

УДК 681.261.2

© В. Г. Гуревич, А. В. Павлов, В. М. Константинов

**ЭТАЛОННЫЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ДЛЯ КАЛИБРОВКИ ИСТОЧНИКОВ МИКРОПОТОКА ГАЗА
И ДИНАМИЧЕСКОГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
С ОТСЛЕЖИВАЕМЫМИ ПАРАМЕТРАМИ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИЧИНЫ ДОЛГОВРЕМЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ИСТОЧНИКОВ
МИКРОПОТОКА ГАЗА (ПАРА)**

Описана конструкция разработанного термогравиметрического комплекса для приготовления газовых смесей с отслеживаемыми параметрами производительности источника микропотока анализируемого вещества и газа-разбавителя (азота). Показана основная причина долговременного снижения производительности источников микропотока — содержание паров воды в проницаемой стенке.

Кл. сл.: термогравиметрическая установка, отслеживаемость концентрации динамических газовых смесей, долговременная стабильность источников микропотока газа

ВВЕДЕНИЕ

Метод приготовления динамических газовых смесей с использованием источников микропотока (ИМ) агрессивных веществ является наиболее перспективным с точки зрения долгосрочной воспроизводимости заданной концентрации. Основным преимуществом ИМ, изготовленных из фторсодержащих полимеров, является то, что в них можно использовать широкую номенклатуру соединений, включающую в себя конденсированные газы, жидкости, возгоняемые твердые вещества и многие полелетучие органические соединения. Использование ИМ для приготовления динамических газовых смесей на термогравиметрических установках позволяет рассчитывать концентрацию на основе прямых измерений массы отслеживаемых компонентов — мкг вещества / мг азота (с учетом чистоты анализируемого вещества). В данной работе рассматривается разработанный в фирме "ДИНАГАС" термогравиметрический комплекс (ТГК) для приготовления динамических газовых смесей на базе равноплечих электронных весов Sartorius, включающий в себя высокоточный вертикальный термостат ИМ и массовый калибратор расхода газа-разбавителя, в котором используется сжиженный азот. Разработанный ТГК позволил провести исследования фторопластовых трубок, используемых для изготовления газопроницаемых корпусов ИМ, в результате чего было под-

тверждено наличие паров воды в порах газопроницаемых стенок ИМ, оказывающее значительное влияние как на величину их производительности, так и на их долговременную стабильность.

ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗРАБОТКИ

Использование источников микропотока газа (пара) ИМ за последние более чем двадцать лет при приготовлении динамических газовых смесей для калибровки газоанализаторов и анализа веществ на уровне ppm и ppb стало довольно обычным средством, применяемым как в лабораториях, так и в различных производственных процессах [1, с. 42–47].

Массовая концентрация компонентов в смесях на выходе газосмесительных устройств (мкг/дм³) устанавливается на основе имеющихся данных калибровки производительности ИМ (мкг/мин) при заданных значениях температуры и расхода газа-разбавителя (дм³/мин).

Основными требованиями, предъявляемыми к поверочным газовым смесям с агрессивными веществами, являются их долговременная стабильность и возможность отслеживаемости концентрации к международным стандартам.

Концентрационная отслеживаемость для смесей, приготовленных с помощью проницаемых трубок, является производной отслеживаемости

скорости эмиссии (производительности) проникаемой трубки и скорости газа-разбавителя [2].

Использование баллонов с поверочными газовыми смесями при международных сличениях затруднено из-за сложности отслеживаемости их концентрации к международным стандартам, большой массы и объема (>10 кг / 10 л), ограниченного количества газовой смеси и нестабильности концентрации при длительном хранении.

Применение ИМ газов (паров) в динамических калибраторах газовых смесей при получении следовых концентраций агрессивных веществ является предпочтительным благодаря длительности их использования, малой массы, простоте изготовления и перемещения, а также возможности отслеживаемости их производительности в течение всего времени использования через такие физические переменные, как масса и время.

