



## Badania lotności i dyfuzji par substancji chemicznych o niskiej lotności w powietrzu

MONIKA KULIGOWSKA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii,  
Zakład Radiometrii i Monitoringu Skażeń, ul. gen. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa,  
monika.kuligowska@wat.edu.pl

**Streszczenie.** Wyniki pracy pomagają zrozumieć zjawisko lotności i dyfuzji jednowymiarowej substancji toksycznych o lotności w zakresie od 500 do ok. 1100 mg/m<sup>3</sup> w odniesieniu do bojowych środków trujących. Celem pracy było wstępne zbadanie szybkości dyfuzji mało lotnych substancji w warunkach laboratoryjnych, przy możliwie najlepszym odwzorowaniu warunków rzeczywistych. Otrzymane wyniki pozwoliły na ocenę występowania potencjalnego skażenia takimi substancjami na wysokości do 150 cm od źródła emisji. W tym celu zbudowano aparaturę pozwalającą na pobieranie próbek gazowych z różnych odległości od źródła emisji badanej substancji. Do eksperymentów wykorzystano nietoksyczne imitatory iperytu siarkowego mające zbliżone lotności: dodekan, glutaran dimetylu, bursztynian dietylu i eter dibenzylu. Dla każdej z tych substancji wyznaczono stężenie pary nasyconej oraz oszacowano czas osiągnięcia równowagi cieczech-para w różnych konfiguracjach aparatury badawczej. Analizy stężeń badanych substancji w powietrzu przeprowadzono za pomocą chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem emisji atomowej.

**Słowa kluczowe:** nauki chemiczne, dyfuzja jednowymiarowa, lotność, bojowe środki trujące, chromatografia gazowa

DOI: 10.5604/01.3001.0015.8775

### Wykaz akronimów i skrótów

AED	— <i>Atomic emission detector</i>	— Detektor emisji atomowej
BDE	— <i>Diethyl succinate</i>	— Bursztynian dietylu
BST	— <i>Chemical Warfare Agents (CWA)</i>	— Bojowe środki trujące
C-12	— <i>Dodecane</i>	— Dodekan
DBE	— <i>Dibenzylether</i>	— Eter dibenzylu
GC	— <i>Gas chromatography</i>	— Chromatografia gazowa
GDM	— <i>Dimethylglutarate</i>	— Glutaran dimetylu

## 1. Wprowadzenie

Jednym z najbardziej rozpowszechnionych bojowych środków trujących jest iperyt siarkowy. Był on produkowany na szeroką skalę i stosowany od czasów I wojny światowej. Jego właściwości pierwszy opisał w 1860 r. brytyjski fizyk Frederick Guthrie [1]. Iperyty siarkowy to substancja słabo rozpuszczalna w wodzie [2]. Krzepnie w temperaturze ok. 14°C [3]. Szkodliwe są zarówno jego pary, jak i bezpośredni kontakt z cieczą. Powoduje powstanie naskórných objawów podobnych do oparzeń termicznych. Rozległe pęcherze, zlewające się w większe obiekty, pękają po pewnym czasie, tworząc trudno gojące się rany. Rekonwalescencja po skażeniu iperytem może trwać nawet pół roku. Dostanie się substancji do oczu może grozić całkowitą utratą wzroku. Pary iperytu powodują uszkodzenia górnych i dolnych dróg oddechowych mogące zakończyć się śmiercią poszkodowanego. Oprócz działania nekrotyzującego wykazuje również działanie ogólnotrujące, gdyż w ponad 80% substancja ulega resorpcji do układu krwionośnego, czego objawami mogą być ból głowy, mięśni, ogólne osłabienie, wymioty. Iperyty siarkowy jest substancją rakotwórczą. Ze względu na swoje właściwości z łatwością wnika w materiały porowate, co utrudnia zarówno likwidację skażeń, jak i dobór materiałów do skutecznej ochrony przed skutkami jej działania [1-4]. Mimo wielu lat, które upłynęły od czasów zastosowania iperytu siarkowego, stanowi on w dalszym ciągu realne zagrożenie dla ludzi i środowiska, ze względu na ogromne ilości zatopionej, głównie w Morzu Bałtyckim, amunicji chemicznej [5-8]. Pozostałości arsenału broni chemicznej są odnajdywane również na poligonach i składowiskach wojskowych oraz miejscach bitew [9, 10]. Trudności w analizie tej substancji oraz skutecznym procesie likwidacji skażeń wynikają z jej małej lotności i niewielkiej rozpuszczalności w wodzie. Właściwości te generują pytanie: czy substancja o tak małej lotności może unieść się na wysokość zagrażającą porażeniem górnych dróg oddechowych człowieka oraz czy przyrządy do detekcji skażeń umieszczone w pojazdach do tego przeznaczonych [11-13] na wysokości ok. 150 cm będą w stanie wykryć jej pary? Pytania te stanowią podstawę badań opisanych w tej pracy. Są one istotne dla oceny zagrożenia w przypadku wystąpienia skażenia bojowymi środkami trującymi i innymi substancjami toksycznymi podczas celowych działań bądź zdarzeń przypadkowych [14]. Celem badań było znalezienie odpowiedzi na pytanie, jak szybko i na jaką wysokość od źródła emisji mogą unieść się pary substancji o małej lotności, podobnej do lotności iperytu siarkowego.

W celu lepszego poznania zagadnienia należy wspomnieć o dwóch istotnych, poruszanych w pracy parametrach: lotności i dyfuzji. W potocznym rozumieniu lotność to pojęcie względne, wykorzystywane głównie jako porównanie łatwości parowania, która jest związana z temperaturą wrzenia lub możliwością sublimacji danej substancji. Lotność, a ściślej aktywność ciśnieniowa cząstkowa, wyrażana jest jako stężenie składnika roztworu (czyli ciśnienie cząstkowe) wprowadzone do stałej równowagi, co powoduje uzyskanie nowej stałej, niezależnej od wartości ciśnienia.

W ujęciu termodynamicznym lotność  $f$  jest rozpatrywana jako efektywne ciśnienie gazu rzeczywistego stanowiące funkcję ciśnienia i temperatury. Definiowana jest wówczas wzorem (1):

$$G_m = G_m^0 + RT \ln \left( \frac{f}{p^0} \right), \quad (1)$$

gdzie:  $G_m^0$  — cząstkowy molowy potencjał termodynamiczny składnika roztworu,  
 $p^0$  — ciśnienie standardowe [Pa],  
 $T$  — temperatura [K],  
 $R$  — uniwersalna stała gazowa [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ].

Współczynnik lotności  $\varnothing$  jest bezwymiarowy i zależy od temperatury, ciśnienia i rodzaju gazu, a dokładniej od ściśliwości danego gazu  $Z$ , i jest definiowany wzorem (2):

$$\varnothing = \frac{f}{p}$$

$$\ln \varnothing = \int_0^p \frac{Z-1}{p} dp. \quad (2)$$

gdzie:  $Z = \frac{pV_m}{RT}$  — współczynnik ściśliwości gazu o objętości molowej  $V_m$  [ $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

Jeśli wiadomo, jak ściśliwość gazu zmienia się z ciśnieniem, wzrastającym od zera do  $p$ , można wyznaczyć współczynnik lotności i powiązać lotność z ciśnieniem gazu.

Ujęcie matematyczne, wyrażające się równaniem różniczkowym cząstkowego molowego potencjału termodynamicznego składnika roztworu oraz substancji czystej, w odniesieniu do substancji gazowej, pozwala stwierdzić, że w przypadku składnika roztworu gazowego aktywność ciśnieniowa cząstkowa  $f$  obejmuje wpływ takich czynników jak: stężenie roztworu gazowego, oddziaływania międzycząsteczkowe oraz ciśnienie na molowy potencjał termodynamiczny  $G_m$  [15-17].

Dyfuzja to przemieszczanie się materii w kierunku przeciwnym do gradientu stężeń — występuje w układach, które nie są w stanie równowagi w obrębie jednej fazy. Takie przemieszczanie materii jest wynikiem samorzutnego dążenia cząsteczek do rozprzestrzeniania się w myśl II zasady termodynamiki i dążenia do osiągnięcia maksimum entropii lub — w przypadku warunków izotermiczno-izobarycznych — do obniżenia entalpii swobodnej. Opis ten pozwala na zdefiniowanie iluzorycznej siły napędzającej to zjawisko. Główne założenia dyfuzji opisują dwa równania obrazujące prawa Ficka. Z pierwszego prawa Ficka (równanie 3) wynika, że dyfuzja jest tym szybsza, im bardziej zmienia się stężenie pary przy przejściu od jednego miejsca do drugiego. Prawo to przyjmuje więc nierówność stężenia za warunek dyfuzji.

$$J(\text{materia}) \sim \frac{dN}{dx}, \quad (3)$$

gdzie:  $J$  — strumień migracji materii (liczba cząsteczek przechodzących przez powierzchnię jednego metra kwadratowego w czasie jednej sekundy [liczba lub ilość  $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]),  
 $N$  — liczbowa gęstość cząsteczek [liczba  $\cdot \text{m}^{-3}$ ],  
 $x$  — odległość [m].

