УДК 543.8:543.3:543.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ МЭЭДА и ЭДА В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Джалилов Мустафо Узакович

Доц . кафедры биохимии Сам ГМУ

Abstract. Continuous monitoring of various acid gases in the atmosphere of closed systems and maintaining them within the permissible exposure limit (PEL) is a crucial task for the life support of personnel and in industries where they are produced. Due to their high sorption capacity, monoethanolethylenediamine (MEEDA) and ethylenediamine (EDA) are widely used for the purification of various gas mixtures from carbon dioxide.

Keywords: Coulometry, monoethanolethylenediamine (MEEDA), ethylenediamine (EDA), dispenser, titrator, PPD (primary measuring device), PEL (permissible exposure limit), generation, hypobromite.

Аннотация. Непрерывный контроль содержания различных кислых газов в атмосфере замкнутых систем и поддержание их в пределе допускаемой концентрации (ПДК) является важнейшей задачей с точки зрения жизнеобеспечения обслуживающего персонала и на производствах , где они выпускаются. Моноэтанолэтилендиамин (МЭЭДА) и этилендиамин (ЭДА) из-за высокой сорбционной способности широко используются для очистки различных газовых смесей от диоксида углерода.

Ключевые слова*:* Кулонометрия , моноэтанолэтилендиамин(МЭЭДА), этилендиамин(ЭДА), дозатор , титратор, ПИП, ПДК, генерация , гипобромит

Annotatsiya. Yopiq tizimlar atmosferasidagi turli xil kislotali gazlar miqdorini doimiy nazorat qilish va ularni yo'l qo'yiladigan chegara konsentratsiyasi (YO‘CHK) doirasida saqlash — xizmat ko'rsatuvchi xodimlar hayotini ta'minlash hamda ushbu gazlar ishlab chiqariladigan korxonalarda xavfsizlikni ta'minlash nuqtai nazaridan eng muhim vazifa hisoblanadi. Monoetanoletilendiamin (MEEDA) va etilendiamin (EDA) yuqori sorbsion xususiyatga ega bo'lganligi sababli, turli gaz aralashmalarini karbonat angidriddan tozalashda keng qo'llaniladi.

Kalit so'zlar: Kulonometriya, monoetanoletilendiamin (MEEDA), etilendiamin (EDA), dozator, titrator, BIA (birlamchi o'lchov asboblar), YO‘CHK (yo'l qo'yiladigan chegara konsentratsiyasi), generatsiya, gipobromit.

ВВЕДЕНИЕ.

Непрерывный контроль содержания различных кислых газов в атмосфере замкнутых систем и поддержание их в пределе допускаемой

ISSN 3030-3907

концентрации (ПДК) является важнейшей задачей с точки зрения жизнеобеспечения обслуживающего персонала.

Моноэтанолэтилендиамин (МЭЭДА) и этилендиамин (ЭДА) из-за высокой сорбционной способности широко используются для очистки различных газовых смесей от диоксида углерода.

При барботировании с целью очистки газовой смеси через поглотительные растворы МЭЭДА и ЭЛА возможен их унос в окружающую среду. Высокая токсичность МЭДА и ЭДА диктует необходимость контроля их содержания в окружающей среде и на производствах, где они выпускаются, на уровне ПДК.

Для МЭЭДА в газовой среде установлено ПДК 0,1 мг/м^3 , а для ЭДА - 2 мг/м^3. Надежный контроль столь малых концентраций представляет определенные трудности.

В настоящее время существующие установки не позволяет получать непрерывную точную информацию о содержании МЭЭДА и ЭДА в замкнутых системах. Это обстоятельство определяет важность и актуальность создания методик и приборов для установления концентрации этих аминов, обеспечивающих высокую точность результатов и возможность автоматизации процесса непрерывного контроля их содержания.

