ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

М.У. Джалилов

Самаркандский государственный медицинский университет

Самарканд,Узбекистан.

E-mail: djalilovmustafo1955@gmail.com

Аннотация: Аминоспирты моноэтанолэтилендиамин (МЭЭДА) и этилендиамин(ЭДА) из-за сорбционной способности кислых газов таких как (CO2, H2S, и др.). Поэтому эти амины часто используют в качестве сорбента в замкнутых системах(н-р подводная лодка).

В настоящее время существующие установки не позволяют получить точную информацию о содержании МЭЭДА и ЭДА. Это обстоятельство определяет важность и актуальность созданий методик и прибор для определения концентрации этих аминов. Данная статья посвящается приготовлению стабильных, стандартных парагазовых смесей данных аминов.

Ключевые слова: предельная допускаемая концентратция (ПДГ), парагазовая смесь (ПГС), метрологическая оценка, инертных, аттестация, полимерный барьер, моноэтанолэтилендиамин (МЭЭДА), этилендиамин (ЭДА), дозатор.

Abstract: Amino alcohols monoethanolethylenediamine (MEEDA) and ethylenediamine (EDA) due to the sorption capacity of acid gases such as (CO_2, H_2S, etc.). Therefore, these amines are often used as a sorbent in closed systems (eg submarines).

At present, the existing installations do not allow obtaining accurate information on the content of MEEDA and EDA. This circumstance determines the importance and relevance of the creation of methods and a device for determining the concentration of these amines. This article is devoted to the preparation of stable, standard paragas mixtures of these amines.

Keywords: maximum permissible concentration (MPC), paragas mixture (PGM), metrological assessment, inert, certification, polymeric barrier, monoethanolethylenediamine (MEEDA), ethylenediamine (EDA), dispenser.

Annotatsiya: (CO2, H2S va boshqalar) kabi kislotali gazlarning sorbsiya qobiliyati tufayli monoetanoletilendiamin(MEEDA) va etilendiamin (ED) Aminospirtlari. Shuning uchun bu aminlar ko'pincha yopiq tizimlarda sorbent sifatida ishlatiladi(NR suv osti kemasi). Hozirgi vaqtda mavjud qurilmalar Maeda va ED tarkibi haqida aniq ma'lumot olishga imkon bermaydi. Ushbu holat ushbu aminlarning kontsentratsiyasini aniqlash uchun texnika va qurilmani yaratishning ahamiyati va

ISSN 3030-3907

dolzarbligini belgilaydi. Ushbu maqola ushbu aminlarning barqaror, standart bug ' - gaz aralashmalarini tayyorlashga bag'ishlangan.

Kalit so'zlar: ruxsat etilgan maksimal konsentratsiya (MPC), bug ' - gaz aralashmasi (PGS), metrologik baholash, inert, attestatsiya, polimer to'siq, monoetanoletilendiamin (MEEDA), etilendiamin (ED), dispenser.

Введение

Одна из основных проблем газоаналитических измерений–это метрологическое обеспечение газоанализаторов различными парообразными компонентами на уровне ПДК [1]. Погрешность метода определения микропримесей в воздухе во многих работах оценивается лишь дисперсией результатов параллельных измерений серий образцовых растворов. При этом из поля зрения нередко выпадает возможность систематических погрешностей [2].

В настоящее время для приготовления поверочных газовых смесей с микро-, ультрамикроконцентрациями применяют, в основном, динамические методы. Они просты по конструкции, дают хорошую воспроизводимость и надежны в работе.

Проверку правильности результатов измерений газоанализаторами вредных и опасных паров различных жидкостей производят обычно по поверочным парогазовым смесям известного состава, т.е. образцовые смеси играют роль эталонов, обеспечивающих единство и правильность газоаналитических измерений.

Метрологическая оценка аналитических методов должна являться методологической основой их унификации с целью сравнимости результатов наблюдений. В настоящее время известны два основных способа аттестации поверочных смесей: расчетным путем по процедуре приготовления и по контрольному химическому анализу.

Расчетный способ пригоден для аттестации поверочных смесей химически инертных и мало сорбирующихся газов, например, CO, CO_2, He, N_2 и др.

Аттестация паровоздушных смесей по процедуре приготовления осложняется тем, что концентрация компонента в поверочной смеси сильно зависит от физико-химических свойств веществ, давления насыщенных паров, коэффициента диффузии, химической активности, сорбционной способности и т.д. которые, в свою очередь зависят от изменения параметров паровоздушной смеси (температуры, давления, влажности и др.).

