

751/90

55541

- 14 921 -

KIVONAT

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

Eljárás és kapcsolási elrendezés korom nem-pórusos felszíni területének mérésére

CABOT CORPORATION, WALTHAM, MA., AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1990. 02.09.

Elsőbbségei: 1989. 05.19. (353,928)

1989. 10.12. (423,693)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Az eljárás szerint korommintákat etil-trimetil-ammónium-bromid oldatban diszpergálnak. A mintát szűrik, a szűrletet mérőhurkon vezetik át, amely előre meghatározott térfogatú szűrletet mér le, ebből a CTAB-t folyadékromatográfiás úton választják le az oldat egyéb komponenseitől, majd mennyiségét lemérik és a mérés alapján számítják ki a korom adszorbeált CTAB mennyiségét és így a korom nem-pórusos felszíni területét.

A bejelentő oltalmi igénye kiterjed a kapcsolási elrendezésre is, amely diszperziót (2) befogadó üvegtartályból (1) és annak tartószerkezetéből (3), gázforrásból (4), gázvezetékéből (5), és folyadékvezetékéből (6), továbbá Dewar palackban (8) levő cserélhető szűrőből (7) és mosópalackból (15), illetve fecskendőből (16) áll. Mindezekhez kapcsolódik a szelepegységen (9) át a kromatográfiás egység (10), valamint az integrátor (14).

(1. jellemző ábra)

László Zsuzsa

751/90

-55541-

51.075/DE

S.F.G. & K.
Budapesti Nemzetközi Ügyvédi
és Szabványügyi Iroda
1011 Budapest, Dalmatinház u. 10.
Telefon: 133-3733, 131-4200

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

A"
"

N 570₅-601N15/00
601N15/08

kapcsolási elrendezés
Eljárás és berendezés koron nem-pórusos felületű
szin
területének mérésére

CADOT CORPORATION, WALTHAM, MA, AMERIKAI EGYESÜLT
ÁLLAMOK

Feltalálói: SANDERS Daniel R., NASHUA, N.H., AMERIKAI
EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1990. 02. 09.

Elsőbbségei: 1989. 05. 19. /353,928/

1989. 10. 12. /423,693/

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A találmány tárgya eljárás és berendezés a korom nem-pórusos felületű területének mérésére és tesztelésére.

A korom erősítő képességét meghatározó legjellemzőbb tulajdonság a felület felszíni területe. Ennek mérésére az évek során számos módszert dolgoztak ki. Az egyik használatos analitikai eljárás a nitrogén-adszorpció, amelynél nitrogéngáz adszorbeálódik a koromra. A koromot azután a felületén megkötött nitrogénnel együtt hevítik. A szabadrá vált nitrogén mennyiségét meghatározzák. A nitrogén mennyisége összefüggésbe hozható a korom felületének felszíni területével. A nitrogéngáz-próba azonban azzal a problémával jár, hogy a teljes felszíni területet méri, minthogy a nitrogén a korom pórusaiban, valamint az egész felületen adszorbeálódik. Bár az eljárás viszonylag gyors, mintegy 15-20 percig tart, nem alkalmas a korom nem-pórusos felszíni területének mérésére. A nitrogéngáz-próba módosítása a T-területi analízis, amelynél a nitrogéngázt különböző nyomásokon alkalmazzák a felszíni terület meghatározása céljából. Ezen eljárás végrehajtásához azonban több óra szükséges.

A korom felszíni területének mérésére kidolgozott másik elemzés a jódszám-próba. Ennél az elemzésnél meghatározott mennyiségű jódot hoznak

érintkezésbe a korommal. Az el nem nyelődött jódot mérlik vissza. Az előbbi nitrogén-eljárással szemben itt oldatot adszorbeáltatnak. Ez az eljárás bizonyos tekintetben jobb a nitrogéngáz-módszernél, minthogy az adszorbeált jódmolekula viszonylag nagy és nem jut be a pórusokba /néhány közepes méretű pórus kivételével/. A jód további előnye, hogy a korom könnyen adszorbeálódik. Az eljárás viszonylag könnyen végrehajtható: a jódot egyszerűen vízben oldják és elkeverik a korommal. A keveréket centrifugálják, a felüluszt elválasztják és a jód mennyiségét titrálással határozzák meg. A jód-elemzés hátránya azonban, hogy a jódszámot a felszíni területtől független tényezők befolyásolják. Ha a korom oldószerrel kivonható szennyezéseket tartalmaz, ezek befolyásolják a jódszámot. Például a pelyhes és a pellet-szerű korom jódszáma különbözik, akkor is, ha nem-pórusos felszínük területe azonos. A korom oxidáltsága is befolyásolja az adszorbeált jód mennyiségét. Nem felszíni területi tényezők megamisíthatják az elemzés adatait. A felületi szennyezések következtében eltérő nem-pórusos felszíni területtel rendelkező koromoknak azonos jódszáma, vagy két eltérő jódszámú koromnak azonos nem-pórusos felszíni területe lehet.

