



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 642

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 12 79
(21) PV 9264-79

(51) Int. Cl.³ G 01 N 21/00

(40) Zveřejněno 31 10 80
(45) Vydáno 01 12 83

(75)

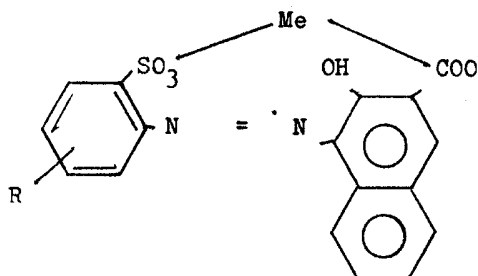
Autor vynálezu DOSTÁL PAVEL RNDr.
NOVOTNÁ BOHUMILA, PARDUBICE
PILAŘOVÁ DANUŠE, LÁNY NA DŘLKV

(54) Způsob převedení nerozpustných kovových laků na bázi azo-sloučenin do vodného roztoku pro analytické stanovení obsahu barevné složky azo-pigmentů

1

Vynález se týká způsobu převedení nerozpustných kovových laků na bázi azo-sloučenin do vodných roztoků pro účely analytické a preparativní.

Kopulací diazotované aromatické aminosulfokyseliny s 2-hydroxy-3-naftoovou kyselinou v alkalickém prostředí, např. uhličitan sodný, se vytváří dvosodná sůl monoazobarviva, která po reakci s ionty dvojmocných kovů poskytuje pigment ve formě kovového laku obecného vzorce I



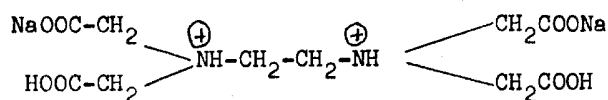
(I)

kde Me = dvojmocný kov, například vápník

a R = alkyl s počtem uhlíků 1 až 6

Takto vzniklé kovové laky, které našly své uplatnění v polygrafickém průmyslu, dále pro barvení plastických a nátěrových hmot, jsou ve vodě prakticky nerozpustné. Nepatrná je i jejich rozpustnost ve většině organických rozpouštědel. Nerozpustnost kovových azopigmentů je zdrojem potíží při analýzách těchto sloučenin. Pigment je v konečné fázi dále upravován ještě aditivami a kalafunou, stává se proto jeho celková analýza složitou záležitostí, na kterou se s běžnou laboratorní technikou nevystačí. Některá stanovení, například stanovení obsahu barevné složky azo-pigmentu, nebyla dosud proveditelná přímou chemickou cestou, ale byla závislá jen na fyzikálním hodnocení.

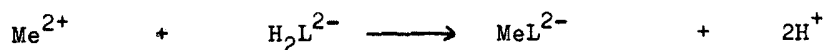
Nejznámější z takových amino-polykarboxylových látek je dnes všeobecně používaná kyselina etylendiamintetraoctová tj. EDTA ve formě dvojsodné soli, označovaná jako Chelaton 3.


$$\begin{array}{c} (-) \quad \text{OOC-CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{NH}^+ - \text{CH} = \text{CH}_2 - \text{NH}^+ \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOC-CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{-COO}^- \\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$$

4



Tyto amino-polykarboxylové kyseliny H_2L^{2-} jsou schopné vytěsňovat kovy Me ze slabších komplexů než tvoří samy, jako například z barviva obecného vzorce I, kde R značí metyl a kov je vápník, a vázat je do pevnějších chelátů a to i do heterogenní soustavy voda-pigment.

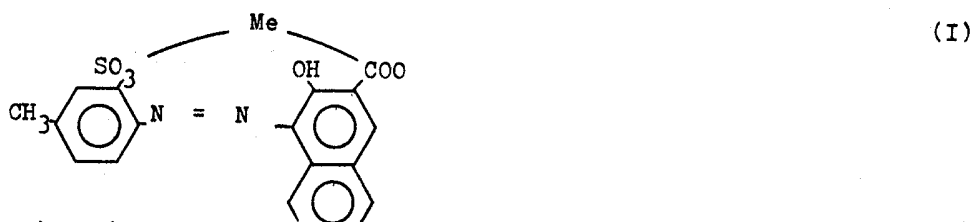


Zásah komplexotvorného činidla do molekuly pigmentu pak vede k tomu, že vytěsněný kov z pigmentu přejde rychle do bezbarvého a ve vodě dobře rozpustného chelátu, zatímco zbytek molekuly pigmentu bez kovu, jehož solubilizační skupiny, u barviva vzorce I, byly oddělením kovu uvolněny, se rozpouští ve vodě ve formě dvojsodné nebo amonné soli. Vzhledem k tomu, že ve zbytku molekuly pigmentu je přítomna funkční azo-skupina, které je nositelem barevnosti pigmentu, nenabízí se nic snadnějšího, než z intenzity zabarvení ve vodě rozpouštěného azobarviva -4-metyl-2-sulfo-1-fenyl-azo-2-hydroxy-3-naftoové kyseliny-usuzovat na obsah barevné složky pigmentu, protože v roztoku přítomné kovové cheláty jsou bezbarvé a ani barevnost uvedené azohydroxynaftoové kyseliny neovlivňují. Z téhož vodného