Известны методы определения аминов и их производных в воздухе кулонометрическим титрованием с амперометрической индикацией конечной точки [1]. Авторы в качестве титранта использовали электрогенерированный бром в слабощелочном растворе (pH>7) получаемый по следующей электрохимической и химической реакции:

1-стадия $2Br^- - 2e \rightarrow Br_2$

2-стадия $Br_2 + 2OH^- - 2e = BrO^- + Br^- + H_2O$ **(1)**

Установлено [2] что в слабощелочном растворе в присутствии гипобромита амины взаимодействуют по уравнению:

Первичные амины $RNH_2 + 2BrO^- \rightarrow R\text{-}NBr_2 + 2OH^-$

Вторичные амины $R_2 = NH + BrO^- \rightarrow R_2 = N - Br + OH^-$ (2)

Генерирование гипобромита происходит со 100 % выходом по току при плотности 5мА/см^2, в щелочной среде (pH=8,2), где концентрация бромида калия равна 1,0 М . Определение аминов из газовой фазы проводили следующим образом: анализируемая газовая смесь первоначально поглощалась 0,01М раствором соляной кислоты, затем раствор переливали в титрационную ячейку доводили до необходимого значения pH и титровали электрогенерированным гипобромитом до заданного значения индикаторного тока.

ISSN 3030-3907

Наша задача заключалась в разработке автоматического определения МЭЭДА и ЭДА кулонометрическим титрованием электрогенерированным гипобромитом.

Для выполнения автоматического титрования необходимо было установить на индикаторном электроде, потенциал, соответствующий области переменного тока для электровосстановления гипобромита, конечную точку титрования определяли по току восстановления титранта-гипобромита .

Для выбора величины потенциала генераторного электрода первоначально были сняты кривые поляризации платинового электрода и в 1,0М растворе бромистого калия (pH = 8,2) в отсутствие и в присутствии гипобромита (рис. 6). Из рисунка видно, что электровосстановление гипобромита происходит в области потенциалов + 0,5 до 0В отн. хлорсеребряного электрод сравнения (х.с.э). При более отрицательных потенциалов наблюдается совместное электровосстановление гипобромита и кислорода. Таким образом, потенциал индикаторного электрода, может находиться в области от 0,1 до 0,3В, при которых наблюдается линейная зависимость величины индикаторного тока от концентрации гипобромита. Для обеспечение восстановления гипобромита потенциал электрода следует устанавливать 0,1В отн. х.с.э. во избежание протекания побочных электрохимических процессов.