Egy további, CTAB-nak nevezett elem-

zés kiküszöböli a fenti hátrányokat. Ennél az elemzésnél nagy szerves molekula, cetil-trimetil-ammonium-bromid /CTAB/ használatos. Az elemzés hasonlít a jódszám-próbához, amennyiben a CTAB a korom felületén adszorbeálódik, azonban érzéketlen a nem felszíni területtel összefüggő tényezőkkel szemben. Másrészt viszont időigényesebb a jódszám meghatározásnál és más okokból kifolyólag pontatlanabb annál. A jódszám próbához hasonlóan oldószeres eljárás, amelynél a CTAB-t vízben oldják. A kormot keverővel ellátott palackba helyezik, hozzáadják a CTAB-t és keverés útján diszperziót állítanak elő. A diszperziót azután átiszűrjük és a szűrletet összegyűjtjük. Megmérjük a szűrletben levő CTAB mennyiségét és annak alapján meghatározzák a kormon adszorbeált CTAB mennyiségét és a korom nem pórusos felszínének a területét. A módszerhez szükséges anyagmennyiség miatt a CTAB analízis gyakran téves lehet. Az eljárás emellett nagyon időigényes, óránként általában csak 4 minta elemzése végezhető el. Bár a CTAB-elemzés bizonyos tekintetben jobb a jódszám meghatározásnál, időigényesebb is és megbízhatósága kérdéses.

A fentiek alapján szükség volt a korom nem-pórusos felszíni területének meghatározására alkalmas tökéletesebb eljárásra, amely kiküszöböli az

emlitett hátrányokat.

A találmány tárgya eljárás pórusos korom nem-pórusos felületű területének meghatározására. Az eljárás szerint korommintákat cetil-trimethylammónium-bromid-oldatban diszpergálunk, ahol a CTAB egy részét a korom adszorbeálja. A diszperziót zárt tartályban állítjuk elő és az összes további műveletben nem kezeljük kézzel. A tartályban levő minta kis mennyiségét szűrőn átszűrjük. A szűrletet mérőhurkon vezetjük át, amely előre meghatározott térfogatú szűrletet mér le. A szűrlet ezen előre meghatározott térfogatát azután nagynyomású folyadékkromatográf /HPLC/ oszlopára injektáljuk, amely a CTAB-t elválasztja az oldat egyéb komponenseitől, majd az elválasztott CTAB-t lemérjük. E mérés alapján számítjuk ki a korom adszorbeált CTAB mennyiségét /és így a korom nem-pórusos felületének felszíni területét/.

A találmány körébe tartozik a pórusos korom nem-pórusos felületű területének automatikus mérésére szolgáló zárt rendszer is. E rendszer a CTAB-korom diszperziót tartalmazó tartályból, a diszperziót a tartályból kinyomó eszközből, a diszperzió szűrésére szolgáló, szabályozható hőmérsékletű szűrőből, a szűrlet meghatározott térfogatát lemérő mérőhurok-

ból, és a CTAB-t az egyéb szűrlet-komponensektől elválasztó HPLC oszlopból áll. A rendszerhez tartozik egy detektor is az elválasztott CTAB mennyiségének méréséhez és egy integrátor a szén által adszorbeált CTAB mennyiségének meghatározásához. A rendszer zárt, amely az oldat kezelése folyamán nem igényel kézi beavatkozást.

Az automatikus eljárás és készülék eredményeként csökken az anyagok kezelési ideje, a sajátos koromfajták esetében javul az eredmények reprodukálhatósága, csökken a minta mérési ideje és fokozódik a mérés pontossága.

A mellékelt vázlatos ábra berendezést mutat be, amely CTAB-elérés útján a korom felszíni területének mérésére szolgál. Az ábrán látható /1/ tartály jellemzően üvegből készült, amely nyomásálló, hogy elviselje a diszperzióknak a tartályból történő kinyomására használt gáz nagy nyomását. A tartály koromból és CTAB-ból álló /2/ diszperziót tartalmaz. A tartály a /3/ tartószerkezeten nyugszik, amely a tartályt rögzített helyzetben tartja. Működéskor a /4/ gázforrásból az /5/ gázvezetéken át gázt vezetünk be a tartályba; a gáz a diszperziót a /6/ folyadékvezetéken át cserélhető szűrőt tartalmazó /7/ patronon

hajtja át. A szűrőt a /8/ Dewar-palack tartalmazza, amely termosztát utján mindenkor szabályozható. A kermet a szűrő visszatartja, a CTAB-oldat pedig a /8a/ áramlási csőszakaszon keresztül a /9/ mérőhurokba jut. E hurok anyaga jellemzően rozsdamentes acél és a szűrlet előre meghatározott mennyiségét méri le. Bár e mérőeszközt hurokként írjuk le, természetesen bármely más hasonló, a rendszeren belül működő mérőeszköz használható, mint cső, gömb és mások. A szűrlet előre meghatározott mennyiségét a /11/ folyadékszállító vezetéken át nagynyomású folyadékkromatográf /10/ oszlopára injektáljuk. Ez a CTAB-t elválasztja a szűrlet többi komponensétől. Ezután az elválasztott CTAB-t a /12/ folyadékszállító vezetéken át a /13/ detektorba továbbítjuk. A detektor standard kromatográfiás görbét hoz létre és a görbe alatti területet a /14/ integrátor leméri. Az integrátor ebből a területből számítja ki az adott koromra vonatkozó CTAB területet.