Создание термогравиметрических установок (ТГУ) с непосредственным измерением производительности каждого компонента газовой смеси (анализируемого вещества — мкг/мин и газа-разбавителя — мг/мин) позволяет исключить необходимость в поддержании точно заданной температуры термостата ИМ (т. е. его калибровки), а ее расчетную величину получать на основе прямых измерений масс (мкг/мг). Основное требование — стабильность поддержания рабочих характеристик ТГУ: температура термостата, чувствительность и минимальный дрейф нуля весов.

В то же время применение ИМ, имеющих значительную зависимость производительности от температуры, при проведении сличений и получении поверочных газовых смесей требует создания высокоточных калиброванных термостатов ИМ с погрешностью ± 0.02 °С и проведения дополнительных исследований с целью определения причин, вызывающих снижение их долгосрочной производительности (≥ 1.5 % в год).

Решение данных вопросов осуществимо при создании ТК, включающего в себя ТГУ для получения газовой смеси с использованием ИМ газа и источника потока газообразного азота (ИПА) с гравиметрическим измерением расхода газа-разбавителя. ТК комплекс позволяет также провести на нем исследования ИМ с целью определения причин снижения их производительности и подтверждения того, что потеря массы ИМ действительно является результатом эмиссии анализируемого вещества.

Создаваемые за последнее время термогравиметрические установки обладают достаточной чувствительностью и стабильностью для прямого измерения производительности ИМ (от 0.1 до > 100 мкг/мин) в широком интервале температур.

Выпускаемая термогравиметрическая установка для исследований образцов в агрессивной среде

(фирма Rubotherm, Германия) на базе компаратора Sartorius CC 111 наиболее близка по своим характеристикам, необходимым для калибровки ИМ и приготовления с ее помощью газовых смесей [3]. Разделение объемов весы / камера — основное достоинство данной установки, которое позволяет проводить анализ образцов в агрессивной среде с высокой концентрацией (%). Такое техническое решение реализовано с помощью магнитного подвеса образца, что значительно усложняет конструкцию весов и не позволяет полностью реализовать возможности применяемого компаратора.

К основным недостаткам данной ТГУ можно отнести:

- необходимость в постоянной калибровке ее основных параметров встроенными гириями;
- наличие выносного жидкостного термостата с внешним контрольным датчиком температуры образца, не позволяющего стабильно поддерживать заданную температуру ИМ с погрешностью < 0.1 °С в течение длительного времени (> 1 мес);
- необходимость разборки термостата для установки ИМ, что приводит к длительности отдувки камеры и ИМ от влаги.

Использование контрольного датчика температуры предполагает его отдельную калибровку от термостата ИМ, что вносит дополнительную погрешность в определение температуры камеры за счет нарушения ее температурного поля.

ОПИСАНИЕ РАЗРАБОТКИ

Общие характеристики

Разработанный фирмой "ДИНАГАС" термогравиметрический комплекс (на базе равноплечных электронных весов) для воспроизведения единицы массовой концентрации отличается тем, что он позволяет на основе прямых измерений производительности как ИМ-анализируемого вещества, так и источника потока азота — газа-разбавителя получать динамические газовые смеси с использованием большинства органических и неорганических веществ.

Использование весов для гравиметрического анализа микроконцентраций (ppm и ppb) агрессивных газовых смесей (на базе ИМ) позволяет с помощью отдельной продувки объема весы/камера термостата с ИМ устранить ее агрессивное воздействие на механизм весов и тем самым значительно упростить термогравиметрическую установку при сохранении всех имеющихся технических характеристик весов. Симметричная схема равноплечных весов с равными по объему, массе и материалу ИМ (рабочего и тарного), в сочетании с торсионным подвесом коромысла

позволяет значительно повысить стабильность показаний при изменениях давления, влажности и расхода газа-разбавителя.

