

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

219771
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
G 01 N 15/00

(22) Přihlášeno 09 03 81
(21) (PV 1689-81)

(40) Zveřejněno 27 08 82

(45) Vydáno 15 09 85

(75)

Autor vynálezu

JELÍNEK ZDENĚK ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob fotometrického stanovení disperzity organických pigmentů

1

2

Způsob fotometrického stanovení disperzity organických pigmentů je založen na současném měření turbidity a absorbance uzanční vodné suspenze pigmentu. Jejich součet, označený jako měřená absorbance, se převede pomocí interpolace v grafu nebo pomocí křivky na údaj o disperzitě, vyjádřené např. měrným povrchem. Převáděcí graf nebo křivka se získá pomocí proměření řady vzorků stejné provenience, jejichž disperzita byla stanovena předem.

Vynález se týká způsobu fotometrického stanovení disperzity organických pigmentů, který je založen na fotometrickém měření absorbance koloidní suspenze pigmentu a následném určení disperzity částic pigmentu na základě funkční závislosti obou veličin.

Pro stanovení disperzity organických pigmentů je známa a v současné době používána řada metod, např. kvantitativní elektronová mikroskopie, centrifugační metoda, stanovení měrného povrchu, metody založené na rozptylu světla atd.

Tyto metody vykazují četné nedostatky, vyplývající z faktu, že organické pigmenty nepředstavují ideální disperzní soustavu, kterou většina metod postupuje. Částice organických pigmentů nejsou totiž kulové, monodisperzní, neaglomerované a bezbarvé. Teoretické odvození principů stanovení disperzity je tudíž přes značnou náročnost dosti aproximativní, potřebná zařízení značně nákladná a metody časově náročné, což nespĺňuje požadavky na exaktní i rychlou technologickou analýzu.

Nově vypracovaná fotometrická metoda stanovení disperzity organických pigmentů je založena na nejvlastnějším projevu organických pigmentů a využívá jejich optických vlastností, které se projevují při působení světla procházejícího suspenzí.

Jednou z metod stanovení disperzity jemných bezbarvých disperzí, jako např. suspenzí, emulzí, aerosolů, je transmisní či turbidimetrická metoda rozptylu světla, založená na stanovení intenzity té části procházejícího světla, která se z měřené disperze nerozptýlila. Míra zákalu se vyjadřuje jako turbidita T , přičemž

$$T = \tau l = \ln \frac{I_0}{I} = 2,303 \log \frac{I_0}{I},$$

kde τ je turbiditní koeficient, l síla vrstvy suspenze, I_0 intenzita světla vstupujícího a I světla prošlého. Je-li započten také obsah c jemně dispergované látky, lze vyjádřit tzv. měrný či specifický turbiditní koeficient jako

$$\tau_{sp} = \frac{T}{lc},$$

Pro kulové, monodisperzní a bezbarvé částice platí obecně, že

$$\tau = \frac{\nu \pi d^2 K}{4},$$

kde ν je počet částic v objemové jednotce, d je průměr částic a K je tzv. rozptylový koeficient, který se vypočítává složitě z dalších parametrů disperzní soustavy.

Částice organických pigmentů jsou nepravidelných tvarů, polydisperzní, aglomerované a barevné. S polydisperzitou se lze ma-

tematicky vypořádat a průměrnou velikost označit jako $\bar{d}$, která je nepřímo úměrná měrnému povrchu S .

$$\bar{d} = \frac{k}{\rho S},$$

kde k je tvarová konstanta a ρ hustota částic. Polymorfie se dá vyjádřit jen velmi aproximativně. Parametr K je nutno za těchto okolností změnit na empirický koeficient K' , závislý též na polydisperzitě a druhu částic.

Barevnost je důsledek světelné absorpce při určitých vlnových délkách viditelné oblasti a vyjadřuje se u čirých látek a roztoků tzv. absorbancí A , která se měří zpravidla v maximu absorpce, takže

$$A_{\max} = \epsilon c l = \log \frac{I_0}{I}.$$

Tento roztržštěný stav neumožňoval zatím použití fotometrických metod ke stanovení organických pigmentů.

Nyní bylo zjištěno, že za této složité situace, kdy disperzní soustava vykazuje turbiditu a absorbanci zároveň, což je případ jemných suspenzí organických pigmentů, lze měřit obě vlastnosti současně, aniž je zapotřebí podíl té které znát. Měřená absorbance A_m (obr. 1 Č, Ž) je pak definována jako

$$A_m = A + T = \epsilon c l + \tau_{sp} c l.$$

U postupně jemnějších vzorků konverguje A_m v A

$$\begin{matrix} A_m \rightarrow A \\ \tau \rightarrow 0, \end{matrix}$$

tj. suspenze přestává v mezním případě rozptylovat světlo a stává se zcela transparentní. Tato konvergence může probíhat od menších (obr. 2 Č), ale i od větších hodnot A_m (obr. 2 Ž) ke konstantnímu A podle toho, jak silně participuje ve výrazu pro A_m člen $\tau_{sp} c l$, neboli jak silně je suspenze kalná.

