



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 196 498

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 02 11 78
(21) PV 7157-78

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.
C 09 B 47/04

(40) Zveřejněno 29 06 79
(45) Vydáno 01 3 82

(75)

Autor vynálezu

KOŽENÍ MILAN ing.

LATINÁK JOSEF ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob sledování obsahu nečistot ve ftalocyaninu mědi

1

Vynález se týká sledování obsahu nečistot ve ftalocyaninu mědi, vyrobeném například rozpouštědlovou technologií z ftalanhydridu, ftalimidu nebo ftalodinitrilu nebo bezrozpouštědlovou technologií z ftalanhydridu nebo z kyseliny ftalové. Vyrobený pigment obsahuje vždy příměsi, jimiž jsou zbytky výchozích surovin a produkty vedlejších reakcí vznikající například za přítomnosti železa. Část těchto látek se odstraní při přípravě pigmentu α -modifikace přesrážením z koncentrované kyseliny sírové nebo při přečištění vyvařením surového produktu zředěnými kyselinami nebo alkáliemi. Mnohé nedefinované nečistoty jsou barevné, řada nečistot může ovlivnit nepříznivě vlastnosti obchodních pigmentů připravovaných fyzikálními pochody jako je mletí, nebo přesrážení nebo chemickými pochody například chlorací vedoucí k pigmentům zelených odstínů.

Nečistoty ovlivňují také přesnost stanovení ftalocyaninu mědi, protože při stanovení obsahu přesrážením z kyseliny sírové a podobně při spektrofotometrickém stanovení v roztocích v kyselině sírové se počítají do nalezeného obsahu. Přítomnost nečistot různě zbarvených je charakteristická pro různé podmínky syntézy ftalocyaninu mědi například za přítomnosti železa a je zároveň ukazatelem stupně jeho přečištění.

Tyto látky nelze prakticky stanovovat jednotlivě a používané metody vyjadřují jejich obsah souhrnně. Jde například o extrakci ftalocyaninu mědi směsí minerálních a

organických kyselin nebo polárními organickými rozpouštědly například nitrobenzenem nebo anilinem. Obsah nečistot se stanoví z úbytku hmotnosti navážky vzorku nebo se směs nečistot izoluje, v případě extrakce anilinem jeho rozpouštění v kyselině solné, v níž jsou uvažované nečistoty prakticky nerozpustné. Provedení je zdoluhavé zvláště u jemných pigmentů a udává pouze celkový obsah nečistot bez kvalitativního posouzení, jež se musí provést dalšími metodami, například chromatograficky.

Některé nečistoty lze charakterizovat spektrofotometricky v roztoku koncentrované kyseliny sírové po oxidaci ftalocyaninu mědi na bezbarvý ftalimid kyselinou dusičnou nebo jiným oxidačním činidlem. Tento postup je rovněž dosti zdoluhavý a vyžaduje práci v prostředí koncentrované kyseliny sírové.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob sledování nečistot ve ftalocyaninu mědi spektrofotometrickým proměřením průběhu spektra podle vynálezu, spočívající v tom, že se proměří průběh spektra extraktů nečistot v polárním rozpouštědle, zejména v dimethylformamidu, vzorku ftalocyaninu mědi a zvoleného typu a z naměřených absorbcí se vypočítají veličiny, sloužící ke kvalitativnímu i kvantitativnímu srovnání obsahu nečistot ve vzorcích a typu. Volba oboru vlnových délek je určena především praktickými možnostmi měřicí a výpočetní techniky, v ultrafialové oblasti spektra pak je navíc limitována vlastní absorpcí záření rozpouštědlem, čímž u dimethylformamidu je měření omezeno hranicí 270 až 290 nm.

Navážka vzorku ftalocyaninu mědi, jejíž výše závisí na obsahu extrahovatelných nečistot, se za míchání extrahuje dimethylformamidem při teplotě 95 až 100 °C. Směs se zfiltruje dostatečně hustým filtrem nepropouštějícím ani nejjemnější podíly pigmentu do odměrné banky a promývá se dalšími podíly teplého rozpouštědla. Po vytemperování a doplnění se proměří v ekvidistančním intervalu 5 až 20 nm spektrum ve viditelné a v ultrafialové oblasti. Pro přítomnost různých nečistot je charakteristické různé zbarvení extraktu jež lze definovat polohou v barevném prostoru. Nejvýhodnější je použití komplementárních trichromatických souřadnic x' , y' , z' , jež jsou koncentračně nezávislé a vypočítají se z komplementárních trichromatických složek

$$R' = \sum S_{\lambda} \cdot A_{\lambda} \cdot \bar{F}_{\lambda} \cdot \Delta \lambda,$$

kde R' jsou trichromatické komplementární složky x' , y' , z' , A je absorbence, S je relativní spektrální složení světelného zdroje, $\bar{F}$ jsou trichromatické členitely, jež uvádí například ČSN 011718, $\Delta \lambda$ zvolený interval vlnových délek

$$x' = \frac{x'}{x' + y' + z'} \quad (1)$$

$$y' = \frac{y'}{x' + y' + z'} \quad (2)$$

$$z' = 1 - x' - y' \quad (3)$$

V praxi postačí vyjádřit barevnost souřadnicemi x' , y' v komplementárním barevném trojúhelníku.