Nie ma wypadkowego przepływu materii, gdy stężenie jest jednorodne ( $dN/dx = 0$ ). Ponieważ materia przenoszona jest w kierunku przeciwnym do gradientu stężenia (od większego do mniejszego stężenia), dla ujemnych wartości  $dN/dx$  strumień ma wartość dodatnią. W związku z tym współczynnik proporcjonalności w równaniu (3) musi być ujemny. Wzór ten przyjmuje zatem postać (4):

$$J(\text{materia}) = -D \frac{dc}{dt}, \quad (4)$$

gdzie:  $D$  — współczynnik dyfuzji gazowej [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  
 $t$  — czas [s],  
 $c$  — stężenie [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ].

Dyfuzję prostą charakteryzuje równanie obrazujące drugie prawo Ficka (5).

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Z równania tego wynika, że szybkość zmian stężenia w danym punkcie jest proporcjonalna do krzywizny zależności stężenia od odległości drugiego punktu. Jeśli stężenie od jednego punktu do drugiego zmienia się gwałtownie (tzn. jeśli jego rozkład jest silnie pofałdowany), to zmienia się szybko w czasie. Tam, gdzie krzywizna jest dodatnia, z czasem następuje wzrost stężenia. Tam, gdzie krzywizna jest ujemna, stężenie z czasem maleje. Natomiast w przypadku zerowej krzywizny stężenie nie zmienia się w czasie. Jeżeli stężenie maleje liniowo z odległością, to w dowolnym punkcie jest stałe, ponieważ napływ cząsteczek jest dokładnie zrównoważony ich odpływem. Szybkość dyfuzji zależy od temperatury, gradientu stężenia, lepkości roztworu i wymiarów dyfundujących cząstek. Wzrasta ze wzrostem temperatury i gradientu stężenia, maleje ze wzrostem lepkości roztworu i wielkości cząstek. Dyfuzja występuje często wraz z konwekcją, czyli transportem cząsteczek wynikającym z ruchu płynącego płynu [17-20].

Podczas badań podjęto próbę możliwie jak najlepszego odwzorowania warunków rzeczywistych. Ze względów bezpieczeństwa użyto imitatorów iperytu siarkowego jako przedstawiciela mało lotnych bojowych środków trujących, dobranych pod kątem podobnych lotności. Do eksperymentów wykorzystano specjalnie zaprojektowaną i zbudowaną aparaturę. Do analizy stężenia badanych substancji w powietrzu wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony z detektorem emisji atomowej (GC-AED).

## 2. Metodyka badań

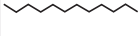
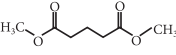
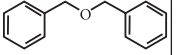
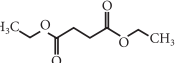
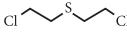
Z uwagi na to, że praca miała na celu lepsze poznanie zjawiska dyfuzji substancji o niskich lotnościach, postanowiono przeprowadzić eksperymenty w dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował wyznaczenie stężenia pary nasyconej dla danego związku. Etap drugi polegał na oszacowaniu czasu osiągnięcia stanu równowagi ciecz-para. Do etapu pierwszego początkowo wykorzystano fiołki o objętości ok. 21,5 ml zakapslowane korkiem z septą, w których wcześniej umieszczono dokładne ilości badanych substancji i pozostawiono na minimum 24 godziny w celu ustalenia się stanu równowagi ciecz-para. Próbkę fazy nadpowierzchniowej pobierano za pomocą mikrostrzykawki gazowej. Jednak ze względu na zbyt duży rozrzut wyników przeprowadzonych badań powtórzono je, wykorzystując pipety gazowe o objętości około 500 ml. Jako stężenie pary nasyconej przyjęto wartość stężenia par w powietrzu nad badaną próbką cieczy, które nie ulegało zmianie, pomimo tego, że próbki fazy nadpowierzchniowej pobierano z nadwyżki ilości parującej cieczy. Etap drugi polegał na wyznaczeniu czasu osiągnięcia równowagi ciecz-para dla substancji mało lotnych w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków rzeczywistych. W tym celu wykorzystano aparaturę umożliwiającą umieszczenie naczynia z cieczą na określonym poziomie i pobieranie próbek gazowych z fazy nadpowierzchniowej w określonej odległości od powierzchni badanej substancji (źródła emisji). Jako czas osiągnięcia równowagi wybrano najmniejszą wartość, przy której wykres zależności sygnału od czasu osiągał plateau.

## 3. Odczynniki

Do badań wykorzystano nietoksyczne substancje chemiczne o lotności zbliżonej do lotności iperytu siarkowego. Właściwości fizykochemiczne badanych substancji oraz iperytu siarkowego zestawiono w tabeli 1.

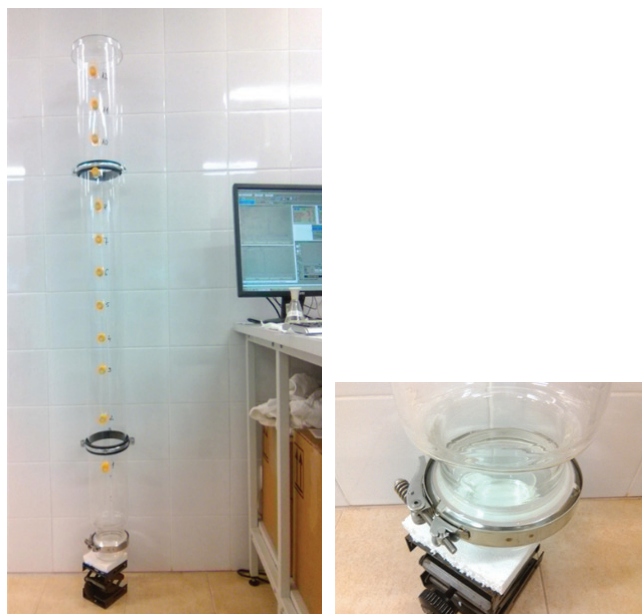
TABELA 1

Właściwości fizykochemiczne odczynników wykorzystywanych do badań  
oraz iperytu siarkowego [21-46]

Nazwa	Dodekan	Glutaran dimetylu	Eter dibenzylu	Bursztynian dietylu	Iperyty siarkowy
Wzór sumaryczny	$C_{12}H_{26}$	$C_7H_{12}O_4$	$(C_6H_5CH_2)_2O$	$C_8H_{14}O_4$	$C_4H_8Cl_2S$
Wzór strukturalny					
CAS	112-40-3	1119-40-0	103-50-4	123-25-1	505-60-2
Masa molowa [g/mol]	170,34	160,17	198,27	174,20	159,08
Temp. topnienia [°C]	-9,61	-42,5	3,6	-21,53	14,45
Temp. wrzenia [°C]	216,3	214,14	295-298	217,65	218
Gęstość (20°C) [g/ml]	0,749	1,0876	1,0428	1,03978	1,275
Ciśn. par (20°C) [mmHg]	0,3	0,2	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,05086	0,069
Lotność (20°C) [mg/m <sup>3</sup> ]	753,12	1053,14	513,13	740,14	597,93
Rozpuszczalność w wodzie [g/L]	nierozpuszczalny	53,00	0,04 (35°C)	2,00 (25°C)	0,92
Indeks retencji	1200	1105	1620,2	1149	1082,9
Log $K_{ow}$	6,10	brak danych	3,31	1,26	1,37

## 4. Aparatura

Do przeprowadzenia pierwszego etapu badań wykorzystano szklane pipety gazowe o objętości ok. 500 ml oraz mikrostrzykawkę gazową. Aparaturę, którą stosowano do badań lotności, stanowiła szklana rura o średnicy 140 mm. Miała dwanaście otworów ustawionych w jednym rzędzie, zakończonych korkiem z septą, które umożliwiały pobranie próbek fazy gazowej z różnych odległości od źródła parującej cieczy. Część dolna rury miała dołączany element szklany, pozwalający na umieszczenie w nim naczyń z badaną substancją. Część górną można było pozostawić otwartą bądź przykryć np. szalką szklaną. Aparatura miała objętość około 25,5 dm<sup>3</sup>. Jej zdjęcie zostało pokazane na rysunku 1.



