RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **240937**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432755**

(22) Data zgłoszenia: **31.01.2020**

(51) Int.Cl.
C09B 1/02 (2006.01)
G01N 21/80 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)

(54) **Organiczno-nieorganiczne indykatory zmian pH środowiska**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.08.2021 BUP 18/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
04.07.2022 WUP 27/22

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
BOLESŁAW SZADKOWSKI, Łódź, PL
ANNA MARZEC, Łódź, PL
MAŁGORZATA KUŚMIEREK, Domaniewice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 240937 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są organiczno-nieorganiczne indykatory zmian pH środowiska.

Obecnie, w wielu sektorach przemysłu chemicznego bardzo istotną rolę odgrywają związki wykazujące zmianę swojego zabarwienia pod wpływem działania czynników zewnętrznych, takich jak temperatura (termochromizm), światło (fotochromizm), elektryczność (elektrochromizm), ciśnienie (piezochromizm) czy pH (halochromizm).

W literaturze przedmiotu opisane są liczne przykłady barwników oraz pigmentów, które zmieniają swoją barwę pod wpływem zmiany pH środowiska. Do najbardziej popularnych indykatorów pH zaliczyć można nitrofenole, sulfonoftaleiny, ftaleiny oraz barwniki azowe (czasopismo *Journal of the Society Dyers and Colourists* 1938, 54, 105–15). Związki te oparte są na chromogenach donorowo-akceptorowych, czyli układu składającego się z podstawnika uwalniającego elektrony (grupa donorowa) połączonego wiązaniem nienasyconym z grupą akceptorową.

Pomimo szerokiej gamy barwników wrażliwych na zmianę pH środowiska, ich relatywnie niska stabilność termiczna, niska odporność na światło oraz na rozpuszczalniki organiczne sprawiają, iż poszukuje się nowych nierozpuszczalnych barwnych indykatorów pH. Interesujące okazały się organiczno-nieorganiczne pigmenty wytwarzane w wyniku strącania wrażliwych na zmianę pH barwników naturalnych na nośnikach mineralnych. Otrzymane w ten sposób pigmenty hybrydowe, oprócz spełniania funkcji indykatora pH, charakteryzują się jednocześnie poprawionymi właściwościami fizykochemicznymi.

Jednym z głównych przedstawicieli naturalnych barwnych indykatorów pH są antocyjany, powszechnie pozyskiwane z jagód, skórki winogron czy czerwonej kapusty.

Z czasopisma *Materials* 2019, 19(20), 3287 są znane pigmenty hybrydowe w postaci antocyjanów osadzonych na nośnikach mineralnych, takich jak haloizyt, sepiolit, kaolinit i montmorylonit, zmieniające barwę pod wpływem działania oparów chlorowodoru oraz amoniaku,

Z czasopisma *Dyes and Pigments*, 139, 2017, 561–565 znane są również pigmenty hybrydowe w postaci antocyjanów osadzanych na saponicie lub krzemionce mezoporowatej, charakteryzujących się odmienną barwą w środowisku zasadowym oraz kwasowym.

W czasopiśmie *Dyes and Pigments*, 171, 2019, 107738 ujawniono organiczno-nieorganiczne indykatory pH w postaci antocyjanów osadzonych na pałygorskicie, które wykazywały odwracalne zmiany allochromatyczne przy jednocześnie zwiększonej stabilności termicznej i chemicznej.

W czasopiśmie *Sensors and Actuators B: Chemical*, 150, 2010, 206–210 opisano syntezę oraz właściwości optyczne szeregu barwników hydroksyazobenzenowych osadzonych na filmach celulozowych, czułych na zmianę pH w zakresie 6–10.

Natomiast z czasopisma *Dyes and Pigments*, 47, 2000, 65–71 są znane halochromowe właściwości wybranych barwników azowych.

Problemem rozwiązywanym w niniejszym zgłoszeniu jest uzyskanie indykatorów zmian pH w postaci naturalnych barwników osadzonych na nośnikach mineralnych, charakteryzujących się lepszą stabilnością termiczną oraz odpornością chemiczną od stosowanych dotychczas indykatorów hybrydowych opartych głównie na antocyjanach, a nadto wykazujących zwiększoną odporność na działanie wysokich temperatur oraz rozpuszczalników organicznych także w porównaniu z niezmodyfikowanymi barwnikami wykazującymi zjawisko halochromizmu.

