

Канд. мед. наук Б. Я. Экиштан, канд. хим. наук В. Е. Степаненко,
канд. биол. наук Е. Н. Помазова

ДИФФУЗИОННЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

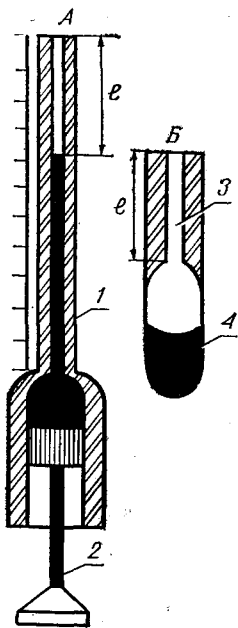
Новосибирский научно-исследовательский санитарный институт

В исследованиях по гигиеническому нормированию химических веществ в атмосферном воздухе и воздухе рабочих помещений одним из важных моментов является создание постоянных низких концентраций паровоздушных смесей изучаемых веществ. В большинстве случаев это достигается путем длительных экспериментальных поисков. При этом часто наблюдается плохая воспроизводимость вследствие нестабильности концентрации, что ставит под сомнение правильность дозирования.

В литературе по аналитической химии и метрологическим исследованиям освещен ряд методов приготовления паровоздушных смесей известного состава (Н. Ш. Вольберг; В. А. Попов и Е. В. Печенникова). Теоретические основы этих методов довольно полно изложены в работе Д. К. Коллерова. Применение этих методов в исследованиях по гигиеническому нормированию избавляет экспериментатора от необходимости постоянного аналитического контроля за концентрациями получаемых смесей, поскольку последние являются эталонами для проверки точности методов анализа. Из описанных методов экспериментальных исследований в области гигиенического нормирования наиболее удобен диффузионный, основанный на смешении дозируемого диффузионного потока паров вещества из капилляра с потоком газа-носителя, которым чаще всего служит воздух. Диффузионный метод позволяет получать смеси в интервале концентраций от 10 до 10^{-3} мг/м³ в зависимости от летучести вещества, размеров капилляра дозатора и расхода воздуха. Количество вещества, испаряющееся из капилляра в единицу времени, при достаточно малом диаметре капилляра будет определяться только диффузионным переносом массы:

$$\dot{i} = 6 \cdot 10^4 \frac{DSMP}{RTl} \ln \frac{P}{P-p} \quad (1)$$

где I — диффузионный поток вещества (в мг/мин); D — коэффициент молярной диффузии дозируемого вещества в воздухе (в см²); S — сечение ка-



Диффузионные дозаторы.

А — поршневой дозатор;
 Б — ампульный дозатор;
 1 — калиброванный капилляр;
 2 — фторопластовый поршень;
 3 — капилляр;
 4 — ампула с веществом.

рующее устройство (можно использовать обычный стеклянный цилиндр, заполненный водой). С помощью катетометра или микроскопа или микроскопа с окулярмикрометром измеряют понижение уровня жидкости ($l - l_0$) за определенный промежуток времени. На основании полученной зависимости и величины плотности вещества по формуле находят постоянную дозатора (А):

$$A = \frac{\rho \cdot S}{2t} = (l^2 - l_0^2), \quad (2)$$

где ρ — плотность вещества (в г/см³); S — сечение капилляра дозатора (в см²); t — время, за которое мениск жидкости в результате испарения перейдет из положения l_0 в положение l (в мин).

Сечение капилляра (S) определяют, введя в него определенную навеску ртути и измерив длину столбика ее в капилляре. Если капилляр имеет постоянный диаметр по всей длине, то

$$S = \frac{V}{L} = \frac{Q}{\rho' L}, \quad (3)$$

где Q — вес ртути (в г); ρ' — плотность ртути при температуре измерения (в г/см³); L — длина столбика ртути (в см).

Откалиброванный капилляр помещают в стеклянный цилиндр, через который пропускают воздух с определенной скоростью, регулируемой вентилем и определяемой газовыми часами или реометром. Перемещая с помощью фторопластового поршня уровень вещества в капилляре и меняя скорость воздуха, можно получить стандартную смесь дозируемого вещества различной концентрации. Расчет концентрации (C) производят по формуле:

$$C = 10^9 \frac{A}{lV} \text{ мг/м}^3 \quad (4)$$

пилляра (в см²); M — молекулярная масса (в г/моль); P — общее давление в линии воздуха (в атм), R — универсальная газовая постоянная (в л. атм/моль·град); T — абсолютная температура по Кельвину, l — длина пути диффузии (в см); p — равновесное давление пара жидкости при температуре T .

Из уравнения (1) следует, что диффузионный поток (I) зависит от физико-химических свойств вещества (D , M , p), размеров капилляра дозатора (S , l), а также давления (P) и температуры (T) воздуха.

Предварительный выбор размеров капилляра и оценка диффузионного потока проводят по формуле [1]. Для величин D и p можно использовать справочные данные.

