

一种新的配气方法—扩散管配气

(一) 扩散管的研究

史彦芬 夏书纲 张岳玲

(北京劳动保护科学研究所)

摘 要

本文介绍了一种廉价、方便、可重复使用而又具有一定准确度的动态配气方法——扩散管配气法。当扩散管的几何尺寸及使用温度一定时，常温下呈液态或可经深度冷冻液化的有机物的扩散率($\mu\text{g}/\text{min}$)是一个常数，扩散率的标定采用逐日称量扩散管中有机物的失重，具有较高的准确度。

1. 概述

在监测分析中，如何提高分析数据的准确度，一直为人们所关注。除了分析仪器本身的误差外，采样及标准配气是引起误差的主要来源之一。在环境监测分析中常采用“静态”配气法，但此法不能连续提供某浓度的标准气。动态配气则可连续提供可靠的不同浓度的标准气，只要简单的改变载气流量、温度等条件即可得到不同浓度的标准气体(图1)。若几种物质不相互发生反应，还可同时得到含有数种不同物质的混合标准气^[1]。

2. 原理

将装好有机溶剂的扩散管(图2)放入恒温器中，加热至一定温度，扩散管中有机物的蒸气以恒定的速度从管口向外扩散，如以流量恒定的载气将其从恒温器中携带出来，则可得到所需的标准气。

扩散率的理论计算公式：

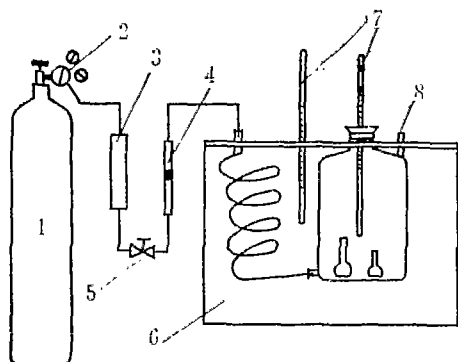


图1 标准气体发生器装置

1. 空气 2. 减压阀 3. 过滤器 4. 流量计
5. 总流阀 6. 恒温水浴 7. 标准温度计
8. 标准气出口

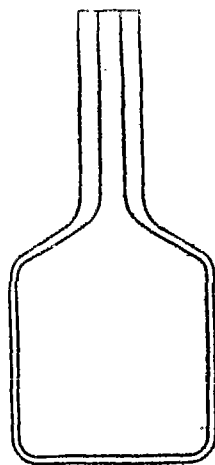


图2 扩散管示意图

$$R = 2.216 \times 10^6 \frac{DMPA}{TL} \log \left(\frac{P}{P-\rho} \right) \quad (1)$$

式中: R ——扩散率 $\mu\text{g}/\text{min}$

D ——一定绝对温度 T 、总分压 P 下的扩散系统。

M ——分子量

A 、 L ——扩散管(毛细管)的截面积和长度

ρ ——一定 T 、 P 下有机溶剂的蒸气压

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (2)$$

式中:

D_0 ——标准状况时的扩散系统

m ——常数, 通常是 2 或 1.75

将 (1) 与 (2) 结合, 并将 T_0 和 P_0 值 ($T_0 = 273^\circ$, $P_0 = 760\text{mm}$) 代入式中, 得出下式:

$$R = 6.169 \times 10^6 D_0 M \left(\frac{A}{L} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{m-1} \lg \left(\frac{P}{P-\rho} \right) \quad (3)$$

