

ODREĐIVANJE KOEFICIJENTA DIFUZIJE NEKIH ORGANSKIH VISOKOTOKSIČNIH SUPSTANCI POMOĆU DIFUZIONOG CEVI

Opisan je postupak određivanja koeficijenta difuzije (D) cijanovodonika (HCN) i 2-bromo-2-hloro-1,1,1-trifluoroetana (halotana) u vazduhu, merenjem brzine difuzije (R) odgovarajuće supstance iz difuzione cevi (DC) na određenoj temperaturi. DC je termostetirana na određenoj temperaturi ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$) i brzina difuzije određivana merenjem promene mase DC u određenom vremenskom intervalu. Eksperimentalno određene vrednosti koeficijenta difuzije na određenim temperaturama korelisane su sa odgovarajućim teorijski izračunatim vrednostima.

Sorpcioni materijali imaju široku primenu u izradi sredstava za individualnu zaštitu tela i disajnih organa. Oni obezbeđuju zaštitu na osnovu sposobnosti fizičke adsorpcije ili hemisorpcije visokotoksičnih supstanci (VTS). Dinamička metoda, kao jedna od metoda koja se koristi za njihovu karakterizaciju, zasnovana je na određivanju koncentracije VTS u gasnoj smeši na ulazu i nakon prolaska kroz ispitivani sorpcioni sloj (ugljenična tkanina, impregnisana ugljenična tkanina, tkanina/polietanska pena impregnisana aktivnim ugljenom, granulirani aktivni ugljen/impregnisani aktivni ugljen). Stabilno generisanje parne/gasne faze VTS i dobijanje gasne smeše određene ulazne koncentracije u određenom vremenskom intervalu, izbor odgovarajućeg detektora za kvantitativno određivanje koncentracije VTS u gasnoj smeši na ulazu i izlazu iz sorpcionog sloja i kalibracija detektora, u opsegu od zadate koncentracije proboja do ulazne koncentracije, su zahtevi koji se moraju zadovoljiti pre primene dinamičke metode za ispitivanje određene sorpcionog materijala. Jedan od načina za dobijanje vrlo širokog opsega stabilnih koncentracija VTS u specifičnoj gasnoj fazi (inertna, vazduh) je primena DC kao standardne opreme za generisanje test supstance. Izbor željene, odnosno promena koncentracije VTS u gasnoj smeši, koja predstavlja odnos brzine difuzije VTS iz DC i protoka nosećeg gasa, može se ostvariti izborom, odnosno promenom radnih uslova (temperatura, pritisak, protok gasa) i geometrije difuzionog dela DC. Brzina difuzije test supstance zavisi od D, koji je funkcija temperature (T) i pritiska (P), i može se pronaći u literaturi za mnoge binarne sisteme od interesa, ili približno izračunati na osnovu neke od postojećih korelacija u literaturi.

Pored široke primene DC za dobijanje stabilnih koncentracija VTS u specifičnoj gasnoj fazi, potrebnih za

kalibraciju detektora ili ispitivanje sorpcionih materijala pod uslovima kada nisu potrebni veliki protoci gasne smeše sa VTS (sorpcioni materijali za sredstva za zaštitu tela ili sorpcioni sloj aktivnog uglja/impregnisanog aktivnog uglja na nivou mikroprobe), DC se koriste i za precizno određivanje koeficijenta difuzije supstance od interesa na određenoj temperaturi. Ovo se postiže na osnovu precizno određene brzine difuzije te supstance iz DC poznate geometrije, pod strogo kontrolisanim eksperimentalnim uslovima (T i P).