Példa

10,974 g \pm 0,002 g/ CTAB-t kitarált 400 ml-es főzőpohárba mérünk be. Övatosan 38,1 mm-es keverőpálcát helyezünk a pohárba. Belső szilánbevo-nattal ellátott 1 literes mérőlombikból - amely pontosan 1 liter nagytisztaságú /"nanupure"/ vizet tar-

talmas - mintegy 300 ml-t mérünk ki a főzőpohárba. A poharat óraüveggel lefedjük és a CTAB-t enyhe melegítés és lassu keverés közben feloldjuk benne, melegíthető lemezes keverőkészüléket használva /35°C-on teljes oldódás érhető el mintegy 15 perc alatt/. Az oldatot mennyiségileg átvisszük pontosan 2 liter nagytisztaságu vizet tartalmazó 4 literes borostyánkőüveg lombikba, a szilánbevonatu mérőlombikban eredetileg jelen volt 1 liter viz fenmaradt részét használva az átöblítéshez. Az oldatot rövid ideig keverjük, vagy a lombikot mozgatjuk az elegyedés biztosítása céljából. Használat előtt a CTAB-oldat hőmérsékletét 23,5°C-ra állitjuk be /digitális hőmérőt használva/ a palackot éjszakán át 23,5°C-os küpenyes tartályban tartva, vagy hőmérsékletmérés közben néhány percre hűtőfürdőbe helyezve. A CTAB-tartalmu edényt exsikkátorban tároljuk. 5 millimólos /mM/ referenciaoldatot készítünk [az ábrán /15/_7] oly módon, hogy pontosan $\pm 0,01$ g/ azonos tömegű /körülbelül 350-350 g/ nagytisztaságu vizet és 10 millimólos CTAB-oldatot mérünk be 1 literes Erlenmeyer-lombikba, felső tányéros mérleget használva. A lombik mozgatása után elősegítjük az elegyedést, majd az oldatot 2 literes tartályba visszük át. Azonos módon egy másik 700 ml oldatot készítünk és hozzáadjuk a

2 literes tartályhoz. A tartályt lezárjuk és $2,068 \cdot 10^5$ Pa nyomás alá helyezzük. A szelep elfordítása után a tartályban levő levegőt izoláljuk a nyomás alatt levő rendszertől.

Gravimetriás uton körülbelül 2, 3, 4, 6, 7 és 8 millimólos oldatokat állítunk elő, felső tányéros mérlegen megfelelő tömegű 10 millimólos CTAB-oldatot és nagy tisztaságú vizet mérve 140 ml-es palackokba. A méréseket a legközelebb eső századgrammnál olvassuk le.

59,5 g KBr-ot feloldunk körülbelül 300 ml nagy tisztaságú vízben /a vizet 1 literes, beosztásokkal ellátott mérőhengerből mérjük ki/. Az oldatot 0,2 mikronos Nylontm 66 membránszűrőn vákuumban átszűrjük és hozzáadjuk a víz fennmaradt részét /össztérfogat 1018 ml/.

300 ml nagy tisztaságú vizet ± 2 ml/ és 100 ml $\pm 0,5$ ml/ fenti KBr-oldatot 1 vagy 2 literes polietilén palackban egymással elegyítünk. 600 ml acetonitrilt /ACN/ ± 3 ml/ adunk az elegyhez. Az oldatot mozgatással homogénné tesszük és vákuumban 0,2 mikronos Nylon 66 szűrőn átszűrjük. Ez az oldat gázmentesítésre is szolgál. 50 ml-es "Universal Repipet" adagolót erősítünk egy 22-25°C-os desztillált vizet tartalmazó üvegre. A vizet a dugattyu lassu emelése

utján adagoljuk a "köpködés" elkerülése céljából, majd a dugattyut súlyánál fogva leereszkedni hagyjuk. A buborékokat gondosan kiűzzük a rendszerből. A dugattyu leüledése folyamán kiadagolt vizet kitarált edényben gyűjtjük össze és a pipetta ütközőjét úgy szabályozzuk, hogy $29,922 \pm 0,02$ g-ot adagoljon. A pontosság ellenőrzése céljából 18 egymást követő 30,01 ml /29,933 g/ alikvotot veszünk ki és mindegyiket a legközelebb eső ezredgrammnál mérjük le. Az eredmények $0,007$ g /1 szigma/ pontosságot, azaz 95%-os megbízhatósági ingadozást /2 szigma/ mutatnak. Egy elemzése sorozat végén /például a nap végén/ az adagolót kiemeljük a CTAB-oldatból és desztillált vízzel gondosan kiöblítjük. Az adagolót néhányszor desztillált vízzel /22-35°C/ átszivattyújuk az összegyűlt CTAB eltávolítása céljából. Ügyelni kell arra, hogy az állítható ütköző helyzetét ne változtassuk meg. Ha újabb elemzési sorozatot kezdünk el /például másnap reggel/, a pipettát ráerősítjük az CTAB üvegre /hőszabályozott fürdőben/ és 3 x 30 ml desztillált vízzel átöblítjük. Az utolsó 30 ml-t kitarált üvegben gyűjtjük össze a kalibráció ellenőrzése céljából. A henger és a dugattyu közötti CTAB-oldat hajlamos a kicsapódásra, ami a pipetta hibás adagolásához vagy beragadásához vezethet. Az adagolóban levő oldat hő-