Rys. 1. Zdjęcia aparatury szklanej, za pomocą której wykonano badania  
Źródło: ze zbiorów własnych

## 5. Sprzęt analityczny

Do analizy próbek wykorzystano chromatograf gazowy HP Model 6890 sprzężony z detektorem emisji atomowej Hewlett-Packard, Wilmington, DE. Tej samej aparatury użyto w pracach [5-6]. Gazem nośnym był hel. Parametry pracy chromatografu dobrano doświadczalnie, uwzględniając skład chemiczny wybranych analitów, ich indeks retencji, optymalną objętość dozowanej próbki oraz temperaturę kolumny

i dozownika, a także dzielnik strumienia gazu w dozowniku. Czas retencji dobrano na podstawie indeksu retencji danego związku i uregulowano, korzystając z jego zależności od temperatury, w taki sposób, aby analiza była przeprowadzana w jak najkrótszym czasie przy otrzymaniu zadowalającego rozdzielania pików. Z uwagi na fakt, że wszystkie wybrane anality zawierają węgiel, postanowiono przeprowadzać analizy z wykorzystaniem najbardziej czułego kanału węglowego: C-193. Ponieważ analizowano związki na bardzo niskich poziomach stężeń, mniej czuły kanał węgla (C-179) nie dawał zadowalających wyników. W trakcie analiz par związków substancji wzorcowych zaobserwowano występowanie na chromatogramie dodatkowego pików. Ustalono, że pochodzi on od ditlenku węgla zawartego w powietrzu. W celu poprawnego odróżnienia pików pochodzących od analitu i pików pochodzących od CO<sub>2</sub> analizę przeprowadzano dodatkowo przy aktywnym kanale azotu N-174. Stanowił on kanał odniesienia, gdyż pik pochodzący z powietrza miał taki sam czas retencji zarówno w przypadku kanału C-193 (dla ditlenku węgla), jak i N-174 (dla azotu). Zastosowanie kanału azotu okazało się przydatne również w późniejszych badaniach, gdyż został on wykorzystany jako wzorzec wewnętrzny. Wartość sygnału analitycznego dla tego pierwiastka była bowiem stała, co pozwoliło na obliczenie współczynnika korekcyjnego na podstawie jego wartości, w przypadkach, gdy stężenie azotu w próbce znacznie różniło się od stałej wartości z powodu fluktuacji aparaturowych. Najlepsze rozdzielanie pików otrzymano przy zastosowaniu warunków, których wartości zamieszczono w tabeli 2.

TABELA 2

## Charakterystyka parametrów pracy chromatografu

Rodzaj kolumny	kapilarna InertCap 5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) (GL Sciences)	
Temperatura dozownika	270°C	
Temperatura kolumny	260°C — dla DBE 200°C — dla pozostałych imitatorów	
Objętość badanej substancji	100 μl	
Przepływ gazu nośnego	1 ml/min	
Dzielnik strumienia gazu w dozowniku	10:1	
Kanał analizowanego pierwiastka	C-193	
Kanał dodatkowego pierwiastka	N-174	
Czas retencji badanych imitatorów [min]	C-12	2,7
	GDM	3,1
	DBE	3,3
	BDE	3,0

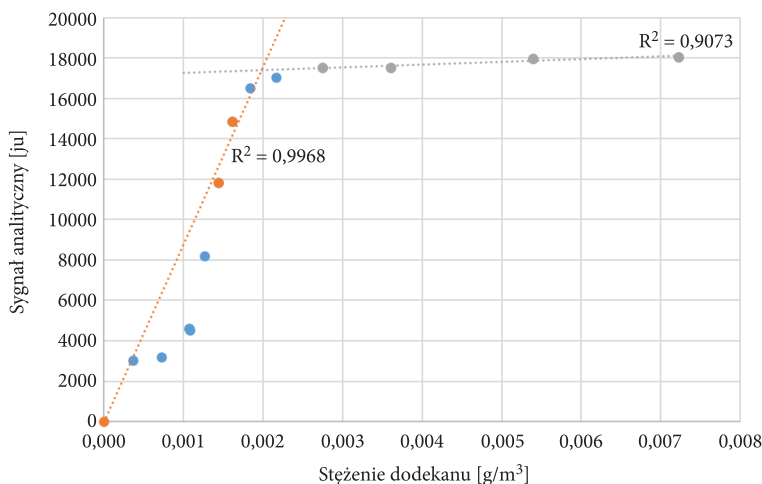


## 6. Wyniki

### 6.1. Etap I. Wyznaczenie wartości stężenia pary nasyconej badanych substancji

Etap pierwszy obejmował umieszczenie w pipetach gazowych różnych, precyzyjnie odmierzonych objętości badanych substancji i pozostawienie na minimum 24 godziny. Po tym czasie za pomocą mikrostrzykawki gazowej pobierano do analizy chromatograficznej próbki fazy nadpowierzchniowej o objętości 100  $\mu\text{l}$ . Badania prowadzono w temperaturze pokojowej ( $23^{\circ}\text{C}$ ). Dla każdego stężenia analitu dokonano nie mniej niż pięciu pomiarów i uśredniono wyniki pola powierzchni otrzymanych pików. Wartości stężeń analitów w poszczególnych próbkach, wyliczone na podstawie objętości pipety, do której dodano odpowiednią ilość badanej cieczy, jak również wartości pola powierzchni obserwowanych pików dla uśrednionych wyników kilkakrotnych pomiarów zestawiono w tabeli 3. Na podstawie uzyskanych wyników stworzono wykresy (rys. 2-5).

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono maksymalne stężenia par danego analitu. Wynoszą one odpowiednio: dodekan  $1840 \pm 1\%$   $\text{mg}/\text{m}^3$ , glutaran dimetylu  $6960 \pm 1\%$   $\text{mg}/\text{m}^3$ , eter dibenzylu  $8342 \pm 1\%$   $\text{mg}/\text{m}^3$ , bursztynian dietylu  $8422 \pm 1\%$   $\text{mg}/\text{m}^3$ . Wyniki zobrazowano na wykresach (rys. 2-5). Jako stężenie, przy którym dochodzi do równowagi ciecz-para, przyjęto najniższe stężenie, dla którego wykres osiąga plateau.

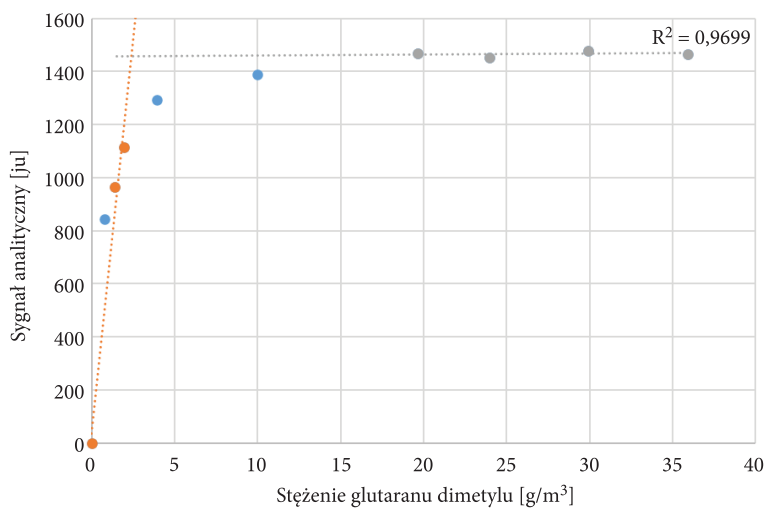


Rys. 2. Wykres zależności pola powierzchni pików (sygnału analitycznego) od stężenia dodekanu w pipecie gazowej

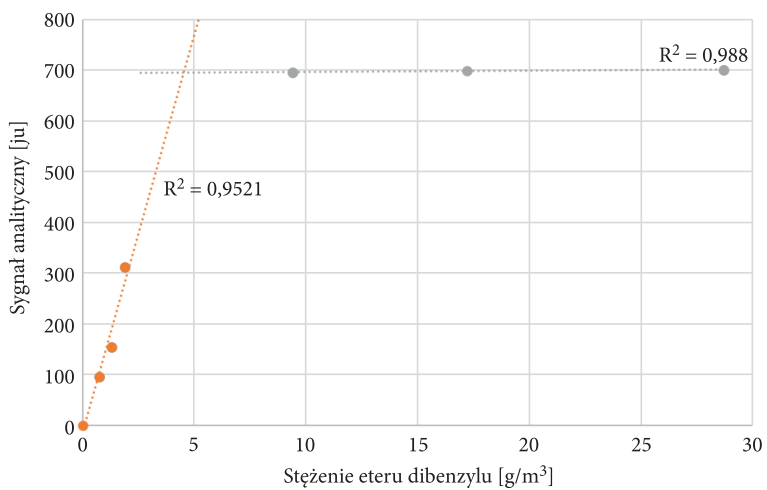
TABELA 3

Stężenia analitów w poszczególnych próbkach i uzyskane wartości sygnału analitycznego

