

Generování standardních směsí par chemických látek pro testování a kalibrace

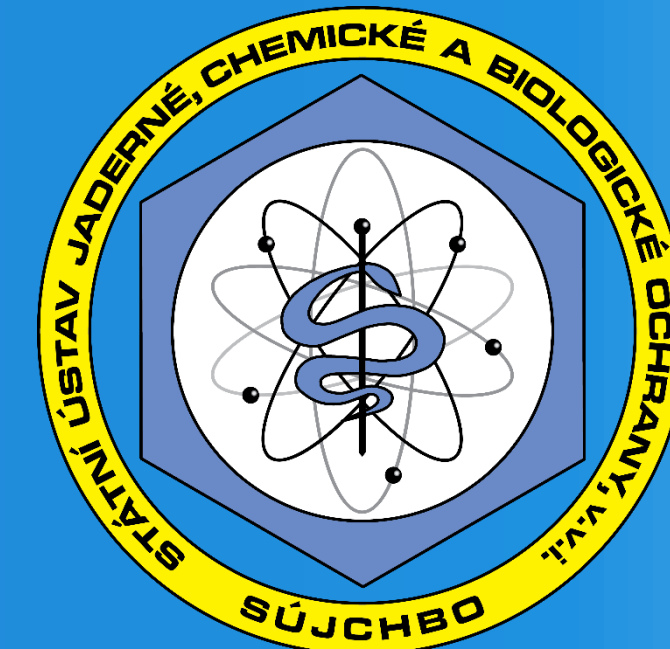
Jakub Vaněk, Jan Dědič, Markéta Zelenková

Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v.v.i., Kamenná 71, 262 31 Milín

