



УКРАЇНА

(19) UA (11) 37555 (13) A

(51) 7 G01N21/78

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФОСГЕНУ

(21) 99116116

(22) 10.11.1999

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Беляєва Лариса Степанівна, Анікеєв Олександр Вікторович, Бойко Наталія Миколаївна, Жадан Ольга Олександрівна, Орлікова Вікторія Петрівна

(73) Науково-виробниче об'єднання з гірничорядувальної справи "Респіратор"

(57) Спосіб кількісного визначення фосгену шляхом відбору аналізованої проби і обробки реагентом на фосген, що відрізняється тим, що як реагент на фосген використовують суміш піперидину з хлороформом в об'ємному співвідношенні в межах від 1:80 до 1:10, і визначають фосген газохроматографічним методом за допомогою полум'яно-іонізаційного детектора і використанням внутрішнього стандарту фенантрени.

Винахід відноситься до області аналітичної хімії, а саме - до способів кількісного визначення фосгену в повітрі, зокрема - в газоподібних продуктах горіння та термодеструкції різних матеріалів або в органічних розчинниках, і може бути використаний в багатьох галузях народного господарства.

Відомий спосіб визначення фосгену шляхом обробки аналізованої проби норсульфазолом і нітритом натрію в ацетоновому розчині (див.: Перегуд Е. А., Гернет Е. В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. - Л.: Химия, 1970. - С. 76-77).

Результати визначення фосгену при наявності в повітрі діоксиду вуглецю отримують з великою похибкою вимірювання за рахунок взаємодії діоксиду вуглецю з використаними реагентами. В продуктах термодеструкції концентрація діоксиду вуглецю завжди значна перевищує вміст його в повітрі, що робить неможливим визначення фосгену вказаним способом. Діізоціанати, хлор, хлорид водню, що супроводжують фосген, також заважають визначенню останнього за відомим способом.

Найближчим за технічною суттю є спосіб кількісного визначення фосгену в повітрі шляхом пропускання аналізованої проби через хромогенний реактив з наступним фотометруванням отриманого забарвленого розчину, в якому з метою підвищення чутливості, вибіркової і відтворюваності способу за хромогенний реактив служить суміш, що містить 55-56 об. % піридину, 5-6 об. % аніліну і до 100 об. % оцтової кислоти. Відносно стандартне відхилення при визначенні в повітрі фосгену знаходиться в межах 0,240-0,050 при допустимому відхиленні 0,250 (див.: А.с. СССР № 1029054 А, кл.

G01N21/78, 1983). Спосіб характеризується можливістю визначення фосгену у присутності хлористого водню та хлору у кількості не більше 2,5 мг/м³ і стабільністю результатів при зберіганні проби протягом 3 годин.

Результати визначення кількості фосгену за відомим способом будуть недостатньо точними у випадку наявності галогенангідридів синільної кислоти (хлор- та бромціану) та карбонових кислот (наприклад, ацетилхлориду), які часто присутні у повітряному середовищі) нарівні з фосгеном.

Вплив домішок, що проявляється у суттєвому підвищенні оптичної густини аналізованого розчину, обумовлений реакцією вказаних галогенангідридів з хромогенним реактивом, яка протікає з утворенням забарвленої поліметинової форми. Оскільки аналогічні продукти реакції з хромогенним реактивом утворює фосген, це призводить до завищення результатів фотометричного аналізу. Недостатня стабільність фотометричних характеристик у часі обумовлена високими вимогами до чистоти реактивів. Можливість попадання в хромогенний реактив води та домішок, які практично завжди супроводжують фосген в продуктах горіння полімерних матеріалів (наприклад, оцтова кислота, хлорид водню та ін.), підвищує похибку вимірювань за рахунок зміни рН середовища та співвідношення компонентів у хромогенному реактиві.

В основу винаходу поставлено задачу створення способу кількісного визначення фосгену шляхом відбору аналізованої проби та обробки її новим реагентом на фосген, і визначення продукту реакції газохроматографічним методом з використанням внутрішнього стандарту, щоб забезпечити

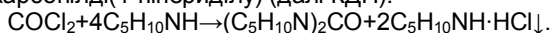
(19) UA (11) 37555 (13) A

високу селективність методу, стабільність результатів у часі та знизити похибку вимірювання.

Поставлену задачу розв'язують за рахунок того, що в способі, який включає відбір аналізованої проби і обробку її реагентом на фосген, як реагент використовують суміш піперидину з хлороформом в об'ємному співвідношенні в межах від 1:80 до 1:10 та визначають фосген газохроматографічним методом за допомогою полум'яно-іонізаційного детектора з використанням внутрішнього стандарту фенантрени.

На основі проведених досліджень за джерелами патентної та науково-технічної літератури можна зробити висновок, що сукупність суттєвих ознак є новою та дозволяє забезпечити високу селективність методу, стабільність результатів у часі та знизити похибку вимірювання.