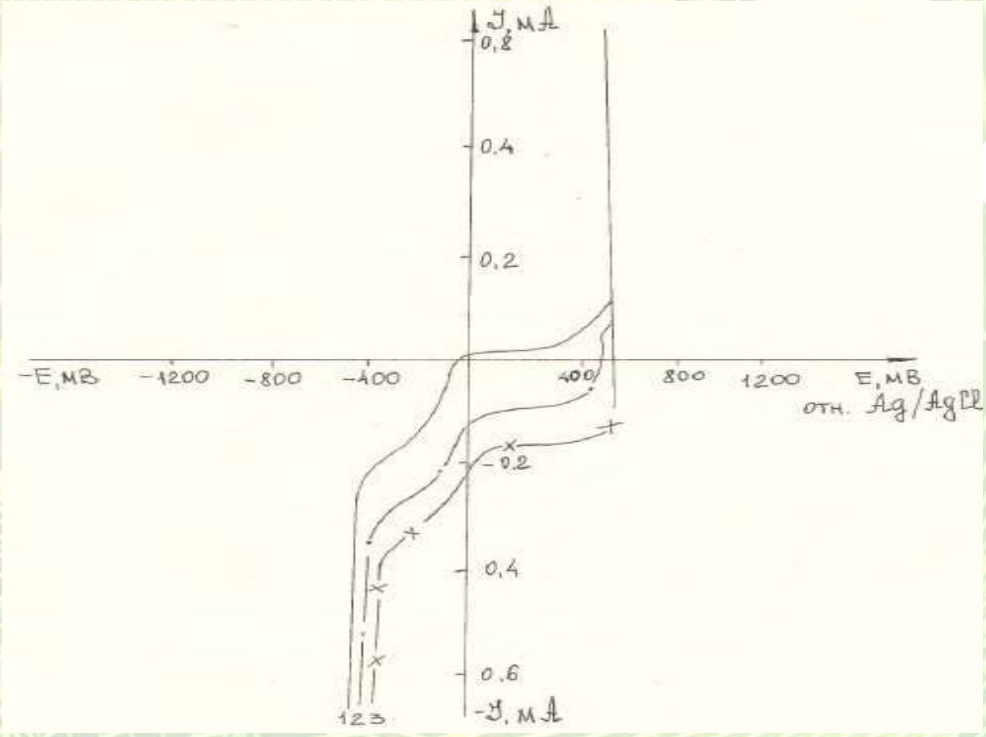


Рис. 1. Кривые поляризации платинового электрода в фосфатном растворе в присутствии электрогенерированного гипобромита.

ISSN 3030-3907

1. фон(1,0 по KBr в фосфатном буферном растворе с pH =8,2)
2. фон + 0,5 10^{-4}M BrO^-
3. фон + 1,0 10^{-4}M BrO

Sгеом = 0,3 $см^2$

Правильность выбора потенциалов генераторного электрода проверяли по методике */3/.* Результаты зависимости изменения величины индикаторного тока от налагаемого потенциала индикаторного электрода приведены в табл. 1 .

Из таблицы 1. видно, что стабильность тока индикации восстановления гипобромита наблюдается при потенциале от 0,3 до 0,1В и наиболее максимальный ток достигается при потенциале 0,1В.

Таблица 1

Зависимости величины индикаторного тока от налагаемого потенциала платинового электрода

Потенциал индикаторного электрода, В	Ток индикации в отсутствие аминов электрода, мкА
0,5	2
0,4	10
0,3	14
0,2	15
0,1	16
0	24
-0,1	30

Для выбора поверхности индикаторного электрода проведено сравнение зависимости амперометрических кривых для индикаторных электродов разной величины (рис. 7). Из рис. 7 видно, что с увеличением поверхности электрода возрастает величина как индикаторного тока, так и скорость его установления при изменении концентрации гипобромита.

Электроды с видимой поверхностью 0,15 + 0,40 $см^2$ не обеспечивают величину индикаторного тока, достаточную для регистрации по шкале гальванометра. При анализе микроконцентраций МЭЭДА и ЭДА с достаточной точностью необходимо применять электроды с большой поверхностью 3 $см^2$.

ISSN 3030-3907

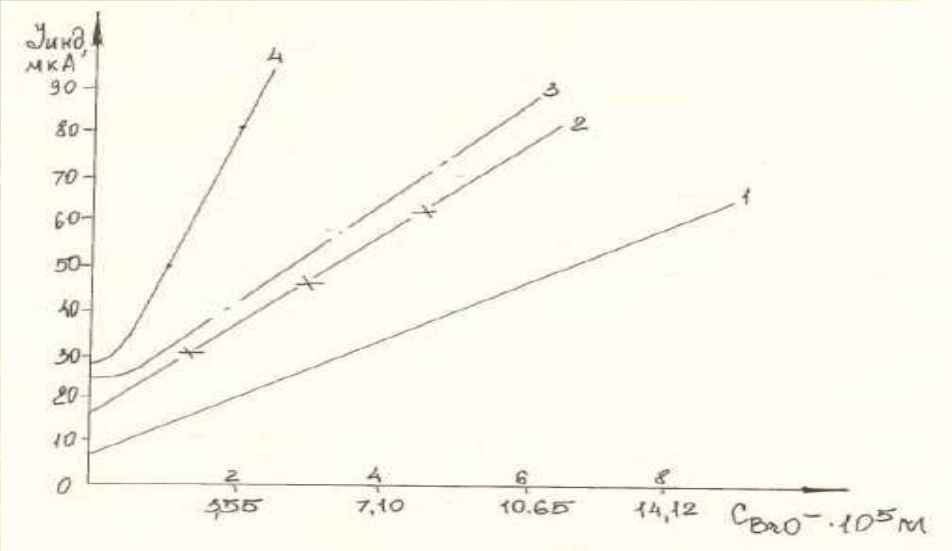


Рис 2. Зависимость тока индикации при различных видимых площадях *Pt* индикаторных электродов от концентрации электрогенерированного гипобромита от времени генерации.