Jan Cupák, Jan Vojtěch

OZM Research, Blížňovice 32, 538 62 Hrochův Týnec

vanek@sujchbo.cz • cupak@ozm.cz • vojtech@ozm.cz

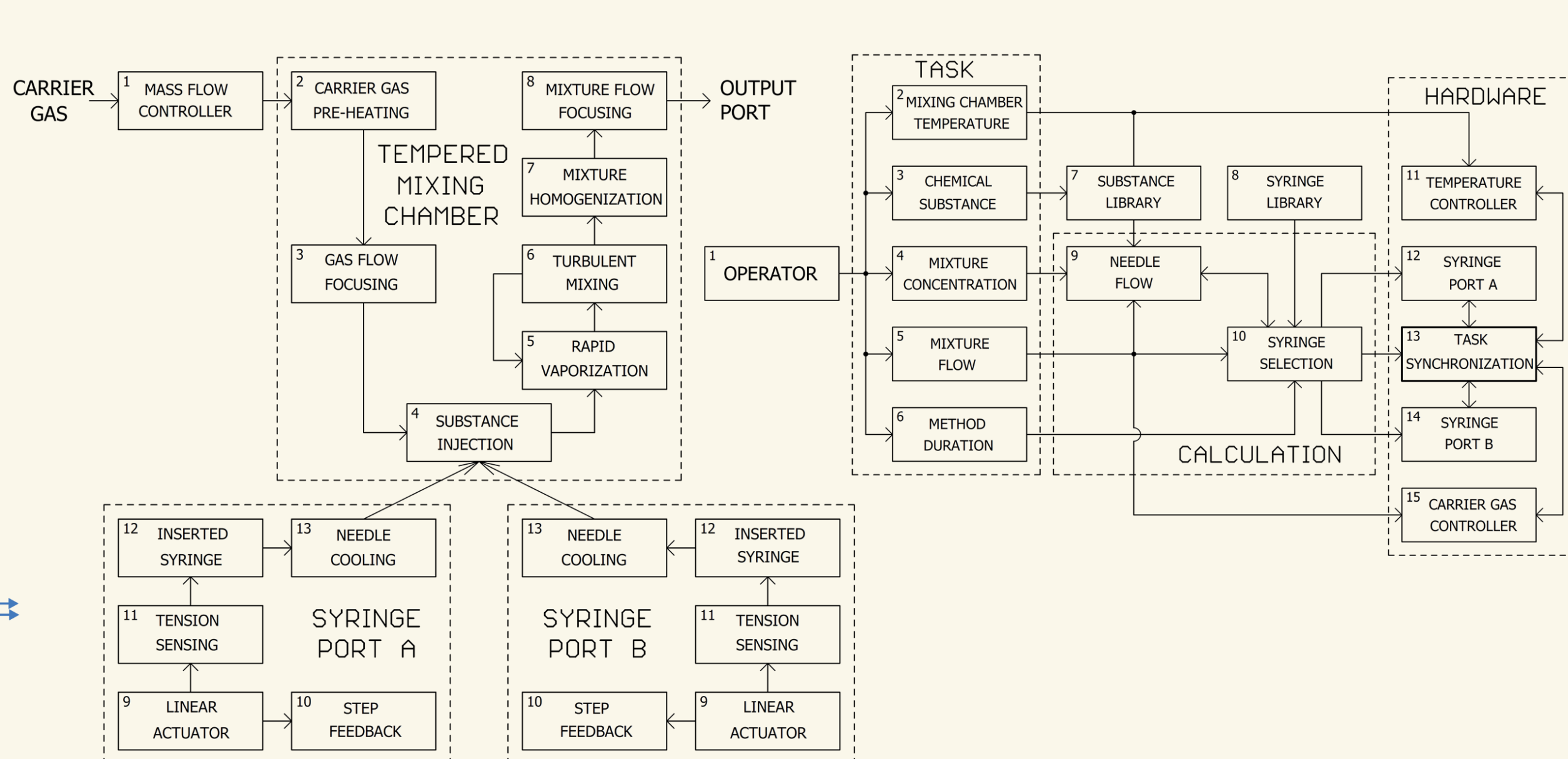
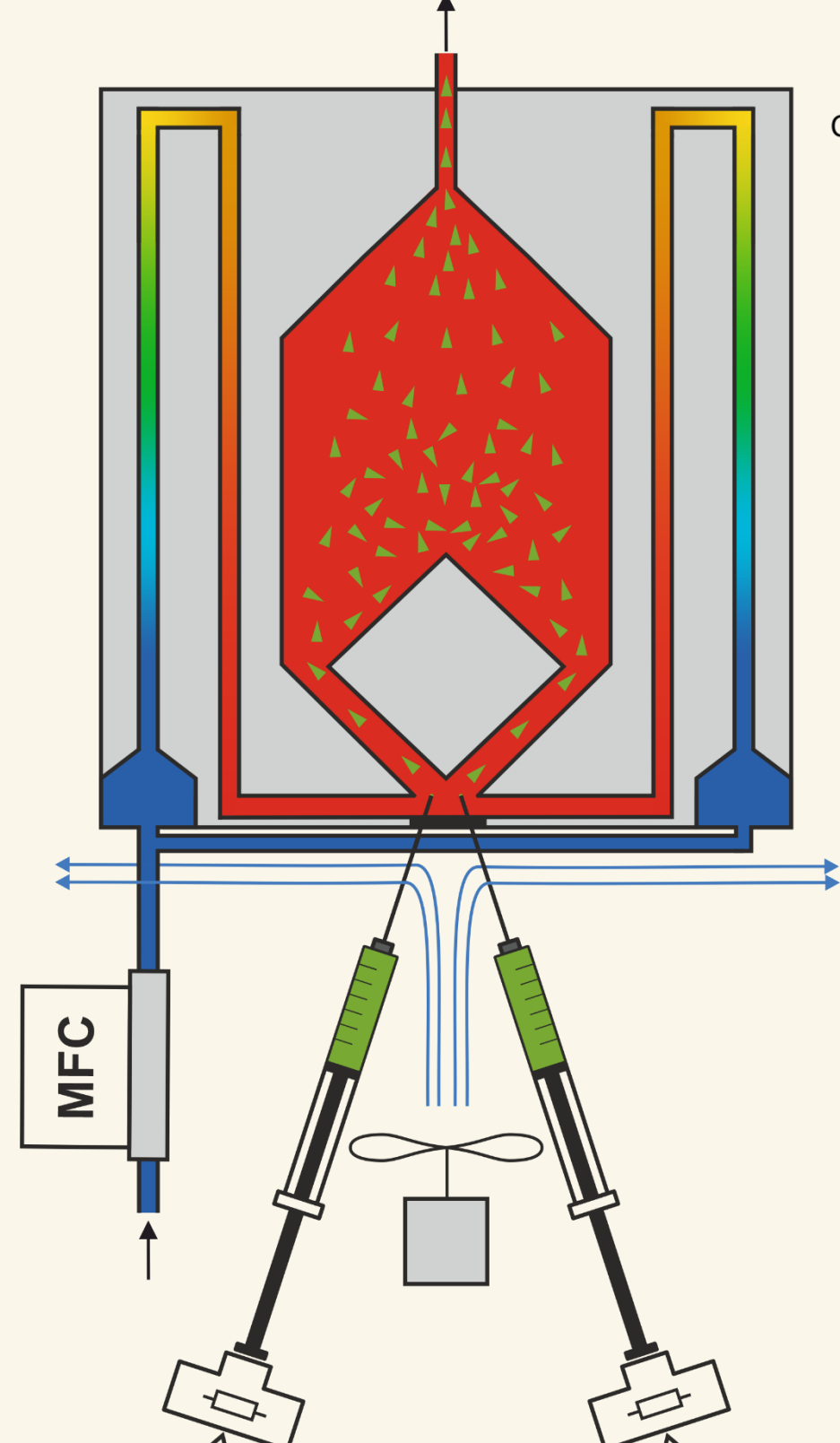
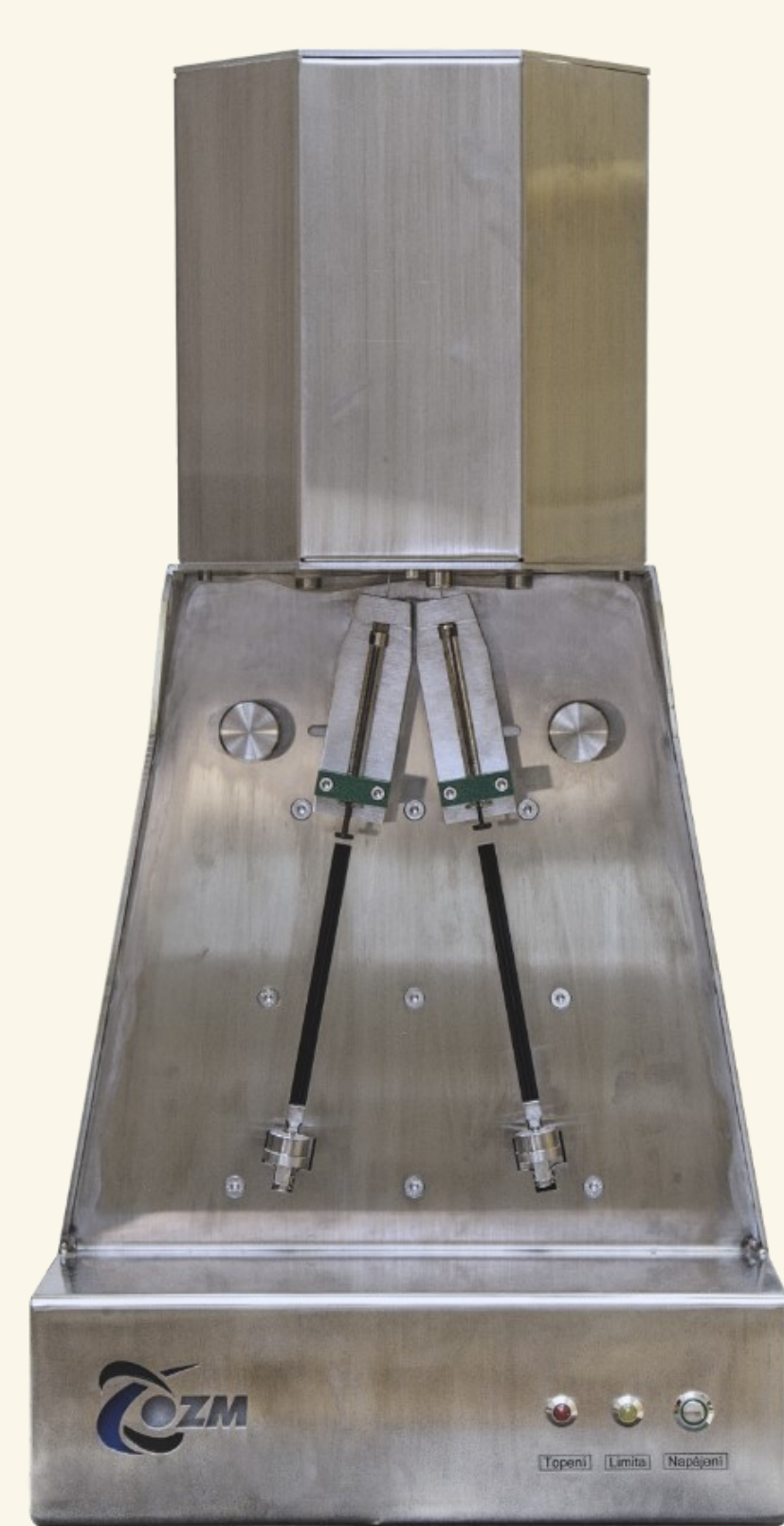


