil des CTAB durch den Ruß adsorbiert wird. Die Dispersion wird in einem geschlossenen Behälter hergestellt und für die gesamte anschließende Verarbeitung nicht manuell gehandhabt. Eine kleine Menge der Dispersion wird aus dem Probebehälter durch einen Filter gezwängt. Das Filtrat passiert danach eine Meßschleife, die ein vorherbestimmtes Volumen des Filtrates mißt. Das vorherbestimmte Volumen des Filtrates wird danach in eine Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule (HPLC) eingespritzt, die das CTAB von den anderen Lösungskomponenten trennt, und das CTAB wird danach gemessen. Diese Messung wird angewendet, um die Menge des CTAB, das vom Kohlenstoff adsorbiert wird (und daher der nichtporösen Oberfläche des Kohlenstoffs), zu berechnen.

Ein geschlossenes System für die automatische Ermittlung der nichtporösen Oberfläche eines porösen Rußes wird ebenfalls beschrieben. Dieses System umfaßt einen Behälter für das Aufnehmen einer CTAB-Ruß-Dispersion, eine Vorrichtung für das Herauszwängen der Dispersion aus dem Behälter, einen temperaturgesteuerten Filter für das Filtrieren der Dispersion, eine

Meßschleife für das Messen einer spezifizierten Menge des Filtrates und eine Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule für das Trennen des CTAB von den anderen filtrierte Komponenten. Das System schließt ebenfalls einen Detektor für das Messen der Menge des abgeschiedenen CTAB und einen Integrator für die Ermittlung der Menge des CTAB ein, die vom Kohlenstoff adsorbiert wurde. Das System ist ein geschlossenes System, das im wesentlichen keine Handhabung der Lösungen während der Verarbeitung erfordert.

Das automatische Betreiben des Verfahrens und der Vorrichtung führt zu einer reduzierten Handhabung der einbezogenen Materialien, zu einer verbesserten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für die einzelnen Ruße, zu einer verringerten Zeit für die Probemessung und einer erhöhten Genauigkeit der Messung.

Besonders vorteilhaft beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es, daß die Dispersion über 3 Minuten durch den Filter geführt wird, daß das vorherbestimmte Volumen des Filtrates, das in die Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule strömte, 0,05 ml beträgt und daß die Temperatur des Filters reguliert und auf eine vorherbestimmte Temperatur festgelegt wird. Diese Temperatur beträgt vorteilhaft 22 bis 25°C, insbesondere 23,5°C.

Die rechnerische Bestimmung der nichtporösen Rußoberfläche erfolgt nach der Formel

$$\frac{K' - K'' \times R}{W((100 - M)/100)}$$

Darin sind K' und K'' die Eichkonstanten, R ist das Verhältnis der chromatographischen Maximumfläche des Filtrates zur chromatographischen Maximumfläche des Bezugs, W ist die Masse der Rußprobe, und M ist der prozentuale Feuchtigkeitsgehalt in der Rußprobe.

Die Konstanten K' (Schnittpunkt) und K'' (Neigung) sind lineare Regressionskonstanten, die aus einer Sechspunkteichkurve erzeugt wurden, die dadurch erhalten wurde, daß beim vorliegenden System die geeigneten Massen des ASTM Bezugsrußes IRB #3 (Oberfläche 83 Meter pro Gramm), der Oberflächen von 30 bis 70 Meter im Quadrat einschließt, zum Durchlauf kamen.

Ausführungsbispiel

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Beispiels erläutert. Die dazugehörige Zeichnung zeigt eine Vorrichtung für das automatische Messen der CTAB-Oberfläche eines Rußes.