U ovom radu su prikazani rezultati eksperimentalnog određivanja koeficijenta difuzije supstanci koje su interesantne u oblasti individualne zaštite, a za koje nisu pronađeni podaci u dostupnoj literaturi. Koeficijenti difuzije mereni su, na različitim temperaturama, za cijanovodonik (HCN), koji se koristi kao test supstanca za određivanje vremena zaštite industrijskih kombinovanih filtera tipa B i 2-bromo-2-hloro-1,1,1-trifluoroetan (halotan), anestetika, kome je osoblje u operacionim salama, sobama za reanimaciju, veterinarskom i stomatološkom ordinacijama konstantno izloženo [1]. Poznato je da je halotan štetan po zdravlje (korišćen je u nedavno realizovanoj operaciji spasavanja talaca iz moskovskog pozorišta "Dubrovka") i u odnosu na koji je potrebno obezbediti prevenciju zagađenja prostorija kada se koristi [2]. Eksperimentalno dobijene vrednosti za koeficijente difuzije komparirane su sa odgovarajućim procenjenim vrednostima na osnovu korelacija u literaturi.

TEORIJA

Difuzija je fenomen prenosa mase specifične supstance do koje dolazi usled gradijenta koncentracije i termalnog haotičnog kretanja molekula. Brzina difuzije u gasnoj fazi zavisi od karakteristika specifične supstance, pritiska i temperature i od veličine gradijenta koncentracije. Konstantna brzina prenosa mase test supstance ili difuzije iz kapilare DC ostvaruje se na određenoj temperaturi i pritisku. Kapilara je povezana sa rezervoarom koji sadrži test supstancu u tačnoj fazi koja je u

ravnoteži sa zasićenom parom. Pritisak pare je konstantan do potpunog isparavanja tečnosti i ne zavisi od mase tečnosti prisutne u rezervoaru. Brzina difuzije test supstance iz DC zavisi od gradijenta koncentracije između parcijalnog pritiska zasićene pare na jednom kraju DC kapilare i parcijalnog pritiska na izlazu iz DC. U skladu sa Fick-ovim zakonom [3,4], brzina generisanja mase test supstance iz DC je konstantna pri konstantnim uslovima (pritisak i temperatura) u rezervoaru DC [5].

Na osnovu detaljnih teorijskih izračunavanja ta brzina može biti definisana jednačinom:

$$R = 16,624 \cdot \frac{D \cdot M \cdot P}{T} \cdot \frac{A}{L} \cdot \log \frac{P}{P - p_p} \quad (1)$$

gde su:

R – brzina difuzije, mg/min

D – koeficijent molekulske difuzije test supstance iz DC na temperaturi T, cm²/s

M – molekulska masa, g/mol

P – ukupni pritisak u cevi (atmosferski pritisak, 98,71 kPa za područje Beograda)

p_p – parcijalni pritisak test supstance na temperaturi T, kPa

A – presek difuzionog dela DC, cm²

L – dužina difuzionog dela DC, cm

T – temperatura DC, K

Brzina generisanja para (R) test supstance zavisi od njegovog koeficijenta difuzije (D) koji je funkcija pritiska i temperature, u skladu sa relacijom:

$$D = D_0 \cdot (T/T_0)^m \cdot (P/P_0)^{-1} \quad (2)$$

gde su:

D₀ – poznata vrednost koeficijenta difuzije pri određenim uslovima (P₀, T₀)

m – konstanta (najčešće 2 [5])

Na osnovu jednačina (1) i (2) može se dobiti sledeća relacija:

$$R = 16,624 \cdot \frac{D_0 \cdot M \cdot P_0 \cdot A}{T_0^m \cdot L} \cdot T^{m-1} \cdot \log \frac{P}{P - p_p} \quad (3)$$

Vrednost parcijalnog pritiska zasićene pare (p_p) (tj. pritisak pare test supstance) na određenoj temperaturi može se naći u literaturi kao set podataka, ili izračunati pomoću Antoine-ove jednačine:

$$\log p_p = A - B / (C + t) \quad (4)$$

gde A, B i C predstavljaju set konstanti koje su specifične za svaku supstancu a t temperatura (°C).

Jednačina (3) pokazuje da brzina isparavanja (generisanja) test supstance zavisi od njenih specifičnih karakteristika (D₀, M), geometrije DC (A/L) i uslova (P, T) pod kojim će DC biti upotrebljena (T^{m-1} log [P/(P-p_p)]).

S obzirom da brzina difuzije test supstance iz DC na određenoj temperaturi i pritisku može, dovoljno precizno da se odredi eksperimentalno, u praksi se DC i jednačina (1) najčešće koriste za određivanje koeficijenta difuzije.