www.sujchbo.cz

www.ozm.cz

Příprava standardů směsí par a plynů přesného složení a koncentrace je významnou součástí všeobecné chemické praxe. Oblast jejich využití poměrně široká, sahá od základních kalibrací analytické instrumentace, monitorování kvality ovzduší, katalytických a adsorpčních studií, chemické syntézy, toxikologie, lékařských a farmakologických aplikací až po speciální oblasti, jako je výzkum a vývoj v oblasti osobních ochranných prostředků a testování jejich účinnosti proti působení toxických a vysoce toxických chemických látek. Prezentovaný generátor par chemických látek (GCM), dokáže produkovat přesné, stabilní a opakovatelné koncentrace směsí chemických par VOC a SVOC v rozsahu od ca 100 ppb – 1 %. Prezentované výsledky demonstrují použití GCM ve spojení s GC a FTIR instrumentací pro testování a hodnocení nových bariérových, textilních a filtračních materiálů používaných pro výrobu chemických ochranných prostředků.

HW & SW KONFIGURACE

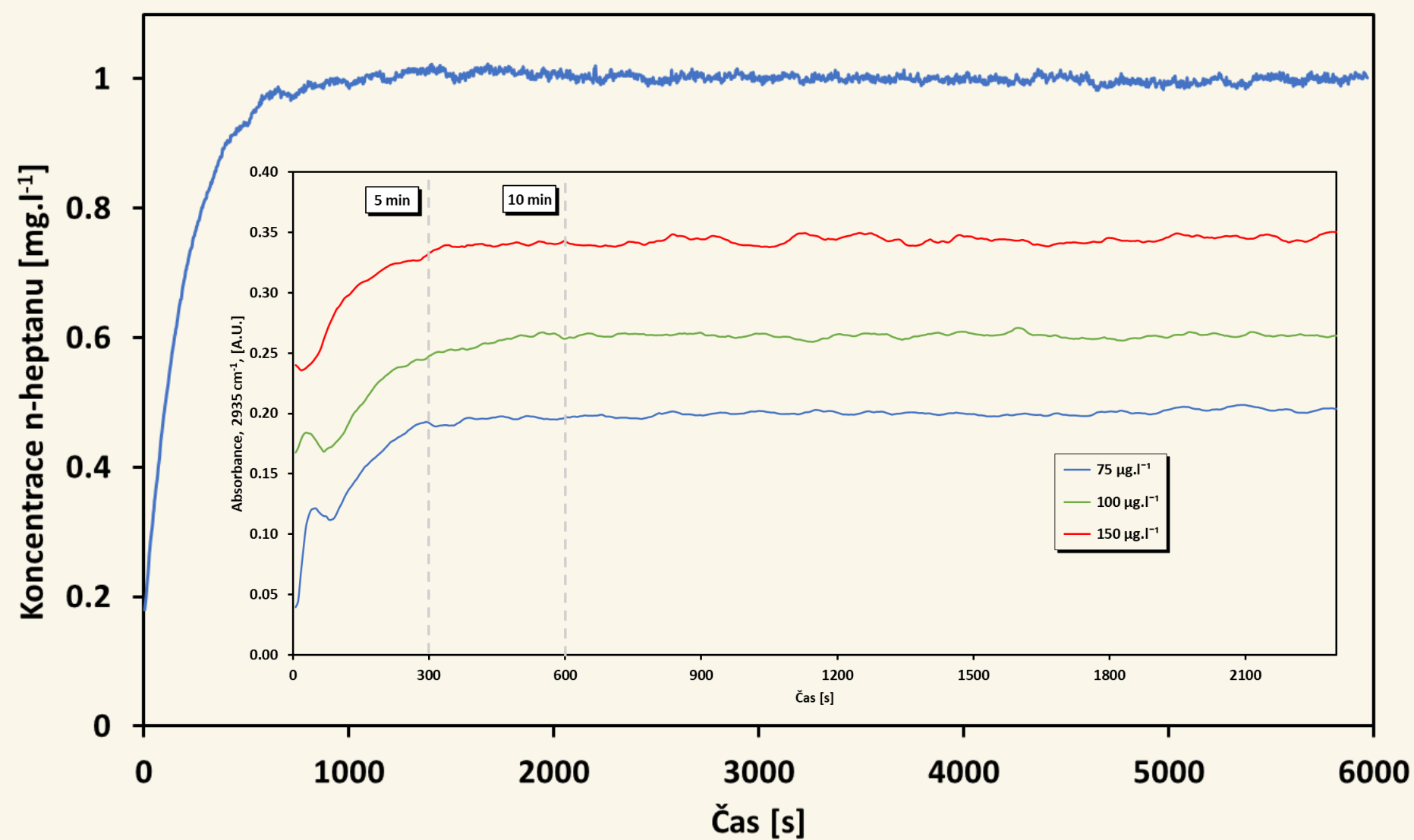


Hlavní parametry:

- směsi par jsou vytvářeny vstřikováním přesného průtoku kapaliny z injekční stříkačky do proudu nosného plynu ve speciální temperované směšovací komoře o teplotě od +30 do +200 °C
- rychlé kvantitativní odpaření kapaliny a homogenizace směsi s nosným plynem kombinací turbulentního proudění a laminárního ustálení ve směšovací komoře z nerezové oceli s vysokou chemickou odolností zajišťuje vysokou přesnost a opakovatelnost koncentrací par
- dvojice použitých injekčních stříkaček s nezávislými pohony umožňují vytvářet směsi dvou různých látek proměnlivého složení nebo zajistit plynulou výměnu obsahu stříkaček bez přerušení chodu přístroje pro velmi dlouhé trvání experimentů
- mikroprocesorové řízení a mikrokrokování precizních krokových motorů s bezvůlovými kuličkovými šrouby pohonu stříkaček zajišťuje zcela hladký, bezpulzní a časově plynulý průběh dávkování kapaliny. Měření aktuální síly působící na píst mikrostříkačky jako ochrana při ucpání jehly a zaseknutí pístu
- rozsah koncentrací par až 5 řádů (od cca 100 ppb) je dosažitelný kombinací širokého rozpětí objemů plynotěsných stříkaček Hamilton Gastight®, volitelné rychlosti dávkování a průtoku nosného plynu
- typická přesnost dávkování 1 %
- možnost propojení s různými výstupními zařízeními (GC, FTIR, PAS, IMS, PID,...) a specializovanými aparaturami
- přístroj je schopen generovat stabilní výstupní koncentraci i při změnách výstupního tlaku až do 1 baru