Для точного измерения количества дозируемого вещества необходима калибровка дозатора, которую проводят весовым или объемным методом.

Для создания малых концентраций в гигиенических исследованиях нами предлагаются дозаторы, изображенные на рисунке. Поршневой дозатор (см. рисунок, А) позволяет быстро изменять концентрацию вещества. Он представляет собой калиброванный капилляр, соединенный со стеклянным цилиндром, в котором перемещается фторпластовый поршень. Верхний конец капилляра открыт в поток воздуха. Калибровку капилляра осуществляют следующим образом. С внешней стороны капилляра титановым карандашом наносят риски, делящие капилляр на отрезки, равные 0,5, 1, 2, 4, 8, и 16 см. Заполненный исследуемым веществом капилляр помещают в термостати-

где A — постоянная дозатора для данного вещества; V — скорость воздуха (в $\text{см}^3/\text{с}$); l — расстояние от верхнего конца капилляра до мениска жидкости (в см).

Для получения смесей нескольких веществ достаточно необходимое количество дозаторов поместить в общий поток воздуха (В. Е. Степаненко и С. И. Кричмар).

Ампульный дозатор (см. рисунок, Б) представляет собой ампулу с капиллярным отводом. Он также позволяет создавать малые постоянные концентрации летучих веществ, но в отличие от поршневого калибруется весовым методом. Изменение уровня вещества в ампуле такого дозатора не оказывает заметного влияния на концентрацию, так как диффузионное сопротивление прямо пропорционально длине и обратно пропорционально квадрату диаметра капилляра. Например, при равных длинах капилляра и ампулы и отношении диаметров 1 : 10 погрешность дозирования от снижения уровня жидкости в ампуле не будет превышать 1 %.

Расчет концентрации (C) для ампульного дозатора проводят по формуле:

$$C = 10^3 \frac{J}{V} \text{ мг/м}^3, \quad (5)$$

где J — диффузионный поток (в мг/мин); V — скорость воздуха (в л/мин). Значение J находят по формуле:

$$J = \frac{\Delta Q}{t}, \quad (6)$$

где ΔQ — изменение веса дозатора (в мг) за время t (в мин).

Существенное значение для постоянства концентраций в диффузионных дозаторах имеет температура. Реальная погрешность в составе смеси при термостатировании дозаторов может достигать 1 %. Для исследований по гигиеническому нормированию вполне приемлема погрешность около 10 %, поэтому для упрощения установок дозирования можно обойтись без термостатирования дозатора.

Из уравнения (1) следует, что основная погрешность при изменении температуры связана с изменением коэффициента диффузии и равновесного давления пара дозируемого вещества. В случае значительных колебаний температуры необходимо провести калибровку дозатора при различной температуре и построить графики зависимости A или I от нее.

Поддерживать концентрацию вещества на постоянном уровне при изменении температуры можно коррекцией скорости воздушного потока. Тогда новое значение скорости определяют из соотношения:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{A_1}{A_2}, \quad (7)$$

где V_1 и V_2 — скорости воздушных потоков, соответствующие температурам T_1 и T_2 , A_1 и A_2 — значения постоянных дозатора для тех же температур.

Для работы с диффузионными дозаторами требуются достаточно чистые вещества. Наличие примесей может привести к образованию на поверхности капилляра динамических пленок, поднимающихся выше уровня жидкости на несколько сантиметров. Образование пленки приводит к нестабильности диффузионного потока и соответственно колебаниям концентраций (Ю. А. Чизмаджев и соавт.). Ампульный и поршневой дозаторы позволяют использовать вещества, содержащие незначительные растворимые нелетучие примеси. В первом благодаря большому диаметру ампулы существуют конвективные потоки, вызванные испарением жидкости, градиентом температуры и другими явлениями, которые предотвращают накопление примесей в поверхностном слое, уменьшающих испарение основного вещества. Во втором поверхность мениска жидкости в капилляре часто обновляется перемещением поршня.

Существенное значение имеет стойкость дозируемого вещества к воздуху, свету, парам воды и т. д. Необходимо исключить все процессы, связанные с разложением вещества. Все возможные погрешности работы дозаторов могут быть установлены периодической проверкой калибровки дозатора.

Опыт использования диффузионных дозаторов в исследованиях по гигиеническому нормированию хлорорганических соединений в концентрациях от 10 до 0,01 мг/м³ показал их надежность, простоту и значительное сокращение времени на создание постоянных концентраций. Диффузионные дозаторы использовались также и при калибровке газовых хроматографов.

ЛИТЕРАТУРА. Вольберг Н. Ш. — «Завод. лабор.», 1975, № 1, с. 6—8. — Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М., 1967. — Попов В. А., Печеникова Е. В. — «Завод. лабор.», 1974, № 1, с. 1—5. — Степаненко В. Е., Кричмар С. И. — «Ж. аналит. химии», 1971, № 1, с. 147. — Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М., 1971, с. 72.

Поступила 11/XI 1975 г.