Takto lze bezpečně rozlišit zejména vzorky ftalocyaninu mědi, obsahující železo v desetinách procenta až v procentech od vzorků, jež obsahují železo v setinách procenta, jak ukazuje obrázek 1, kde v oblasti 1 se kumulují vzorky s vyšším obsahem železa, v oblasti 2 pak vzorky s velmi nízkým obsahem železa (setiny až tisícin %),

Srovnání celkového obsahu nečistot ve vzorcích ftalocyaninu mědi s obsahem nečistot ve zvoleném typu je pak možno kvantitativně vyjádřit pomocí integrované absorbtivity IA definované:

$$IA = \frac{X' + Y' + Z'}{C} \quad (4),$$

kde X' , Y' , Z' jsou součty komplementárních trichromatických složek stanovených v použitém oboru spektra v ekvidistančním intervalu. C je koncentrace ftalocyaninu mědi v jednotkách hmotnosti na jednotku objemu například v g/l.

Srovnání extraktů vzorků s typem se provede přepočtením IA na jednotku obsahu ftalocyaninu mědi pro vzorky i pro extrakt typu a vypočítá se směr obou veličin označený jako index IA

$$\text{index IA} = \frac{IA_i \cdot C_T}{IA_T \cdot C_i} \cdot 100 \quad (5),$$

kde IA_i , IA_T je integrovaná absorbtivita extraktů vzorku respektive typu, C_i , C_T je obsah ftalocyaninu mědi ve vzorku nebo v typu, například v hmotnostních procentech.

Tím je dáno srovnání obsahu barevných nečistot s typem, aniž by nečistoty bylo třeba přímo stanovit.

Obsah nečistot včetně nebarevných látek lze také srovnat s obsahem nečistot v typu absorbancí ultrafialové části spektra, přičemž se stanoví součet nečistot absorbujících záření ve zvoleném oboru spektra. Pro ultrafialovou oblast neplatí vztahy pro hodnocení barevnosti, postačí však součet absorbancí změřených v ekvidistančním intervalu, který se přepočítá na koncentraci ftalocyaninu mědi.

Získaný součet je označen SUV

$$SUV = \frac{\sum A}{C} \quad (6),$$

kde $\sum A$ je součet absorbancí ve zvolených intervalech, C je koncentrace ftalocyaninu mědi v jednotkách na objem extraktu, například v g/l.

Z hodnoty SUV extraktů vzorků a typu se dělením obsahem ftalocyaninu mědi a uvedením do poměru vypočítá index SUV

$$\text{index SUV} = \frac{\text{SUV}_1 \cdot C_T}{\text{SUV}_T \cdot C_1} \cdot 100 \quad (7),$$

kde SUV_1 , SUV_T je součet absorbancí extraktu vzorku nebo typu podle (6), C_1 , C_T je obsah ftalocyaninu mědi ve vzorku a v typu v hmotnostních procentech.

Indexy SUV a IA jsou bezrozměrné veličiny nezávislé na způsobu vyjádření koncentrace.

Pro bližší objasnění podstaty vynálezu je uveden následující příklad:

Příklad

Vzorky přečištěného ftalocyaninu mědi β -modifikace označené A a B byly extrahovány dimethylformamidem. Vzorek A obsahoval 89,4 % hmotnostních, vzorek B 97,1 % hmotnostních ftalocyaninu mědi. Navážky $0,250 \pm 0,0025$ g se extrahovaly v kádince asi 25 ml dimethylformamidu za míchání při teplotě 90 až 100 °C třicet minut, směs se zfiltrovala do odměrné baňky 50 ml a filtr byl promyt teplým dimethylformamidem. Po vytemperování a doplnění bylo proměřeno spektrum v oborech 390 až 740 nm po 10nm. Byly vypočteny trichromatické komplementární souřadnice x' , y' , IA, SUV a index IA a SUV. Parametry extraktu typu byly určeny stejným postupem.

Vzorek	x'	y'	IA	index IA	SUV	index SUV
A	0,3659	0,2964	5015	184,5	8162	133,6
B	0,2153	0,1904	1095	37,1	2245	50,8
typ			2090	100	5391	100

Souřadnice x' , y' řadí vzorek A do souboru 1 na obr. 1, čemuž odpovídá obsah železa 0,25 % a indexy IA, SUV svědčí o zvýšeném obsahu nečistot. Vzorek B je zcela odlišný - spadá do souboru 2 obr. 1 při obsahu železa 0,02 %, indexy IA a SUV ukazují, že je čistší než typ.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob sledování obsahu nečistot ve ftalocyaninu mědi spektrofotometrickým proměrním průběhu spektra, vyznačující se tím, že se proměří průběh spektra extraktů nečistot v polárním rozpouštědle zejména v dimethylformamidu, vzorku ftalocyaninu mědi a zvoleného typu a z absorbancí viditelné části spektra se vypočítají veličiny charakterizující polohu extraktu v barevném prostoru nebo v komplementárním barevném prostoru sloužící ke kvalitativnímu zhodnocení, zejména komplementární trichromatické souřadnice x' , y' a integrovaná absorptivita IA , v ultrafialové oblasti spektra se stanoví součet absorbancí SUV a pak z hodnot integrované absorptivity IA a součtu absorbancí SUV přepočítaných dle koncentrace ftalocyaninu mědi se uvedením do poměru s týmiž hodnotami typu vypočítají indexy SUV a IA , vyjadřující kvantitativní srovnání obsahu nečistot ve vzorcích a typu.

1 výkres