3. 实验与讨论

(1) 仪器及有机溶剂

恒温器见图 3。扩散管管口内径 ϕ : 1.5mm—5.5mm, 管颈(毛细管部分)长度: 30mm—60mm。

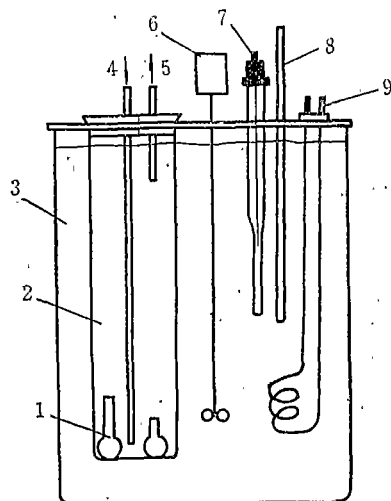


图 3 标定扩散管用恒温装置

1. 扩散管 2. 玻璃筒 3. 50升恒温水槽 4. 进气
5. 出气 6. 搅拌器 7. 接点温度计 8. 标准温度计
9. 电加热器

有机溶剂 二甲苯(邻、间、对)、氯代苯、丙酮、苯、乙醇、三氯乙烯、甲苯、三氯甲烷、三氯乙烷、正己烷、甲醇、乙酸乙酯、环己烷、四氯化碳、乙酸甲酯、丁酮。

(2) 操作步骤

将各有机溶剂分别装入扩散管后放入玻璃管后置于恒温器中。考虑到我国大部份地区夏季室温都可达到 30°C 左右, 因此将温度定在 30°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) 和 40°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) 两点标定, 每隔一段时间, 取出扩散管称量一次, 并按其失重量依下式计算扩散率 R ($\mu\text{g}/\text{min}$)

$$R = \frac{W_1 - W_2}{t_2 - t_1}$$

式中: W_1 、 W_2 ——失重前、后重量, t_1 、 t_2 ——称量失重前、后扩散管的时间。

称量时必须迅速、准确, 每称一次不超过 3—5 min, 对于扩散率较小的有机溶剂, 可延长两次称量的时间间隔, 以减小称量误差。上述操作重复进行三次, 结果见表 1。

表 1 扩散管扩散率重复性

管号	溶剂	第一次测量 ($\mu\text{g}/\text{min}$)	第二次测量 ($\mu\text{g}/\text{min}$)	第三次测量 ($\mu\text{g}/\text{min}$)
1.1	丙酮	107	109	110
1.4	丙酮	302	303	303
1.5	丙酮	297	300	298
1.14	丙酮	41.59	42.05	42.48
2.4	甲醇	28.03	27.87	28.43
2.6	甲醇	29.30	29.28	29.33
4.4	乙醇	27.64	27.43	27.26
7.1	甲苯	21.51	21.29	20.81

本实验采用的扩散率较大, 日平均失重量达数毫克——数百毫克, 因此选用 1/1000g 的分析天秤称重; 如扩散率小, 为保证数据的精度, 可用精确度更高的天秤。

(3) 讨论

所得数据用数理统计的方法处理, 计算标准偏差 σ 和相对标准偏差 CV 。按 t 分布计算的 Δ 值反映了扩散率 R 在 95% 置信水平上估算出的置信范围。即在 95% 置信水平上重复测定的结果会出现在 $R \pm \Delta$ 区间内。

表 2 中每支扩散管的 R 值的相对标准偏差通常小于 1%, 用于环境监测, 其精度是比较满意的。

(4) 几种因素与 R 值间的关系

按照公式 (3), 总压恒定时, 扩散管中溶剂的扩散率只是温度的函数。30℃—

表 2 扩散管的扩散率及误差

序 号	管 量	溶 剂	测 定 次 数	30℃时扩散率 R ($\mu\text{g}/\text{min}$)	变异系数 $CV(\%)$	按 t 分布计算随机 误差 Δ ($\mu\text{g}/\text{min}$) $\Delta = t_{\alpha(n-1)} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$	相对随机误差 $\Delta/R (\%)$
1	1	对二甲苯	13	12.10	0.92	0.021	0.17
2	58	间二甲苯	13	6.42	1.03	0.040	0.62
3	69	氯代苯	11	20.40	1.00	0.14	0.69
4		丙酮	13	164.29	1.01	1.0	0.61
5		苯	9	88.74	0.63	0.43	0.48
6		乙醇	11	27.42	0.94	0.17	0.62
7		三氯乙烯	9	147.51	1.10	1.25	0.85
8		三氯甲烷	7	166.94	1.00	1.5	0.90
9		三氯乙烷	10	69.94	0.73	0.37	0.61
10		正己烷	9	118.30	1.01	0.92	0.78
11		乙酸乙酯	9	103.90	0.99	0.79	0.76
12		环己烷	11	50.90	0.94	0.34	0.67
13		四氯化碳	9	131.69	0.70	0.70	0.51
14		乙酸甲酯	11	147.98	0.92	0.91	0.62