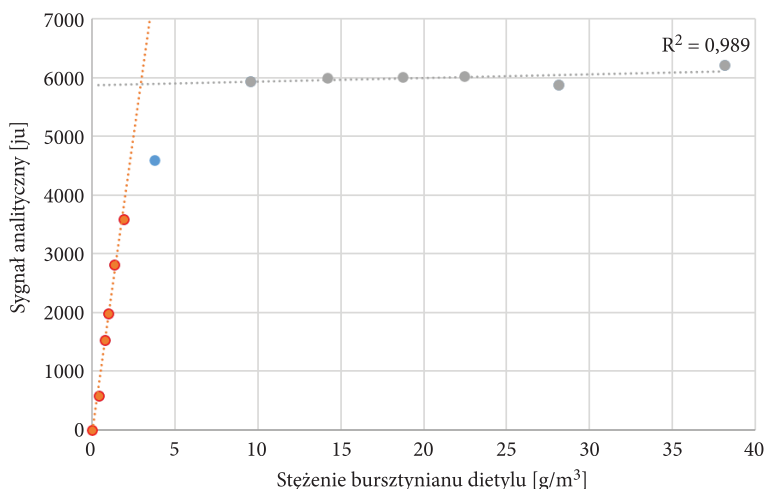
Substancja	Lp.	Objętość pipety gazowej [ml]	Dodana objętość analitu [ $\mu$ l]	Stężenie analitu [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	Średnia powierzchnia piku
DODEKAN	1.	549,35	0,2	0,2727	3037,75
	2.	555,57	0,4	0,5393	3216,46
	3.	555,57	0,6	0,8089	4585,17
	4.	554,16	0,7	0,9461	8210,49
	5.	554,16	0,8	1,08128	11835,81
	6.	556,47	0,9	1,2114	14868,27
	7.	545,34	1,0	1,3735	16499,50
	8.	554,16	1,2	1,6219	17038,10
	9.	545,34	1,5	2,0602	17532,20
	10.	555,57	2,0	2,6963	17520,87
	11.	556,47	3,0	4,0380	17950,88
	12.	554,16	4,0	5,4064	18050,80
GDM	1.	549,35	0,4	0,7919	844,70
	2.	555,57	0,7	1,3703	965,00
	3.	554,16	1,0	1,9626	1114,90
	4.	556,47	2,0	3,9089	1251,54
	5.	545,34	5,0	9,9718	1387,96
	6.	554,16	10,0	19,6261	1306,00
	7.	545,34	12,0	23,9816	1452,10
	8.	554,16	15,0	29,9153	1467,30
	9.	545,34	18,0	35,8983	1463,30
DBE	1.	556,47	0,4	0,7496	95,92
	2.	555,57	0,7	1,3139	154,12
	3.	549,35	1,0	1,8982	311,17
	4.	554,16	5,0	9,4088	695,60
	5.	545,34	9,0	17,2098	697,79
	6.	545,34	15,0	28,6830	699,98
BDE	1.	549,35	0,2	0,3785	584,40
	2.	555,57	0,4	0,7486	1528,73
	3.	549,35	0,5	0,9492	1985,80
	4.	556,47	0,7	1,3079	2816,73
	5.	555,57	1,0	1,8683	3591,38
	6.	556,47	2,0	3,7367	4588,50
	7.	545,34	5,0	9,5330	5943,30
	8.	549,35	7,5	14,1945	5998,20
	9.	555,57	10,0	18,7141	6010,30
	10.	556,47	12,0	22,4206	6022,70
	11.	554,16	15,0	28,1447	5876,24
	12.	545,34	20,0	38,1258	6209,75



Rys. 3. Wykres zależności pola powierzchni piku (sygnału analitycznego) od stężenia glutaranu dimetylu w piecyce gazowej



Rys. 4. Wykres zależności pola powierzchni piku (sygnału analitycznego) od stężenia eteru dibenzylu w piecyce gazowej



Rys. 5. Wykres zależności pola powierzchni piku (sygnału analitycznego) od stężenia bursztynianu dietylu w pipiecie gazowej

## 6.2. Etap II. Oszacowanie czasu osiągnięcia stanu równowagi ciecz–para badanych substancji

Etap II podzielono na kolejne cztery etapy, aby sprawdzić oddziaływanie innych sił, np. grawitacji na szybkość dyfuzji. W tym celu przeprowadzono następujące badania:

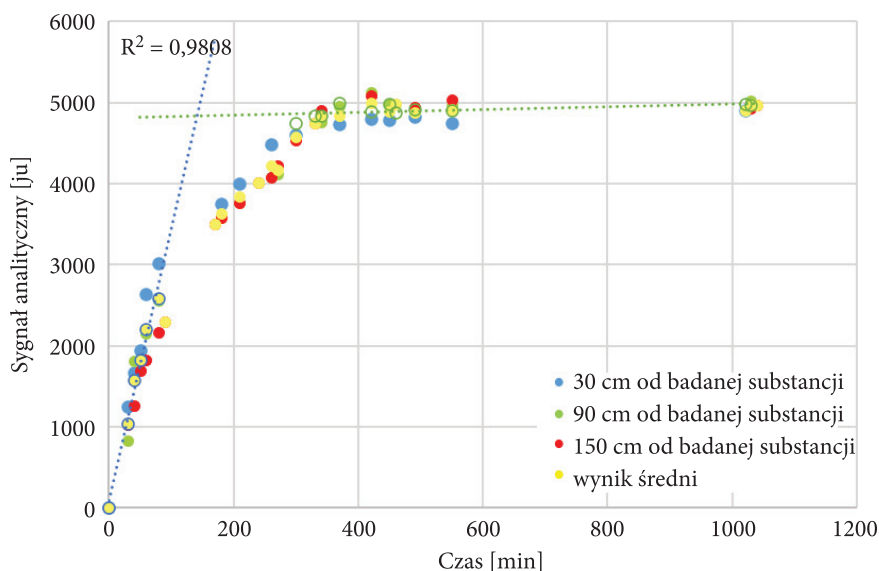
- parująca ciecz znajdowała się w dolnej części aparatury (górną część aparatury została przykryta elementem szklanym);
- parująca ciecz znajdowała się w dolnej części aparatury (górną część aparatury była odkryta);
- parująca ciecz znajdowała się w górnej części aparatury (górną część aparatury została przykryta elementem szklanym);
- aparaturę ułożono w położeniu poziomym i przy jednej z krawędzi umieszczono naczynie z cieczą.

Wyniki badań z etapu II d) nie dały miarodajnych wskazań, zatem nie zostały opisane w tej pracy. Poniżej przedstawiono opis i wyniki kolejnych faz drugiego etapu badań.

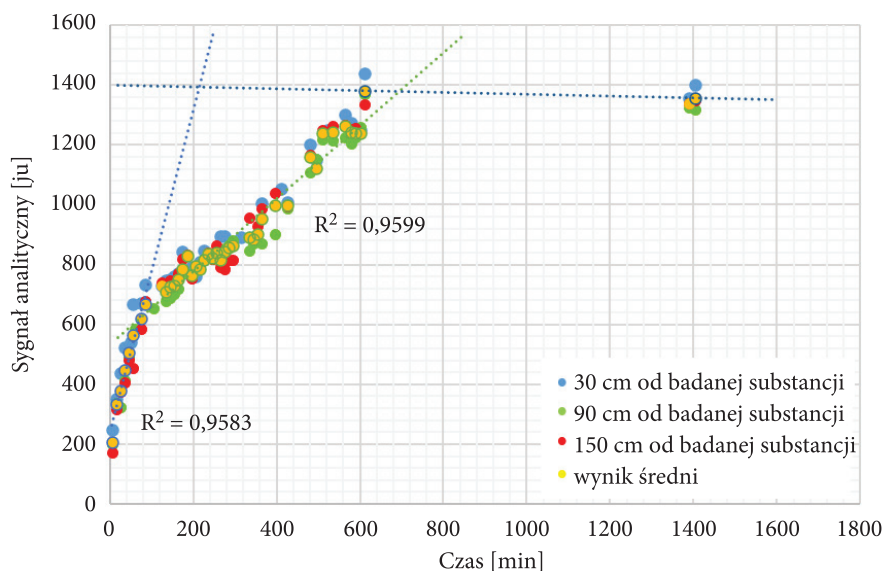
Ad a) Badania dyfuzji par wybranych substancji nielotnych zostały przeprowadzone poprzez umieszczenie w krystalizatorze 50,0 g badanej substancji. Krystalizator z cieczą znajdował się w dolnej części aparatury. Wylot układu (górną część) przykryto szalką Petriego odpowiednich rozmiarów. Czas pomiaru zaczęto mierzyć od momentu zakrycia aparatury. Pomiar prowadzono w stałej temperaturze — w laboratorium, gdzie dokonywano badań, wynosiła ona 23°C (pomieszczenie