mérséklete a dugattyu alatt ellenőrizhetetlen. E megfontolás miatt 30 ml oldatot elöntünk közvetlenül az egyes minták kinérése előtt. Ugyelünk arra, hogy az adagolás úgy történjék, mint a pontossági vizsgélatnál. Az esetleg képződő buborékokat a pipettából kihajtjuk. A tételenként lemért mintákat egymás után adagoljuk, szilikon-kaucsuk lemezzel peremezve lefedjük és azonnal elemezzük.

A kormokat minden alkalommal meg nem határozott sorrendben elemezzük. Nincs szükség a koromminták megszárítására, inkább nem szárított mintákat elemzünk, nedvességtartalmukat meghatározzuk és a mért CTAB területeket a nedvességtartalomra vonatkozóan korrigáljuk. A korom azonosítására és nedvességtartalmára vonatkozó adatokat bevisszük az integrátorba. A kormokat mintaüvegekbe mérjük be, sulyuk elektronikusan átvivődik az integrátorba. Keverőpálcát is teszünk a mintaüvegbe. A kormot, keverőpálcát és CTAB-t tartalmazó 30 ml-es lefedett "hypovial" mintaüveget háromlábalku állványra helyezünk, amely beleillik a "Branson B2200 Ultrasonic Cleaner" /100 watt/ alján elhelyezett meríthető keverőbe. E háromláb 3,75 mm rést biztosít az üveg alja és a keverő között, úgyhogy ultrahanggal kezelt víz veheti körül az üveget. Az állvány az üveget sta-

bilan tartja a magas forgási sebességeken. A keverőt körülbelül félssebességre állítjuk, ami stabil áramlást létrehozó maximális sebességnek felel meg. Ha az áramlás stabilitásáról vizuális uton meggyőződünk /körülbelül 5 másodperc/, elkezdjük a 3 perces ultrahangozó kezelést és elindítunk egy 5,5 perces időtartamkapcsolót. 2,5 perces ultrahangozó keverést is alkalmazunk a diszpergálás utáni egyensúlybajutás biztosítása céljából. A sorozat első mintájának diszpergálási periódusa alatt mintegy 4 ml referencia CTAB-oldatot engedünk be a felszerelt /16/ fecskendőbe /dugattyúval/, a /25/ szelep elzárása és a /24/ szelep megnyitása útján. Ezután elzárjuk a /24/ szelepet és az egyesített szűrlet- és diszperzióvezetéken át a CTAB-t fecskendővel átkényszerítjük a hurkon és a folyadékvezetéken, hogy az előző elemzésorozat végén bennmaradt vizet kihejtsük. A /25/ szelepet megnyitjuk. A diszperzióvezetéket elválasztjuk a szűrletvezeték-től, és megemeljük, hogy a CTAB a túból kifolyjék egy elhasznált folyadékot gyűjtő üvegbe /a rajzon nem látható/. A tüt textiliával leitatjuk.

A szűrőket előzetesen nem kezeljük CTAB-vel, hanem száraz állapotban használjuk őket. 0,1 mikronos "Duroporetm Filter"-t /Millipore Corp./ kapcsolunk össze a szűrletvezetékekkel, majd a disz-

perzióvezetékkel, és a 23,5°C-os fürdőbe meritjük részatosan, kifolyónnyilásával felfelé. A szűrő hőmérsékletét legalább 1 percen át kiegyensúlyozódni hagyjuk az elemzés elkezdése előtt. Közvetlenül az 5,5 perces diszpergálási periódus után az /1/ üveget a /3/ mintavevő állomásra helyezünk és az elemzést elkezdjük a /14/ integrátor "Inject" gombjának a benyomása útján. Ezután a következő események játszódnak le. A tűk elmozdulnak az üveg fölé és nitrogéngázzal $2,068 \cdot 10^5$ Pa nyomást hoznak benne létre. A hurkot megtöltjük 1 ml referencia CTAB-oldattal, amelyből pontosan 50 μ l-t a HPLC oszlopra injektálunk.

