



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204385

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 22 11 78

(21) (PV 7634-78)

(40) Zveřejněno 31 07 80

(45) Vydáno 30 03 82

(51) Int. Cl.³

G 01 N 7/06

(75)

Autor vynálezu

KADLEC KAREL ing. CSc., HOUDEK FRANTIŠEK ing., PALETA OLD-
ŘICH ing. CSc., SLÁDEČEK JIŘÍ doc. Dr. ing. CSc., DĚDEK VÁCLAV
PROF. ing. CSc. a BUŘIČ LUBOMÍR ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob stanovení obsahu organických halogenderivátů v plynné směsi

Předmětem vynálezu je způsob stanovení obsahu organických halogenderivátů v plynné směsi, tj. jejich detekce a stanovení koncentrace.

Halogenderiváty organických látek zahrnují široké spektrum velkého počtu sloučenin odvozených od uhlovodíků alifatických, alicyklických a aromatických, od hydroxylátů, eterů, oxosloučenin, od karboxylových kyselin a jejich derivátů, od sloučenin heterocyklických, organických sloučenin dusíku, síry, fosforu, arsenu, křemíku, cínu a dalších prvků.

Organické halogenderiváty se používají například jako rozpouštědla, zejména chloroform, trichloretylen, jako náplně do hasicích přístrojů, zejména tetrachlormetan, bromfluoralkany a do chladicích agregátů, zejména chlorfluoralkany, jako inhalační anestetika a krevní protězy, zejména 1,1,1-trifluorchlorbrometan, tzv. Narcotan, fluorované etery, perfluorované uhlovodíky, etery a aminy, jako hnací plyny pro aerosoly, zejména Chlorfluoralkany, jako průmyslové monomery, zejména vinylchlorid, chlorbutadien, fluorované olefiny, fluorované oxirany, jako meziprodukty a přípravky sloužící k ochraně rostlin a hubení škodlivých živočichů a plevelů, jako inertní separační kapaliny a technické oleje, zejména vysoce fluorované uhlovodíky, dále pro elektrotechnické izolanty, zejména hexafluorid

síry, pro transportní kapaliny v potravinářském průmyslu, zejména perfluorocyklobutan, pro chemické meziprodukty ve výzkumných laboratořích, zejména alkylhalogenidy, halogenaldehydy, halogenkyseliny, halogenaromáty a podobně.

Detekce těchto látek a stanovení jejich koncentrace má především význam ke sledování organických halogenderivátů v pracovním prostředí z hlediska ochrany zdraví pracujících. Organické halogenderiváty se mohou vyskytovat v ovzduší provozů chemického průmyslu při jejich výrobě a zpracování, v průmyslu farmaceutickém, v provozech hydrometalurgie při separaci rud extrakčními činidly z vodných roztoků, při výrobě povrchově aktivních látek, v prostorách chirurgických sálů, v chladírenském průmyslu, v chemických čistírnách, při plnění chladírenských zařízení a aerosolových výrobků chlorfluoralkany resp. freony, v chemických laboratořích a podobně.

Vdechování vzduchu obsahujícího organické halogenderiváty působí nepříznivě na lidský organismus. Následkem dlouhodobého vystavení lidského organismu účinku i nízkých koncentrací par halogenderivátů uhlovodíků jsou bolesti hlavy, migrény, poruchy čichu, bolesti svalů a kloubů, bolesti břicha, zvracení, průjmy, případně i poruchy srdečního

rytmu a poškození jater. Negativní vliv nízkých koncentrací některých halogenderivátů užívaných jako inhalačních anestetik se projevuje již po několikahodinovém působení snížením stupně vnímání, poklesem schopnosti rozhodování a poklesem motorické aktivity na sluchové a zrakové podněty. Proto je zapotřebí udržovat koncentraci škodlivých par na úrovni, která ještě nevyvolává poškození organismu.

Spolehlivá ochrana před nepříznivými účinky na lidský organismus předpokládá měření koncentrace par organických halogenderivátů ve vzduchu pracovního prostředí. Dosavadní praxe ve většině případů je taková, že vzorek ovzduší se prosává přes filtr například z aktivního uhlí, kde se zachytí páry halogenderivátu a v laboratoři se provede analýza chemicky či s použitím plynového chromatografu nebo hmotového spektrometru. Nevýhodou je, že výsledek analýzy je znám až po uplynutí značně dlouhé doby od provedení odběru vzorku, což znemožňuje přímý regulační zásah jako je signalizace nebezpečné koncentrace, odvětrání prostoru a podobně.

K detekci organických halogenderivátů lze využít i různých chemických reakcí, při nichž detekovaná látka reaguje s indikační látkou za vzniku barevné sloučeniny. Této skutečnosti se využívá v tzv. trubičkových detektorech, jejichž nevýhodou však je malá přesnost a použitelnost pouze pro občasné měření.