In der Figur besteht der Behälter 1 typischerweise aus Glas, das die hohen Drücke aufnehmen kann, die vom Glas produziert werden, das verwendet wird, um die Dispersion aus dem Behälter herauszudrücken. Der Behälter enthält eine Dispersion 2 aus Ruß und CTAB. Der Behälter befindet sich in einer Halterung 3, die den Behälter unbeweglich festhält. Beim Betrieb wird das Gas (vorzugsweise Stickstoff) von einer Gasquelle 4 durch eine Gasleitung 5 in den Behälter gedrückt, der die Dispersion über eine Durchflußleitung 6 durch einen wegwerfbaren Einsatz 7, der den Filter enthält, zwangsweise abgibt. Der Filter ist in einem Dewar-Gefäß 8 enthalten, das jederzeit thermostatisch gesteuert werden kann. Die CTAB-Lösung gelangt dann durch eine Durchflußleitung 8 in eine Meßschleife 9, wobei der filtrierte Ruß zurückgelassen wird. Diese Schleife besteht normalerweise aus nichtrostendem Stahl und mißt eine vorherbestimmte Menge des Filtrates. Wenn diese Meßvorrichtung auch als eine Schleife beschrieben wird, so kann natürlich jede vergleichbare mitlaufende Meßvorrichtung eingesetzt werden, wie beispielsweise ein Rohr, Kolben usw. Die vorherbestimmte Menge des Filtrates wird danach auf eine Hochdruckflüssigkeitschromatographiesäule 10 durch eine Flüssigkeitsleitung 11 gespritzt. Diese trennt das CTAB von den anderen Komponenten des Filtrates. Das abgetrennte CTAB gelangt danach durch eine Durchflußleitung 12 in einen Detektor 13. Eine normale chromatographische Kurve wird vom Detektor erzeugt, und die Fläche unter der Kurve wird vom Integrator 14 gemessen. Der Integrator berechnet die CTAB-Fläche für den speziellen Ruß von dieser Fläche.

Beispiel 1

10,974 g ($\pm 0,002$ g) CTAB wurden in einem 400 ml tarierten Becherglas abgewogen. Ein 1,5 Zoll Rührstab wurde eingebracht. Etwa 300 ml von genau 1 l nanoreinem Wasser wurden aus einem 1 l silanisierten Meßkolben zugesetzt. Das Becherglas wurde mit einem Uhrglas abgedeckt, und das CTAB bei geringer Wärme und langsamem Umrühren durch Benutzung eines Heizplatte/Rührwerkes gelöst. (Bei 35°C war die Lösung nach etwa 15 Minuten abgeschlossen.) Die Lösung wurde quantitativ in eine 4 l Braunglasreagenzienflasche gebracht, die genau 2 l des nanoreinen Wassers enthielt (aus einem silanisierten Meßkolben), wobei der Rest des 1 l für das Übertragen verwendet wurde. Die Lösung wurde kurz umgerührt oder in Bewegung versetzt, um eine gleichmäßige Verteilung zu erhalten. Das CTAB wurde auf 23,5°C gebracht, bevor es verwendet wurde (Digitalthermometer), entweder durch Anordnen der Flasche in einem ummantelten Behälter von 23,5°C über Nacht oder ein kaltes Bad über wenige Minuten, während die Temperatur überwacht wurde. Das Kg-Becherglas des CTAB wurde in einem Exsikkator aufbewahrt. Eine 5 millimolare (mM) Bezugslösung wurde hergestellt (15 in der Abbildung), und zwar gravimetrisch durch genaues Verbinden ($\pm 0,01$ g) von gleichen Massen (jeweils annähernd 350 g) des nanoreinen Wassers und 10 millimolarem CTAB in einem Erlenmeyerkolben von 1 l, wobei eine oben zu füllende Waage mit einem Fassungsvermögen von 1200 g verwendet wird. Die Lösung wurde bewegt und in einen Behälter von 2 l gebracht. Weitere etwa 700 Milliliter wurden in der gleichen Weise hergestellt und dem Behälter von 2 l zugesetzt. Der Behälter wurde verschlossen und auf 30 psi unter Druck gesetzt. Das Ventil wurde ausgeschaltet, um die Luft im Behälter vom Drucksystem zu trennen. Lösungen von etwa 2, 3, 4, 6, 7 und 8 Millimol wurden gravimetrisch hergestellt, indem die geeigneten Massen von 10 millimolarem CTAB und nanoreinem Wasser in Flaschen von 140 Milliliter auf einer oben zu füllenden Waage verbunden werden. Die Mengen wurden auf genau 0,01 g abgewogen. 59,5 g des Reagens KBr wurden in etwa 300 Milliliter nanoreinem Wasser aus einem Meßzylinder von 1 l aufgelöst. Die Lösung wurde durch einen 0,2- μ m-Nylon[™]66-Membranfilter vakuumfiltriert und mit dem verbleibenden H₂O verbunden (Gesamtvolumen 1018 Milliliter). 300 Milliliter nanoreines Wasser (± 2 ml) + 100 Milliliter ($\pm 0,5$ ml) der vorangehend angeführten KBr-Reagenslösung wurden zusammen in einer Polyäthylenflasche von 1 oder 2 l bewegt. 600 Milliliter Azetonitril (ACN) (± 3 ml) wurden zugesetzt. Die