Наиболее целесообразно использование данного комплекса для приготовления газовых смесей и проведения исследовательских работ (в том числе и для отработки конструкции ИМ).

Термогравиметрический комплекс состоит:

- из термогравиметрических установок ТГУ 25 и ТГУ 3.0;
- массового калибратора расхода газа-разбавителя (N_2);
- коммутатора газовых потоков;
- компаратора газовых смесей.

Термогравиметрические установки

Термогравиметрические установки ТГУ (25 и 3.0 г) (рис. 1) были специально разработаны для работы с ИМ, обладающими значительной зави-

симостью производительности от температуры, и требующими для своего использования высокоточных, стабильных термостатов с малым градиентом температур рабочей камеры. ТГУ могут использоваться как для калибровки ИМ, так и в составе термогравиметрического комплекса для воспроизведения единицы массовой концентрации газовой смеси.

В ТГУ (рис. 1) используются компараторы (Sartorius, Германия, модели 4410 и 4433 с максимальной нагрузкой 25 и 3.0 г и ценой деления 1 и 0.1 мкг соответственно), предназначенные для термогравиметрических исследований под вакуумом. Данные модели представляют собой равноплечие электронные весы с электромагнитной компенсацией отклонения кварцевого коромысла от нулевого положения, снабженные торсионным подвесом, в которых по величине компенсационного тока определяют величину разбаланса коромысла с грузом ИМ (ΔM).

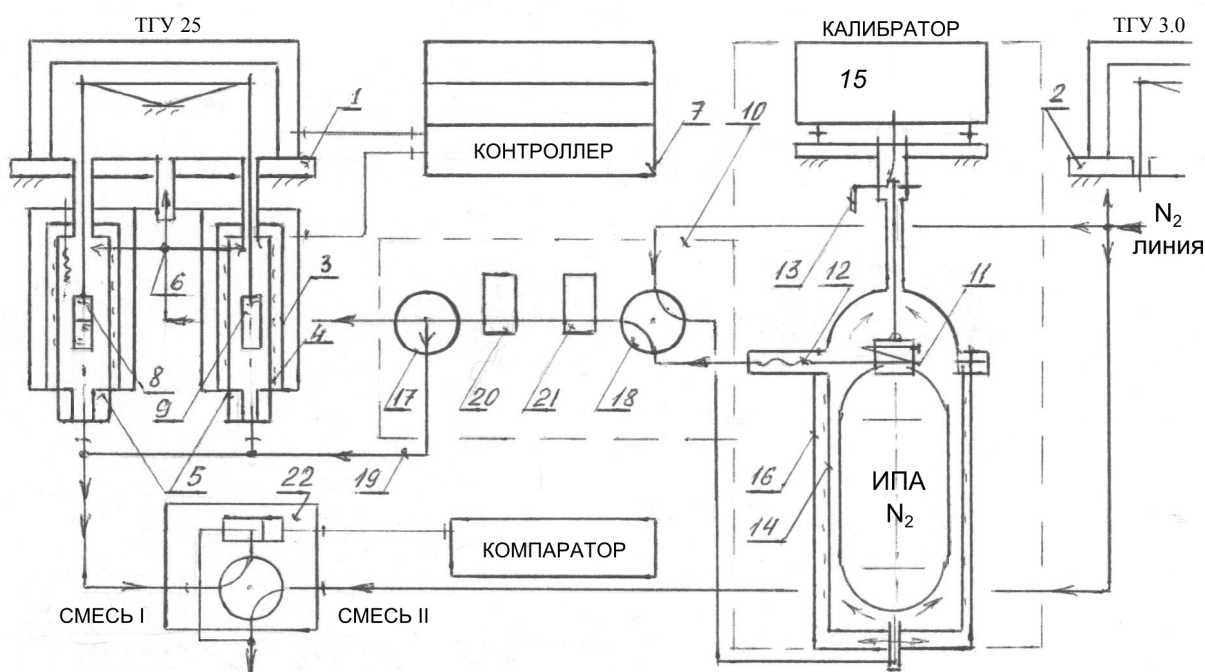


Рис. 1. Пневмоэлектрическая схема ТГК.

