

А. Ф. Ягфарова, А. Р. Габдрахманова, Л. Р. Минибаева,
А. В. Клинов, И. Н. Мусин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ [EMIM][Cl] В МЕДИЦИНСКИХ ЖИДКОСТНЫХ ТЕРМОМЕТРАХ

Ключевые слова: ионная жидкость, термометры, коэффициент объемного расширения.

С целью изучения возможности использования водных растворов ионной жидкости [Emim][Cl] в термометрии было экспериментально исследовано объемное тепловое расширение в диапазоне температур от 10 до 100 °С и концентраций от 0 до 100% масс. На основе эксперимента получена зависимость коэффициента объемного расширения водного раствора [EMIM][Cl] от температуры и концентрации. Рассчитаны параметры медицинского жидкостного термометра с применением ионной жидкости [EMIM][Cl] в качестве рабочей среды.

Keywords: ionic liquid, thermometers, coefficient of thermal expansion.

In order to study the possibility of using an aqueous solution of ionic liquid [Emim][Cl] in thermometry was experimentally investigated its volumetric thermal expansion in the temperature range from 10 to 100 °C and concentrations from 0 to 100 wt. %. Based on the experiment, the dependence of the coefficient of volume expansion the aqueous solution [EMIM][Cl] on temperature and concentration. Calculated the parameters of the medical thermometer liquid with the use of ionic liquid [EMIM][Cl] as the working environment.

Введение

Научный и технологический интерес к ионным жидкостям (ИЖ) и их смесям с различными жидкостями в последние годы быстро возрастает [1-4], в то время как их термодинамические и структурные свойства еще не до конца изучены [5]. Большой научный интерес к ИЖ обусловлен наличием таких специфических свойств, как широкий интервал жидкого состояния и низкие температуры плавления, высокая удельная электропроводность, хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным соединениям, каталитическая активность, нелетучесть, нетоксичность. Пожалуй, самым важным и привлекательным свойством ионных жидкостей является возможность управления физическими, химическими и биологическими свойствами ИЖ путем подбора структуры катиона и аниона [6-9].

Изучение ионных жидкостей также сконцентрировано в применении их в зеленой химии в качестве зеленых растворителей для замены летучих, токсичных органических растворителей. По сравнению с обычными молекулярными растворителями, ИЖ обычно энергонезависимы, в большинстве случаев негорючие, менее токсичны, хорошо растворяют органические и неорганические материалы и могут быть использованы в более широком диапазоне температур.

Таким образом, спектр потенциального применения ИЖ очень широк: растворители, катализаторы, теплоносители, экстрагенты, электролиты, сенсоры, жидкие кристаллы и т.д.

Нетоксичность, большая растворяющая способность, нелетучесть и многие другие свойства ионных жидкостей вызывают большой интерес для применения их в медицине.

В журнале Green Chemistry опубликована статья группы британских и американских ученых, которые предложили заменить ртуть на ионную жидкость – соль органического соединения, которая

при нормальных условиях существует в жидком состоянии [6]. Ионные жидкости давно известны химикам, они используются в системах доставки лекарств в организм, в аккумуляторах и топливных элементах [10].

ИЖ являются наиболее подходящим материалом для замены ртути в медицинских жидкостных ртутных термометрах. У ИЖ по сравнению с ртутью несколько преимуществ. Помимо низкой токсичности, они обладают более быстрым откликом на изменение температуры. Низкое давление паров позволяет устранить последствия разрушения термометра с меньшими усилиями и более эффективно. По сравнению с молекулярными жидкостями, также широко используемыми в термометрии (такими, например, как этанол), у ИЖ более широкий температурный диапазон применения [6].

С целью изучения возможности использования ионной жидкости [Emim][Cl] в термометрии было экспериментально исследовано ее объемное тепловое расширение.

Схема установки и методы измерений

К стеклянной колбе на 60 мл плотно прикреплена узкая стеклянная капиллярная трубка с делениями. Колба помещена в термостат, который позволяет устанавливать температуру от 10 до 100°C (рис.1).

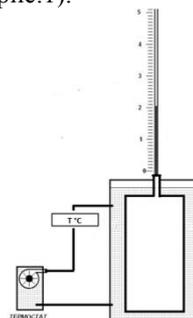


Рис. 1 - Схема установки

С целью установления погрешностей измерений экспериментально были измерены коэффициенты расширения этанола и сравнены с литературными данными [11].