A szűrést 0,31 perckor kezdjük el a /24/ és /25/ szelepek megnyitása által. Ez lehetővé teszi, hogy a szűrlet a hurkon át /még az injektáló helyzetben/ a dugattyu nélküli fecskendőbe folyjék. E kezdeti lökés a szűrőből kihajtja a levegő nagyrészt és megakadályozza, hogy a buborékok a hurokban felgyűljenek. A szűrő irányítotttsága /nem függőleges/ is elősegíti a buborékok összegyűlését a szűrőpatron legfelső szakaszában /lásd az ábrát/. 0,82 perckor a hurkot visszaállítjuk a töltőállásba, hogy a szűrlet mennyiségének körülbelül a fele /mintegy 1-1,5 ml/ bejusson a hurokba. 1,3 perckor a /26/ szelepet a recirkulációs üzemmódról a kibocsátó üzemmódra kapcsol-

juk át, hogy megelőzzük a CTAB felhalmozódását a mozgó fázisban. Minden elenzéssor folyamán 11,4 ml mozgó fázist kifolyni hagyunk és nagy feleslegű vízzel a vezetékét átöblítjük.

3,3 perckor a hurkot nyomás alá helyezzük a /25/ szelep elzárása útján. Ez minimumra csökkenti a hurokban fogvatartott baborékok okozta térfogatbeli tévedést. 3,5 perckor, közvetlenül a referencia-csucs eluciója után, a szűrletet az oszlopra injektáljuk. /A referencia CTAB-t hasonlóképpen nyomás alatt tartjuk 0,12-0,3 perc között./ A fecskendőben összegyűlt teljes térfogatot /referencia + szűrlet/ feljegyezzük és a szűrletet elöntjük. 3,55 perckor a minta-üvegbe levegőt engedünk be és a tűket automatikusan visszahúzzuk a minta-üvegből. A tűk alá elhasznált folyadékot gyűjtő üveget helyezünk, a szűrőt eldobjuk és a diszperzióvezetékét megemeljük, hogy kiürüljön.

A minta-üveget eltávolítjuk, fedelét leveszük és rácson át tartályba ürítjük a keverőpélca visszanyerése céljából. Az üveget meleg vízzel kétszer kimossuk és megvizsgáljuk, nem volt-e tökéletlen a diszpergálás /rendkívül ritka eset/, például nem tapadt-e korom az üveg falához. Az üveget enyhén szappanos meleg vizet tartalmazó edénybe

merítjük. A tüt textiliával leitatjuk és uj szűrőt szerelünk be, a korábban leirtak szerint. Ilyenkor mintegy 2 perc időt hagyunk e minta elemzésének közel egyidejű értékelése és a következő minta diszpergálása előtt. Közvetlenül a feltebb leirt eseménysor elindítása, azaz az integrátor "Inject" gombjának benyomása után az elemzést végző személy elkezd a következő minta vizsgálatát a CTAB hozzáadása és diszpergálása után, az első mintára korábban leirtak szerint. Olyan időzést alkalmazunk, hogy a minta akkor kész a mintavevő állomásra történő elhelyezésre, amikor az integrátor megadja az előző minta eredményeit. Bár a mintánkénti ciklus hossza 14 perc, 7 perces átfedési idővel számolva 3 minta vizsgálható 63 perc alatt. Az utolsó minta után a /25/ szelepet megnyitjuk és a szűrletvezetékét egyesítjük a diszperzióvezetékkel, és nagytisztaságu vízzel teli fecskendővel vezetünk be a hurokba, a vezetékbe és a tübe. A levegőbeáramlást elkerülendő elzárjuk a /25/ szelepet a szifonhatás megakadályozása céljából. A nagynyomásu folyadékromatográfot folyamatosan működtetjük.

Bár a találmány szerint bármilyen felszíni területű korom elemezhető, a találmány szerinti sajátos rendszer különösen 30-70 m²/g teljes felszíni területű koromminták elemzésére alkalmas, legelőnyö-

sebben a mintánkénti $50 \text{ m}^2/\text{g}$ felszíni területre. Ilyen felszíni területű korommintáknál ajánlatos, hogy minden minta-üveg pontosan 30 ml 10 millimól koncentrációju CTAB-ot tartalmazzon /0,3 millimól per minta/.

A CTAB-t és a kormot körülbelül 3 per-
cig diszpergáljuk /amit jellemzően 2,5 perces szoni-
kálás utáni keverés követ/. Ez általában $23,5^\circ\text{C}$ -on
történik, bár mintegy $22-25^\circ\text{C}$ hőmérséklettartomány
alkalmazható, amennyiben a minták elemzési hőmérsék-
lete azonos a kalibrálásnál alkalmazott hőmérséklet-
tel. A rendszert nitrogéngáz segítségével helyezük
nyomás alá. A rendszer nyomás alatt tartásá/^{ra} és az
oldatnak a minta-üvegből való kinyomására $2,068 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
/ $\pm 1,38 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ / nyomást alkalmazunk.

A szűrőpatron egyedi egységből álló,
cserélhető, plastik "Millex Duropore" szűrőpatron.
Az egységben levő szűrőanyag $0,1$ mikron pórusméretű
Duropore PVDF /polivinilidén-difluorid/. A használt
csővezeték $1,59$ mm külső átmérőjű és $0,5$ mm belső
átmérőjű Teflontm cső. A mérőhurok anyaga rozsdá-
mentes acél, előnyösen 316 -os rozsdamentes acél. A
HPLC-re továbbított anyag térfogata $25-75$,ul, elő-
nyösen 50 ,ul.