Гипобромит генерировали на аноде в рабочем отсеке трехкамерной ячейки. Генерацию гипобромита проводили при постоянном значении тока =2,0 мА. В рабочую камеру помещали также и индикаторный электрод (катод), на котором происходит восстановление титранта. Необходимое значение потенциала для восстановления гипобромита создавали от источника постоянного тока. Схема установки приведена на рис. 3.

С целью разработки автоматического анализатора исследование проводили в двух следующих вариантах: с непрерывной и периодической выдачей информации.

В первом случае в титрационной ячейке первоначально проводили генерацию титранта до заранее выбранного значения индикаторного тока. При достижении определенной концентрации титранта индикаторный ток в цепи соответствует выбранному значению.

При отсутствии определяемого компонента через некоторое время наблюдается падение индикаторного тока в цепи, которое объясняется самопроизвольным распадом гипобромита из-за его не устойчивости. При этом естественно снижается концентрация титранта в растворе. Для поддержания стабильной концентрации титранта в растворе, отвечающей выбранному значению индикаторного тока требуется незначительней 0,05mA) дополнительный ток генерации.

ISSN 3030-3907

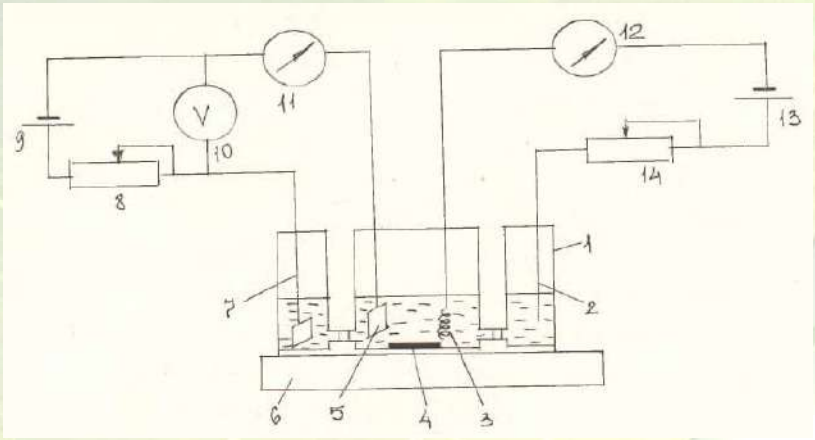


Рис. 3.Схема установки для кулонометрического титрования с амперометрической индикацией к.т.т

1 - трехкамерная электрохимическая ячейка 2 - вспомогательный электрод (система генерации) 3 - генераторный электрод 4 - стержень для перемешивания раствора 5 - индикаторный электрод 6 - электромагнитная мешалка 7 - вспомогательный электрод (система индикации)		8,- переменное сопротивление R=1 кОм 9 - источник постоянного тока (система индикация) 10 - вольтметр 11 - гальванометр *12* - миллиамперметр 13 - источник постоянного тока (система генерации) 14 - переменное сопротивление (R ~ 3,3 кОм)

При пропускании газовой смеси, содержащей амины, происходит уменьшение индикаторного тока, вызванное снижением концентрации титранта в растворе из-за взаимодействия гипобромита с МЭЭДА и ЭДА. При уменьшении индикаторного тока от выбранного номинального значения возникает плавная генерация титранта с возросшим значением генераторного тока. Эквивалентное к изменению по концентрации титранта возросшая величина тока достигается с помощью электронного блока. О величине концентрации амина в воздухе судили по увеличению тока генерации, регистрируемого самопишущим микроамперметром.

Погрешность измерения МЭЭДА и ЭДА определяется величинами отклонений генераторного тока при отсутствии и присутствии анализируемого компонента.