ISSN 3030-3907

Второй способ аттестации ПГС по контрольному химическому анализу позволяет определять действительную концентрацию химически активных веществ перед входом в проверяемый прибор.

Имея свои недостатки - длительность определения, субъективные факторы и т.д., этот способ аттестации учитывает и исключает те факторы, которые могут быть учтены при аттестации технологии приготовления.

Согласно современным метрологическим представлениям в области газового анализа правильно приготовленная парогазовая смесь не нуждается в аттестации химическими методами, так как погрешность их не превышает таковой приготовления газовых смесей [3].

Погрешность аттестации поверочных газовых смесей не должна превышать 1/3 основы: приведенной погрешности проверяемого прибора. Но иногда точность показания прибора ограничиваются достигнутой точностью аттестации ПГС [4].

Для создания ПГС начиная с чрезвычайно малых концентраций примесей (10^{-7}% об.) до содержании 10^{-2}% об. в газовой среде распространен метод дозирования через полимерный барьер, сущность которого заключается в том, что дозируемое вещество отделяется от потока газа-носителя полимерной мембраной.

Оценка скорости проницаемости заключается в определении изменения массы [4], объема [5] или давления вещества [6]

Экспериментальная часть

Для получения стандартных парогазовых смесей МЭЭДА и ЭДА применяли динамический метод, основанный на диффузии дозируемого компонента через полимерный материал - полиэтилен [7].

Аттестацию поверочных парогазовых смесей (ПГС) МЭЭДА и ЭДА проводили фотоколориметрическим методом. Он основан на измерении оптической плотности окрашенного раствора – продуктов реакции взаимодействия хлорпроизводного органического амина с йодистым калием в присутствии крахмала. Образование хлорпроизводного амина, разрушение избытка гипохлорита и взаимодействие хлорпроизводного амина с йодистым калием протекает по реакциям:

$$\mathbf{R\text{-}NH_2 + 2NaClO \rightarrow R\text{-}NCl_2 + 2NaOH} \qquad \mathbf{(1)}$$

излишки NaClO нейтрализуют азотистокислым натрием

$$\mathbf{NaClO + NaNO_2 \rightarrow NaNO_3 + NaCl} \qquad \mathbf{(2)}$$

$$\mathbf{R\text{-}NCl_2 + 2I^- + 2H_2O + 2e^- \rightarrow I_2 + R\text{-}NH_2 + 2Cl^- + 2OH^-} \qquad \mathbf{(3)}$$

Из газовой фазы МЭЭДА и ЭДА поглощают с помощью 0,01М соляной кислоты, приготовленной на бидистилляте, очищенной от NH_4^+. Для

ISSN 3030-3907

эффективного поглощения аминов в поглотительный раствор добавляли поверхностно-активное вещество - изопропанол, увеличивавший поверхность соприкосновения системы "газ - раствор". Добавка 0,5 % изопропанола в поглотительный раствор способствовала полному поглощению аминов из газовой фазы и одновременно уменьшала вероятность получения неустойчивой окраски фотометрируемого раствора и выпадения в осадок реактива «крахмалйодистого калия».

Для количественного определения содержания аминов в газовой смеси первоначально строили градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации МЭЭДА и ЭДА в стандартных растворах, приготовленных гравиметрически.

Результаты, использованные для построения градуировочных графиков, приведены в таблице 1.

По усредненным значениям оптической плотности (n=8), приведенным в таблице 1, провели регрессионный анализ градуировочных графиков методом наименьших квадратов. Результаты показали, что графика имеют прямолинейный характер, который можно описать уравнением:

$$y = a + bx \qquad (4)$$

коэффициенты а и в для графика МЭЭДА равны 0,013 и 0,095 ±0,003 соответственно и для графика ЭД А = 0,007 и в = 0,142±0,003.

Градуировочные графики, построенные по экспериментальным данным, представлены на рис. 1.

Систематическую составляющую погрешность градуировочного графика ($S_{гр}$) рассчитывали по уравнению [8]

$$S_{гр} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_1^n (\Delta y)^2}{m(n-1)}}}{\text{уср}} \qquad (5)$$

где, $\Delta y = \bar{y}_{\text{экс}} - y_{\text{теор.}}$

Погрешность построена градуировочного графика, рассчитанная по уравнению (7) для МЭЭДА составляет 1,15%, а для ЭДА 0,96%.