Lösung wurde bewegt und durch einen 0,2-µm-Nylon-66-Filter vakuumfiltriert. Das diente ebenfalls dazu, die Lösung zu entgasen. Eine 50 ml Universal Repipet-Ausgabevorrichtung wurde an einer Reagenzflasche angebracht, die destilliertes Wasser von 22 bis 25°C enthält. Das Wasser wurde ausgegeben, indem der Kolben langsam angehoben wurde, um ein „Spritzen“ zu vermeiden, und danach wurde gestattet, daß sich der Kolben durch die Schwerkraft senkt. Blasen wurden sorgfältig aus dem System ausgeschlossen. Das Wasser, das während des Absenkens ausgegeben wurde, wurde in einem tarierten Behälter gesammelt, und der Pipettenanschlag wurde reguliert, bis die Masse $29,922 \pm 0,02$ g betrug. Die Präzision wurde geprüft, indem 18 aufeinanderfolgende Aliquoten von 30,01 Milliliter (29,933 g) entnommen und jeweils auf genau 0,001 g gewogen wurden. Die Ergebnisse zeigten eine Genauigkeit von 0,007 g (1 Sigma), d. h., eine 95%ige Sicherheitsveränderlichkeit (2 Sigma) von 0,05%. Am Ende einer Reihe von Analysen (beispielsweise am Ende des Tages) wurde die Ausgabevorrichtung aus dem CTAB entfernt und sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült. Die Ausgabevorrichtung wurde in einem Gallonenbottich mit destilliertem Wasser (22 bis 35°C) umgekehrt angeordnet und schonend einige Male gewaschen, um das angesammelte CTAB zu entfernen. Man achtete darauf, daß eine Störung des Eichenschlages vermieden wurde. Wenn eine neue Reihe von Analysen durchgeführt werden sollte (beispielsweise am nächsten Morgen), wurde die Pipette an der CTAB-Flasche (in ihrem thermostatisch geregelten Bad) angebracht und 3mal mit destilliertem Wasser in Mengen von 30 Milliliter gespült. Die letzten 30 Milliliter wurden in einer tarierten Flasche gesammelt, um die Eichung zu überprüfen. Die CTAB-Lösungsschicht zwischen dem Zylinder und dem Kolben neigte zur Ausfällung, wodurch eine mögliche fehlerhafte Dosierung und/oder haftende Pipettenwirkung hervorgerufen wird. Die Temperatur der Lösung in der Ausgabevorrichtung unterhalb des Kolbens war nicht steuerbar. Wegen dieser Betrachtung wurden 30 Milliliter der Lösung ausgesondert, und zwar unmittelbar bevor eine jede Probe dosiert wurde. Man mußte darauf achten, daß gesichert wird, daß die Dosierung so wie bei der Präzisionsstudie durchgeführt wird. Blasen, die sich gelegentlich in der Pipette bildeten, wurden verdrängt. Proben, diskontinuierlich gewogen, wurden einzeln dosiert, mit einer Silikonkautschukmembrane in geriffelter Weise abgedeckt und sofort analysiert.