Pro kontinuální měření koncentrace organických halogenderivátů se dosud používá přístrojů s EC-detektorem resp. detektorem elektronového zachytu. Tento detektor, vybavený radioaktivním zářičem je citlivý na organické sloučeniny obsahující halogeny, na nitrily, nitráty a organokovové sloučeniny. Jeho nevýhodou je nutnost ochrany před škodlivými účinky radioaktivního záření. Stejnou nevýhodu má i způsob detekce založený na aerosolové ionizaci, při které se za zvýšené teploty ve styku s CuO přeměňují organické halogenderiváty na organoměďnatý halogenid ve formě aerosolu. Prochází-li aerosol ionizační komorou s radioaktivním zářičem, dochází v důsledku zvýšené rekombinace iontů k poklesu iontového proudu.

Pro příležitostná měření a detekci úniku organických halogenderivátů se dále využívá metodiky založené na měření emise kladných iontů ze žhavené anody. Emise iontů se podstatně zvýší v přítomnosti halogenových derivátů uhlovodíků. Při trvalé expozici dochází však k poklesu iontového proudu a je nutno provést reaktivaci anody vyžhavením nebo prosátím čistého vzduchu. Ke stejnému jevu dochází při vysokých koncentracích detekované látky.

Uvedené nevýhody jsou v podstatě odstraněny při použití způsobu stanovení obsahu organických halogenderivátů v plyné směsi podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom,

že se vzorek plyné směsi mísí s hořlavým plynem například propanem, nebo s parami hořlavé látky, například n-heptanu, čímž se upraví na konstantní koncentraci která je nižší než spodní hranice nově vzniklé směsi, například 0,2 až 1,9 % obj. u propanu nebo 0,1 až 1,0 % obj. u n-heptanu, načež se tato směs spaluje. Měří se tepelný efekt, například teplota, spalovací reakce a podle jeho změn se vyhodnotí obsah organického halogenderivátu.

Je nevýhodné, zejména z hlediska zlepšení měřitelnosti tepelného efektu, jestliže se směs spaluje katalyticky.

U vynálezu se používá zhašecího účinku par organického halogenderivátu na spalovací reakci. Měří se výsledný tepelný efekt, který závisí na obsahu organického halogenderivátu ve spalovací směsi.

Využití této metody umožňuje sestavit jednoduché, mobilní a přitom kontinuálně pracující přístroje pro nepřetržité měření a signalizaci nebezpečné koncentrace organických halogenderivátů v ovzduší. Předností tohoto způsobu stanovení je vysoká citlivost metody a rychlá odezva na změnu koncentrace.

Předmět vynálezu je dále objasněn na příkladu stanovení koncentrace inhalačního anestetika Narcotanu ve vzduchu, což je trifluor-bromchlorethan CF_3CHBrCl , je nehořlavá, velmi těkává kapalina. Používá se jako inhalační anestetikum při chirurgických zákrocích. Při stanovení se odebíraný vzorek ovzduší mísí s hořlavou látkou například propanem tak, aby koncentrace propanu ve vzduchu byla konstantní a přitom nižší než 1,9 % obj., což je jeho spodní hranice zápalnosti. Takto vzniklá směs se katalyticky spaluje a měří se například teplota katalyticky aktivního elementu. Jsou-li ve vzorku přítomny páry Narcotanu, dochází v důsledku zhašecího účinku tohoto organického halogenderivátu k útlumu oxidační reakce spalování propanu a teplota katalyticky aktivního elementu poklesne. Pokles teploty katalyticky aktivního elementu závisí na koncentraci narcotanových par v plyné směsi.

Přítomnost organického halogenderivátu působí již při nepatrných koncentracích řádově jednotek či desítek ppm obj. (10^{-4} % obj.). Například 10 ppm obj. Narcotanu ve vzduchu, tj. 82 mg/m³ způsobí útlum spalovací reakce o 25 %.

Přístroje pro měření koncentrace organických halogenderivátů, založené na způsobu podle vynálezu, najdou uplatnění především jako zabezpečovací analyzátoři pro měření a signalizaci koncentrace ve výrobních chemického průmyslu, v prostorách chirurgických operačních sálů, v plírnách chladírenských agregátů a aerosolových přípravků, dále pak jako detektory úniku náplně chladírenských agregátů, ve výzkumných laboratořích a podobně.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1 Způsob stanovení obsahu organických halogenderivátů v plynné směsi, vyznačený tím, že se vzorek plynné směsi mísí s hořlavým plynem například propanem, nebo s parami hořlavé látky, například n-heptanu, čímž se upraví na konstantní koncentraci která je nižší než spodní hranice zápalnosti nově vzniklé směsi, například 0,2

až 1,9 % obj. u propanu nebo 0,1 až 1,0 % obj. u n-heptanu, načež se tato směs spaluje, měří se tepelný efekt, například teplota spalovací reakce a podle jeho změn se vyhodnotí obsah organického halogenderivátu.

2 Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se směs spaluje katalyticky.