ISSN 3030-3907

Ток индикации зависит еще от толщины диффузионного слоя и непрерывного его обновления, следовательно, от скорости перемешивания раствора. При перемешивании жидкости относительно твердого стационарного электрода магнитной мешалкой трудно достигнуть однообразных и воспроизводимых результатов. Постоянную толщину диффузионного слоя можно поддерживать вибрирующим электродом . Вибрирующий (Sгеом.= 0,3 см^2) пластинчатый платиновый электрод изготовлен креплением электрода к стержню электромагнитного вибратора, частота колебаний - 100 Гц, вибрация - продольная. По данной методике с допустимыми значениями погрешностей было невозможно определять концентрации МЭЭДА и ЭДА меньше 1 мг/м^3. Поэтому для снижения нижнего предела определения МЭЭДА и ЭДА мы применили метод накопления анализируемых аминов в растворе в течение определенного времени с последующим титрованием. Электрическая схема установки приведена в приложении 3. В данной установке титрование проводят при постоянной величине тока электролиза.

Принцип работы установки следующий: после достижения требуемого значения тока индикации - точки срабатывания – отключает ток генерации и включается реле времени. При этом барботирование газовой смеси в титрационную ячейку продолжается поступат и происходит накопление аминов и взаимодействие их с титрантом, за счет чего уменьшается ток индикации. После барботирования газовой смеси в течение заданного посредством реле времени включается ток генерации титранта. При достижении соответствующего значения индикаторного тока в точке срабатывания ток генерации регистрируется электрическим секундомером или самопишущим потенциометром. Первоначально для вычисления концентрации амина в газовой среде строили градуировочный график зависимости количества электричества, прошедшего через электрическую ячейку при титровании различных концентраций стандартных растворов МЭЭДА и ЭДА, от их концентрации в газовой среде. Градуировочный график приведен на рис. 4.

В табл. 2 приведены результаты определения МЭЭДА и ЭДА в газовой фазе на автоматической установке.

Из данных таблицы видно, что кулонометрический автоматический титратор позволяет проводить определение концентрации МЭЭДА и ЭДА свыше 0,5 мг/м^3 в газовой среде. Видно также, что при выбранных условиях погрешность измерения в диапазоне концентрации МЭЭДА и ЭДА от 0,5 до 1,5 мг/м^3 не превышает 10 %.

ISSN 3030-3907

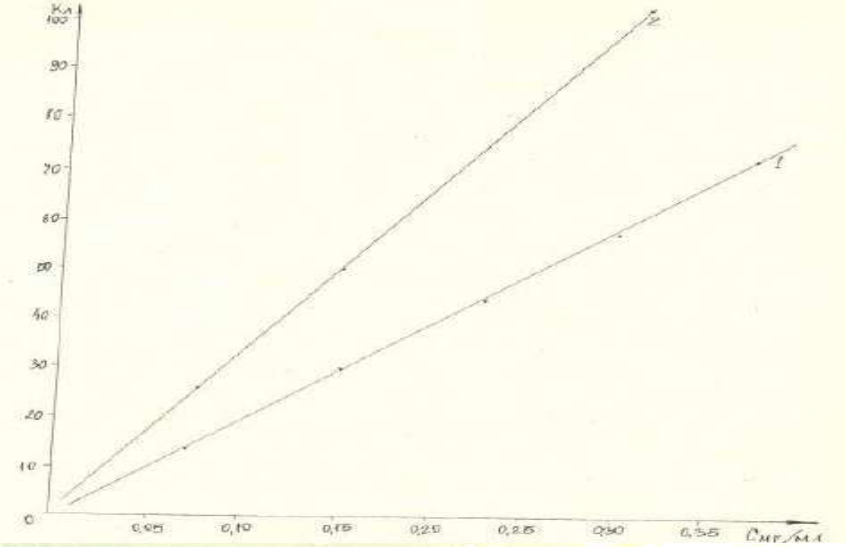


Рис. 4. Градуировочный график зависимости количества электричества от концентрации МЭЭДА иЭДА в растворе

Таблица 2

Определение МЭЭДА и ЭДА в газовой фазе на автоматической установке с периодической выдачей информации точка срабатывания

