



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 4727225/26
(22) 29.05.89
(46) 15.03.92. Бюл. № 10
(71) Государственный союзный научно-исследовательский химико-аналитический институт "Химаналит"
(72) В.С.Бакулин, С.П.Орлов, Г.А.Доминикийн и О.С.Радзюн
(53) 543.062 (088.8)
(56) Кораблев И.В. и др. Разработка и исследование индикаторных элементов для фотометрических газоанализаторов. - "Гигиена и санитария", 1985, № 9, с. 62.
(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИНДИКАТОРНЫХ ЛЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНОЙ ПЛЕНКИ
(57) Изобретение относится к методам

2
изготовления индикаторных лент на основе полиэтилентерефталатной пленки для фотометрических газоанализаторов. Цель изобретения - повышение чувствительности анализа за счет увеличения удельной поверхности основы (пленки). Сущность способа заключается в обработке полиэтилентерефталатной пленки (ПЭТФ) сначала раствором двуххромовокислого калия в концентрированной серной кислоте, а затем разбавленной серной кислотой и нанесении на обработанную поверхность индикаторной рецептуры. Удельная поверхность пленки, обработанной предложенным способом, примерно на порядок выше, чем при обработке известными составами. 3 табл.

Изобретение относится к изготовлению средств индикации и может быть использовано на предприятиях по производству индикаторных лент к приборам газового анализа.

Известны способы изготовления индикаторных лент (ИЛ) с использованием в качестве основы ИЛ полимерной пленки, заключающиеся в подготовке поверхности основы и нанесении на нее индикаторной рецептуры. Подготовка основы осуществляют известными методами, заключающимися в травлении поверхности пленки химическими реагентами. Этими методами получают на пленке гидрофильную поверхность, что улучшает ее адгезионные свойства.

Однако эти методы не позволяют получить развитую поверхность полимера, а следовательно, и наносимого на него индикаторного слоя и обеспечить требуемую чувствительность анализа, что сужает область их применения в производстве ИЛ.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности является способ изготовления индикаторных лент на основе полиэтилентерефталатной (ПЭТФ) пленки, включающий подготовку поверхности основы с последующим нанесением индикаторной рецептуры. Подготовка основы заключается в обработке поверхности пленки этиловым спиртом. Затем на подготовленную глянцевую

вую поверхность ПЭТФ пленки наносят слой индикаторной рецептуры, состоящей из индикатора и адгезива, растворенных в смеси органических растворителей. В качестве адгезива применяют коллоксилин, который после удаления растворителей образует развернутую поверхность индикаторного слоя. Полученные указанным способом ИЛ оптически однородны и имеют хорошие эксплуатационные характеристики.

Однако ИЛ, изготовленные по указанному способу, из-за малой удельной поверхности индикаторного слоя ($S = 36 \text{ м}^2/\text{м}^2$) обладают недостаточной чувствительностью. Кроме того, в данном способе могут использоваться только индикаторы, совместимые с коллоксилином и растворимые в определенных органических растворителях (большинство индикаторов растворимы преимущественно в воде), что ограничивает область его использования.

Целью изобретения является повышение чувствительности индикаторных лент благодаря повышению их удельной поверхности.

Поставленная цель достигается тем, что подготовку ПЭТФ пленки, применяемой в качестве основы ИЛ, осуществляют путем обработки ее вначале раствором хромовокислого калия в концентрированной серной кислоте (хромовокислым раствором) при $18-30^\circ\text{C}$ в течение $60-140 \text{ с}$, а затем разбавленной серной кислотой. При обработке ПЭТФ пленки хромовокислым раствором в выбранном температурном режиме происходят набухание поверхностного слоя полимера и его частичная химическая деструкция. При температуре выше 30°C набухший полимерный слой стравливается с поверхности пленки, а при температуре ниже 18°C набухание происходит с недостаточной скоростью. Оптимальное время обработки пленки в хромовокислом растворе составляет $60-140 \text{ с}$. При большем времени контакта на пленке образуется рыхлый легко отслаивающийся слой, а при времени обработки, меньшем 60 с , развитый слой не образуется (см. табл. 1).

Формирование развитого гидрофильного слоя на ПЭТФ пленке происходит на стадии обработки набухшей полимерной пленки разбавленной серной кислотой. При этом происходит равномерный

разогрев набухшего поверхностного слоя и увеличение его в объеме.