A HPLC oszlop erős kationcserélő

tipusu oszlop /Alltech 30X/ [Kovasavrézecskeken / 5, μ átmérő/ megkötött szulfonátcsoportok]. A CTAB mérésére használt detektor differenciális refraktométer. A kapott csucs alatti terület integrálása megadja a CTAB területet /m² per g/.

A szűrő hőmérsékletét úgy szabályozzuk, hogy vizet és részecskéket tartalmazó Dewar-palackba merítjük; a tekercsen 23,5°C hőmérsékletű vizet szivattyuzunk át.

A kezdeti 10 milliméteres CTAB-oldatot, az ultrahangos fürdőt és a szűrőt 23,5°C-on / \pm 0,2°C/ tartjuk szivó pumpával működtetett hűtőfürdőkeringető berendezés segítségével. A HPLC készülékhez "Spectra Physics 8100" szivattyú és 30°C-ra beállított oszlop-küpeny tartozik. A példában a mozgó fázis 60%-os vizes acetonnitriloldat, amely 50 mM KBr-ot tartalmaz. A szivattyuzott térfogat 2 ml/min, a nyomás körülbelül $1,52 \cdot 10^7$ Pa. A készülékben az injektor szelep "Valco 6CW" szelep. A detektor "Knauer Model 198" differenciális refraktométer. A szelepek pneumatikusan működtetett / $3,54 \cdot 10^5$ Pa nyomású szűrt levegő/ 3-utas, Teflonnal bélelt szelepek /Altex vagy Rheodyne gyártmány/. A szelepeket szolenoidok /Rheodyne/ szabályozák és az integrátorral szolenoid "interface" /Rainin/ köti össze őket.

A koronnak a cetil-trimetil-ammonium-bromid adszorpciójáért felelős nem-pórusos felületű területét a következő képlet szerint határozzuk meg:

$$\frac{K^0 - K^M \times R}{W((100-M)/100)}$$

ahol K^0 és K^M kalibrációs állandók, R a kromatográfiás szűrlet-csucs és a kromatográfiás referencia-csucs alatti terület arányát jelenti, W a koromminta tömege és M a koromminta %-os nedvességtartalma.

A K^0 /tengelymetszet/ és K^M /lejtés/ konstansok lineáris regressziós állandók, amelyek 6 pontos kalibrációs görbéből származnak. E görbéhez a fenti rendszerben vizsgált "ASTM Reference Black IRB#3" referenciaanyag alkalmas mennyiségeinek a tesztelése útján jutottunk; e vonatkoztatási koromfajta felszíni területe $83 \text{ m}^2/\text{g}$, ami magában foglalja a $30-70 \text{ m}^2$ tartományt. Valójában a találmány szerinti rendszer egyik előnye, hogy nem igényel újrakalibrálást új CTAB-oldat készítésekor, amennyiben az oldatot azonos tételből származó CTAB-porból állítjuk elő. Ez lehetővé teszi, hogy az elemzést végző személy újrakalibrálás előtt mintegy 4500 mintát teszteljen /feltételezve, hogy a CTAB-por tartalmazó üveg 1,0 kg mennyiséget tartalmaz/.

Az integrátor BASIC programozásu

"Spectra Physics 4270" soros "interface"-szel és külső esemény-kezelő modullal /kábellet/. Egy minta CTAB területét az integrátor a fenti képlet szerint számítja ki, ahol K' és K'' értéke a fentebb megadott módon meghatározva 95,37 illetve 48,63. A mintavevő állomást egymintás üzemmódban működő többszörös mintavételi berendezéshez kapcsoljuk. A 18-as méretű tüket aluminiumblokkba foglaljuk, amely pneumatikus lineáris hengerrel /Techno/ emelhető vagy süllyeszthető és amelyet a /23/ szelepet [nyomás/kifúvás szelep] működtető szolenoiddal azonos szolenoid szabályoz. A folyadékvezetékek 0,5 mm belső átmérőjű Teflon-csövek /1,58 mm külső átmérő/, amelyeket karimás kötőelemek kötnek össze. A szűrővel történő összekapcsolást Luer-csatlakozó biztosítja. A pneumatikus vezetékek 6,35 mm külső átmérőjű PVC vagy 3,17 mm külső átmérőjű Teflon vezetékek.

Az 5 milliméteres referenciaoldatot tartalmazó tartály plasztikkal bevont 2 literes HPLC oldószertartály kupos fenékrésszel /Rainin/, 3-lyukú Teflon fedővel /Montes/. A szűrő termosztátja 500 ml-es Dewar-palack, amelybe 6,35 mm-es récsőtekeres merül. A tekercsben 23,5°C-os víz kering. A visszakeringető szűrő Gelman-féle 0,2 μ Teflon patron /2,54 cm átmérő/. A minta-üvegek /"hypovials"/ 30 ml-es üveg-

palacokok /Pierce/. Az 50 ml-es "Repipet" adagoló a "Lab Industries" gyártmánya. A meríthető keverő és a külső szabályozó a "Whatman Lab Sales" terméke.