Ruß wurden in wahlloser Reihenfolge jeden Tag analysiert. Es war nicht erforderlich, die Rußproben zu trocknen, statt dessen wurden nicht getrocknete Proben analysiert, und ihr Feuchtigkeitsgehalt wurde gemessen, und die gemessenen CTAB-Bereiche wurden hinsichtlich ihres Feuchtigkeitsgehaltes korrigiert. Die Identifizierung des Rußes und seines Feuchtigkeitsgehaltes wurden in den Integrator eingegeben. Die Ruße wurden in die Probeflaschen eingewogen, und die Massen wurden elektronisch zum Integrator übermittelt. Rührstäbe wurden ebenfalls den Probeflaschen zugegeben. Die abgedeckte 30 ml hypophiale Probeflasche mit Ruß, dem Rührstab und dem CTAB wurde in einem stativartigen Gestell angeordnet, das auf ein tauchfähiges Rührwerk paßt, das auf dem Boden eines Branson B2200 Ultrasonic Cleaner (100 Watt) angeordnet wurde. Dieses Stativ gestattete einen Raum von $\frac{1}{8}$ in. zwischen dem Flaschenboden und dem Rührwerk, um zu gestatten, daß ultraschallaktives Wasser die Flasche umgibt. Das Gestell stabilisierte ebenfalls die Flasche bei hohen Wirbelgeschwindigkeiten. Das Rührwerk wurde auf etwa die halbe Geschwindigkeit entsprechend der maximalen Rührdrehzahl bzw. Wirbelgeschwindigkeit eingestellt, die einen stabilen Wirbel hervorrufen würde. Wenn die Wirbelstabilität visuell bestätigt wurde (annähernd 5 sec), wurde die Ultraschallperiode von 3 min eingeleitet, und ein 5,5-Minuten-Zeitrelais wurde gestartet. Eine Nachultraschallrührperiode von 2,5 min wurde eingebaut, um die Einstellung des Gleichgewichtes nach dem Dispergieren zu sichern. Während der Dispergierungszeit der ersten Probe einer Reihe wurden etwa 4 ml Bezugs-CTAB in die montierte Spritze (16) (mit Kolben) gedrückt, indem das Ventil 25 abgeschaltet und das Ventil 24 eingeschaltet wurde. Das Ventil 24 wurde danach abgeschaltet, und indem die Filtrat- und Dispersionsleitungen verbunden waren, wurde das CTAB mittels Spritze durch die Schleife und die Durchflußleitungen gepumpt, um Wasser zu verdrängen, das vom Ende der vorangegangenen Reihe von Analysen zurückgeblieben war. Das Ventil 25 wurde eingeschaltet. Die Dispersionsleitung wurde von der Filtratleitung getrennt und angehoben, um zu gestatten, daß das CTAB aus der Nadel in die Abfallflasche (nicht gezeigt) läuft. Die Nadel wurde mit einem Tissuepapier abgetupft.

Die Filter wurden nicht mit CTAB vorbehandelt, sondern so eingesetzt wie sie sind, nämlich trocken. Ein 0,1-µm-Duopore[™]-Filter (Millipore Corp.) wurde an der Filtratleitung angebracht, danach an der Dispersionsleitung und in einem Bad von 23,5°C getaucht, diagonal, die Austrittsseite nach oben. Der Filter wurde mindestens 1 min lang hinsichtlich der Temperatur ins Gleichgewicht gebracht, bevor die Analyse eingeleitet wurde. Unmittelbar nach der Dispersionsperiode von 5,5 min wurde die Flasche (1) in der Probenstation (3) angeordnet, und die Analyse wurde eingeleitet, indem der Knopf „Inject“ (Einspritzen) am Integrator (14) gedrückt wurde. Das führte zur folgenden Reihe von Ereignissen. Die Nadeln bewegten sich in der Flasche und erzeugten einen Druck auf 30 psi mit N₂. Die Schleife wurde mit 1 ml Bezugs-CTAB gespült, wovon genau 50 Mikroliter auf die HPLC-Säule gespritzt wurden.

Die Filtration wurde nach 0,31 min eingeleitet, indem die Ventile 24 und 25 geöffnet wurden. Das gestattete, daß das Filtrat um die Schleife herum (noch in der Einspritzposition) zur kolbenlosen Spritze strömte. Dieser anfängliche Stoß verdrängte den größten Teil der Luft aus dem Filter und vermied das Einschließen von Blasen in der Schleife. Die Orientierung des Filters (nicht vertikal) half ebenfalls dabei, Blasen im obersten Abschnitt der Filterpatrone einzuschließen (siehe Abbildung). Bei 0,82 min wurde die Schleife in die Füllposition zurückgebracht, um zu gestatten, daß etwa die Hälfte des Filtrates (etwa 1 bis 1,5 ml) die Schleife spülte. Bei 1,3 min wurde das Ventil 26 von der Zirkulationsbetriebsart in die Entleerungsbetriebsart umgeschaltet, um eine Anhäufung der CTAB-Lösung in der beweglichen Phase zu verhindern. Während eines jeden Ablaufs wurden 11,4 ml der beweglichen Phase abgelassen und mit einem großen Überschuß an Wasser gespült.