Исследования поверхности обработанной пленки спектрофотометрическим методом (оценка оптической однородности) и измерения ее удельной поверхности показали, что выбранные режимы обработки являются оптимальными для изготовления оптически однородной подложки индикаторной ленты с высоко-развитой гидрофильной поверхностью.

В табл. 1 представлены данные по измерению удельной поверхности подложки ИЛ в зависимости от времени обработки пленки ПЭТФ (удельную поверхность определяли хроматографическим методом тепловой десорбции аргона).

Для оценки оптической однородности поверхности подложки ИЛ проведена математическая обработка шестидесяти результатов измерений ее светопропускания (измерения проводили на спектрофотометре СФ-26 при $\lambda = 590 \text{ нм}$).

Результаты с рассчитанными частотами (n) представлены в табл. 2 (T_i - середина выбранного промежутка значений пропускания, %; n_i - число измерений в данном промежутке значений (частота)).

По полученным данным построена гистограмма, на которой наблюдается симметричное с узким интервалом распределение частот (100% значений T укладываются в пределы $50-53\%$). Стандартное отклонение результатов измерений (S) равно $0,52$.

Пример 1. Изготовление индикаторной ленты для определения микроконцентраций сероводорода.

1.1. Одну сторону полиэтилентерефталатной пленки в виде ленты толщиной 30 мкм покрывают защитным составом, устойчивым к действию хромовокислого раствора.

1.2. При помощи устройства, содержащего лентопотяжный механизм, ПЭТФ ленту протягивают по направляющим роликам через емкости с рабочими растворами, систему отмывки и сушки. Вначале лента поступает в емкость с хромовокислым раствором, состоящим из концентрированной серной кислоты и хромовокислого калия, взятых в соотношении (мас.%) $97:3$, где обрабатывается при 23°C в течение 100 с , а затем в емкость с 48% -ным раствором серной кислоты, где обрабатывается в течение 30 с при комнатной температу-

ре. Обработанная таким образом ПЭТФ лента после отмычки и сушки в токе теплого воздуха содержит на неочищенной стороне высокоразвитый слой толщиной 50 мкм. Удельная поверхность слоя $607 \text{ м}^2/\text{м}^2$.

1.3. Приготовление индикаторного раствора.

В 68 мл дистиллированной воды растворяли 20 г уксуснокислого свинца ч.д.а., ГОСТ 1027-67. В раствор добавляли 10 г глицерина ч.д.а., ГОСТ 6259-75 и 0,2 г уксусной кислоты ч.д.а., ГОСТ 61-75. Раствор перемешивали, фильтровали.

1.4. Индикаторный раствор наносили на подготовленную поверхность ПЭТФ пленки при помощи пропиточной машины УПСЛ-3, снабженной набрасывающим роликом, сушили в токе теплого воздуха. Водный индикаторный раствор хорошо смачивал поверхностный развитый слой и равномерно распределялся на ленте.

Пример 2. Изготовление индикаторной ленты для определения микроконцентраций фосгена.

2.1. Подготовку основы осуществляли аналогично пп. 1.1-1.2.

2.2. Приготовление индикаторного раствора.

В 80 мл этилового спирта ГОСТ 18300-72 растворяли 1,6 г 4-п-нитробензилпиридина, затем добавляли 1,6 г N-бензиланилина и перемешивали до полного растворения. После этого добавляли 12 г глицерина ч.д.а., ГОСТ 6259-75, перемешивали и фильтровали.

2.3. Индикаторный раствор наносили на подготовленную поверхность ПЭТФ пленки при помощи пропиточной машины УПСЛ-3, снабженной набрасывающим роликом, сушили в токе теплого воздуха. Спиртовой индикаторный раствор хорошо смачивал поверхностный развитый слой и равномерно распределялся на ленте.

Пример 3. Изготовление индикаторной ленты для определения микроконцентраций аммиака.

3.1. Подготовку основы осуществляли аналогично пп. 1.1-1.2.

3.2. Приготовление индикаторного раствора.

3.2.1. Приготовление раствора А. В 100 мл этилового спирта (ГОСТ 18300-72) растворяли при перемешива-

нии 1,5 г индикатора бромфенолового синего ч.д.а.

3.2.2. Приготовление раствора Б. В 92 мл дистиллированной воды растворяли при перемешивании 8 г винной кислоты ч.д.а., ГОСТ 5817-77.

3.2.3. Смешивали 16 мл раствора А, 40 мл этилового спирта, 40 мл раствора Б и 24 мл глицерина ч.д.а., ГОСТ 6259-75. Раствор тщательно перемешивали и фильтровали.