klimatyzowane). Próbkę pobrano poprzez wkłucie igłą strzykawki gazowej o objętości 100  $\mu\text{l}$  przez septę korka do wewnątrz aparatury, dziesięciokrotnie przepłukano strzykawkę fazą gazową wypełniającą aparaturę, w celu wyrównania stężeń analitu w aparaturze i strzykawce, i dozowano tak pobraną próbkę o objętości 100  $\mu\text{l}$  do dozownika chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem emisji atomowej (GC-AED). Czas pomiędzy dozowaniem próbek z różnych poziomów wynosił w przybliżeniu od 1,5 minuty do 2 minut. Badania prowadzono do momentu uzyskania pewności, że w aparaturze została osiągnięta równowaga ciecz-para, a para nad cieczą jest nasycona, co objawiało się brakiem zmian sygnału analitycznego podczas dozowania kolejnych próbek pobranych z zaprojektowanej aparatury. Na kolejnych rysunkach (6-11) zamieszczono wykresy przedstawiające zależności pola powierzchni pików od czasu, jaki upłynął od początku emisji danego imitatora z różnych, ale konkretnie określonych poziomów aparatury, a także wartość średnią dla tych pomiarów.

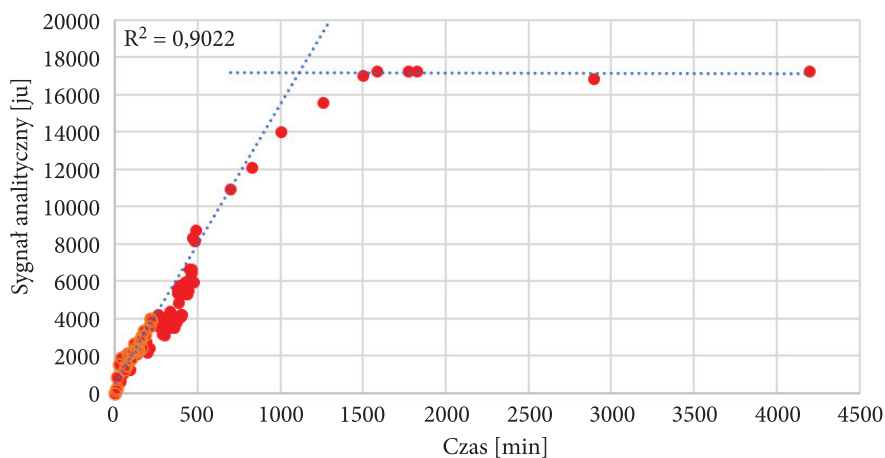
Na podstawie wyników badań stwierdzono, że dyfuzja w gazach postępuje bardzo szybko, a prawie jednakowe stężenie ustala się praktycznie niemal natychmiast w całej objętości aparatury. W związku z tą sytuacją pomiary dla kolejnych związków postanowiono przeprowadzić tylko dla jednego poziomu poboru próbek z aparatury.



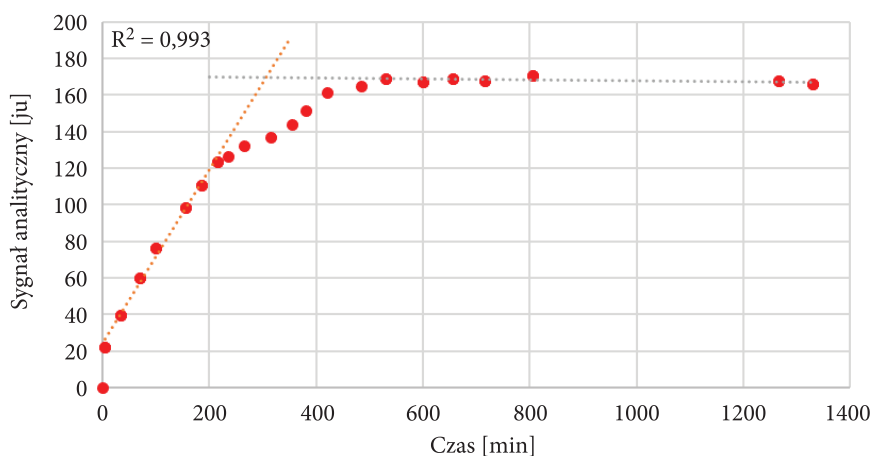
Rys. 6. Wykres zależności pola powierzchni pików od czasu, jaki upłynął od początku emisji par bursztynianu dietylu do momentu pobrania próbki gazowej (powietrza zawierającego pary imitatora) dla poszczególnych wysokości króćców poboru próbek, wraz z uśrednioną wartością sygnału analitycznego dla tych pomiarów. Źródło par bursztynianu dietylu na dole zakrytej od góry aparatury



Rys. 7. Wykres zależności pola powierzchni piku od czasu, jaki upłynął od początku emisji par glutaranu dimetylu do momentu pobrania próbki gazowej (powietrza zawierającego pary imitatora) dla poszczególnych wysokości króćców poboru próbek, wraz z uśrednioną wartością sygnału analitycznego dla tych pomiarów. Źródło par glutaranu dimetylu na dole zakrytej od góry aparatury

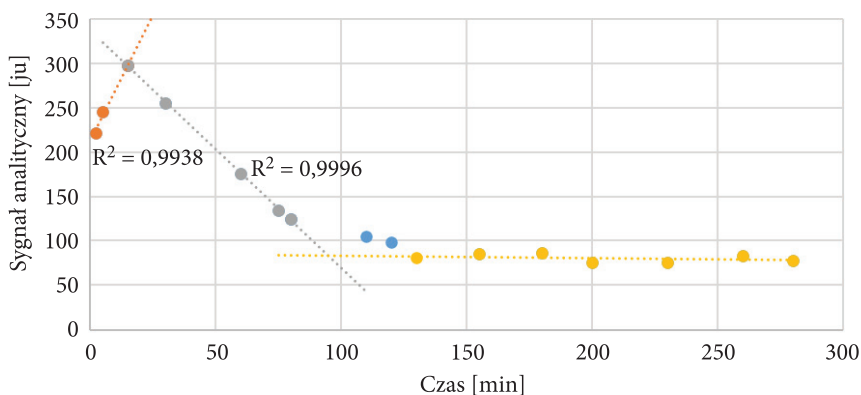


Rys. 8. Wykres zależności pola powierzchni piku od czasu, jaki upłynął od początku emisji par dodekanu do momentu pobrania próbki gazowej (powietrza zawierającego pary imitatora) na wysokości około 90 cm od parującej cieczy (pośredniego króćca poboru próbek). Źródło par dodekanu na dole zakrytej od góry aparatury

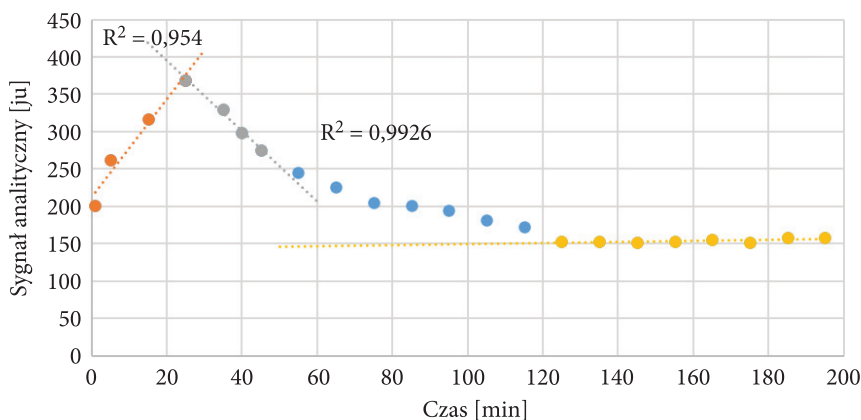


Rys. 9. Wykres zależności pola powierzchni pików od czasu, jaki upłynął od początku emisji par eteru dibenzylu do momentu pobrania próbki gazowej (powietrza zawierającego pary imitatora) na wysokości pośredniego króćca poboru próbek (około 90 cm od parującej cieczy). Źródło par eteru dibenzylu na dole zakrytej od góry aparatury

Ad b) W celu lepszego odwzorowania warunków środowiskowych powtórzono doświadczenia, wykorzystując aparaturę pozbawioną górnego przykrycia. W takim przypadku możliwa była większa ingerencja powietrza znajdującego się w laboratorium. Pomieszczenie laboratoryjne jest klimatyzowane, zatem oprócz stałej temperatury (23°C) charakteryzuje się niewielkimi ruchami mas powietrza. Pozwoliło to na jeszcze lepsze odtworzenie warunków terenowych, zakładając stabilną pogodę bez opadów atmosferycznych. Procedura wykonania badań była analogiczna jak w pkt a). Wyniki badań w postaci wykresów zamieszczono na kolejnych rysunkach (10-12). Z uwagi na fakt, że sygnały analityczne pochodzące od eteru dibenzylu były na poziomie szumów przez długi okres prowadzenia pomiarów, w pracy nie uwzględniono wyników pomiarów dla tego związku.