Относительную предельную погрешность измерения содержания МЭЭДА и ЭДА определяемую как относительную погрешность измерения среднего значения концентрации определяемого компонента, рассчитывали по формуле:

$$\delta_{\bar{x}} = \frac{t_{\alpha n} * S_r}{\sqrt{n}} * 100\% \qquad (6)$$

Для создания динамического дозатора парогазовых смесей МЭЭДА и ЭДА испытывали различные полимерные материалы (фторопласт,

ISSN 3030-3907

полипропилен, поливинилтриметилсилан (ПВТМС) и полиэтилен разной толщины). Вид динамического дозатора представлен на рис. 2.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности растворов от содержания МЭЭДА и ЭДА

Оптическая плотность, Д	Содержание МЭЭДА и ЭДА в растворе для фотометрирования объеме, мкг.						
	1	2	3	4	5	6	7
МЭЭДА	0,110	0,200	0,280	0,360	0,490	0,570	0,650
	0,105	0,195	0,290	0,370	0,505	0,575	0,665
	0,100	0,200	0,290	0,365	0,505	0,595	0,685
	0,100	0,195	0,285	0,365	0,495	0,585	0,665
	0,110	0,220	0,310	0,390	0,490	0,600	0,685
	0,110	0,215	0,310	0,395	0,475	0,595	0,695
	0,110	0,210	0,295	0,395	0,485	0,575	0,665
	0,110	0,212	0,310	0,400	0,495	0,585	0,685
Оптическая плотность Д р.зн	0,106	0,206	0,296	0,384	0,492	0,586	0,673
ЭДА	0,146	0,287	0,421	0,597	0,720	0,885	0,968
	0,139	0,279	0,432	0,586	0,732	0,895	0,989
	0,153	0,297	0,440	0,576	0,700	0,873	0,968
	0,145	0,278	0,435	0,565	0,715	0,874	1,018
	0,145	0,295	0,430	0,586	0,725	0,854	0,988
	0,144	0,295	0,440	0,575	0,700	0,863	0,978
	0,135	0,290	0,435	0,596	0,725	0,874	0,968
	0,145	0,225	0,434	0,576	0,735	0,863	1,027
Оптическая плотность Д р.зн	0,144	0,289	0,432	0,580	0,720	0,866	0,986

Таблица 2

Относительная погрешность определения содержания МЭЭДА и ЭДА

Введение МЭЭДА и ЭДА в растворе для фотометрирования объеме, мкг.								
		1	2	3	4	5	6	7
Относительное стандартное отклонение,%	МЭЭДА	2,04	4,08	2,04	1,02	0,82	1,36	0,87
	ЭДА	3,08	2,04	1,36	0,50	1,63	1,75	1,16

ISSN 3030-3907

Изменение параллельных определений,%	МЭЭДА ЭДА	2,9 3,16	1,9 1,73	1,5 1,15	1,7 1,44	2,6 2,2	1,8 1,49	1,5 1,0