1, 2 — термогравиметрические установки ТГУ 25 г и ТГУ 3.0 г соответственно; 3 — газопроницаемые камеры; 4 — нагреватель; 5 — электрические термостаты; 6 — тройник; 7 — контроллер температуры всех термостатов; 8, 9 — рабочий и тарный ИМ; 10 — коммутатор газовых потоков; 11 — теплообменник истекающего азота; 12 — капилляр; 13 — арретир подвеса сосуда Дьюара; 14 — термостат сосуда; 15 — весы калибратора ИПА; 16 — корпус с изоляцией; 17 — регулятор давления "до себя"; 18 — кран переключатель подачи азота; 19 — байпасная линия; 20 — расходомер; 21 — влагомер; 22 — компаратор газовых смесей

Применяемая в данных моделях равноплечая конструкция коромысловых весов позволяет значительно снизить фоновые колебания (до $< \pm 0.5$ мкг — ТГУ 25; до $< \pm 0.2$ мкг — ТГУ 3.0).

Обе модели были снабжены пассивным термостатом коромысла (массивный корпус), позволяющим снизить дрейф "нулевой" от колебаний температуры окружающего воздуха (до ± 1 мкг/сут.). С целью улучшения условий термостатирования при длительной эксплуатации (> 1 мес) в корпус были дополнительно установлены нагреватель и платиновый датчик температуры, позволяющие с помощью контроллера поддерживать заданную температуру корпуса (на $5-10$ °C выше комнатной) в пределах ± 0.01 °C, что позволило снизить дрейф нуля весов до ± 1 мкг/5 дней (10^{-4} мкг/мин) без калибровки.

При проектировании ТГУ за исходные данные применялись следующие:

- масса ИМ от 1 до 3.0 (25) г;
- длина используемых ИМ от 20 до 80 (120) мм;
- производительность ИМ от 0.01 (0.1) до > 5.0 (50) мкг/мин;
- температура термостата ИМ от 30 до 70 (120) °C (с допускаемой абсолютной погрешностью ± 0.03 °C в диапазоне от 30 до 70 °C).

Как известно, температурный коэффициент линейного расширения фторопластов, используемых для изготовления проницаемых корпусов ИМ (ПК-ИМ), лежит в пределах от 25 до $5 \cdot 10^{-3}$ °C, что приводит к значительному изменению производительности ИМ (примерно на 7 % на градус, т. е. 0.7 % на 0.1 °C).

Поэтому для снижения погрешности калибровки ИМ и получения калибровочной газовой смеси (≤ 1 %) необходимо использование высокоточных термостатов ИМ с поддержанием температуры камеры $\pm \leq 0.02$ °C.

Если при получении газовой смеси на ТГУ с использованием ИМ важным параметром является стабильность поддержания заданной температуры и температурного поля камеры термостата, то при калибровке ИМ необходимо обеспечить дополнительное условие: рабочую камеру с малым градиентом температурного поля (≤ 0.01 °C) как по высоте, так и по диаметру. Только такое условие обеспечивает сходимость результатов от калибровки производительности ИМ до получения газовой смеси в рабочем термостате потребителя.

При разработке термостатов ИМ с горизонтальным расположением камеры данное требование не вызывает затруднений, однако использование вертикальных термостатов в ТГУ приводит к значительному градиенту температуры по высоте камеры (> 0.1 °C).

Таким требованиям могут удовлетворять элек-

трические термостаты. Разработанные термостаты ТГУ 25 и ТГУ 3.0 ((5) на рис. 1) позволяют поддерживать заданную температуру камеры (± 0.01 °C) длительное время (более одного месяца) при неравномерности температурного поля по высоте ± 0.02 °C (в диапазоне от 30 до 70 °C и температуре окружающего воздуха 20 ± 2 °C).