Bei 3,3 min wurde die Schleife unter Druck gesetzt, indem das Ventil 25 geschlossen wurde. Das brachte den Volumenfehler infolge irgendwelcher Blasen, die in der Schleife eingeschlossen wurden, auf ein Minimum. Bei 3,5 min, eben nach der Elution des Bezugsmaximums, wurde das Filtrat in die Säule eingespritzt. (Das Bezugs-CTAB wurde gleichermaßen zwischen 0,12 und 0,3 min unter Druck gesetzt.) Das Gesamtvolumen (Bezug plus Filtrat), das in der Spritze gesammelt wurde, wurde festgehalten, und das Filtrat wurde ausgeschieden. Bei 3,55 min wurde die Probeflasche entlüftet, und die Nadeln wurden automatisch aus der Probeflasche zurückgezogen. Eine Abfallflasche wurde unter den Nadeln angeordnet, der Filter wurde beseitigt, und die Dispersionsleitung wurde angehoben, um sie zu entwässern.

Die Probeflasche wurde entfernt, der Verschuß wurde entfernt, und sie wurde durch ein Sieb in das Spülbecken entleert, um den Rührstab aufzufangen. Die Flasche wurde zweimal mit warmem Wasser gespült und auf einen Beweis für eine unvollständige Dispersion (ein äußerst seltenes Ereignis) hin untersucht, wie beispielsweise Ruß, der an der Seite haftet. Die Flasche wurde in einem Gallonenbottich mit leicht seifigem, warmem Wasser getaucht. Die Nadel wurde mit einem

Tissuepapier abgetupft, und ein neuer Filter wurde eingebaut, wie vorangehend beschrieben wird. Zu diesem Zeitpunkt waren etwa 2 min verblieben, bevor es zum fast gleichzeitigen Abschluß der Analyse dieser Probe kam und zum Dispergieren der nächsten. Unmittelbar nach dem Einleiten der Folge der vorangehend beschriebenen Ereignisse durch Drücken des Knopfes „INJECT“ (Einspritzen) am Integrator startete der Analytiker die nächste Probe, indem CTAB zugesetzt und dispergiert wurde, wie es vorangehend für die erste Probe beschrieben wurde. Die zeitliche Steuerung war so, daß diese Probe für eine Anordnung in der Probenstation bereit war, gerade während der Integrator über die Ergebnisse der vorherigen Probe berichtete. Während die Länge des Zyklus pro Probe 14 min betrug, gab es eine Überlappung von 7 min für die verbrauchte reine Zeit von 7 min, und daher wurden 8 Proben in 63 min durchgeschickt. Nach der letzten Probe wurde das Ventil 25 geöffnet, und die Filtratleitung wurde mit der Dispersionsleitung verbunden, und eine Spritze, die mit nanoreinem Wasser gefüllt war, wurde durch die Schleife, die Leitungen und die Nadel zur Abfallseite hin gepreßt. Um die Einführung von Luft zu vermeiden, wurde das Ventil 25 geschlossen, um ein Absaugen zu verhindern. Der Hochdruckflüssigkeitschromatograph wurde auf Dauerbetrieb belassen. Während der Ruß einer Fläche pro Gramm mittels der vorliegenden Erfindung analysiert werden kann, ist das spezielle System der vorliegenden Erfindung so konstruiert, daß Rußproben gemessen werden, die 30 bis 70 m² an Gesamtoberfläche aufweisen, und zwar mit einer Zielstellung von 50 m² Oberfläche pro Probe. Mit Rußproben dieser Oberfläche ist eine jede Probenflasche so ausgelegt, daß sie genau 30 Milliliter des CTAB mit einer 10 millimolaren Konzentration (0,3 Millimol pro Probe) enthält. Das CTAB und der Ruß werden über annähernd 3 min dispergiert (typischerweise folgt ein Nachultraschallrühren über 2,5 min). Das findet im typischen Fall bei einer Temperatur von 23,5°C statt, obgleich Temperaturen im Bereich von etwa 22 bis 25°C angewendet werden können, solange wie die Temperatur, bei der die Proben analysiert werden, die gleiche ist wie die Temperatur, die für die Eichung angewendet wird. Das Gas, das verwendet wurde, um das System unter Druck zu setzen, war Stickstoffgas. Der Druck, der angewendet wurde, um das System unter Druck zu setzen, und um die Lösung aus der Probenflasche herauszudrücken, beträgt 30 psi (±2 psi).