Koeficijenti difuzije koji se mogu naći u literaturi za mnoge binarne sisteme od interesa, ograničeni su na

određeni opseg T i P, i ukoliko postoji više izvora za jednake uslove, obično postoje značajne razlike među njima [6].

Koeficijent difuzije binarne gasne smeše (A i B) pri niskom pritisku može se izračunati primenom neke od postojećih korelacija datih u literaturi [7,8]:

$$D_{AB} = \frac{1,858 \cdot 10^{-3} T^{1,5} [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{0,5}}{P \sigma_{AB} \Omega_D} \quad (5)$$

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1,75} [(M_A + M_B) / M_A M_B]^{0,5}}{P [\Sigma v_A^{1/3} + \Sigma v_B^{1/3}]^2} \quad (6)$$

gde je:

D_{AB} – koeficijent difuzije, cm²/s

T – temperatura, K

M_A, M_B – molekulska masa jedinjenja A (vazduh), odnosno B (HCN odnosno halotan), g/mol

P – pritisak, 1 bar

Ω_D – integral sudara

σ_{AB} – karakteristična dužina,

Σ_v – molska difuziona zapremina

Greške koje mogu nastati pri generisanju test supstance upotrebom DC, a prouzrokovane su načinom eksperimentalnog određivanja koeficijenta difuzije, sveobuhvatno su analizirane u literaturi [9–11]. One mogu biti sistematske (u odnosu na specifične uslove pod kojima je DC upotrebljena) ili kao posledica netačnosti u određivanju potrebnih vrednosti za primenu u jednačini (3).

Glavni faktori koji utiču, u manjem ili većem stepenu, na grešku pri određivanju brzine difuzije test supstance primenom DC su:

- netačno određeno vreme potrebno za postizanje stacionarne brzine difuzije na koje mogu da utiču eksperimentalni uslovi;

- efekat hlađenja uslovljen isparavanjem sa površine tečnosti koji prouzrokuje smanjenje pritiska pare test supstance;

- efekat "kraja" kapilare DC, prouzrokovano penetracijom nosećeg gasa u kapilaru DC, zbog neodgovarajuće (velike) brzine nosećeg gasa i/ili uticajem površinskog napona test supstance, što efektivno smanjuje dužinu kapilare, čija je geometrija definisana sa L;

- uticaj konvektivnog prenosa mase test supstance kada postoji velika razlika u molekulskim masama test supstance i nosećeg gasa;

- promene u nivou tečnosti u rezervoaru DC, nastale isparavanjem, koje utiču na kontinualnu promenu dužine L na kojoj se odigrava difuzija;

- nehomogenost temperature unutar DC;

- upotrebljena neadekvatna zavisnost koeficijenta difuzije od temperature.

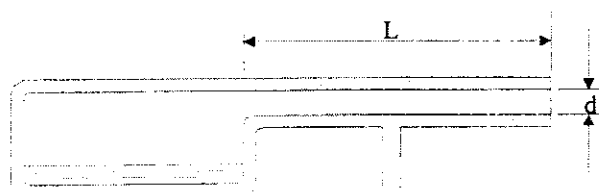
EKSPERIMENTALNE METODE I MATERIJALI

Brzine difuzije iz odgovarajuće DC na odgovarajućoj temperaturi određivana je za cijanovodonik (HCN), sintetizovan uz odgovarajuće modifikacije, prema pos-

Tabela 1. Fizičke karakteristike cijanovodonika (HCN) i 2-bromo-2-hloro-1,1,1-trifluoroetana (halotana)

Table 1. Physical characteristics of hydrogen cyanide (HCN) and 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (halotane)

Karakteristika	Test supstanca	
	HCN [13]	Halotan [14,15]
Molska masa, (g/mol)	27,3	197,39
Tačka ključanja, (°C)	25 – 26	50,2
Gustina, (g/cm ³)	0,697 (18 °C)	1,872 (20 °C)
Napon pare, (kPa)	80,4 (20 °C)	32,4 (20 °C)