Конструктивно все термостаты ИМ выполнены по соосной схеме, и своими входами подсоединены к основанию корпуса весов, сквозь который проходят подвесы от правого и левого плеча коромысла. Платиновый датчик, с помощью которого поддерживается заданная температура термостатов, расположен на входе внутри рабочей камеры и не обдувается газовой смесью. Продувка термостатов и весов осуществляется постоянным общим расходом азота (~ 100 мл/мин) через тройник (6), разделяющий поток в соотношении 1:1:1. Поток азота в корпусе весов разделяясь поступает в оба термостата, где смешивается с основным потоком.

Источник микропотока и уравнивающий его тарный (8 и 9) устанавливаются на подвесы коромысла через нижние выходы термостатов без отключения продувки и термостатирования. По аналогичной газовой схеме выполнена и ТГУ 3.0.

Заданная температура корпуса весов и термостатов поддерживается контроллером на уровне ± 0.01 °C.

Обе модели компараторов 4410 и 4433 были дополнительно оборудованы механизмом наложения внутренней калибровочной гири на рабочем плече коромысла весов (10 и 1 мг соответственно) для периодической проверки (1 раз в 120 ч) чувствительности используемой шкалы в процессе измерений.

На модели калибратора 4433 (3.0 г) был дополнительно установлен арретир подвесок для установки ИМ и поверки ухода нуля весов.

В качестве газа-разбавителя для приготовления газовой смеси используется газообразный азот, который может подаваться на установку как из линии (в процессе подготовки к измерениям), так и от источника потока азота (ИПА) (в процессе измерения) при помощи коммутатора газовых потоков (10).

Массовый калибратор расхода азота

Предназначен для создания потока азота (газа-разбавителя) с постоянной низкой влажностью и прямым измерением расхода (по массе, мг/мин) при получении газовой смеси, а также для контроля калибровки установленного в линии массового расходомера.

Используемые в качестве ИПА баллоны со сжатым газообразным азотом под давлением кроме большого веса и объема обладают значитель-

ным изменением объема (> 10 мл) в процессе падения давления азота (от 100 до 1 кг/см²) внутри него. Большой вес баллонов приводит к необходимости использовать весы с более грубой шкалой измерения, а их высокая шероховатость поверхности требует контроля сорбции паров воды на стенках.

Для снижения погрешности измерений производительности ИПА был применен известный способ получения потока азота из сосуда Дьюара с азотом, находящимся в нем в сжиженном состоянии. По сравнению ИПА, использующими стальные баллоны, данное решение позволяет:

- снизить общий вес ИПА (до ~ 2 кг);
- уменьшить объем до 2.5 л, повысить чистоту поверхности сосуда, уменьшить сорбцию паров воды на его стенках;
- получить неизменный в процессе работы объем сосуда и снизить погрешность определения расхода до 0.1 %.

Созданный на базе ИПА калибратор расхода азота (калибратор ИПА) (15) состоит:

- из сосуда Дьюара со сжиженным азотом, снабженного теплообменником (11);
- соединенного с теплообменником капилляра (12);
- арретира подвеса сосуда (13);
- термостата сосуда (14);
- весов и корпуса с изоляцией (15, 16).

Порядок подготовки калибратора ИПА состоит в том, что после заливки сосуда жидким азотом и установки на него крышки с теплообменником последний подвешивают на арретир весов, а к выходу теплообменника подсоединяют капилляр таким образом, чтобы при арретировании и работе не происходило изменений показаний нуля и чувствительности весов. Снаружи устанавливают корпус с размещенным внутри термостатом, поддерживающим заданную температуру ИПА (на 3–5 °C выше комнатной, ± 0.02 °C). С целью удаления влаги с поверхности ИПА, капилляра и теплообменника в межстенное пространство термостата подают выходящий из сосуда сухой азот, что приводит к полной замене им воздуха и осушке всего пространства (\sim через 2 ч).

