

УДК 543.271

Дозирующее устройство для приготовления газовых смесей. Босов П.П., Пустошкин Г.И., Александров Л.А. // Научное приборостроение. Методы и приборы биотехнологии. Л.: Наука, 1988, с.50.

Описана конструкция поршневого дозирующего устройства для создания газовых смесей, не требующая строгого термостатирования и позволяющая определить концентрации примесей в газовых потоках расчетным путем. Лит. - 10 назв., ил. - 2.

П.П.Босов, Г.И.Пустошкин, Л.А.Александров. (НТО АН СССР)

## ДОЗИРУЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Определение малых и микроконцентраций веществ представляет собой важную проблему для ряда областей промышленности и техники безопасности. Для контроля окружающей среды и анализа загрязнений воздуха необходимо приготовление газовых смесей на уровне ppm [1-2]. Такие малые количества веществ легко сорбируются на стенках приборов, соединительных трубок, что существенно влияет на результаты дозирования. В связи с этим наиболее надежными являются способы дозирования, заключающиеся либо в чисто механическом смешении газовых потоков, либо в медленном

введении дозирующей примеси в поток газа-разбавителя.

Наиболее простым способом создания газовых потоков с заданной концентрацией компонентов является динамическое разбавление чистых газов, однако, для получения микроконцентраций требуется многократное разбавление, что сильно ограничивает применение данного метода [3]. В литературе наиболее известными диффузионными дозаторами динамического типа являются различные модификации устройств, в которых диффузия паров осуществляется через цилиндрическую трубку, пористую перегородку или проницаемую мембрану [4-7]. Чаще всего для создания образцовых газовых смесей используют способ, основанный на диффузии сжиженного газа через стенки проницаемых полимерных трубок [8, 9], в частности, ФЭП-тефлона, выдерживающих значительные давления. Скорость диффузии, а следовательно, и концентрация примесей определяются по уменьшению массы трубки с охлажденным газом. Подобные проницаемые устройства получили широкое распространение для приготовления стандартных смесей микроконцентраций различных веществ на уровне ppm и ниже, в частности,  $NO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , углеводородов. Однако, несмотря на простоту их лабораторного исполнения, проницаемые трубки имеют ряд недостатков, к которым в первую очередь относится необходимость их строгого термостатирования для поддержания постоянного давления насыщенных паров, сложность герметизации, невозможность многократного использования одной трубки.

В настоящей работе предлагается конструкция дозирующего устройства для создания газовых смесей, не требующая строгого термостатирования и позволяющая определять концентрации примесей в газовых потоках расчетным путем. Дозирующее устройство (рис.1) представляет собой цилиндрическую камеру 3, в которой создается постоянное давление дозируемого газа за счет "свободно плавающего" на объеме газа поршня 4 и герметично соединенный с камерой через шток 2 поршня дозирующий элемент 1, через который осуществляется диффузия газа в поток газа-разбавителя. Дополнительное уплотнение поршня, плотно притертого к цилиндру, осуществляется силиконовым маслом, что предотвращает утечки дозируемого газа и позволяет поршню плавно перемещаться. Для заполнения камеры используются газы, содержащие 100 % концентрацию дозируемого компонента. Заполнение камеры осуществляется непосредственно из баллона до полного подъема поршня 5, после чего, освободив шток поршня, в верхнем положении к нему подсоединяется дозирующий элемент. После уравнивания в камере давления дозируемого газа и давления, создаваемого поршнем, начинается стабильное проникание газа через стенки дозирующего элемента вместе с равномерным опусканием поршня. Поскольку конструкция дозатора обеспечивает постоянство давления газа внутри камеры за счет "свободно плавающего" поршня, то тем самым компенсируются возможные значительные температурные погрешности и исключается требование строгого термостатирования дозирующего устройства. Кроме того, предлагаемое в данной работе дозирующее устройство более универсально по сравнению с обычными проницаемыми трубками: его можно использовать для любых газов, в том числе имеющих высокие критические давления, так как конструкция дозатора не требует сжижения дозируемых газов.