Определяемое вещество	Фотоколориметрический метод определения	Кулонометрический метод определения		Погрешность определения, % отн.
	Введено мг/м^3	Найдено мг/м^3		
	X	X	S	
МЭЭДА	0,521	0,481	0,04	-7,7
	0,576	0,524	0,08	-9,1
	0,647	0,604	0,05	-6,7
	0,734	0,704	0,05	-4,1
	0,920	0,861	0,05	-6,5
	1,143	1,107	0,07	-3,2
	1,305			-2,6
	1,547			-5,3

ISSN 3030-3907

		1,272 1,466	0,08 0,09	
ЭДА	0,495 0,636 0,812 0,974 1,186 1,405 1,623	0,445 0,591 0,747 0,929 1,138 1,340, 1,555	0,045 0,030 0,045 0,060 0,080 0,085 0,080	-10,1 -7,1 -8,1 -4,7 -4,1 -4,6 -4,2

Выводы: **1.**Ресурс непрерывной работы кулонометрического титратора при одной заправке раствором электролита составлял 8-10 час и ограничивался уносом рабочего электролита газоносителем 10 %, а также накоплением в нем продуктов химической реакции.

2.Как видно, кулонометрическим методом титрования невозможно определить МЭЭДА и ЭДА в газовой среде на уровне ПДК и менее с большим ресурсом. Поэтому дальнейшие наши исследования проводили амперометрическим методом - изучением их электроактивности на аноде.

ISSN 3030-3907

ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Косандрович, Е. Г. Сорбция первичных, вторичных и третичных этиламинов из воздуха волокнистыми ионитами. 1. Сильнокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. - 2014. - № 4. - С. 11-15.
2. Сорбция первичных, вторичных и третичных этиламинов из воздуха волокнистыми ионитами. 2. Слабокислотный карбоксильный катионит ФИБАН К-4 / О. Н. Дорошкевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. - 2014. - № 4. - С. 16-20.
3. Asatullo ug'li T. D., Uzakovich J. M., Kenjayevich B. A. Study of Changes in Calciferol in Eggs in Depending on the Season of the Year //Middle European Scientific Bulletin. – 2022. – Т. 24. – С. 310-314.
4. M.U.Djalilov, Vitamin Reserve In Composition In Nutrient. Лучшие интеллектуальные исследования. ISSN :3030-3680. С. 35-39. 2024 https://scientific-jl.com/luch/article/view/4790/4587
5. M.U.Djalilov, Vitfvin V_6 PYRIDOXINE (PYRIDOXINUM). Лучшие интеллектуальные исследования . Journal of new century innovations - *International scientific electronic journa* ISSN: 3030-3680. С. 30-34.2024/ https://scientific-jl.com/luch/article/view/4790/4587
6. М. У. Джалилов САХАРНЫЙ ДИАБЕТ И ВИТАМИН Д Vol. 39 No. 2 (2025): ЛУЧШИЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ | ЧАСТЬ-39 | ТОМ-2/ https://scientific-jl.com/luch/issue/view/62
7. М.У.Джалилов COBAMIDE COENZYMES. COBALAMINS (VITAMIN B12) T A D Q I Q O T L A R jahon ilmiy – metodik jurnali 57-son_1-to'plam_Mart-2025 jahon ilmiy – metodik jurnali. 220-222.https://scientific-jl.com/
8. M.U.Djalilov, O.S,Tashanov LIPOIC ACID HAS ITS UNIQUE STRUCTURE Vol. 38 No. 1 (2025): ЛУЧШИЕ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ | ЧАСТЬ-38 | ТОМ-1 https://scientific-jl.com/luch/article/view/976
9. М.У. Джалилов VITAMIN PREPARATIONS USED IN MEDICINE T A D Q I Q O T L A R jahon ilmiy – metodik jurnali 57-son_1-to'plam_Mart-2025 https://scientific-jl.com/
10. М.У.Джалилов, Т.А. Узоков САХАРНЫЙ ДИАБЕТ И ВИТАМИН B_9.

ISSN 3030-3907