Die Filterpatrone, die zum Einsatz kam, war ein Einzelteil, und es handelte sich um eine wegwerfbare Millex Duropore-Filterpatrone aus Plaste. Das Filtermaterial war Duropore PVDF (Polyvinylidendifluorid) mit einer Porosität von 0,1 µm. Der eingesetzte Schlauch war ein Teflon[™]-Schlauch mit einem Außendurchmesser von 1/16 in. und einem Innendurchmesser von 0,5 mm. Die Meßschleife besteht aus nichtrostendem Stahl und vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl der Sorte 316. Das Volumen des Materials, das gemessen und zur HPLC geschickt wurde, lag bei 25 bis 75 Mikroliter und vorzugsweise bei 50 Mikroliter.

Die HPLC-Säule ist eine starke Kationenaustauschsäule (Alltech SCX), d. h., Sulfonatgruppen, die an Siliziumdioxidteilchen (Durchmesser von 5 µm) gebunden sind. Der Detektor, der eingesetzt wurde, um das CTAB zu messen, ist ein Differentialrefraktometer. Die Fläche unter dem erzeugten Maximum wird integriert, um die CTAB-Fläche zu erzeugen (m²/g). Die Temperatur des Filters wird gesteuert, indem der Filter in einem Dewar-Gefäß getaucht wurde, das Wasser und eine Rohrschlange aus Kupferrohr, durch die Wasser mit 23,5°C gepumpt wird, enthält.

Die 10 millimolare CTAB-Ausgangslösung, das Ultraschallbad und der Filter wurden auf 23,5°C (±0,2°C) mittels einer Kühlbadumwälzpumpe, unterstützt durch eine Saugpumpe, gehalten. Die HPLC bestand aus einer Spectra Physics 8100-Pumpe mit der Säule darüber (eingestellt für 30°C). Beim Beispiel umfaßt die bewegliche Phase 60% Azetonitril in Wasser, 50 mM KBr. Der Pumpenfluß betrug 2 ml/min, der Druck annähernd 2200 psi. Das Einspritzventil im Gerät war ein Valco 6CW-Ventil. Der Detektor war ein Differentialrefraktometer Knauer Modell 198. Die Ventile wurden pneumatisch betätigt (60 psi gefilterte Luft) und zeigten eine Dreiwegeschieber/ventilausführung in Teflon, hergestellt von Altex oder Rheodyne. Sie wurden durch Solenoide von Rheodyne gesteuert und mittels eines Solenoid-Interface (Verbindungsteils) von Rainin mit dem Integrator gekoppelt. Die nichtporöse Oberfläche des Rußes, die für die Adsorption des Cetyltrimethylammoniumbromids verantwortlich ist, wird entsprechend der folgenden Formel ermittelt:

$$\frac{K' - K'' \times R}{W((100 - M)/100)}$$

darin sind K' und K'' die Eichkonstanten, R ist das Verhältnis der chromatographischen Maximumfläche des Filtrates zur chromatographischen Maximumfläche des Bezugs, W ist die Masse der Rußprobe, und M ist der prozentuale Feuchtigkeitsgehalt in der Rußprobe.

Die Konstanten K' (Schnittpunkt) und K'' (Neigung) sind lineare Regressionskonstante, die aus einer Sechspunkteichkurve erzeugt wurden, die dadurch erhalten wurde, daß beim vorliegenden System die geeigneten Massen des ASTM Bezugsrußes IRB #3 (Oberfläche 83 Meter pro Gramm), der Oberflächen von 30 bis 70 Meter im Quadrat einschließt, zum Durchlauf kamen. Tatsächlich ist eine der Vorteile des Systems gemäß der vorliegenden Erfindung, daß nicht eine erneute Eichung erforderlich ist, wenn eine neue CTAB-Lösung (oder Bezugslösung) hergestellt wird, und zwar solange wie die Lösung aus der gleichen Partie des CTAB-Pulvers hergestellt wird. Das gestattet einem Analytiker, etwa 4500 Proben vor einer erneuten Eichung zu prüfen (unter der Annahme einer Partie von 1,0 kg CTAB-Pulver pro Gefäß).