Amint a fentiekből kitűnik, a CTAB-oldatot pontosan állítjuk elő és a kicsapódástól állandó hőmérséklet fenntartása útján védjük meg, a CTAB adagolását nagyon pontosan hajtjuk végre, a diszpergálás technikáját tökéletesítettük, kis térfogatokat és cserélhető szűrőpatronokat használunk, és a szűrletet kézi beavatkozás nélkül elemezzük. Az adszorpció és szűrés hőmérsékletét is rögzítjük. Mindez hozzájárul a találmány szerinti rendszer és eljárás nagy pontosságához és reprodukálhatóságához.

Mint említettük, a korom felhasználójának specifikus CTAB-számra kell hagyatkoznia, amikor a kormot a termékhez hozzáadja. A sikeres végrehajtás előreláthatósága szempontjából fontos, hogy ezek a számok a lehető legpontosabbak legyenek. A szokványos CTAB tesztelés ezideig nem rendelkezett az ehhez szükséges megbízhatósággal. Ennek egyik következménye, hogy a szokványos CTAB tesztelés elvégzéséhez nagymennyiségű anyagot kell kezelni. A találmány szerinti CTAB teszteléssel a korábban felmerült kezelési problémákat kiküszöböltük. Ezenfelül a méréshez kisebb térfogatok elegendők, és az elemzési idő is

lerövidül. Emellett a kritikus helyeken hőmérséklet-
szabályozást végzünk, tovább fokozva a CTAB mérés pon-
tosságát.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás pórusos korom nem-pórusos felszíni területének mérésére, azzal j e l l e m e z - v e , hogy

lemért tömegű korommintához pontos, előre meghatározott térfogatu cetil-trimetil-ammónium-bromid-oldatot adunk,

a mintának az oldatban történő diszpergálása következtében a cetil-trimetil-ammónium-bromid egy része a koromon adszorbeálódik,

cetil-trimetil-ammónium-bromid referenciaoldatot vezetünk át egy mérőhurkon a referenciaoldat előre meghatározott térfogatának lemérése céljából,

a referenciaoldat előre meghatározott térfogatát a mérőhurokból közvetlenül a nagynyomású folyadékromatográf oszlopára továbbítjuk, hogy a cetil-trimetil-ammónium-bromidot az oldatból elválasszuk,

az elválasztott cetil-trimetil-ammónium-bromid mennyiségét közvetlenül határozzuk meg kromatográfiás referencia-csucs előállítás útján,

a koromminta-diszperziót kifolyatjuk

a tartályból és előre meghatározott időn át szűrőt tartalmazó patronon vezetjük át, és így kormot nem tartalmazó szűrletet kapunk,

a szűrőt elhagyó szűrletet közvetlenül mérőhurkon vezetjük át a szűrlet előre meghatározott térfogatának a lemérése céljából,

a szűrlet előre meghatározott térfogatát a mérőhurokból közvetlenül nagynyomású folyadék-kromatográf oszlopába injektáljuk, hogy a cetil-trimetil-ammónium-bromidot a szűrlet többi komponensétől elválasszuk,

a szűrletből elválasztott cetil-trimetil-ammónium-bromid mennyiségét közvetlenül meghatározzuk kromatográfias szűrlet-csucs előállítás útján,

és a korom nem-pórusos felszínének a területét a következő képlet alapján határozzuk meg:

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

ahol K' és K'' kalibrációs állandók, R a kromatográfias szűrlet-csucs és a kromatográfias referencia-csucs területének az aránya, W a koromminta tömege és M a koromminta százalékos nedvességtartalma.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a diszperziót a szü-

rőn 3 percen át bocsátjuk át.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a nagynyomású folyadék-kromatográf oszlopára felvitt szűrlet előre meghatározott térfogata 0,05 ml.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy a szűrő hőmérsékletét szabályozzuk és előre meghatározott hőmérsékleten tartjuk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy 22-25^oC hőmérsékletet alkalmazunk.

6. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal j e l l e m e z v e , hogy 23,5^oC hőmérsékletet alkalmazunk.

7. Cetil-trimetil-ammonium-bromid -
korom diszperzióban levő koron adszorbeált cetil-trimetil-ammonium-bromid mennyiségének automatikus meghatározására szolgáló zárt rendszer, azzal j e l l e m e z v e , hogy az

a diszperziót befogadó tartályból,
a diszperziót a tartályból kinyomó
eszközből,

a diszperzió átszűréséhez a folyadék-
vezetékkel összekötött, szabályozott hőmérsékletű
szűrőből,

a szűrlet meghatározott mennyiségének
leméréséhez a szűrővel összekötött és a a folyadék-
vezetékhez csatlakozó mérőhurokból,

a cetil-trimetil-ammónium-bromidot a
szűrlet többi részétől elválasztó, a folyadékvezeték-
hez csatlakozó és a mérőhurokkal összekötött nagy-
nyomású folyadékkromatográfiás oszlopból,

az elválasztott cetil-trimetil-ammó-
nium-bromid jelenlétét mennyiségileg érzékelő detek-
torból,


és a detektor által észlelt cetil-
-trimetil-ammónium-bromid mennyiségének meghatározásá-
hoz, valamint e mennyiséget a kormon adszorbeált cetil-
-trimetil-ammónium-bromid mennyiségéhez viszonyító in-
tegrátorból áll.