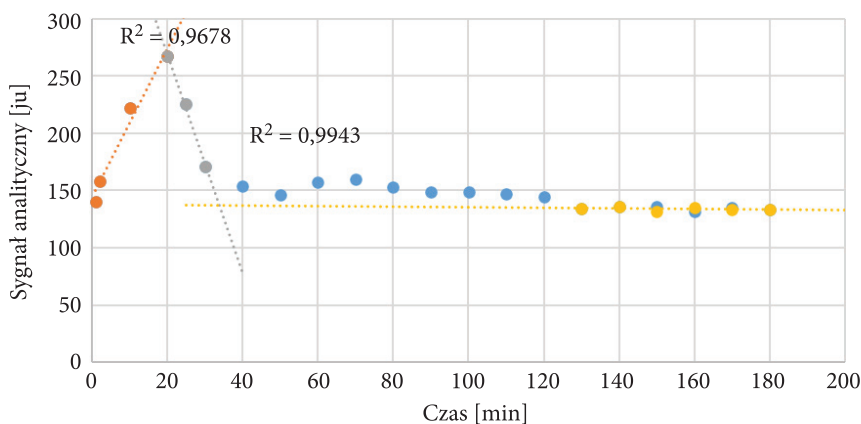


Rys. 10. Wykres zależności pola powierzchni pików od czasu, jaki upłynął od początku emisji par bursztynianu dietylu do momentu pobrania próbki gazowej (powietrza zawierającego pary imitatora) na wysokości dolnego króćca poboru próbek (około 30 cm od parującej cieczy). Źródło par bursztynianu dietylu na dole aparatury. Aparatura pozbawiona górnego przykrycia



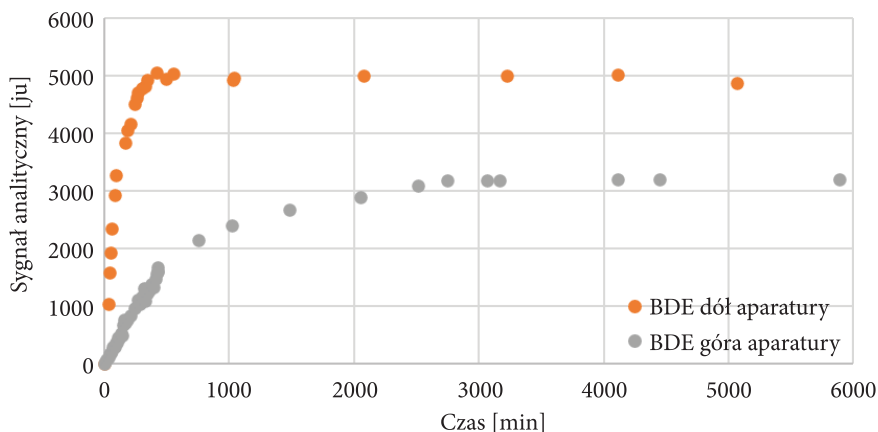
Rys. 11. Wykres zależności pola powierzchni pików od czasu, jaki upłynął od początku emisji par glutaranu dietylu do momentu pobrania próbki gazowej (powietrza zawierającego pary imitatora) na wysokości dolnego króćca poboru próbek (około 30 cm od parującej cieczy). Źródło par glutaranu dietylu na dole aparatury. Aparatura pozbawiona górnego przykrycia





Rys. 12. Wykres zależności pola powierzchni pików od czasu, jaki upłynął od początku emisji par dodekanu do momentu pobrania próbki gazowej (powietrza zawierającego pary imitatora) na wysokości dolnego króćca poboru próbek (około 30 cm od parującej cieczy). Źródło par dodekanu na dole aparatury. Aparatura pozbawiona górnego przykręca

Ad c) Aby ocenić wpływ sił grawitacji na szybkość ustalenia się równowagi ciecz-para, postanowiono powtórzyć doświadczenie, zmieniając miejsce umieszczenia naczynia z cieczą będącą źródłem par. Badania zostały przeprowadzone w sposób analogiczny do badań czasu potrzebnego do osiągnięcia stanu równowagi ciecz-para w aparaturze zamkniętej, gdzie parująca ciecz była w dolnej części aparatury, z tą różnicą, że w tym przypadku naczynie z substancją ciekłą znajdowało się w odległości około 1 cm od górnej powierzchni aparatury. Do badań wybrano związek o lotności najbardziej zbliżonej do lotności iperytu siarkowego — bursztynian dietylu. Próbkę pobierano z poziomu najniższego — ok. 30 cm od dna aparatury, położonego najdalej od naczynia z cieczą. W celu lepszego porównania wyników badań w przypadku umiejscowienia źródła parującej cieczy na dole lub na górze aparatury nałożono na siebie wykresy otrzymane dla bursztynianu dietylu. Wyniki zobrazowano w postaci wykresu na rysunku 13.



Rys. 13. Zestawienie zależności pola powierzchni pików od czasu [min] badania przeprowadzanego dla bursztynianu dietylu, w przypadku aparatury uszczelnionej, gdzie naczynie z cieczą znajdowało się w górnej (kolor szary) oraz w dolnej (kolor pomarańczowy) części aparatury

## 7. Dyskusja

Wyniki badań etapu I umieszczono w tabeli 4.

TABELA 4

Maksymalne stężenie par uzyskane dla badanych substancji

Badana substancja	Maksymalne stężenie par
Dodekan	1840 ±1% mg/m <sup>3</sup>
Glutaran dimetylu	6960 ±1% mg/m <sup>3</sup>
Eter dibenzylu	8342 ±1% mg/m <sup>3</sup>
Bursztynian dietylu	8422 ±1% mg/m <sup>3</sup>

Wyniki badań etapu II zależą od sposobu przeprowadzenia badań i rodzaju analitu. Czas osiągnięcia równowagi ciecz–para dla poszczególnych analitów w aparaturze zakrytej od góry, gdzie parująca ciecz znajdowała się na dole, został pokazany w tabeli 5.

Z danych zaprezentowanych na rysunku 13 wynika, że czas osiągnięcia stanu równowagi ciecz–para jest znacznie dłuższy w przypadku, gdy badana substancja (źródło par) znajdowała się w górnej części aparatury, niż gdy naczynie z cieczą znajdowało się w jej dolnej części. W obu eksperymentach aparatura była zamknięta z każdej strony. Próbkę pobierano z poziomu położonego najdalej od źródła par.

Czas osiągnięcia stanu pary nasyconej w przypadku, gdy źródło par znajdowało się na dole, wynosi około 5,5 godziny, natomiast czas osiągnięcia równowagi ciecz–para w aparaturze, gdzie źródło par znajdowało się w jej górnej części, wynosi około 2745 minut, czyli około 46 godzin.

Odmierna sytuacja, dobrze zobrazowana w postaci krzywej na wykresach (rys. 10-12), występowała w przypadku ustalania się stanu równowagi ciecz–para dla badanych związków, podczas gdy aparatura była odkryta od góry. Wykres przedstawiony na rysunku 10 pokazuje prawie liniowy wzrost stężenia analitu w fazie gazowej, aż do uzyskania maksimum po około 15 minutach. Następnie obserwuje się prawie liniowy spadek stężenia analitu. Z biegiem czasu spadek ciśnienia staje się coraz wolniejszy, aż do uzyskania stałej wartości w czasie. Czas, po którym stężenie par bursztynianu dietylu nie ulega zmianie, a wykres przyjmuje swoje plateau, to około 130 minut. Wykres przedstawiony na rysunku 11 ma analogiczny przebieg — stężenie par glutaranu dimetylu wzrasta liniowo do 15 minuty, po czym spada aż do uzyskania plateau po około 125 minutach. Dla dodekanu (rys. 12) maksimum jest osiągnięte po 20 minutach, a brak zmiany stężenia analitu w czasie po około 130 minutach. Zestawienie wyników pokazano w tabeli 5.