Der Integrator war ein Spectra Physics 4270 mit BASIC-Programmierer, Serien-Interface und Fremdereignismodul (mit Kabel). Eine Probe-CTAB-Fläche wurde mittels des Integrators entsprechend der vorangegangenen Gleichung berechnet, worin K' und K'' nach dem vorangehend angegebenen Verfahren mit 95,37 und bzw. 48,63 ermittelt wurden. Die Probestation wurde nach einem Mehrfachprobenehmer angepaßt, der in einer Einprobenbetriebsart betrieben wird. Die 18er Nadeln wurden in einem Aluminiumblock angeordnet, der mittels eines pneumatischen linearen Zylinders von Techno angehoben oder abgesenkt werden kann, und der durch das gleiche Solenoid gesteuert wird, das das Ventil 25 (Druck/Entlüftungsventil) in Betrieb setzt. Die Flüssigkeitsleitungen waren alle Teflonleitungen mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm (Außendurchmesser 1/16 in.), die durch Flanschverbindungen verbunden wurden. Die Verbindungen zum Filter wurden mittels Luer-Zwischenstücken hergestellt. Die pneumatischen Leitungen waren entweder Polyvinylchloridleitungen mit einem Außendurchmesser von 1/16 in. oder Teflonleitungen mit einem Außendurchmesser von 1/8 in.

Der 5 millimolare Behälter war ein 21 plastebesichteter HPLC-Lösungsmittelbehälter mit kegeligem Boden, erhalten von Rainin, ausgestattet mit einer mit drei Löchern versehenen Teflonkappe von Kontes. Der Filterthermostat war ein 500 ml Dewar,

in dem eine Rohrschlange aus Kupferrohr von 1/4 in. getaucht war, durch die Wasser mit 23,5°C zirkulierte. Der Umlauffilter war eine Gelman-Teflon-Patrone von 0,2µm (1 in. Durchmesser), d. h. ein Tefloneinsatz. Die Probeflaschen („Hypophialen“) waren 30 ml Glasflaschen von Pierce. Die 50 ml Repipet war von der Lab Industries. Das eintauchbare Rührwerk und der externe Regler waren von Whatman Lab Sales.

Wie man aus dem vorangegangenen Text sehen kann, wird die CTAB-Lösung genau hergestellt und vor einer Ausfällung durch Anwendung konstanter Temperaturen geschützt, wobei das Ausgeben des CTAB in höchst genauer Weise erfolgt, die Dispersionsverfahren verbessert wurden, kleine Volumen und wegwerfbare Einsatzfilter verwendet werden und das Filtrat ohne manuelle Handhabung analysiert wird. Die Temperatur der Adsorption und Filtration wird ebenfalls festgelegt. All das trägt zur verbesserten Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des vorliegenden Systems und Verfahrens bei.

Wie vorangehend dargelegt wurde, müssen sich die Kunden, die Ruß kaufen, auf die spezifischen CTAB-Nummern verlassen, wenn sie ihre Ruße in ihren Erzeugnissen unterbringen wollen. Für die Voraussagbarkeit der Gebrauchsleistung ist es wichtig, daß diese Nummern so genau wie möglich sind. Die konventionelle CTAB-Prüfung bis zu diesem Zeitpunkt zeigte nicht die Zuverlässigkeit, die für die Zwecke gewünscht wird. Ein Teil dieses Problems war das Ergebnis der umfangreichen Handhabung, die bei der konventionellen CTAB-Prüfung erforderlich war. Bei der CTAB-Prüfung der vorliegenden Erfindung wurden die Probleme der Handhabung, die es bisher gab, eliminiert. Bei der Messung sind ebenfalls kleinere Volumen eingeschlossen und ein schnellerer zeitlicher Ablauf. Außerdem wird eine Temperaturregulierung an kritischen Stellen angewendet, und das erhöht weiter die Genauigkeit der CTAB-Messung.