8. A 7. igénypont szerinti rendszer,
azzal j e l l e m e z v e , hogy a diszperziót a tar-
tályból kinyomó eszközként a folyadékvezetékhez csat-

lakozó és a tartállyal összekötött nyomásforrás szolgál.

9. A 7. igénypont szerinti rendszer, azzal jellemelve, hogy a szűrő cserélhető.

A meghatalmazott:

 SRG & K.
Budapesti Nemzetközi Jgyvédi
és Szabadalmi Irodák
10. Budapest, Dalszínház utca 10.
Telefon: 153-3733, 151-4200

26 oldal
+ 1 oldal rajz

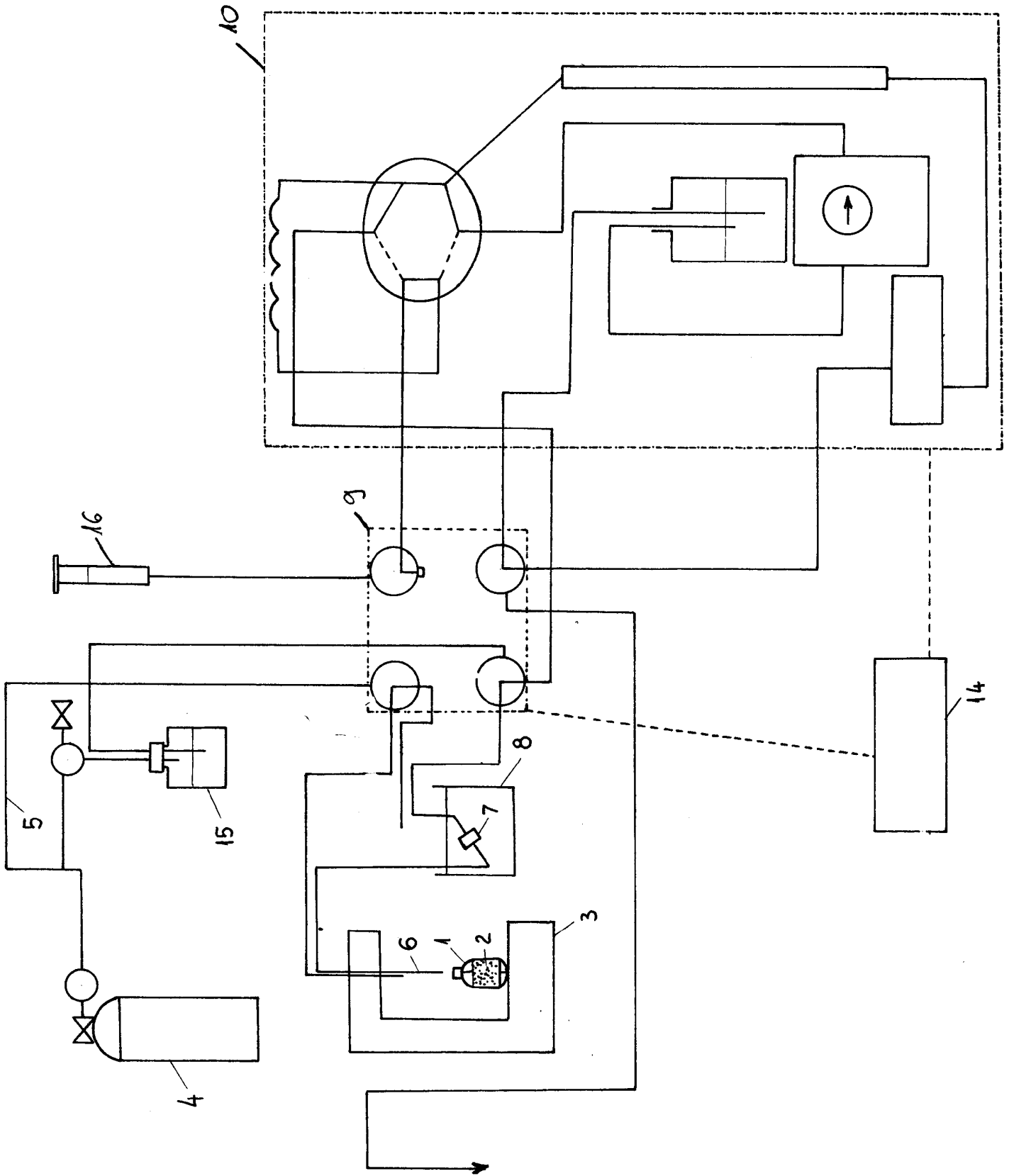
27 oldal

László Zsuzsán

-55541: 251/90

KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY

1/1



1. ábra

S.P.G. & K.
Budapesti Nemzetközi Ügyvédi
és Szakirányi Iroda
10 Budapest, Szabadság u. 10.
Telefon: 133-3734, 131-4200

[Handwritten signature]