Podle tohoto vynálezu lze měřenou absorbanci A_m postavit do empirické závislosti na disperzitě, např. na $\bar{d}$ nebo S , pomocí tabulárního nebo grafického vyjádření funkce

$$S = f(A_m).$$

Měřené absorbance A_m uzančně připravených suspenzí postupně odebíraných vzorků dispergovaného, např. mletého, organického pigmentu se uvedou do empirické tabulární či grafické závislosti na jejich předem stanované disperzitě, to je měrném povrchu S . Disperzitu dalších vzorků podobné provenience lze podle tohoto vynálezu stanovit po změření absorbance A_m interpola-

cí v tabulce nebo na graficky vyjádřené převáděcí křivce.

Požadavek podobné provenience pigmentu je nejlépe splněn při sledování postupu dispergování stejné pigmentové suroviny za podobných technologických podmínek, to je stejného dispergačního zařízení. Pro přípravu suspenzí vzorků je nutno použít rozmíchání turbomíchadlem a následné ultrazvukové deaglomerace za přítomnosti dispergátorů za uzančných podmínek, které jsou patrné z dále uvedených příkladů.

Výhodou stanovení disperzity organických pigmentů podle tohoto vynálezu oproti jiným metodám, např. elektronové mikroskopii, centrifugační metodě nebo stanovení měrného povrchu apod., je okolnost, že hodnota A_m konverguje u postupu jemnějších disperzí k maximální hodnotě $A_m = A$, kdy je další dispergování bezúčelné a neekonomické, neboť pigment se stává transparentní. Tato konvergence se u jiných metod nevyskytuje v koloristicky kritické oblasti.

Předmět vynálezu je blíže osvětlen na příkladech provedení a výkresech. Na obr. 1 jsou znázorněna spektra Verzálové stálé červeně A3B a Verzálově stálé žlutě GR, na obr. 2 jsou uvedeny převáděcí křivky obou pigmentů. Křivky umožňují převedení % ΔA_m na měrný povrch.

Příklad 1

Bylo vzato 5 vzorků postupně dispergo-

Tabulka I

vzorek č.	A_m	$S(m^2/g)$
1	0,623	49,5
2	0,701	52,1
3	0,710	x
4	0,727	53,7
5	0,740	54,6

Měřené absorpance neznámého vzorku č. 3 ($A_m = 0,710$) odpovídá na převáděcí křivce Č na obr. 2 Č hledaná hodnota měrného povrchu $x = S = 52,6 m^2/g$.

Příklad 2

Bylo vzato 5 vzorků Verzálové stálé žlutě

Tabulka II

vzorek č.	A_m	$A_m 600$	$S(m^2/g)$
1	0,418	0,150	62,9
2	0,502	0,159	64,8
3	0,497	0,183	69,2
4	0,468	0,150	74,0
5	0,410	0,141	79,1

Jednomu A_m mohou na převáděcí křivce Č odpovídat dvě hodnoty měrného povrchu S. Obě hodnoty S lze snadno rozlišit odečtením tzv. spektrálního pozadí, tj. hodnoty A_m

vané Verzálové červeně A3B (vzorek č. 1 až 5), předsušených na konstantní váhu při 105 °C. U vzorků č. 1, 2, 4 a 5 byl stanoven známou metodou dusíkové absorpce měrný povrch. U všech vzorků byla stanovena měřená absorpance tímto uzančním způsobem:

Do 100ml kádinky bylo naváženo 0,1000 g vzorku pigmentu a postupně krouživým pohybem rozmícháno v 50 ml roztoku, který byl získán odpipetováním 1 ml Etoxonu EPA a 1 ml N-methylpyrolidonu jako dispergátorů do 50 ml odměřené baňky, rozmícháním v destilované vodě a doplněním po značce.

Směs byla míchána odstředivým skleněným míchadlem rychlostí 600 obrátek za minutu po dobu 1 hodiny. Pak byla rychlost míchání snížena na 200 obrátek za minutu a z míchané suspenze byl odpipetován 1 ml do 500 ml odměrné baňky, ve které byl předložen 1 ml Etoxonu EPA asi v 150 ml destilované vody. Suspenze byla po rozmíchání doplněna destilovanou vodou na 500 ml a promíchána.

150 ml výše uvedené suspenze bylo v určité baňce podrobeno ultrazvukovému působení o výkonu 350 W po dobu 25 min. Chlazením bylo dbáno, aby teplota nepřekročila 70 °C. Nakonec byla suspenze ochlazená na 20 °C a na spektrofotometru stanovena absorpance A_m . Výsledky jsou uvedeny v tabulce I a na obr. 2 Č.

GR, předsušených na konstantní váhu při 105 °C. Převáděcí křivka (obr. 2 Ž) byla stanovena tímto způsobem:

Do 100ml kádinky bylo naváženo 0,1500 g vzorku pigmentu a dále posupováno stejně jako v příkladu 1. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II a na obr. 2 Ž.

při větších λ , např. při 600 nm, která je uvedena v tabulce II pod symbolem $A_m 600$. Při menším $A_m 600$ odpovídá hodnotě A_m větší měrný povrch a naopak.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob fotometrického stanovení disperzity organických pigmentů, vyznačený tím, že se současně měří turbidita a absorbance uzančení vodné suspenze a jejich součet označený jako měřená absorbance se převede pomocí interpolace v grafu nebo pomocí

křivky na údaj o disperzitě vyjádřené např. měrným povrchem, přičemž se převáděcí graf nebo křivka získají předem pomocí řady vzorků stejné provenience, jejichž disperzita, vyjádřená např. měrným povrchem byla stanovena.

2 listy výkresů