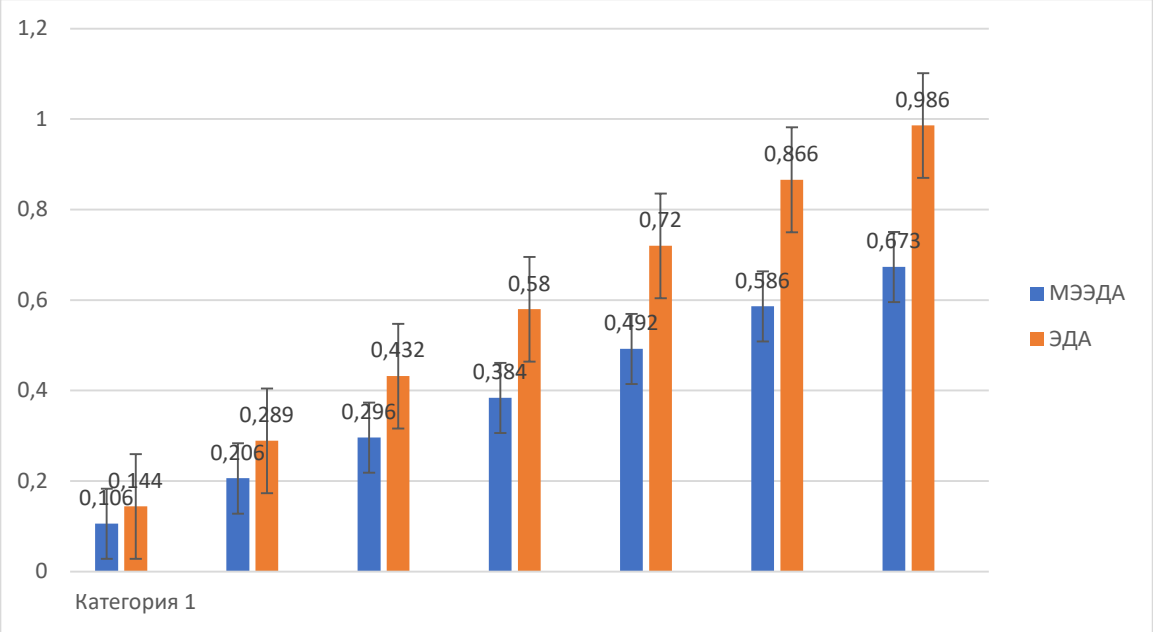


Рис.-1. Градуировочный график зависимости содержания аминов МЭЭДА и ЭДА от оптической плотности

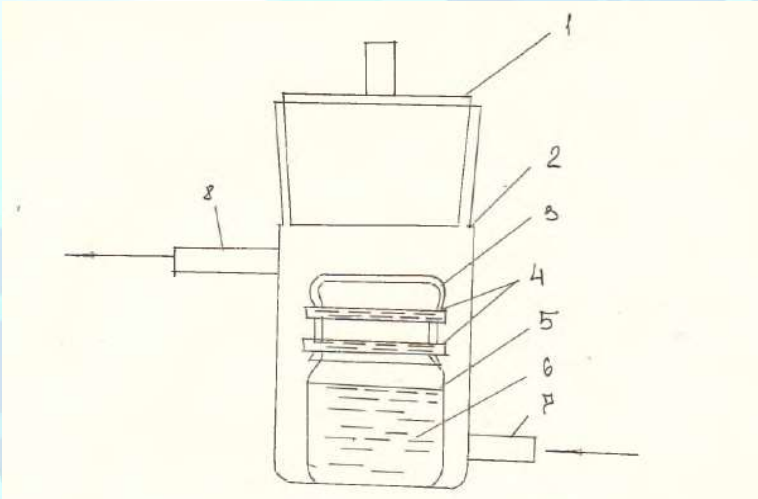


Рис. 2. Динамический дозатор. 1 - крышка стеклянного сосуда; *2* - стеклянный сосуд; 3 - полимерная мембрана; 4 - кольца из силиконовой резины; 5 - корпус дозатора; 6 - дозируемое вещество; 7 - штуцер для входа газа-носителя; 8 - штуцер для выхода газовой смеси.

Корпус дозатора (рис.2), выполненный из стекла, представляет собой бокс со шлифом с различными размерами горл, заправку дозатора проводили в специальной камере (боксе) в среде сухого воздуха. Горлышко бюкса смазывали клеем ПВА и натягивали мембрану (3), а для обеспечения полной герметизации бюкса надевала сверху мембраны два кольца из силиконовой резины (4). Данный способ дозировки позволил получать стандартные

ISSN 3030-3907

парогазовые смеси МЭЭДА или ЭДА в течение длительного времени и рассчитывали их содержание либо по убыли массы самого дозатора или фотоколориметрическим анализом после поглощения из газовой смеси.

Необходимым условием эксплуатации дозатора является отсутствие разрывов на мембране во время заправки дозатора.

Схема установки для дозирования в потоке газа-носителя (воздух) паров МЭЭДА и ЭДА и отбор для анализа приведена на рис. 3.

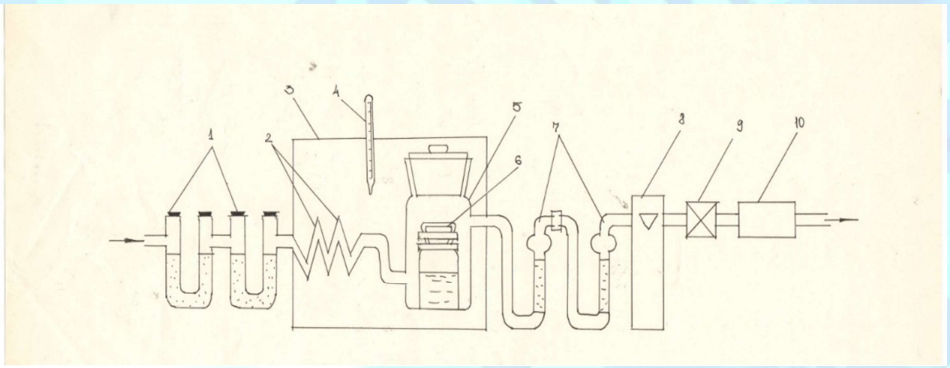


Рис.3

1- система очистки ; 2- медный змеевик ; 3- термостат ;
4- контрольный термометр (Бекмана) ; 5- стеклянный сосуд ;
6- дозатор ; 7- поглотительные склянки ; 8- ротаметр
9- механический кран ; 10- побудитель расхода .