В настоящей работе проводились исследования стабильности и воспроизводимости скорости дозирования газа при постоянной температуре, а также при изменении температуры в интервале 16-34 °C непосредственно в процессе дозирования. В качестве модельного газа для создания газовых смесей с заданной концентрацией использовался пропан. Для проведения испытаний заполненное пропаном дозирующее устройство помещалось в смесительную термостатируемую камеру (рис.2), температура в которой поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,1$  °C. Контроль концен-

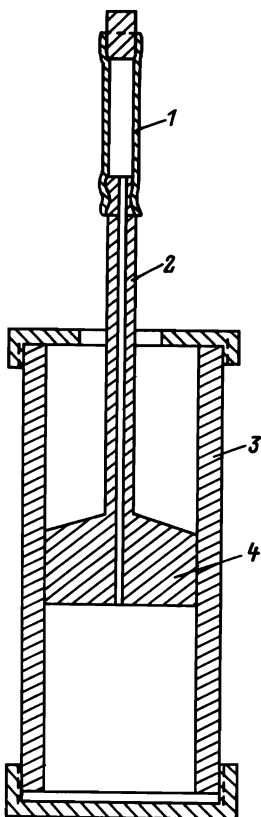


Рис.1. Схема дозирующего устройства

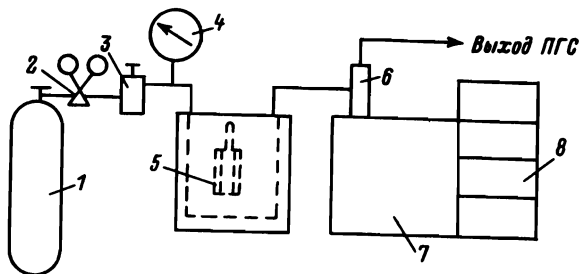


Рис.2. Газовая схема дозирующей установки

трации пропана на выходе дозирующего устройства осуществлялся на хроматографе (термостат 7 и блоки 8) с использованием пламенно-ионизационного детектора, который был предварительно откалиброван по пропану в интервале концентраций от 15 до 1000 мг/м<sup>3</sup>. В качестве газа-разбавителя использовался воздух, поступающий в смесительную камеру из баллона 1 через редуктор 2. Расход воздуха контролировался образцовым манометром 4 и изменялся при помощи регулятора давления 3 в пределах 50–100 мл/мин. Отбор проб из газовоздушного потока производился автоматическим краном-дозатором 6 ( $V_{\text{дозы}} = 0,5 \text{ см}^3$ , период отбора пробы 8 мин.).

При испытаниях поршневого дозатора использовались различные типы дозирующих элементов: в виде капилляра, в виде проницаемых для газа трубок (фторопластовой, полихлорвиниловой, силиконовой резины). Определение концентрации примеси в приготовленной газо-воздушной смеси  $C$  (мг/мл) осуществлялось по результатам хроматографического анализа, а также расчетным путем по скорости перемещения поршня по формуле

$$C = \rho \cdot s \cdot \rho / \tau \cdot v_p, \quad (1)$$

где  $\ell$  - перемещение поршня, см за время  $\tau$ , с;  
 $s$  - площадь поверхности поршня, см<sup>2</sup>;  
 $\rho$  - плотность дозируемого газа при температуре дозирования;  
 $v_p$  - расход газа-разбавителя, мл/с.

Изменяя размеры дозирующих элементов, можно изготовить набор калиброванных дозаторов, обеспечивающих получение различных фиксированных концентраций дозируемого газа в газо-воздушном потоке при постоянном расходе газа-разбавителя. При использовании какого-либо одного дозирующего элемента можно изменять создаваемые концентрации дозируемого газа за счет плавной регулировки расхода газа-разбавителя.

Экспериментальные данные по работе поршневого дозатора с капилляром представлены в табл.1.

Как видно из табл.1, концентрация пропана в газовой смеси является практически постоянной и мало зависит от температуры как при непрерывной работе дозатора в течение дня, так и при его перезарядке. В последней строке таблицы приведены данные математической обработки результатов 23 серий опытов по испытанию поршневого дозатора с капилляром: относительная погрешность дозирования составляет 1,6 % при изменении температуры в интервале от 16 до 34 °С.