Запропонований спосіб базується на утворенні продукту взаємодії піперидину з фосгеном 1,1'-карбонілді(1-піперидилу) (далі КДП):



При надлишку піперидину реакція протікає з кількісним виходом і достатньою швидкістю при звичайних умовах. Вибране співвідношення піперидину з хлороформом в реагенті забезпечує надлишок піперидину навіть за умови присутності в аналізованій пробі всіх можливих домішок, що реагують з останнім. Отриманий продукт КДП добре розчиняється в хлороформі, є нелетким і хімічно-стійким, добре зберігається і залишається стабільним протягом трьох діб. Хроматографічний метод аналізу дозволяє селективно визначити продукт реакції фосгену з піперидином (КДП). Використання внутрішнього стандарту фенантрени дозволяє суттєво знизити похибку вимірювань.

Спосіб кількісного визначення фосгену в повітрі або, в разі необхідності, в органічних розчинниках здійснюють таким чином. Пропускають газоповітряну суміш з об'ємною витратою 0,2 дм³/хв. через поглинальну посудину з пористою пластинкою, яка містить 10 см³ реагенту (суміш піперидину з хлороформом в об'ємному співвідношенні від 1:80 до 1:10). Або додають визначений об'єм аналізованої проби, що містить фосген в органічному розчиннику, до 10 см³ реагенту на фосген і старанно перемішують. Відбирають 0,9 см³ отриманого розчину і додають 0,1 см³ розчину фенантрени. Кількісне визначення фосгену здійснюють хроматографічним методом на хроматографі типу ЛХМ-8МД з використанням полум'яно-іонізаційного детектору і диференційної системи газопостачання за рівнянням градуїровочної характеристики.

Градувальну характеристику встановлюють таким чином. Синтезують КДП взаємодією фосгену з надлишком піперидину в толуолі. Для цього в круглодонну колбу з прилаштованою крапельною лійкою та механічною мішалкою вводять 50 г 15% розчину фосгену (0,0758 моля) в толуолі. Потім при помішуванні повільно додають з лійки розчин 38,7 г (0,455 моля) піперидину в 50 см³ толуолу. Утворений осад хлорідату піперидину відокремлюють на фільтрі Шотта, відганяють толуол і надлишок піперидину під вакуумом водоструминного насоса, підігріваючи на водяній бані (90°C). Отриманий кінцевий продукт 1,1'-карбонілді(1-піперидил) очищують перегонкою в вакуумі. Т. кип. 148-150°C/15мм рт. ст., т. пл. 44...47°C. Мо-

лекулярна маса C₁₁H₂₀N₂O - 196,29. Розраховано, %: С 67,3; Н 10,27; N 14,27. Знайдено, %: С 67,2; Н 10,4; N 14,0. Вихід 12,2 г.

Еквівалентну концентрацію фосгену (С) розраховують за формулою:

$$C = \text{Скдп} \cdot \text{Мф} / \text{Мкдп}, \quad (1)$$

де Скдп - концентрація КДП, мкг/см³; Мф/ Мкдп - співвідношення молекулярної маси фосгену і КДП.

Готують модельні розчини КДП (еквівалентною концентрацією фосгену 659 мкг/см³) та фенантрени (концентрацією 1360 мкг/см³) в суміші піперидину з хлороформом. Для отримання градувальної характеристики готують дев'ять серій градувальних розчинів, які охоплюють діапазон еквівалентних концентрацій фосгену від 4,28 до 68,5 мкг/см³ і містять постійну концентрацію внутрішнього стандарту. Для кожної серії проводять по п'ять паралельних вимірювань на хроматографі типу ЛХМ-8МД з використанням полум'яно-іонізаційного детектору і диференційної системи газопостачання. Умови газохроматографічного визначення: колонка сталева (3 м x 4мм), твердий носій Inerton Super (0,125...0,160 мм), нерухома фаза OV-1 - 5%, температура колонки 190°C, температура випарювача 250°C, швидкість газу-носія 0,5 см³/с, швидкість водню 0,8 см³/с, швидкість повітря 4,5 см³/с, об'єм проби, що аналізується 1 мкл. Після реєстрації хроматограм розраховують співвідношення висот піків фосгену і фенантрени. Градувальна характеристика відображає залежність співвідношення висот піків фосгену і внутрішнього стандарту від співвідношення концентрацій відповідних речовин. Рівняння градувальної характеристики лінійне в діапазоні вказаних концентрацій.