roztoku takto "rozpuštěného" pigmentu lze dále vytřepáním do toluenu stanovit obsah kalfuny, z úbytku komplexometrického činidla stanovit obsah kovu a protože během tohoto rozpouštění pigmentu nedošlo již k dalšímu hlubšímu zásahu do molekuly pigmentu, lze například selektrofotometricky stanovit i nečistoty, které zpravidla představují výchozí nezreagované suroviny, například p-toluidin-2-sulfokyselinu a 2-hydroxy-3-naftocvou kyselinu. Z aditiv ve vodném roztoku pigmentu pak lze přímo stanovit například síran barnatý odfiltrováním nerozpustného síranu barnatého. Rozpustnost síranu barnatého v roztoku komplexonu za podmínek analýzy je skutečně zanedbatelná, zvláště za přísady alkoholu, který rozpustnost síran barnatý - etylen-diamintetraoctová kyselina ještě zmenšuje.

Z reakčního mechanismu uvedeného vpředu vyplývá, že reakcí etyldiamintetraoctové kyseliny s kovem se uvolňují dva protony, které nutno eliminovat, aby nebránily tvorbě chelátu a tím i pochodu rozpouštění pigmentu ve vodě. Dále pro tvorbu některých chelátů kovů je výhodné amoniakové prostředí. Zatímco ionty niklu tvoří s etyldiamintetraoctovou kyselinou velmi pevné komplexy v širokém rozmezí pH 2 až 10, ionty zinku a kadmia vyžadují toto prostředí slabě kyselé nebo amoniakální, u iontů olova, vzhledem k jeho menší pevnosti komplexu, nemá pH prostředí klesnout pod hodnotu 4. Vápník tvoří relativně pevný komplex s etyldiamintetraoctovou kyselinou v slabě kyselém až v slabě amoniakálním prostředí. V silně amoniakálním a hydroxydovém prostředí pevnost Ca-komplexonátu klesá. Proto do roztoku při rozpouštění pigmentu bylo přidáváno malé množství ústoje roztoku tak, aby reakce etyldiamintetraoctová kyselina - pigment probíhala ve vodném prostředí, jehož pH by bylo kolem 8 až 10.

U řady připravených pigmentů typu obecného vzorce I, kde x značí CH_3 a



Me značí vápník, stroncium, barium, kadmium, zinek, olovo, železo dvojmocné, kobalt, nikl, měď, hořčík a mangan, byla shledána určitá závislost rychlosti rozpouštění na velikosti podmíněné konstanty stability kovu s etyldiamintetraoctovou kyselinou. Tato je, jak známo, ovlivňována mimo jiné aciditou, teplotou a iontovou silou roztoku.

Tak bylo shledáno, že takové pigmenty, jejichž kovovou složku tvořilo olovo, zinek nebo železo, se rozpouštěly rychle již při teplotě místnosti i bez přídavku ústoje, pigmenty ostatních uvedených kovů byly bez výjimky rozpustné za přítomnosti ústoje roztoku $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}$ v 0,05 M roztoku etyldiamintetraoctové kyseliny.

Dále bylo shledáno, že v roztocích, jež byly získány reakcí chelatotvorného činidla s pigmenty stejného typu ligandu, ale s rozdílnými kovovými složkami, za přítomnosti stejného malého přebytku amoniakálního ústoje roztoku, že všechny naměřené absorpční křivky rozpuštěných pigmentů měly pokaždé stejný tvar s výrazným maximem při 490 nm.

Při sledování posunu absorpčního maxima v závislosti na pH bylo shledáno, že již samotné přidání chelatotvorného činidla -etyldiamintetraoctové kyseliny- bez ústoje roztoku k roztoku například dvojsodné soli pigmentu Vevsálová červen, tato je jako taková

208 842

rozpuštěná ve vodě, způsobuje posun maxima ze 490 nm na 505 nm a změnu zabarvení roztoku ze žlutočerveného do fialova. Stejného účinku bylo dosaženo u roztoku dvojsodné soli Versálové červeně po jeho okyselení na pH 3,5 bez chelátotvorného činidla. Přídavek činidla ke kyselému roztoku neměl pak již vliv na posun maxima ani na změnu zabarvení roztoku.

Na přiloženém výkresu jsou znázorněny absorpční křivky vápenatého laku barviva vzorce I a to plnou čarou 1 za přítomnosti jen Chelatonu 3 samotného, čárkovanou čarou 2 za přítomnosti Chelatonu 3 + chlorid amonný = hydroxid amonný, přičemž na ose y jsou vyneseny hodnoty absorpce a na ose x vlnová délka v nm.

Těchto poznatků bylo využito při vypracování postupu kvantitativního stanovení barevné složky pigmentů, především u takových, kde kovovou složku tvořil vápník.