Таблица 1

 $v_p = 100 \text{ мл/мин}; \text{ капилляр} - \ell = 15 \text{ мм}; d = 0,05 \text{ мм}$ 

№ пп.	Число измерений	Температура дозирования, °С	Концентрация пропана, отн.ед. *)	Доверит. интервал $\alpha = 0,95$	Относительная погрешность, %
1	21	22	40081	570	1,4
2	17	22-29	39757	490	1,2
3	8	23	40884	780	1,9
4	9	23-26	38681	900	2,9
5	21	22-34	40298	290	0,7
6	22	25	39059	470	1,2
7	22	34	39810	500	1,4
8	430	16-34	40294	650	1,6

\*) Здесь и далее в таблицах 1000 отн.ед.соответствуют концентрации пропана в газо-воздушной смеси -  $7 \text{ мг/м}^2$ .

Изучалось также влияние температуры на стабильность концентрации пропана в газо-воздушной смеси при варьировании температуры непосредственно во время дозирования (табл.1, 2, 4, 5). Проведенные исследования показали, что максимальная погрешность дозирования при  $\Delta t = 3 - 11 \text{ }^\circ\text{C}$  составляет 2,9 %, а минимальная - 0,6 % при непрерывной работе дозатора в течение дня.

С целью расширения диапазона создаваемых концентраций дозируемых примесей в область микроконцентраций в качестве дозирующих элементов использовались различные проницаемые трубки. Соотношение между параметрами дозирующих трубок (длина, толщина) и известной постоянной массой поршня, обеспечивающего в системе постоянное давление, определялось экспериментально, исходя из необходимой заданной концентрации пропана в газовой смеси на выходе дозирующего устройства. Экспериментальные данные по изучению влияния температуры на концентрацию пропана с использованием в качестве дозирующего элемента трубки из фторопласта представлены в табл.2.

Таблица 2

 $v_p = 100 \text{ мл/мин}; \ell = 20 \text{ мм}; h = 0,3 \text{ мм}$ 

№ пп.	Число измерений	Температура дозирования, °С	Концентрация пропана, отн.ед.	Доверит. интервал $\alpha = 0,95$	Относительная погрешность, %
1	12	22	17276	350	2,0
2	12	25	21430	520	2,4
3	29	30	30774	580	2,2
4	14	22-25	22682	800	6,0
5	24	20-21	15502	240	1,5

Как видно из табл.2, для дозатора с фторопластовой трубкой имеет место существенная зависимость концентрации дозируемого газа от температуры (в отличие от дозатора с капилляром): при увеличении температуры на  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  концентрация про-

пана возрастает более чем в 1,5 раза. Максимальная погрешность дозирования пропана при постоянной температуре составляет 2,4 %, а при изменении температуры во время дозирования на 3 °С – 6 % (табл.2, п.4).

Такая значительная температурная зависимость концентрации пропана объясняется диффузионным механизмом его проникания через трубку из фторопласта. При использовании в качестве дозирующих элементов проникаемых трубок, мембран скорость проникания газа в стационарных условиях определяется, исходя из закона диффузии Фика уравнением [10]

$$V_d = D \cdot \sigma (\rho_1 - \rho_2) \frac{A}{h} \cdot \tau, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии газа, см<sup>2</sup>/с;  $\sigma$  – коэффициент растворимости газа в материале трубки, см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>, Па;  $A$  – площадь поверхности трубки, см<sup>2</sup>;  $h$  – толщина трубки, см;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – давление с обеих сторон трубки, Па;  $\tau$  – время, с;  $V_d$  – объем диффундирующего газа, см<sup>3</sup>.

Постоянство скорости проникания газа при  $A$ ,  $h = const$  обеспечивается поддержанием постоянного перепада давлений с обеих сторон трубки. Известно, что в обычных проникаемых устройствах – трубках, заполненных сжиженным газом, увеличение температуры на 0,1 °С может в некоторых случаях привести к значительному изменению скорости проникания (до 10 %) [11] за счет увеличения давления насыщенных паров. Большим преимуществом испытанного в данной работе поршневого дозатора является постоянство множителя  $(\rho_1 - \rho_2)$  при изменении температуры за счет "свободно плавающего" поршня, что позволяет значительно уменьшить погрешность дозирования, так как температурное влияние в данном случае обусловлено только изменением растворимости газа и коэффициентом диффузии. Возможность использования в данной конструкции дозатора различных проникаемых трубок позволяет подобрать для дозирования такой материал, растворимость и коэффициент диффузии газа в котором мало зависят от температуры. Так, использование в качестве дозирующего элемента силиконовой резины позволило значительно уменьшить температурное влияние на скорость дозирования пропана. Экспериментальные данные по работе поршневого дозатора с силиконовой резиной представлены в табл.3.