Slika 1. Šema DC

Figure 1. Scheme of the diffusion tube (DC)

Tabela 2. Glavne geometrijske karakteristike upotrebljenih DC

Table 2. The main characteristic of the applied DT (Diffusion tube)

Oznaka DC	L (cm)	d* (mm)	A (cm ²)	A/L (cm)
DC _{D,skraćena}	2,2	5	0,196	0,089
DC _C	7,4	2	0,0314	0,00424

*Prečnik difuzionog dela DC

tupku datom u osnovnim elementima u literaturi [12] i halotana (2-bromo-2-hloro-1,1,1-trifluoroetan), komercijalni proizvod firme "Hoechst". Njihove osnovne fizičke karakteristike prikazane su u Tabeli 1.

U ovom radu korišćen je tip DC prikazan šematski na slici 1, koje proizvodi VICI Metronics, Santa Clara,

Tabela 3. Brzina difuzije (R) cijanovodonika (HCN) iz DC

Table 3. The rate (R) of hydrogen cyanide (HCN) diffusion from the DT

Tip DC	t _{0C} (°C)	Gubitak mase Δm, mg	Vremenski interval Δt, min	Brzine difuzije R, mg/min	Srednja vrednost brzine difuzije R, mg/min (σ)	Relativna preciznost svakog određivanja RP* %	Brzina difuzije određna iz nagiba prave na Slici 2 R** mg/min (r)
DC _{D,skraćena}	23,2	36,1	25	2,244	2,274 (6,4·10 ⁻²)	12	2,2076 (0,9998)
		101,6	43	2,363			
		321,1	145	2,214			
	21,7	135,36	80	1,692	1,7385 (4,65·10 ⁻⁴)	34	1,778 (0,9994)
240,98		135	1,785				
DC _C	19	15,33	260	0,059	0,059	–	0,059

*Relativna preciznost (RP) određivanja brzine difuzije (R), izračunata na osnovu relacije $RP = ((t_{n,p} \cdot \sigma) / \bar{R}) \cdot 100$, gde je t_{n,p} tablična vrednost za određeni broj eksperimentalnih merenja, za Studentovu raspodelu i za (α = 0,05)

**Brzina difuzije na osnovu koje je određivan odgovarajući koeficijent difuzije

CA. Rađeno je sa DC oznake DC_{D,skraćena} i DC_C koje se razlikuju po geometriji kapilare (DC_{D,skraćena} je kraća sa većim prečnikom). Sve karakteristike ovih DC date su u Tabeli 2.

Upotrebljena DC u eksperimentu za određivanje brzine difuzije supstance prvo je ispirana sa acetonom, zatim prođuvavana sa vazduhom i sušena na 120°C. Rezervoar za tečnost DC punjen je odabranom supstancom (2,5 do 3 cm³) i na početku svakog eksperimenta, DC je merena na analitičkoj vagi "Sartorius" do 160 g, sa rezolucijom 0,01 mg a zatim smeštana u komoru termostata (Metronics, Model 340 Dynacalibrator TM, VICI Metronics, Santa Clara, CA), gde je temperatura bila kontrolisana sa preciznošću od ±0,5°C. Kroz komoru termostata propušan je vazduh kao noseći gas, konstantnom brzinom protoka. Osnovni protok u komori Dynacalibratora iznosio je 0,23 dm³/min sa mogućnošću razblaženja u opsegu od 0 do 5 dm³/min.

Opisana oprema i procedura obezbeđuju adekvatnu brzinu isparavanja test supstance. Masa DC je bila određivana na početku i kraju svakog eksperimenta, uz mere predostrožnosti da u toku merenja ne budu kapi test supstance na zidovima kapilare DC. Na osnovu gubitka mase test supstance u toku određenog vremenskog intervala, izračunavana je brzina difuzije test supstance (R, mg/min). Za svaku test supstancu na odgovarajućoj temperaturi, uglavnom je višestruko ponavljano određivanje brzine difuzije. Noseći gas u ovom radu je bio vazduh.