TABELA 5

Czas osiągnięcia równowagi ciecz–para i stężenie pary nasyconej w aparaturze zakrytej od góry dla poszczególnych analitów wraz z wyliczoną dla nich wartością lotności

Badana substancja	Stężenie pary nasyconej $\pm 1\%$ [mg/m <sup>3</sup> ]	Czas osiągnięcia równowagi ciecz–para [min]	Czas osiągnięcia równowagi (odkryta aparatura) [min]
Dodekan	1840	1500	130
Glutaran dimetylu	6960	610	125
Eter dibenzylu	8342	510	niemiarodajne wyniki
Bursztynian dietylu	8422	340	130

## 8. Podsumowanie

Głównym celem pracy było lepsze poznanie procesu dyfuzji czterech mało lotnych, nietoksycznych substancji, aby ocenić zachowanie się mało lotnych bojowych środków trujących w warunkach zbliżonych do rzeczywistych w środowisku naturalnym. Badania te są przydatne do oceny kinetyki wzniesienia się par takich substancji na wysokość ok. 150 cm od powierzchni ziemi. Wartość ta stanowi średnią wysokość, na jakiej znajdują się górne drogi oddechowe człowieka oraz urządzenia służące do wykrywania skażeń zamontowane na pojazdach mechanicznych.

Aby osiągnąć ten cel, przeprowadzono badania, których wyniki pozwoliły na wyznaczenie niżej wymienionych parametrów:

- a) stężenia pary nasyconej wykorzystywanych imitatorów iperytu siarkowego;
- b) czasu osiągnięcia równowagi ciecz–para dla każdej z badanych substancji w układzie zamkniętym, gdy źródło par (badana ciecz) znajdowało się na dnie zaprojektowanej do badań aparatury;
- c) czasu osiągnięcia równowagi ciecz–para dla każdego z imitatorów w układzie otwartym, gdy badana ciecz znajdowała się na dnie aparatury;
- d) czasu osiągnięcia równowagi ciecz–para dla każdego z imitatorów w układzie zamkniętym, gdy badana substancja znajdowała się w górnej części aparatury.

Pierwszy etap badań pozwolił na eksperymentalne wyznaczenie stężenia pary nasyconej analizowanych substancji. Kolejny etap doświadczeń umożliwił określenie czasu osiągnięcia stanu równowagi ciecz–para w różnych warunkach. Wykonane badania pozwoliły na ocenę wpływu pola grawitacyjnego na szybkość dyfuzji oraz wpływu powietrza na ten proces. Wyniki otrzymane dla poszczególnych serii badań mają podobne charakterystyki dla każdej badanej substancji, co może świadczyć o właściwym doborze metody analitycznej oraz poprawnym przeprowadzeniu badań.

## 9. Wnioski

- Stężenia par badanych mało lotnych substancji rosną do pewnego momentu liniowo, następnie obserwuje się spadek szybkości narostu stężeń w czasie, aż do osiągnięcia stałej wartości. Czas osiągnięcia stałej wartości stężenia danego imitatora iperytu jest czasem osiągnięcia stanu równowagi ciecz–para.
- Stężenie analitu w próbce pobranej z odległości około 30 cm od powierzchni badanej cieczy wyrównuje się w całej objętości aparatury (do wysokości około 150 cm od powierzchni badanej cieczy) w ciągu około 2 minut. To zjawisko jest jednak sprzeczne z danymi literaturowymi, dlatego można przyjąć, że oprócz procesu dyfuzji w objętości aparatury występują dodatkowe procesy powodujące zwiększenie szybkości ustalania się jednakowego stężenia na wszystkich poziomach. Przykładem takiego oddziaływania może być konwekcja pod wpływem lokalnych różnic temperatur.
- Osiągnięcie stanu równowagi dynamicznej ciecz–para dla badanych substancji cechujących się małą wartością lotności wynosi od 6 do 25 godzin (w przypadku gdy badana substancja znajdowała się w dolnej części aparatury), przy czym w badaniach etapu II nie osiągnięto stężenia pary nasyconej wyliczonego na podstawie wyników etapu I.

- Na podstawie zestawienia wyników pomiarów dla doświadczeń, w których parująca ciecz znajdowała się na różnym poziomie aparatury, można zaobserwować, że dla analizowanego związku nie istnieje znaczący wpływ pola grawitacyjnego (sił grawitacji) na unoszenie się cząsteczek analitu w fazie gazowej. Nie wyklucza się jednak działania tych sił na cząsteczki gazu obojętnego (powietrza) wpływającego do aparatury.
- Na podstawie wyników zestawionych w tabeli 5 można zauważyć, że im niższe jest stężenie wymagane do uzyskania stanu równowagi ciecz–para, tym dłuższy jest czas potrzebny do jego otrzymania. Lotność tych związków nie ma jednak znaczącego wpływu na czas osiągnięcia stanu równowagi ciecz–para.
- Należy pamiętać, że w warunkach rzeczywistych, w naturalnym środowisku występują nieco inne warunki, a zaprojektowana aparatura stanowi tylko uproszczony model warunków środowiskowych, nieuwzględniający działania na przykład warunków atmosferycznych, jednak z powodzeniem może być wykorzystywana do badań modelowych procesu dyfuzji dla mało lotnych związków.
- W celu lepszego śledzenia procesów dyfuzji proponuje się stworzenie aparatury wyposażonej w czujniki pozwalające rejestrować zmiany stężenia par analitu w czasie rzeczywistym na różnych wysokościach nad powierzchnią cieczy.
- Zasadne jest umieszczanie detektorów skażeń chemicznych w pojazdach na wysokości około 150 cm od powierzchni ziemi, gdyż przyrząd będzie w stanie wykryć skażenie, a wykryte stężenie środka trującego w powietrzu powinno być wiarygodne (zgodne ze stanem rzeczywistym), zakładając poprawność działania sprzętu. Jednocześnie należy zaznaczyć, że niezbędne jest stosowanie maski przeciwgazowej dla osób poruszających się po terenie skażonym mało lotnymi bojowymi środkami trującymi, np. iperytem siarkowym, gdyż stężenie par (pary nasyconej) takich substancji może bardzo szybko osiągnąć niebezpieczny poziom na wysokości powyżej 150 cm od powierzchni skażonej ziemi.

### Podziękowania

Autorka składa podziękowania:

Dr. hab. inż. Stanisławowi Popielowi za inspirację do wykonania opisanych w pracy badań oraz za cenne uwagi w czasie ich realizacji.

Prof. dr. hab. inż. Sławomirowi Neffe za pomoc w przygotowaniu manuskryptu i twórczą dyskusję nad niektórymi opisanymi w pracy problemami.

Artykuł powstał na bazie wyników zamieszczonych w zrealizowanej przez Autorkę pracy dyplomowej pt. *Badanie dyfuzji par związków chemicznych o niskiej lotności w powietrzu*.

Praca została częściowo sfinansowana z funduszków Ministerstwa Obrony Narodowej w ramach projektu badawczego GBMON/13-994/2018/WAT oraz Ministerstwa Edukacji i Nauki w ramach Uczelnianego Grantu Badawczego UGB nr 794/2022.

Artykuł wpłynął do redakcji 28.03.2022 r. Zatwierdzono do publikacji 5.04.2022 r.