Таблица 3

$$v_p = 100 \text{ мл/мин.}; \quad l = 1 \text{ мм}; \quad h = 1,5 \text{ мм}$$

Число измерения	Температура дозирования, °С	Концентрация пропана, отн.ед.	Доверит. интервал $\alpha=0,94$	Относительная погрешность, %
12	25	33713	780	2,3
25	25	33453	346	1,0
38	26–30	39875	366	1,0
11	23	36240	535	1,5
11	30	34585	780	2,2
36	25–30	37151	310	0,8

Относительная погрешность дозирования пропана через силиконовую резину составляет не более 2,3 % как при постоянной температуре, так и при ее изменении на 4–5 °С в процессе работы дозатора. Следует также отметить достаточно хорошую вос-

производительность показаний при повторных заполнениях дозатора газом, что позволяет многократно использовать дозирующие элементы без их повторной калибровки.

Работоспособность поршневого дозатора по созданию заданных концентраций примесей в газо-воздушных потоках проверялась также на примере окиси углерода и аммиака. Получены удовлетворительные результаты по стабильности работы дозатора: максимальная погрешность дозирования CO и NH<sub>3</sub> по результатам химического анализа составляет 8 % (табл.4).

Таблица 4

$v_p = 500$  мл/мин; капилляр -  $l = 20$  мм;  $d = 0,08$  мм;  
без термостатирования

Дозируемый газ	Время дозирования, ч	Кол-во определений	Концентрация газа, мг/л	Доверит. интервал $\alpha = 0,95$	Относительная погрешность, %
CO	6	6	0,0311	0,0018	5,8
CO	7,5	5	0,0328	0,0021	6,4
CO	5,5	4	0,0507	0,0041	8,0
NH <sub>3</sub>	5,5	6	0,0133	0,001	6,8
NH <sub>3</sub>	6,0	6	0,0181	0,0014	7,7
NH <sub>3</sub>	5,5	6	0,0234	0,0015	6,4

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод о перспективности использования поршневого дозатора для создания газовых смесей, учитывая его преимущества по сравнению с известными дозирующими устройствами: постоянство давления газа в камере дозатора за счет "свободно плавающего" поршня;

малая температурная зависимость скорости дозирования для дозатора с капилляром;

отсутствие требования строгого термостатирования при малых колебаниях температуры в пределах  $\pm 4$  °C для дозатора с силиконовой резиной;

возможность многократного использования различных дозирующих элементов без их повторной калибровки;

большая универсальность дозирующего устройства по сравнению с обычными промываемыми трубками;

возможность определения концентрации примеси в газо-воздушной смеси расчетным путем.

Указанные преимущества дозирующего устройства позволяют использовать его для решения задачи анализа атмосферных загрязнений, в частности для настройки и проверки газоаналитического оборудования, калибровки хроматографических детекторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Перегуд Е.А., Горелик Д.О. Инструментальные методы контроля загрязнений атмосферы. Л.: Химия, 1982.

2. Попов В.А., Печеникова Е.В.//Заводская лаборатория, 1974, Т.40, № 1, с.1-5.

3. Другов Ю.С. Методы анализа загрязнения воздуха, М.: Химия, 1984, 384 с.

4. Рейман Л.В. Техника микродозирования газов. Л.: Химия, 1985, 224 с.
5. Симонов В.А., Деревянко Д.Г., Витринская Ю.Л. //Измерительная техника, 1984, № 6, с.61-63.
6. Вольберг Н.Ш., Егорова Е.Д. //Атмосферная диффузия и загрязнение воздуха. Тр.ГГО. Вып.293. Л.: Гидрометеиздат, 1973, с.93-98.
7. Романько К.С., Савченко И.Б., Левбарг Е.С., Рубан П.П. //Метрология, 1983, № 3, с.52-55.
8. O'Keefe A.E., Ortman G.C. // Anal. Chem., 1966, V.38, N6, p. 760-763.
9. O'Keefe A.E // Anal. Chem., 1976, V.48, N11, p. 1566.
10. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, 269 с.
11. Коллеров Д.К. Метрологические основы газоаналитических измерений. М.: Химия, 1967, 394 с.