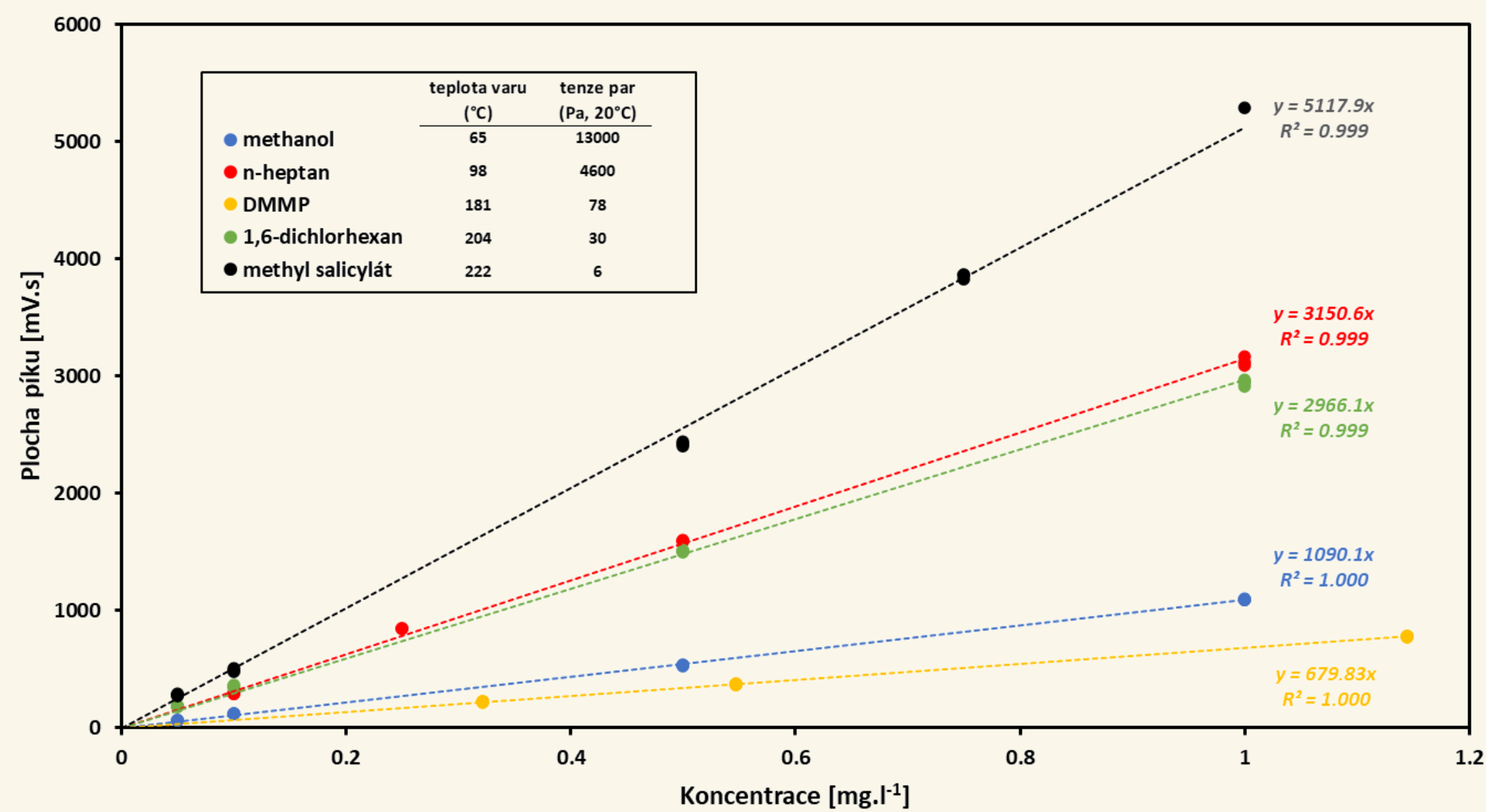
STABILITA

Dynamika a stabilita generované směsi n-heptanu o koncentraci 1 mg.l⁻¹ (vložený graf zobrazuje řaděné směsi n-heptanu) byla ověřena experimentálně pomocí FTIR spektroskopie. Grafy ukazují náběh koncentrace generované směsi a její stabilizaci. Tento proces trvá obvykle méně než 10 minut, zpravidla již v 5. minutě dosahuje koncentrace 80 – 90 % své nominální hodnoty.



KALIBRACE

Správnost a přesnost dávkování byla ověřena zhotovením kalibračních závislostí sady chemikálií s rozdílnou teplotou varu a tenzí par, tak aby bylo pokryto spektrum běžné používaných látek. Kalibrace byly měřeny pomocí plynové chromatografie (GC Dani 1000, kolona Restek MXT-1301, 15 m x 0.53 mm x 3.00 µm) s univerzální plamenově ionizační detekcí (GC-FID) s širokým dynamickým rozsahem. Kalibrace ukazují dobrou linearitu bez známek systematických chyb a odchylek od linearit zejména v oblasti vyšších koncentrací, které by mohly být způsobeny nedokonalým odpařením injektované kapalně látky v komoře.