Organiczno-nieorganiczne indykatory zmian pH środowiska, w postaci barwników organicznych osadzonych na nośnikach mineralnych, **według wynalazku** stanowią alizaryna lub purpuryna osadzone na sepiolicie, zawierające 10–20% wagowych barwnika w stosunku do masy nośnika.

Indykatory pH według wynalazku wykrywają zmiany pH środowiska w zakresie 5,8–13 oraz charakteryzują się wysoką stabilnością koloru w podwyższonej temperaturze, a także dobrą odpornością chemiczną na działanie rozpuszczalników, takich jak etanol, aceton oraz toluen.

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady, z powołaniem się na rysunek, na którym fig. 1 i 2 ilustrują zmiany barwy indykatorów otrzymanych w przykładach pod wpływem działania oparów kwasowych i zasadowych.

P r z y k ł a d 1

1,5 g alizaryny umieszczono w zlewce wraz z 200 cm^3 wody destylowanej oraz 10 cm^3 etanolu (98%). Następnie roztwór podgrzano do temperatury 75–80°C, po czym dodano 8,5 g sepiolitu i cały układ mieszano intensywnie przez następne 2 godziny. Po przeprowadzonej reakcji uzyskany produkt

odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, wielokrotnie przemywając go wodą destylowaną z niewielkim dodatkiem alkoholu etylowego (około 20 cm^3) i suszono w temperaturze 70–80°C przez 24 godziny.

Wysuszony produkt rozdrobniono na cząstki o wielkości w zakresie 200 nm – 2 μm.

Przykład 2

1 g purpuryny umieszczono w zlewce wraz z 200 cm^3 wody destylowanej oraz 10 cm^3 etanolu (98%). Następnie roztwór podgrzano do temperatury 70–80°C, po czym dodano 9 g sepiolitu i cały układ mieszano intensywnie przez następne 2 godziny.

Po przeprowadzonej reakcji uzyskany produkt odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem, wielokrotnie przemywając go wodą destylowaną z niewielkim dodatkiem alkoholu etylowego (około 20 cm^3) i suszono w temperaturze 70–80°C przez 24 godziny. Wysuszony produkt rozdrobniono na cząstki o wielkości w zakresie 200 nm – 2 μm.

Po około 50 mg każdego z indykatorów otrzymanych w przykładach 1–2 umieszczono następnie w eksykatorze zawierającym naczynie z HCl na czas 5 minut, po czym zbadano ich barwę przy użyciu spektrofotometru UV-Vis. Czynność tę powtórzono również w eksykatorze zawierającym naczynie z $NH_3 \cdot H_2O$. Zmiany barwy badanych próbek indykatorów pod wpływem działania oparów kwasowych jak i zasadowych przedstawiono na fig. 1 i 2 rysunku.

Ponadto indykatory otrzymane w przykładach 1–2 oraz wyjściowe barwniki poddano ekspozycji na działanie wysokiej temperatury (250°C i 300°C) w czasie 30 minut, po czym zmiany ich barwy oszacowano przy użyciu pomiarów kolorymetrycznych zgodnie z system przestrzeni barw CIE-Lab. Całkowitą zmianę barwy (ΔE) wyznaczono na podstawie wzoru:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

gdzie ΔL – jasność, Δa – relacja czerwień-zieleń, Δb – relacja błękit-żółcień. Wzrost parametru ΔE oznaczał zmianę zabarwienia próbki.

Dodatkowo zbadano odporność indykatorów otrzymanych w przykładach 1–2 oraz wyjściowych barwników na działanie rozpuszczalników organicznych i wody.

Uzyskane wyniki przedstawiono w poniższej tablicy.

Tablica

Indykator	Zmiana koloru (ΔE)		Rozpuszczalnik*			
	250°C	300°C	woda	toluen	aceton	etanol
alizaryna**	15.2	22.9	-	-	-	-
alizaryna/sepiolit	5.3	15.9	5	5	3	3
purpuryna**	21.3	22.6	-	-	-	-
purpuryna/sepiolit	3.9	12.3	5	5	3	3

* Skala 1÷5. ** rozpuszczalne w badanych rozpuszczalnikach

Zastrzeżenie patentowe

1. Organiczno-nieorganiczne indykatory zmian pH środowiska, w postaci barwników organicznych osadzonych na nośnikach mineralnych, **znamienne tym**, że stanowią je alizaryna lub purpuryna osadzone na sepiolicie, zawierające 10–20% wagowych barwnika w stosunku do masy nośnika.