3.3. Индикаторный раствор наносили на подготовленную поверхность ПЭТФ пленки при помощи пропиточной машины УПСЛ-3, снабженной набрасывающим роликом, сушили в токе теплого воздуха. Водно-спиртовой индикаторный раствор хорошо смачивал поверхностный развитый слой и равномерно распределялся на ленте.

Использование предлагаемого способа по сравнению с известным позволяет создать единую универсальную основу ИП для разработки новых средств индикации газов и жидкостей с улучшенными техническими характеристиками.

Мерой чувствительности ИП может служить время (\hat{t}) достижения ΔD при постоянном объемном расходе (Q) газовой смеси (ГВС) и заданной концентрации анализируемого вещества (C) в ГВС согласно известному уравнению

$$\Delta D \sim m = Q C \hat{t}$$

Чем меньше \hat{t} при заданном ΔD , тем чувствительнее ИП.

Время достижения заданного ΔD (при постоянных Q и C) зависит от химической природы образующегося окрашенного продукта, т.е. от его молярного коэффициента светопоглощения ϵ (чем выше ϵ , тем меньше \hat{t} и, следовательно, тем более чувствительная ИП), от условий массопереноса анализируемого вещества из газовой фазы к твердой поверхности (ИП) (массоперенос определяется объемным расходом (Q) ГВС и конструкцией камеры обдува ИП), от сорбционных свойств поверхности ИП и от хемосорбционных свойств поверхности ИП, т.е. от количества и доступности реакционных центров.

ИП для определения аммиака и сероводорода изготавливали путем нанесения одного и того же соответствующего индикаторного состава на ПЭТФ пленку, подготовленную различными способами.

Испытания изготовленных ИЛ проводили в одинаковых условиях и на одном оборудовании.

Результаты испытаний и данные по удельной поверхности обработанных ПЭТФ пленок представлены в табл. 3.

Сравнение времени достижения заданного изменения оптической характеристики ($\Delta D = 0,2$) показывает, что ИЛ, полученные на основе ПЭТФ пленки, обработанной предлагаемым способом, в 7-8 раз более чувствительны, чем ИЛ, полученные на ПЭТФ пленках, обра- 15

ботанных по известным способам. Представленные экспериментальные данные (табл. 3) однозначно показывают, что чем больше удельная поверхность используемой ПЭТФ пленки для 20 изготовления ИЛ, тем чувствительнее последняя (при прочих равных услови-

ях). Следовательно, повышению чувствительности ИЛ в данных условиях способствует более высокоразвитая поверхность основы ИЛ.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ изготовления индикаторных лент на основе полиэтилентерефталатной пленки, включающий обработку поверхности пленки растворителем и нанесение индикаторного состава, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью повышения чувствительности индикаторных лент благодаря повышению их удельной поверхности, обработку поверхности пленки проводят сначала раствором бихромата калия в концентрированной серной кислоте в течение 60-140 с, а затем разбавленной серной кислотой.

Т а б л и ц а 1

Время обработки, с	40	60	80	90	100	110	120	140	160
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^2$	23	94	326	490	607	620	628	605	103

Т а б л и ц а 2

$T_i, \%$	50,0	50,5	51,0	51,5	52,0	52,5	53,0
n_i	0	3	15	24	12	6	0

Т а б л и ц а 3

Способ обработки ПЭТФ пленки	Удельная поверхность обработанной ПЭТФ пленки, $\text{м}^2/\text{м}^2$	Время достижения одинаковой интенсивности окраски ($\Delta D = 0,2$), с					
		Концентрация аммиака в ГВС, $\text{мг}/\text{м}^3$			Концентрация сероводорода в ГВС, $\text{мг}/\text{м}^3$		
		0,5	10,0	20,0	5,0	8,0	10,0

Предлагаемый	607	300	15	7	85	35	15
Известный							
1	28	Более 1000	118	62	250	142	110
2	47	Более 1000	105	50	200	130	100

1719985

Редактор А.Лежнина	Составитель В.Бакулин Техред М.Дидык	Корректор Л.Пилипенко
Заказ 768	Тираж	Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5		
Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101		

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DIVISION OF THE PHYSICAL SCIENCES
DEPARTMENT OF PHYSICS
530 SOUTH EAST ASIAN AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60607-7080
TEL: 773-936-5000 FAX: 773-936-5001
WWW: WWW.PHYSICS.UCHICAGO.EDU