Приклад 1

Кількісне визначення фосгену в газовій пробі

Пропускають газоповітряну суміш з об'ємною витратою 0,2 дм³/хв через поглинальну посудину з пористою пластинкою, яка містить 10 см³ суміші піперидину з хлороформом в об'ємному співвідношенні 1:20. Об'єм проби газоповітряної суміші складає 4,75 дм³. У колориметричну пробірку з притертою пробкою переносять вміст поглинальної посудини і зберігають в темному місці. Для аналізу відбирають 0,9 см³ проби додають до неї 0,1 см³ стандартного розчину фенантрени концентрацією 1360 мкг/см³, старанно перемішують і хроматографують на хроматографі типу ЛХМ-8МД з використанням полум'яно-іонізаційного детектору і диференційної системи газопостачання за методом внутрішнього стандарту, за який служить фенантрен. Умови газохроматографічного визначення: колонка сталева (3 м x 4мм), твердий носій Inerton Super (0,125-0,160 мм), нерухома фаза OV-1 - 5%, температура колонки 190°C, температура випарювача 250°C, швидкість газу-носія 0,5 см³/с, швидкість водню 0,8 см³/с, швидкість повітря 4,5 см³/с, об'єм проби, що аналізується 1 мкл.

Знаходять співвідношення висот піків фосгену і фенантрени, що складає 31,03. За рівнянням градувальної характеристики визначають співвідношення еквівалентної концентрації фосгену і концентрації фенантрени (х) та розраховують концентрацію фосгену (С).

$$C = x \cdot C_c, \quad (2)$$

де C_c - концентрація внутрішнього стандарту.

Концентрація фосгену в поминальній суміші становить 15,77 мкг/см³.

Масову концентрацію фосгену в газовій пробі $\beta(\text{COCl}_2)$ мкг/м³, визначають за формулою

$$\beta(\text{COCl}_2) = C \cdot V_{\text{общ}} / V_{20}, \quad (3)$$

де C - концентрація фосгену в поглинальній суміші, мкг/см³; $V_{\text{общ}}$ - об'єм поглинальної суміші піперидину з хлороформом, см³; V_{20} - об'єм аспірованої газової проби, приведений до стандартних умов, дм³.

В наведеному прикладі масова концентрація фосгену складає 33,2 мкг/м³ і відносне середнє квадратичне відхилення результату вимірювання становить 2,20%.

Приклад 2

Кількісне визначення фосгену в розчині

Модельний розчин фосгену готують таким чином. В мірний посуд вносять 2,5 см³ розчину 1,1'-карбонілді(1-піпериділу) з еквівалентною концентрацією фосгену 85,7 мкг/см³ та 2,5 см³ стандартного розчину фенатрену концентрацією 1360 мкг/см³ та додають 20 см³ реагенту на фосген (об'ємне співвідношення піперидину з хлороформом 1:70). Еквівалентна концентрація фосгену в модельному

розчині становить 8,57 мкг/см³. Розчин перемішують та хроматографують і проводять розрахунки за формулами (2-3) так, як наведено в прикладі 1.

Знаходять масову концентрацію фосгену, яка складає 8,35 мкг/см³. Відносна похибка визначення - 2,57%.

Приклади 3-8 аналогічні прикладу 2, в модельних розчинах змінювали еквівалентну масову концентрацію фосгену. Дані наведені в табл. 1.

Порівняльна характеристика відомого та способу за винаходом визначення фосгену представлена в табл. 2.

Із наведених прикладів видно, що технічним результатом запропонованого способу є висока селективність, зниження відносної похибки визначення фосгену в пробі в два рази, підвищення терміну зберігання проби в 24 рази. Запропонований спосіб забезпечує можливість хроматографічного визначення фосгену в газових пробах та органічних розчинниках. Висока селективність методу в порівнянні з відомим технічним рішенням дозволяє визначати фосген в складних газових сумішах з великою кількістю домішок, які утворюються в аварійних ситуаціях під час пожеж.

Таблиця 1

Номер прикладу	Співвідношення компонентів реагенту, об. ч.		Введено фосгену, мкг/см ³	Знайдено фосгену, мкг/м ³	Відносна похибка, %
	піперидин	хлороформ			
3	1	80	4,28	4,75	10,98
4	1	60	8,57	9,03	5,35
5	1	40	25,70	27,12	5,49
6	1	20	34,27	34,74	1,37
7	1	20	42,84	43,39	1,27
8	1	60	17,14	16,03	6,48
9	1	10	60,00	61,25	2,08
10	1	80	51,41	53,17	3,43

Таблиця 2

Показники	Відомий спосіб	Спосіб за винаходом
Відносна похибка	Не більше 0,250	Не більше 0,11
Стабільність проб	3 години	72 години
Вплив домішок хлору	Заважає при концентрації вище 2 мкг/м ³	Не заважає
Вплив домішок хлорціану та бромціану	Заважає	Не заважає
Вплив домішок галогенангідридів карбонових кислот	Заважає	Не заважає
Вплив домішок оцтової кислоти	Заважає	Не заважає

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22