REZULTATI I DISKUSIJA

Eksperimentalno određene vrednosti brzine difuzije za ispitivane test supstance u ovom radu, na različitim temperaturama, upotrebom suvog i čistog vazduha kao nosećeg gasa i različitih DC, prikazane su u Tabeli 3 (cijanovodonik (HCN)) i Tabeli 4 (2-bromo-2-hloro-1,1,1-trifluoroetan (halotan)).

Tabela 4. Brzina difuzije 2-bromo-2-hloro-1,1,1-trifluoroetana (halotana) iz DC_C
 Table 4. The rate of diffusion of 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (halotane) from DT_C

t _{DC} (°C)	Gubitak mase Δm, mg	Vremenski interval Δt, min	Brzina difuzije R, mg/min	Srednja vrednost brzine difuzije \bar{R} , mg/min (σ)	Relativna preciznost svakog određivanja RP** %	Brzina difuzije određena iz nagiba prave na Slici 3 R** mg/min (r)
26	94,2	1061	0,08878	0,0889 (9·10 ⁻⁴)	2,6	0,0900 (0,9998)
	127,5	1438	0,08866			
	222,2	2523	0,08807			
	254,2	2891	0,08793			
	354,9	3969	0,08942			
35	380,8	4203	0,09060	0,1545 (2,7·10 ⁻³)	4,4	0,1524 (0,9999)
	844,51	5530	0,1527			
	220,97	1415	0,1562			
	239,13	1498	0,1596			
	206,97	1350	0,1533			
45	894,31	5897	0,1516	0,4012 (8,9·10 ⁻³)	9,5	0,3945 (0,9999)
	1105,52	7187	0,1538			
	148,7	360	0,4134			
	423,1	1078	0,3925			
	571,8	1438	0,3976			

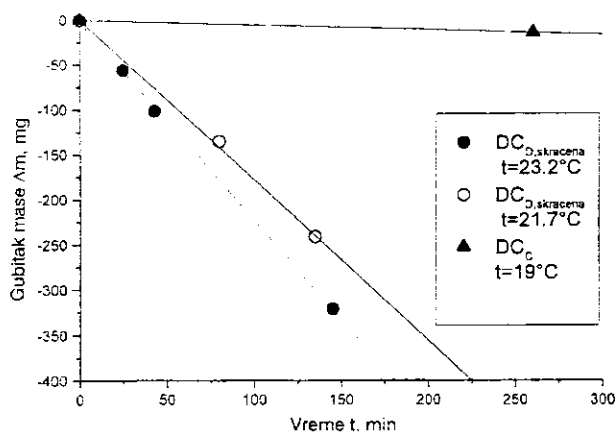
*Relativna preciznost (RP) određivanja brzine difuzije (R), izračunata na osnovu relacije $RP = ((t_{u,p} \cdot \sigma) / \bar{R}) \cdot 100$, gde je t_{u,p} tablična vrednost za određeni broj eksperimentalnih merenja, za Studetovu raspodelu i za (α = 0,05).

**Brzina difuzije na osnovu koje je određen odgovarajući koeficijent difuzije.

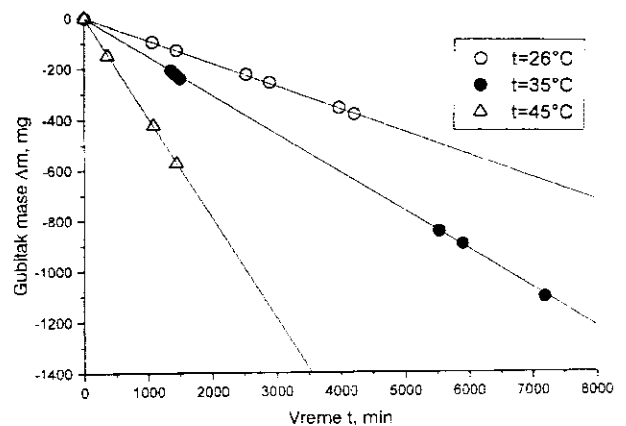
Zavisnost promene mase od vremena u odgovarajućoj DC na određenoj temperaturi prikazana je na slici 2 za cijanovodonik, odnosno na slici 3 za halotana.