Rysunki

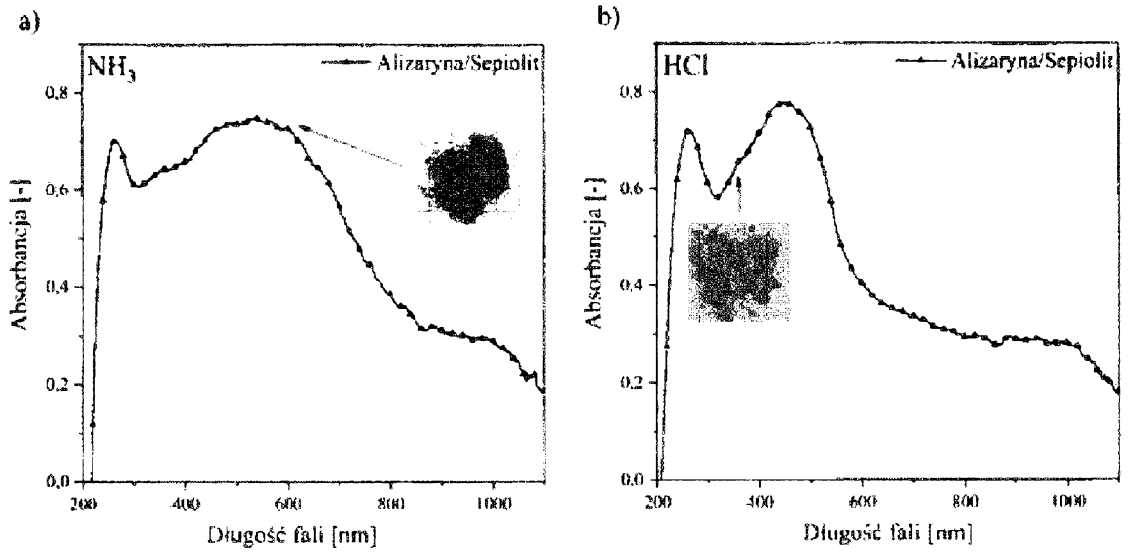


Fig. 1

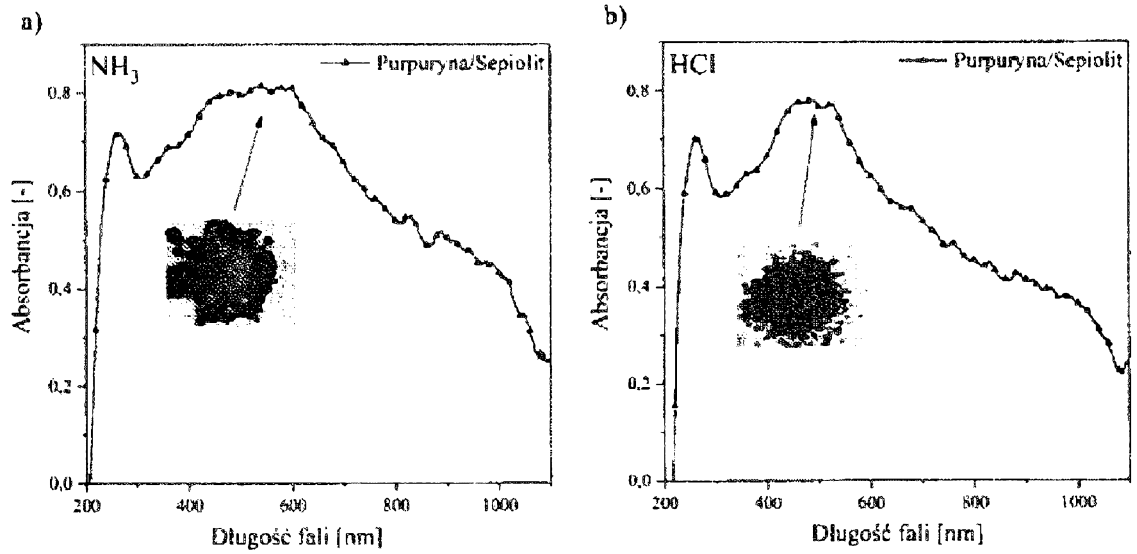


Fig. 2