Monika Kuligowska: <https://orcid.org/0000-0002-5112-3241>

#### LITERATURA

- [1] SCHLAGER N., WEISBLATT J., NEWTON D.E., *Chemical Compounds*, Thomson Gale, 2006.
- [2] KŁOSKE M., WITKIEWICZ Z., *Broń chemiczna XX i XXI wieku. Część 1. Bojowe środki trujące do czasów odkrycia środków fosforoorganicznych*, Biuletyn WAT, 68, 3, 2019, 95-118, DOI: 10.5604/01.3001.0013.5557.
- [3] HOENIG S.L., *Compendium of Chemical Warfare Agents*, Springer, New York, 2007.
- [4] BŁĄDEK J., *Broń chemiczna i toksyczne środki przemysłowe*, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa 2011.
- [5] MAZUREK M., WITKIEWICZ Z., POPIEL S., SŁIWAKOWSKI M., *Capillary gas chromatography—atomic emission spectroscopy—mass spectrometry analysis of sulphur mustard and transformation products in a block recovered from the Baltic Sea*, J. Chromatogr. A, 919, 2001, 133-145.
- [6] POPIEL S., WITKIEWICZ Z., SZEWCZUK A., *The GC/AED studies on the reactions of sulfur mustard with oxidants*, J. Hazard. Mat. B, 123, 2005, 94-111.
- [7] POPIEL S., NAWAŁA J., DZIEDZIC D., SODERSTROM M., VANNINEN P., *Determination of mustard gas hydrolysis products thiodiglycol and thiodiglycol sulfoxide by gas chromatography-tandem mass spectrometry after trifluoroacetylation*, Anal. Chem., 86, 2014, 5865-5872.
- [8] KNOBLOCH T., BELDOWSKI J., BÖTTCHER C., SÖDERSTRÖM M., RÜHL N., STERNHEIM J., *HELCOM. Chemical Munitions Dumped in the Baltic Sea. Report of the ad hoc Expert Group to Update and Review the Existing Information on Dumped Chemical Munitions in the Baltic Sea (HELCOM MUNI)*, Copenhagen 2013.
- [9] *Borne Sulinowo. Bezdomni wykopali beczki z iperytem*, WP.pl, 25.08.2009, <https://wiadomosci.wp.pl/borne-sulinowo-bezdomni-wykopali-beczki-z-iperytem-6031675118097025a>. [dostęp: 03.02.2022.].
- [10] *Włodarczyk S., Borne Sulinowo: Wojsko zabrało beczki z iperytem*, portal GS24.pl, 26.08.2009, <https://gs24.pl/borne-sulinowo-wojsko-zabralo-beczki-z-iperytem-zobacz-zdjecia-z-akcji/ar/5352778>. [dostęp: 03.02.2022.].
- [11] *Samochód do rozpoznania skażeń BRDM-2rs*, Chem. 272/78. 1978.
- [12] *Kołowy transporter opancerzony 8 x 8 ROSOMAK. Instrukcja eksploatacji*, Edycja III uzupełniona, 2005.
- [13] *Instrukcja obsługi. Sygnalizator skażeń chemicznych i promieniotwórczych „CHERDES II” Pimco*, Warszawa 2009.
- [14] TIMPERLEY C.M., FORMAN J.E., ABDOLLAHI M., AL-AMRI A.S., BAULIG A., BENACHOUR D., BORRETT V. et al., *Advice on assistance and protection provided by the Scientific Advisory Board of the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons: Part 3. On medical care and treatment of injuries from sulfur mustard*, Toxicology, vol. 463, 2021, 152967, DOI: 10.1016/j.tox.2021.152967.

- [15] TOMASSI W., JANKOWSKA H., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1980.
- [16] FULLER E.N., GIDDING J.C., *A Comparison of Methods for Predicting Gaseous Diffusion Coefficients*, University of Utah, Salt Lake City 1965.
- [17] ATKINS P., DE PAULA J., *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2016.
- [18] BZOWSKI J., *Współczynniki transportowe w gazach prostych i ich mieszaninach. Dyfuzja w mieszaninach wieloskładnikowych*, Biuletyn Instytutu Techniki Ciepłej Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 82, 1996, 41-50.
- [19] MARRERO T.R., MASON E.A., *Gaseous Diffusion Coefficients*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Brown University, Providence, 3, 1, 1972.
- [20] BODROVA A., BRILLIANTOW N., *Self-diffusion in Granular Gases: An Impact of Particles' Roughness*, Department of Physics, Moscow State University, Moscow, Department of Mathematics, University of Leicester, United Kingdom, 2012.
- [21] IN-YONG JEONG, RAK-HYUN KWON, SO-JIN PARK, YOUNG-YOON CHOI, *Solid—Liquid Equilibria, Excess Molar Volumes, and Deviations in the Molar Refractivity for the Binary Systems of Alamine 304-1 + Decane, Dodecane, or Dodecanol*, Journal of Chemical and Engineering Data, 59, 2, 2014, 289-294.
- [22] REIDY S., GEORGE D., AGAH M., SACKS R., *Temperature-programmed GC using silicon micro-fabricated columns with integrated heaters and temperature sensors*, Analytical Chemistry, 79, 7, 2007, 2911-2917.
- [23] LIU H., ZHU L., *Excess Molar Volumes and Viscosities of Binary Systems of Butylcyclohexane with n-Alkanes (C7 to C14) at T = 293.15 K to 313.15 K*, Journal of Chemical and Engineering Data, 59, 2, 2014, 369-375..
- [24] Cameo Chemicals, Chemical Datasheet: N-Dodecane, <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20320>, 1.05.2017.
- [25] COATES M., CONNELL D. W., BARRON D.M., *Aqueous Solubility and Octan-1-ol to Water Partition Coefficients of Aliphatic Hydrocarbons*, Environ. Sci Technol, 19, 1985, 628-32.
- [26] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Dodecane> [dostęp: 22.02.2022].
- [27] <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0033838> [dostęp: 22.02.2022].
- [28] [https://www.merckmillipore.com/PL/pl/product/Diethyl-succinate,MDA\\_CHEM-800680](https://www.merckmillipore.com/PL/pl/product/Diethyl-succinate,MDA_CHEM-800680) [dostęp: 22.02.2022].
- [29] SHENGSHAN BI, TAO JIA, KANG ZHAO, XIANYANG MENG, JIANGTAO WU, *Liquid Density of 2-Methoxyethyl Acetate, 2-Ethylhexyl Acetate, and Diethyl Succinate at Temperatures from 283.15 K to 363.15 K and Pressures up to 100 MPa*. Journal of Chemical & Engineering Data, 60, 12, 2015, 3532-3538. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00385> [dostęp: 22.02.2022].
- [30] LIPP S.V., KRASNYYKH E.L., VEREVKIN S.P., *Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of a Series of the Symmetric Linear n-Alkyl Esters of Dicarboxylic Acids*, Journal of Chemical and Engineering Data, 56, 4, 2011, 800-810.
- [31] International Labour Organisation, Diethyl Succinate, [https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\\_lang=pl&p\\_card\\_id=1079&p\\_version=2](https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=pl&p_card_id=1079&p_version=2) [dostęp: 22.02.2022].
- [32] The Good Scents Company Information System: diethyl succinate, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1018871.html>, 1.05.2017.
- [33] WEAST R.C. (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed., Boca Raton, Florida: CRC Press Inc., 1979, C-415.
- [34] KIRBASLAR I., SAHIN S., BILGIN M., *(Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + dibasic esters) ternary systems*, Journal of Chemical Thermodynamics, 39, 2, 2007, 284-290.



- [35] Chemical Book, CAS Database list: 1119-40-0, [http://www.chemicalbook.com/CASEN\\_1119-40-0.htm](http://www.chemicalbook.com/CASEN_1119-40-0.htm), 1.05.2017.
- [36] LIDE D.R. (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 1994-1995, 3-58.
- [37] BUDAARI S., (ed.), *The Merck Index. Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, Rahway, NJ: Merck and Co., Inc., 1989, 177.
- [38] Cameo Chemicals, Chemical Datasheet: Dibenzyl Ether, <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/11126>; 1.05.2017.
- [39] DAUBERT T.E., DANNER R.P.; *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals Data Compilation*, Taylor and Francis, Washington 1989.
- [40] RIDDICK J.A., BUNGER W.B., SAKANO T.K., *Techniques of Chemistry*, 4th ed., vol. II. *Organic Solvents*, John Wiley and Sons, New York, 1985, 320.
- [41] HANSCH C., LEO A., HOEKMAN D., *Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants*, American Chemical Society, Washington, 1995, 121.
- [42] WARE G.W. (ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer, vol. 156, 1998.
- [43] RICHARDT A., BLUM M.-M., *Decontamination of Warfare Agents*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, 60.
- [44] Toxicological Profile for Sulfur Mustard (Update) U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, 2003, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp49.pdf> [dostęp: 22.02.2022].
- [45] KINNEAR A.M., HARLEY-MASON J., *The composition of mustard gas made by the levinstein process*, *Journal of the Society of Chemical Industry*, 67, 3, 1948.
- [46] SIDELL F. R., GROFF W. A., *The reactivability of cholinesterase inhibited by VX and sarin in man*, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 27, 2, 1974, 241-252.

## M. KULIGOWSKA

### Studies of volatility and vapour diffusion of chemicals with low volatility in the air

**Abstract.** The results of the work give an overview of the phenomenon of volatility and one-dimensional diffusion of toxic substances with a volatility range from 500 to approx. 1100 mg/m<sup>3</sup>, in relation to chemical warfare agents. The purpose of this work was to initially investigate the diffusion rate of low-volatile substances in laboratory conditions, with the best possible representation of real conditions. The obtained results allowed us to assess potential contamination with such substances at a height of up to 150 cm from the surface of the emission source. For this reason, there was built an apparatus for taking gaseous samples at various distances from the emission source of the tested substance. Non-toxic sulfur mustard imitators of similar volatility were used for the experiments: dodecane, dimethyl glutarate, diethyl succinat, and dibenzyl ether. For each of these substances, the concentration of saturated vapour was determined and the time to achieve the liquid-vapour equilibrium in various configurations of research equipment was estimated. The analyses of the concentrations of the tested substances in the air were carried out using a gas chromatograph coupled with an atomic emission detector. The studies have shown that substances with low volatility can quickly rise to high altitudes.

**Keywords:** chemical sciences, one-dimensional diffusion, volatility, chemical warfare agents, gas chromatography

**DOI:** 10.5604/01.3001.0015.8775