Iz nagiba odgovarajućih pravih (slike 2 i 3), određene su srednje vrednosti brzine difuzije HCN, odnosno halotana na određenim temperaturama.

Relativne preciznosti određivanja brzine difuzije su uglavnom u opsegu od 2,6 do 12 %. Značajno lošija relativna preciznost određivanja brzine difuzije HCN na 21,7°C (RP = 34 %) posledica je malog broja merenja, a za 19°C nije mogla biti izračunata jer je brzina difuzije



Slika 2. Zavisnost gubitka mase cijanovodonika od vremena u DC_{D,skraćena} na 21,7°C i 23,2 °C i DC_C na 19°C
 Figure 2. Dependence of the mass loss of hydrogen cyanide versus time in DT_{D,short} at 21.7°C and 23.2°C and DT_C at 19°C



Slika 3. Zavisnost gubitka mase halotana od vremena u DC_C na različitim temperaturama
 Figure 3. Dependence of the mass loss of halotane versus time in DT_C at different temperature

određena na osnovu jednog eksperimentalnog merenja. Ipak, eksperimentalno određene brzine difuzije HCN na 19°C i 21,7°C uzete su kao dovoljno precizne s obzirom da su odgovarajuće izračunate vrednosti koeficijenta difuzije na osnovu ovih vrednosti u skladu sa jednačinom (2) (Tabela 5).

Za izračunavanje napona pare HCN na određenoj temperaturi korišćena je Antoin-ova jednačina (4), sa parametrima: A=7,2976; B=1206,8; C=247,5 (za interval temperatura od -40°C do 70°C) [7].

Tabela 5. Komparativni rezultati (eksperimentalni i teorijski) određenih koeficijenata difuzije cijanovodonika (HCN) i (2-bromo-2-hloro-1,1,1-trifluoroetana (halotana) u vazduhu

Table 5. Comparison of the obtained results (experimentally determined and theoretically calculated) of the diffusion coefficients of hydrogen cyanide (HCN) and (2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (halotane) in air

Test Supstanca	Tip DC	t _{DC} °C	p _p kPa	R _{exp} mg/min	D _{exp.} cm ² /s	D _{izr.} * cm ² /s	$\frac{D_{exp.}}{D_{izr.}} \cdot 100$ %	D _{teor.} ** cm ² /s	$\frac{D_{exp.}}{D_{teor.}} \cdot 100$ [lit], (jedn.)
HCN	DC _{D.skraćena}	21,7	85,93	1,778	0,1496	0,1440	104	0,2022	74 [8] (6)
		23,2	90,95	2,208	0,1501	0,1551	97	0,2040	74 [8] (6)
	DC _C	19	77,36	0,059	0,1378	0,1497	92	0,1990	69 [8] (6)
Halotan	DC _C	26	41,86	0,090	0,0818	0,0837	98	0,0953	86 [7] (5)
		35	59,15	0,152	0,0866	0,1035	84	0,1006	86 [7] (5)
		45	84,77	0,395	0,1075	0,0901	113	0,1056	102 [7] (5)

*Koeficijent difuzije izračunat na osnovu jednačine (2), konstante m = 2 i eksperimentalno određenog koeficijenta difuzije na drugoj temperaturi

**Primenom jednačine (6) za HCN-vazduh, odnosno jednačine (5) za halotan-vazduh.

Primenom odgovarajuće jednačine sa ovim koeficijentima napon pare (p_p) se izračunava u mm Hg i treba ga preračunati u kPa (1mm Hg=0,1316 kPa).

Za izračunavanje napona pare halotana na željenoj temperaturi korišćen je izraz dobijen fitovanjem tabelarno prikazanih vrednosti na određenim temperaturama [16]:

$$\ln p_p = 8,9089 - 2378,8 / (T-55,97) \quad (7)$$

Izračunata vrednost za p_p (bar) se preračunava u kPa (1 bar = 100 kPa).

U skladu sa jednačinom (1), eksperimentalne vrednosti koeficijenata difuzije određene su na osnovu izmerenih vrednosti brzina difuzije test supstanci iz odgovarajućih DC na određenim temperaturama, izračunatih vrednosti za p_p na tim temperaturama, kao i odgovarajućih vrednosti za A/L i M. Dobijene vrednosti prikazane su u Tabeli 5.