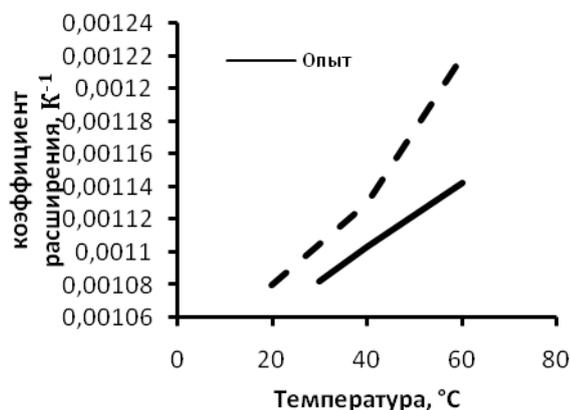


Рис. 2 - Коэффициент объемного расширения этанола

После термостатирования определялось изменение объема. По результатам измерений была построена полиномиальная зависимость изменения объема этанола от температуры и аналитически продифференцирована. Относительная погрешность измерений составила 10% (рис.2).

Коэффициент объемного расширения рассчитывался по формуле:

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}, \quad (1)$$

где dV – изменение объема (m^3), V – объем жидкости (m^3), dT – изменение температуры (K).

Коэффициент расширения ионной жидкости [Emim][Cl]

Были приготовлены водные растворы ионной жидкости [Emim][Cl] 25% масс., 50% масс., 75% масс., 100% масс. и воды. Предварительно замерив температуру полученных растворов, наполнили колбы ионной жидкостью разных концентраций до определенной метки на капилляре, от которой начали вести отсчеты. Колбы поместили в термостат и нагревали от 10°C до 100°C и измеряли изменение объема. Измерения для чистой ионной жидкости [Emim][Cl] проводились при температурах от 80°C до 100°C, так как ниже 80°C данная ИЖ находится в твердом состоянии.

По результатам измерений были построены полиномиальные зависимости объема от температуры и продифференцированы. В результате получены линейные зависимости коэффициента объемного расширения от температуры. Результаты измерений представлены на рис. 3.

Проанализировав данные результаты получили зависимость для описания коэффициента объемного расширения ионной жидкости [Emim][Cl] при разных концентрациях и температурах от 10 до 100°C:

$$\beta(X, T) = A + B \cdot T, \quad (2)$$

где $A = 8,3 \cdot 10^{-5} - 5,44 \cdot 10^{-6} \cdot X + 4,58 \cdot 10^{-7} \cdot X^2 - 7,56 \cdot 10^{-9} \cdot X^3 + 4,46 \cdot 10^{-11} \cdot X^4$, $B = 6,91 \cdot 10^{-6} - 1,67 \cdot 10^{-9} \cdot X + 6,29 \cdot 10^{-11} \cdot X^2 - 1,46 \cdot 10^{-11} \cdot X^3$, X – концентрация ионной жидкости (% масс.), T – температура (°C).

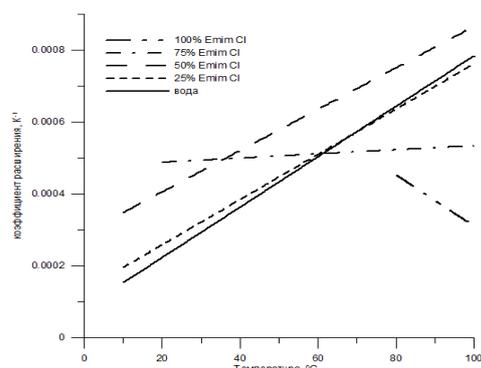


Рис. 3 - Коэффициент объемного расширения [Emim][Cl]

Максимальная относительная погрешность коэффициента расширения, вычисленного по формуле (2), по сравнению с экспериментальными данными составила 7%.

Среднеквадратическое отклонение было рассчитано по формуле (3):

$$\sigma = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\beta_{\text{экс}} - \beta_{\text{расч}})^2}{n} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где n – количество экспериментов, $\beta_{\text{экс}}$ – экспериментальные значения коэффициента расширения, $\beta_{\text{расч}}$ – значения коэффициента расширения, рассчитанные по формуле (2), и составило $2,34 \cdot 10^{-5}$.