Níže uvedený příklad ilustruje provedení podle vynálezu.

Příklad provedení

Pro stanovení barevné složky azo-pigmentů se naváží 30 až 50 mg vápenatého laku barviva obecného vzorce I, kde R značí $-CH_3$ do 100 ml odměrné baňky a navážka se rozpustí v 10 ml 0,05 M roztoku Chelatonu 3 za přídavku 2 ml amoniakálního ústojného roztoku dle Schwarzenbacha. Ústojný roztok sestává z 54 g NH_4Cl + 350 ml NH_4OH zředěno na litr vodou. Rozpuštění možno urychlit mírným zahřátím na vodní lázni. Po rozpuštění navážky laku objem upraven vodou na 100 ml a z takto vzniklého roztoku použito 5,0 ml po dalším zředění na 50 ml vodou ke spektrofotometrickému stanovení barevné složky.

Měří se intenzita vlastního zabarvení uvolněného azobarviva při 49 nm v 1 cm kyvetách proti slepému pokusu, tj. bez pigmentu.

Kalibrační křivka byla sestavena tak, že se 30 až 50 mg dvojsodné soli barviva vzorce I, kde R značí $-CH_3$ rozpuštěného ve vodě za přítomnosti 10 ml 0,05 M Chelatonu 3 a 2 ml amoniakálního ústojného roztoku. Po upravení objemu na 100 ml v odměrné baňce bylo použito k sestavení kalibrační křivky 2 až 6 ml a zředěno vodou na 50 ml. U takto vzniklých roztoků byla změřena absorpce při 49 nm v 1 cm kyvetách proti slepému pokusu.

Lineární závislost koncentrace azobarviva na absorpčních byla shledána v širokém rozmezí od 0 do 0,05 mg barviva vzorce I na 1 ml.

Dvojsodná sůl Versálové červeně byla připravena kopulací diazoniové soli p-toluidinsulfokyseliny s kyselinou 2-hydroxy-3-naftoovou v alkalickém prostředí, podle AO 155.227.

Spektrofotometrickému stanovení barevné složky azopigmentu nevadila přítomnost kalamy, síranu barnatého, volné p-toluidinsulfokyseliny a 2-hydroxy-3-naftoové kyseliny, dále chloridu sodného, chloridu vápenatého a dusitanů, jež mohou být přítomny ve vápenatém laku. Přítomnost monosodné a dvojsodné soli azo-barviva v pigmentu se eliminovala extrakcí pigmentu ve vodě, kde tato azobarviva jsou rozpustná a jejich obsah pigmentu se stanoví ve vodném extraktu obdobným způsobem, jak bylo uvedeno výše.

Analýzy vzorků laků azo-pigmentů s jinými kovovými složkami než vápník nebo se směsnými kovy byly provedeny stejným způsobem s výjimkou iontů kobaltu dvojmocného a železa dvojmocného, jejichž cheláty jsou barevné.

Výsledky stanovení barevné složky ve vzorcích vápenatých laků jsou uvedeny v tabulce.

Stanovení barevné složky ve vápenatých lacích azo-pigmentů

Označení vzorku	navážka vzorku mg (100 ml-5 ml)50	A ₄₉₀	% barevné složky
Barvivo vzorce 1.	36,1	1,300	84,40
I, kde R značí CH ₃ a Me je Ca	41,6		84,13
" 2.	56,0	1,801	92,32
	45,7	1,780	92,12
" 3.	39,7	1,482	87,87
	36,6	1,369	87,67
" 4.	31,0	1,063	80,48
	31,6	1,082	80,12
	19,6	0,673	80,46
Permanent Rubin ⁺ L-6B	43,9	1,350	72,09
	23,8	0,737	72,36
	23,6	0,735	72,66
	40,4	1,250	72,50
Lithol Rubin 4580	23,0	0,726	73,60
	30,6	0,967	73,84
Lithol Rubin BKN	31,2	1,031	77,18
	39,1	1,288	77,37
Lithol Rubin 3 R	36,7	1,178	75,00
	22,4	0,725	75,56
Rubino segnale BK	30,3	0,996	76,75
	26,2	0,865	77,25
Rubino segnale BKC	45,0	1,450	75,72
	23,7	0,701	75,15

⁺Konstituce látek Permanent Rubin a Lithol Rubin jsou uvedeny v dodatcích Colour Index (C.I.) 23(1969) a C.I. 6(1965) jako Pigment Red 57, konstituce 15 850.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob převedení nerozpustných kovových laků na bázi azo-sloučenin do vodného roztoku pro analytické stanovení obsahu barevné složky azo-pigmentů chemickou cestou vyznačený tím, že se na pigment rozptýlený ve vodě působí přebytkem chelatotvorného činidla, které váže kov do chletátu a zároveň uvolňuje solubilizační skupiny v azo-sloučenině, které přechází kvantitativně do vodného nebo amoniakálního vodného roztoku o pH 8 až 10, ve kterém se obsah barevné složky stanoví spektrofotometricky.