Eksperimentalno određene zavisnosti koeficijenta difuzije od temperature (Tabela 5) predstavljene su jednačinom (8) za HCN odnosno, jednačinom (9) za halotan.

$$D_{HCN} = 0,092 \cdot e^{0,022 \cdot t} \quad (r = 0,947) \quad (8)$$

$$D_{Halotan} = 0,055 \cdot e^{0,015 \cdot t} \quad (r = 0,957) \quad (9)$$

Eksperimentalno određene vrednosti koeficijenata difuzije upoređene su sa odgovarajućim izračunatim na osnovu jednačine (2) i dobijeno slaganje u granicama od 84 do 113% (Tabela 5).

Izračunate teorijske vrednosti koeficijenta difuzije (D_{teor.}) HCN na odgovarajućim temperaturama su veće od eksperimentalno određenih. To je zaključeno prilikom određivanja koeficijenta difuzije na 21,7°C i 19°C. Za ove eksperimente korišćen je HCN koji je čuvan na ledu oko mesec dana. Zbog sumnje da je tokom stajanja došlo do polimerizacije HCN i zbog toga smanjenja brzine difuzije određivanje koeficijenta difuzije HCN na 23,2°C sprovedeno je sa HCN odmah nakon njegove sinteze.

Eksperimentalno određene vrednosti koeficijenata difuzije upoređene su i sa odgovarajućim izračunatim na

osnovu korelacija u literaturi [7,8] pri čemu je dobijeno slaganje u granicama od 69 do 102% (Tabela 5).

ZAKLJUČAK

Primenom difuzione cevi određeni su koeficijenti difuzije HCN u vazduhu na temperaturama od 19 do 23,2°C, a za halotan u vazduhu na temperaturi od 26 do 45°C. Približnim metodama određene su vrednosti koeficijenata difuzije ovih jedinjenja i utvrđena razlika koja je oko 30% veća od eksperimentalno izmerene za binarnu smešu HCN-vazduh, a 14% veća za smešu halotan-vazduh. Potvrđeno je da se koeficijent difuzije menja sa promenom temperature po stepenu 1,5–2,0.

LITERATURA

- [1] Jovašević-Stojanović M, Polovina M, Bastić J. Adsorption of Halogenated Anesthetics on Active Carbon Textiles. Arch Toxicol Kinet Xenobiot Metab 2000, Vol 8, No 4. 283–291.
- [2] Vaughan RS, Mapleson WW, Mushin WW. Prevention of Pollution of operating theatres with halotane by adsorption with activated charcoal. Br Med Journal 1 (1973) 727–9.
- [3] 3M Company, Diffusional Sampling, Principles, Theories and Industrial Hygiene Application, Occupational Health and Safety Product Division, Minneapolis, Minn.: 3M Company, 1980, p. 11–50.
- [4] Palmes, E.D. and R.H. Lindeboom: Ohm(s Law, Fick(s Law and Diffusion Samples for Gases, Anal. Chem., 51 (1979) 2400–2401.
- [5] Nelson, G.O., Dynamic Systems for Producing Gas Mixture In Controlled Test Atmospheres, Ann Arbor Science Pbl., 1971, pp. 95–154.
- [6] Bastić, J. and Skala, D., A Dynamic Method of High Toxic Organic Vapor Generation Using Diffusion Tube, Chemical Industry, 54 (2000) 255.
- [7] Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K., The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed., Mc Graw Hill Co., N. York, 1977, p. 549.
- [8] Fuller E.N., Schettler P.D., Giddings J.C., Ind. Eng. Chem. 58 (1966) 18.
- [9] Altshuller, A.P. and I.R. Cohen: Application of Diffusion Cells to the Production of Known Concentration of Gaseous Hydrocarbons, Anal. Chem., 32(7) (1960) 802–810.
- [10] Lee, C.Y. and C.R. Wilke: Measurement of Vapour Diffusion Coefficient, Ind. Eng. Chem., 46 (11) (1954) 2381–2387.