Дозатор (6) помещали в стеклянный сосуд (5) ,имеющий два штуцера для входа газа-носителя и выхода парогазовой смеси. Сосуд герметично закрывали крышкой со шлифом и помещали в термостат (3). Газ-носитель предварительно очищенный от влаги и примесей в системе очистки (1), через медный змеевик (2) поступал в стеклянный сосуд (5). Температура термостата поддерживалась равно 40±0,2°С с помощью контактного термометра (4). Изменение и регулировку расхода газа-носителя осуществляли краном (9), а расход газ-носителя контролировали ротаметром (8). Продувку осуществляли побудителем (10). Поглощение МЭЭДА и ЭДА из газовой смеси проводили в двух последовательно соединенных склянках с пористым фильтром (7). В качестве поглотителя использовали 0,01М HCI содержащий 0,5 % изопропанола.

Перед заправкой дозатора МЭЭДА обезвоживали на синтетических цеолитах, а 70%-водный раствор ЭДА перегоняли фракционным способом и четвертую фракцию, кипящую при t=117,2°С, и содержание влаги до 0,2% об, отделяли и обезвоживали на цеолитах [9].

Попытки использования полимерного материала в виде трубка не дали возможности приготовления стандартных парогазовых смесей МЭЭДА и

ISSN 3030-3907

ЭДА в требуемом диапазоне концентраций от *0,05* до 0,7мг/м^3; через них дозируется меньшее количество данных аминов.

Для увеличения массы диффундирующего вещества из дозатора в качестве диффузионного барьера были испытаны разные полимерные пленки - фторопласт, полипропилен, поливинилтриметилсилан (ПВТМС) и полиэтилен разной толщины.

Выводы

1. Таким образом, из данных таблицы видно, что относительная погрешность определения содержания МЭЭДА и ЭДА в диапазоне 1÷7 мкг в фотометрируемом стандартном растворе не превышает 4%.
2. Экспериментально установлено, что заправленные дозаторы должны находиться под продувкой газом-носителем с расходом не менее 50*л/ч.*

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кобзева Н.А., Южакова М.А., Монтина А.Ю. Качество воздуха в помещениях как фактор синдрома больных зданий // В мире научных открытий. 2015, № 2-1 (62), С. 660-664.
2. Кучменко Т.А. Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов: монография / под ред. Ю. Г. Власова / Научный совет по аналитической химии ОХНМ РАН. М., Наука, 2010, Т. 14, Гл. 4, С. 127-202.
3. Шарапов В.М., Полищук Е.С., Кошевой Н.Д., Ишанин Г.Г., Минаев И.Г., Совлуков А.С. Датчики: справочное пособие. М., Техносфера, 2012, 624 с.
4. Афанасьев Д.С., Бардакова Е.А. Аналитический обзор датчиков летучих веществ для Интернета Вещей // Информационные технологии и телекоммуникации. 2016, Т.4, № 4, URL: http://www.itt.sut.ru/.
5. Белянкин С.Е. Сенсоры Сенсоры контроля концентрации газовых компонентов (обзор) // Фундаментальные исследования. 2006, № 2, С. 49-51.
6. Gebicki J., Koel M. Application of ionic liquids in electronic nose instruments. In Analytical Applications of Ionic Liquids // World Scientific Publishing Europe Ltd., London, UK. 2016, P. 339–360
7. Джалилов М.У., Хамракулов Т.К., Насимов А.М. и др. Дозировка парогазовых смесей моноэтанолэтилендиамина и этилендиамина через полимерный барьер и методы их стандартизации / Черкассы. 1985. 13 с.- Деп. в НИИТЭХИМ 19.12.85, № 156.
8. Y Shuang, Y Liao, T Zhang, L Li Preparation and evaluation of an ethylenediamine dicarboxyethyl diamido-bridged bis (β-cyclodextrin)-bonded chiral stationary phase for high performance//- Journal of Chromatography A, 2020 – Elsevier

ISSN 3030-3907

9. Хамракулов Т.К., Агасян П.К. Джалилов М.У. Автоматическое непрерывное определение моноэтанолэтилендиамина и этилендиамина в газовых средах // Заводская лаборатория. 1985. № 2, С. 3-5.

ISSN 3030-3907