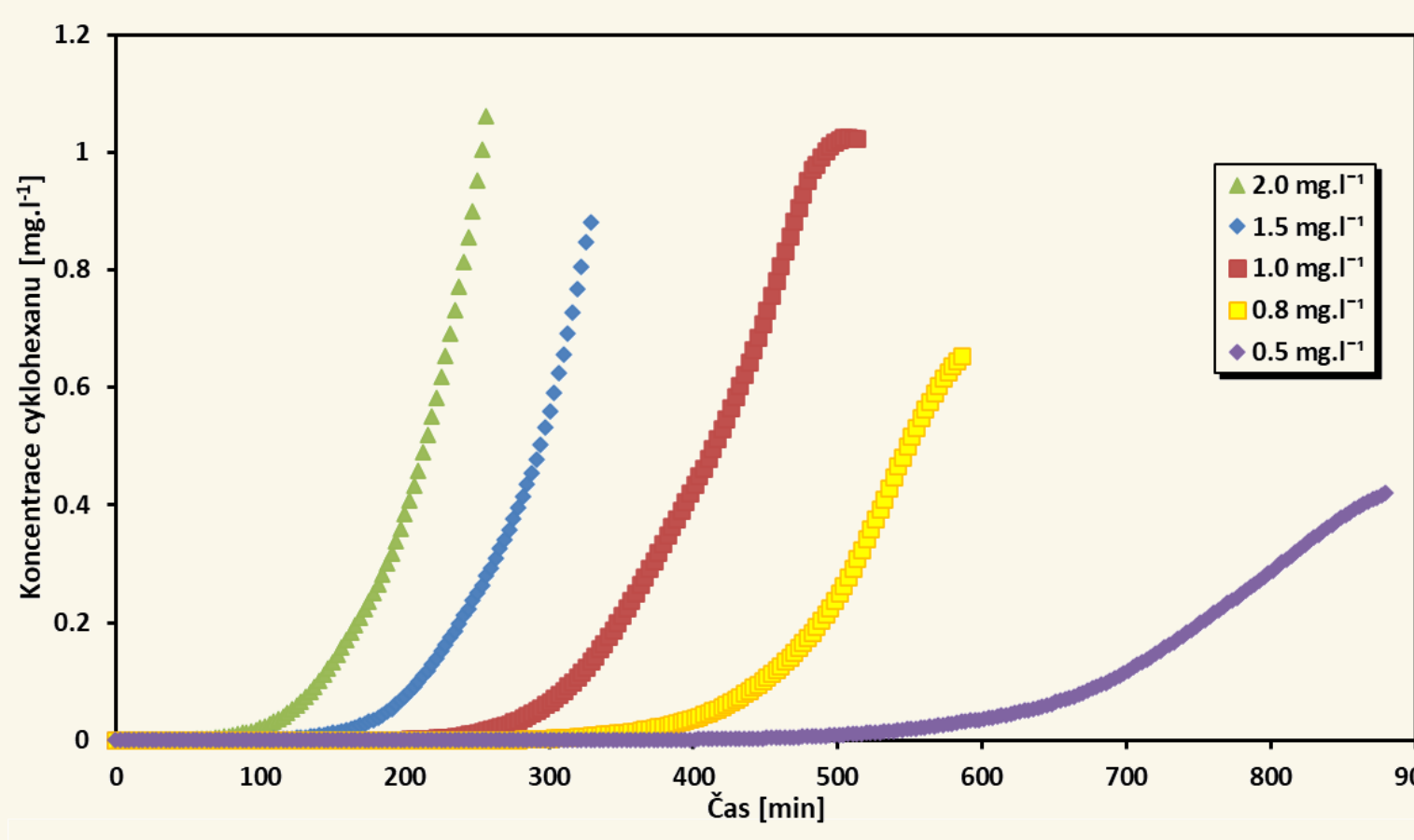
APLIKACE

Vývoj a testování ochranných materiálů a filtrů:

Ochranné materiály proti pronikání chemických látek jsou založeny na polymerních, textilních a sorpčních materiálech případně jejich kombinacích. V případě pronikání látek ochranným materiálem ve formě plynů nebo par, tedy na molekulové úrovni nikoli v kondenzované fázi, hovoříme o tzv. permeaci. Samotný průběh permeace je v principu shodný u všech materiálů a představuje sigmoidní časovou změnu koncentrace pronikající látky, po prvotním průniku s postupným nárůstem až do ustáleného stavu. Pro různé druhy materiálů (např. sorpční vs polymerní) se však liší mechanismem. Kromě rezistenční doby (RD), která udává dobu, kdy bylo dosaženo průniku limitního množství chemikálie, je možné z průběhu permeační křivky určit celkové prošlé množství chemikálie (Q), rychlost jejího pronikání (F), a také dynamickou sorpční kapacitu (DSK), což je údaj vyjadřující, jaké množství škodliviny je schopen sorpční materiál či filtr zachytit, aniž by došlo k jejímu průniku.