Расчет шкалы термометра

Для того, чтобы шкала термометра была равномерной, подбираем концентрацию ионной жидкости, при которой с изменением температуры коэффициент расширения остается постоянным. Исходя из полученной зависимости для определения коэффициента объемного расширения (2) было найдено, что это условие выполняется при концентрации ионной жидкости [Emim][Cl] 79%. При данной концентрации коэффициент расширения равен $0,0005228 \text{ K}^{-1}$.

Объем термометрической жидкости V (m^3) был рассчитан по формуле [12]:

$$V = \frac{V_0 \cdot (\beta_{\text{ж}} - \beta_{\text{ст}}) \cdot t}{1 + \beta_{\text{ст}} \cdot t}, \quad (4)$$

где V_0 – объем жидкости при температуре $t_0 = 0^\circ\text{C}$ (m^3), $\beta_{\text{ж}}$ – коэффициент объемного расширения термометрической жидкости (K^{-1}), $\beta_{\text{ст}}$ – коэффициент объемного расширения стекла ($\beta_{\text{ст}} = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Берем начальный объем ионной жидкости равный начальному объему ртути в медицинском максимальном ртутном термометре $V_0 = 0,126 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ [12], $\beta_{[\text{EMIM}][\text{Cl}]} = 5,228 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Отсюда получаем $V = 2,718 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$.

Рассчитываем объем резервуара [12]:

$$V_{\text{рез}} = V_0 \times (1 + \beta_{\text{ж}} \Delta t), \quad (5)$$

где Δt – изменение температуры ($\Delta t = 32^\circ\text{C}$, так как шкала термометра имеет начальную отметку 32°C .)

$$V_{\text{рез}} = 1,281 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3.$$

Далее рассчитываем диаметр трубки [12]:

$$d = \sqrt{\frac{4V_0 \cdot \beta_{[\text{EMIM}][\text{Cl}]}}{\pi L} \cdot (t_2 - t_1)}, \quad (6)$$

где для медицинского термометра $t_1 = 32^\circ\text{C}$, $t_2 = 42^\circ\text{C}$, L – смещение столбика ртути по капиллярной трубке при нагревании от t_1 до t_2 ($L = 0,1$ м).

Диаметр трубки составил $9,2 \cdot 10^{-5}$ м.

Заключение

В данной работе были измерены коэффициенты объемного расширения водных растворов [EMIM][Cl] при различных концентрациях и в температурах от 10 до 100°C . На основе этих данных получена зависимость для описания коэффициента объемного расширения ионной жидкости [Emim][Cl] в исследуемом диапазоне температур и концентраций.

Рассчитаны параметры медицинского жидкостного термометра с применением ИЖ [EMIM][Cl] в качестве рабочей жидкости.

Литература

1. D.R. MacFarlane, K.R. Seddon *Aust. J.Chem.* 60, 3-5 (2007);
2. M. Deetlefs, K.R. Seddon *Chim. Oggi Chem. Today* 24 16-17 (2006);
3. R.D. Rogers, K.R. Seddon (Eds.), *Ionic Liquids as Green Solvents: Prodrress and Prospect.* ACS Symposium Series, vol. 856, ACS, Washington, DC, 2003.
4. P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
5. I.M. Abdulagatov, A. Tekin, J. Safarov, A. Shahverdiyev, E. Hassel *J.Chem. Thermodynamics*, 40 1386-1401 (2008).
6. Hector Rodrigues, Margaret Williams, John S.Wilkes, Robin D.Rogers *Green Chem.*, 10, 501-507 (2008);
7. А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, И.Н. Мусин *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 13, 192 – 196 (2012)
8. А.Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 13, 63 – 66 (2012)
9. В.М. Рамм, *Абсорбция газов.* Химия, Москва, 656 с. (1976);
10. <http://medinfo.ru/mednews/12255.html>
11. К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии/ Учебное пособие для вузов*, Ленинград: Химия, 576 с. (1987)
12. С.Д. Кузьмичев *Потенциал*, 13 (2005).

© А. Ф. Ягфарова – студ. КНИТУ, aliya_yagfarova@mail.ru; А. Р. Габдрахманова – студ. КНИТУ, apelsinohka91@mail.ru; Л. Р. Минибаева – асс. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, minibayeva@kstu.ru, А. В. Клинов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии, И. Н. Мусин – зав. каф. технологического оборудования медицинской и легкой промышленности КНИТУ, imusin@kstu.ru.