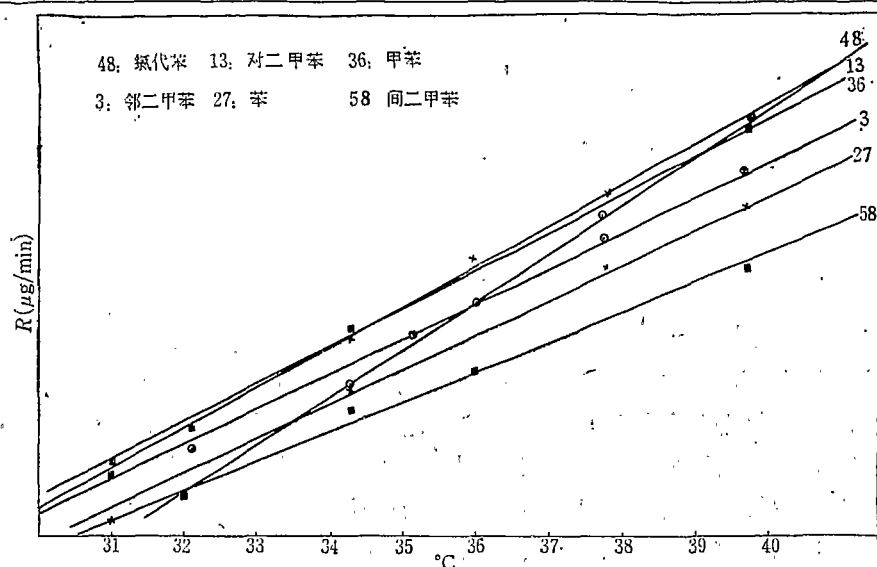


图 4 扩散率-恒温箱温度曲线

40℃之间的实验结果见图 4。

从毛细管内径 ϕ 及颈长 L 、 R 的关系曲线图(图 5、6)及图 4 可以明显看出, R 值与 t 、 $^{\circ}\text{C}$ 、 ϕ 值、 L 值都呈线性关系。

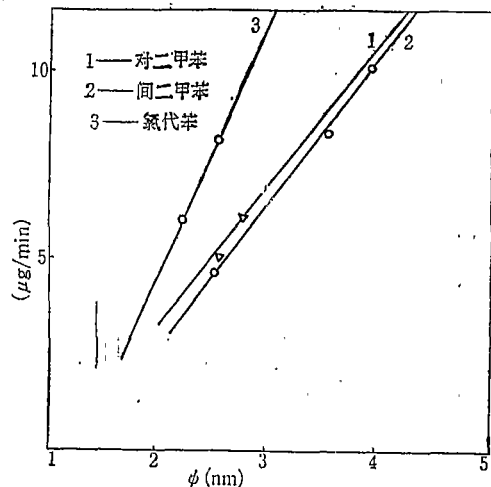


图 5 扩散率-管内径关系曲线

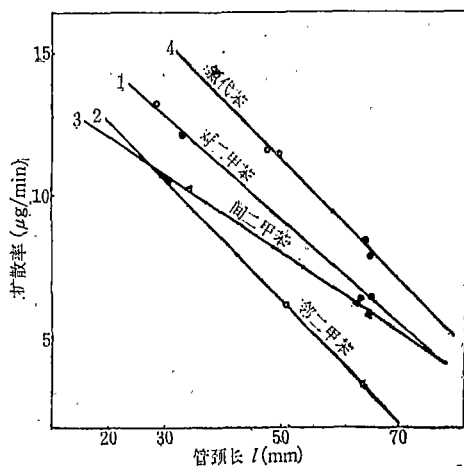


图 6 扩散率-管颈长关系曲线

4. 小结

1. 扩散管是一种方便、准确配制常用有机物标准气的方法。在本实验条件下, 扩散率测定值的相对标准偏差大多数都小于 1%, 可以满足一般分析要求。

2. 扩散管是一种可以重复使用的标准气源, 在一定温度下, 每支扩散管的 R 值均为一稳定数值。

3. 可在较大范围内改变扩散管的几何尺寸, 以满足不同浓度的需要。

4. 由于扩散管制作技术不太复杂, 并能适应于多种有机物的标准气配制, 有条件的实验室均可自行标定所需的扩散管或进行商品化标定, 因此适于推广使用。

1984年9月4日收到。