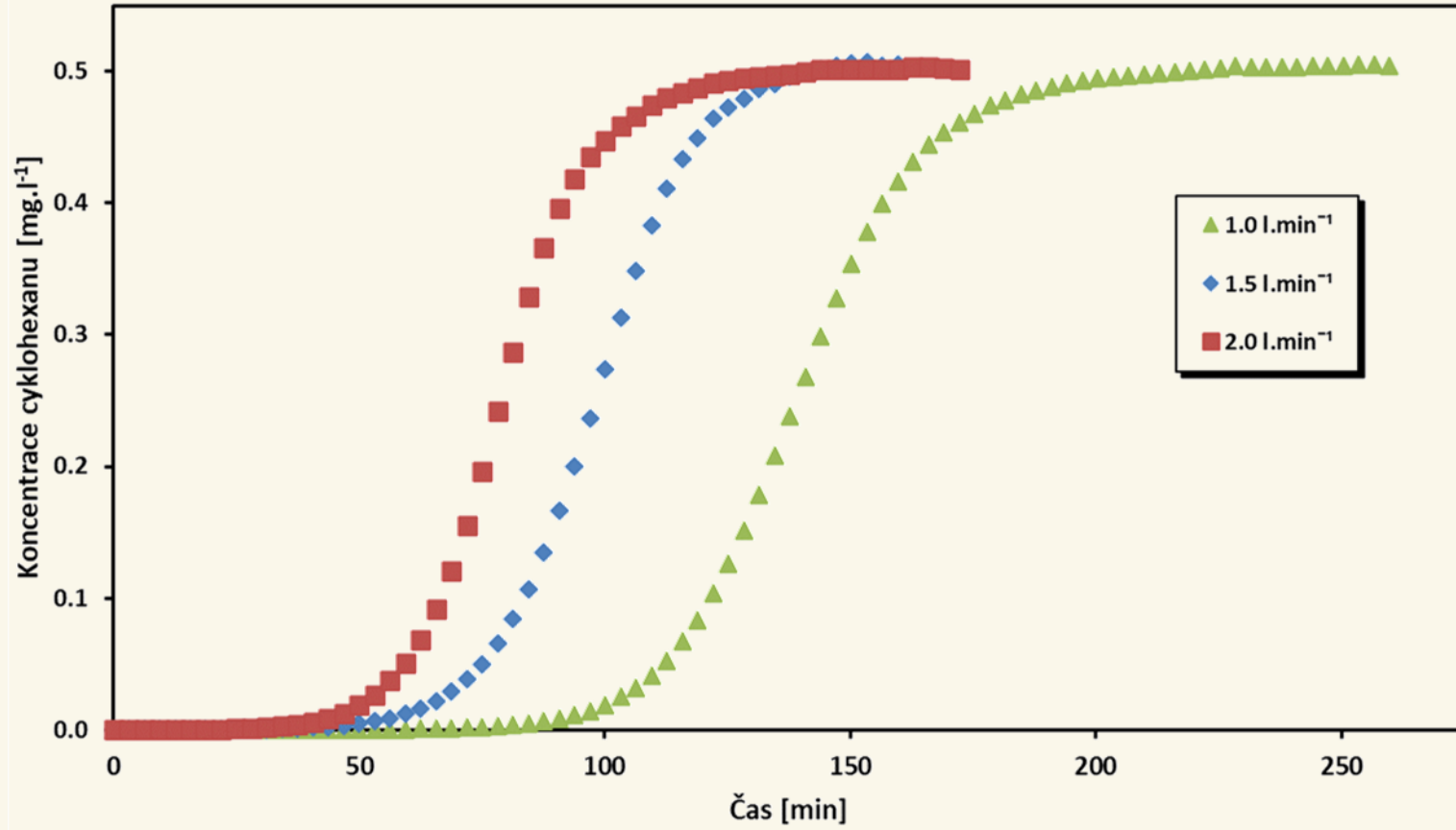
Ukázka permeace cyklohexanu uhlíkovou textilií

Závislost rychlosti permeace vrstveným systémem prodyšných uhlíkových textilií (Flexzorb®, Chemviron, UK) na průtoku generované směsi cyklohexanu při konstantní koncentraci 500 µg.l⁻¹ měřená pomocí GC-FID.



Ukázka permeace cyklohexanu vrstvou granulovaného aktivního uhlí

Závislost rychlosti permeace vrstvou granulovaného aktivního uhlí (CBRN specifikace, Calgon Carbon, USA) na koncentraci generované směsi cyklohexanu při konstantním průtoku 2 l.min⁻¹ měřená pomocí GC-FID.



SHRNUTÍ

Vlastnosti GCM byly ověřeny pomocí série modelových experimentů, které potvrdily přesnost, správnost a dobrou opakovatelnost koncentrací generovaných směsí a také jejich dlouhodobou stabilitu. Výše uvedené výsledky ukazují některé z praktických aplikací GCM v oblasti výzkumu a vývoje nových protichemických ochranných materiálů a filtrů.

Obecně lze do oblasti využití GCM zahrnout:

- Kalibrace analytických přístrojů, detektorů a sensorů
- Testování vlastností ochranných materiálů:
 - stanovení rezistenční doby filtrů a ochranných materiálů
 - stanovení dynamické sorpční kapacity filtrů a adsorbentů
 - v souladu s příslušnými normami, např. ČSN EN 14387, ČSN EN 16523-1/2
- Výzkum a vývoj nových typů ochranných materiálů
- Výzkum a vývoj nových typů adsorbentů
- Výzkum a vývoj v oblasti dekontaminací a katalýzy
- Zdroj reaktantů či katalyzátorů v oblasti speciálních chemických syntéz a mikrosyntéz

Prezentované výsledky byly zpracovány na základě řešení výzkumného projektu V102172020059 v rámci programu bezpečnostního výzkumu ČR a byly spolufinancovány prostřednictvím institucionální podpory SÚJCHBO, v.v.i.