- [11] Fortuin, J.M.H: Low Constant Vapour Concentration Obtained by Dynamic Method Based on Diffusion, *Anal. Chem.* **15** (1956) 521-533.
- [12] Ziegler, K., Gilman, H., and Heckert, L.C.. "Organic Syntheses", Collective Volume I, Second Edition, Seventh Printing, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1956, pp 314-316.
- [13] Lange, N.A.: *Handbook of Chemistry*, 10th ed., Mc Graw-Hill, New York, 1967, pp 1399-1402.
- [14] Material Safety data Sheet: 2-Bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane, Aldrich Chemical Co, Milwaukee, WI, May 1992.
- [15] Budavari, S., editor. *Merck Index*, 11th ed., Merck & Co: Rahway, NJ; 1989.
- [16] Majer, V., Svoboda, V., Pošta, A., Pick, J., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **46** (1981) 817.

SUMMARY

DETERMINATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT OF SOME HIGHLY TOXIC ORGANIC SUBSTANCES BY USING A DIFFUSION TUBE

(Scientific paper)

Jelena I. Bastić¹, Slavica Ivanović¹, Dejan U. Skala²

¹Yugoslav Military Institute, Beograd

²Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd

The determination of specific characteristics of materials commonly used in the preparation of cloths for the protection of the human body, lungs and other human organs, based on the principles of the effective adsorption of highly toxic organic vapors initially requires the development of specific and reliable techniques for the preparation of a gas stream with the relevant highly toxic organic substances. The dynamic method, one of the techniques commonly used for material characterization, is based on the procedure of determining the concentration of different substances in the gas stream at the inlet and after passing through a specific thin layer of the adsorption material (outlet). Therefore, the generation of a gas phase containing highly toxic organic substances in a defined quantity during a specific time interval, is the requirement that must previously be fulfilled before using the dynamic method for testing specific materials for protection of the human body. Usually, a dynamic method of determining the quality of cloths prepared with specific adsorbents requires a relatively low volumetric flow rate of the gas phase containing the test substance which may be achieved by using a diffusion tube (DT) as the standard equipment for the generation of test substances. A very wide range of concentrations of the test substances in a specific gas phase (inert, air) can be obtained by varying the working conditions (temperature, pressure, gas flow rate) and the geometrical size of the diffusion tube, taking into account that the concentration of toxic substances, is determined as the ratio of their diffusion rate and from the DT and the carrier gas flow rate.

The diffusion rate of the test substances from the DT is caused by the concentration gradient between the partial pressure of the saturated vapor at one end of the DT capillary and the partial pressure at the outlet of the diffusion tube according to Fick's law. The mass rate of the generated test substances from the DT is constant for constant conditions (temperature and pressure) in the reservoir of the DT.

On the basis of a detailed theoretical calculation such a rate (R) may be defined by the equation:

$$R = 16.624 DM(P/T)(A/L)\log [P/(P - p_v)], \text{ mg/min}$$

where: D – the diffusion coefficient, cm²/s; M – the molar mass of the test substance, g/mol; P – the pressure in the DT, kPa; p_v – the vapor pressure of the test substance, kPa; A – the cross sectional area of the capillary of the DT, cm²; L – the length of the capillary of the DT, cm; T – the temperature, K.

A procedure for the constant isothermal vapor generation of hydrogen cyanide (HCN) and 2-bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (halotane) into air by a using diffusion tube is described. The DT was placed into a thermostat (+0.5°C) and the diffusion rates of the substance were measured during some time interval and the above equation was used for the determination of the diffusion coefficient. The obtained data were correlated with the calculated ones on the basis of an empirical correlation from the literature. The relative differences in the experimentally determined and theoretically calculated values of the diffusion coefficient for hydrogen cyanide at different temperature (19–23.2°C) were 26–31% and for halotane (26–45°C) 8–14%.

Ključne reči: Difuzija • Cijanovonik • Halotan • Difuziona cev • Određivanje •

Key words: Diffusion • Hydrogen cyanide • Halotane • Diffusion tube • Determination •