Примерно через 20 ч продувки, используемых для подготовки установки, ИПА выходит на рабочий режим: расход уменьшается с 300 до 250 мл/мин (в зависимости от температуры термостата ИПА), а колебания расхода составляют менее 0.5 % от номинального значения.

В процессе измерения расхода (приготовление газовой смеси) подачу азота из калибратора ИПА переключают на ТГУ вместо азота, поступающего из линии, а последний поступает в термостат сосуда. После чего в течение примерно 3 ч происходит стабилизация обдува ИМ на ТГУ с установле-

нием погрешности измерения расхода азота ≤ 0.1 %, что поддерживается примерно в течение 24 ч.

Коммутатор газовых потоков

Коммутатор газовых потоков (рис. 1, (10)) служит для взаимного переключения потоков азота, поступающих из линии и калибратора ИПА на ТГУ и термостат ИПА, а также для поддержания постоянного расхода через ТГУ. Он состоит из регулятора давления "до себя" (17) и крана переключателя (18), позволяющего следующее:

- в первом положении поток азота из линии подавать на ТГУ, а поток из ИПА в свой термостат;
- во втором положении поток азота из ИПА переключать на ТГУ, а поток из линии в термостат ИПА.

Регулятор давления "до себя" поддерживает постоянный расход азота (~ 100 мл/мин) через обе камеры термостатов и осуществляет излишний сброс потока при увеличении общего расхода (с целью изменения концентрации газовой смеси) через байпасную линию (19) на смеситель ТГУ. С этой целью в линии последовательно установлен массовый расходомер (20) (градуированный калибратором расхода азота) и влагомер (21).

Компаратор газовых смесей

Компаратор газовых смесей (22) может использоваться для анализа готовых смесей и получаемой на ТГУ известной смеси того же вещества.

ОЦЕНКА РАЗРАБОТАННОГО ТГК

Использование ИМ для приготовления газовых смесей в созданном ТГК с непосредственным массовым измерением каждого компонента позволяет устранить имеющиеся погрешности как от разницы в установке заданной температуры ИМ (от калибровки до использования), так и от долговременного снижения самой производительности ИМ, что обеспечило получение динамических газовых смесей с погрешностью ≤ 1 %.

Отслеживаемость концентрации газовой смеси обеспечивается на основе прямых измерений масс ИМ и источника потока азота (мкг/мг) к основному международному стандарту.

ПРИМЕНЕНИЕ ТГУ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ИСТОЧНИКОВ МИКРОПОТОКА ГАЗА

Положительное использование ТГУ с получением стабильных результатов на тарных корпусах

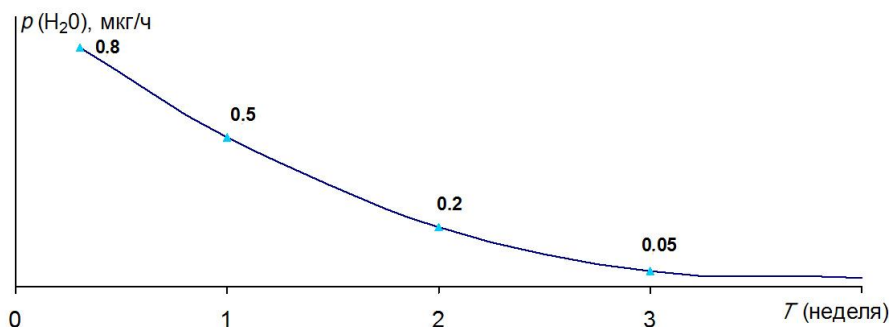


Рис. 2. Скорость эмиссии паров воды при отдуве азотом (30 °С)

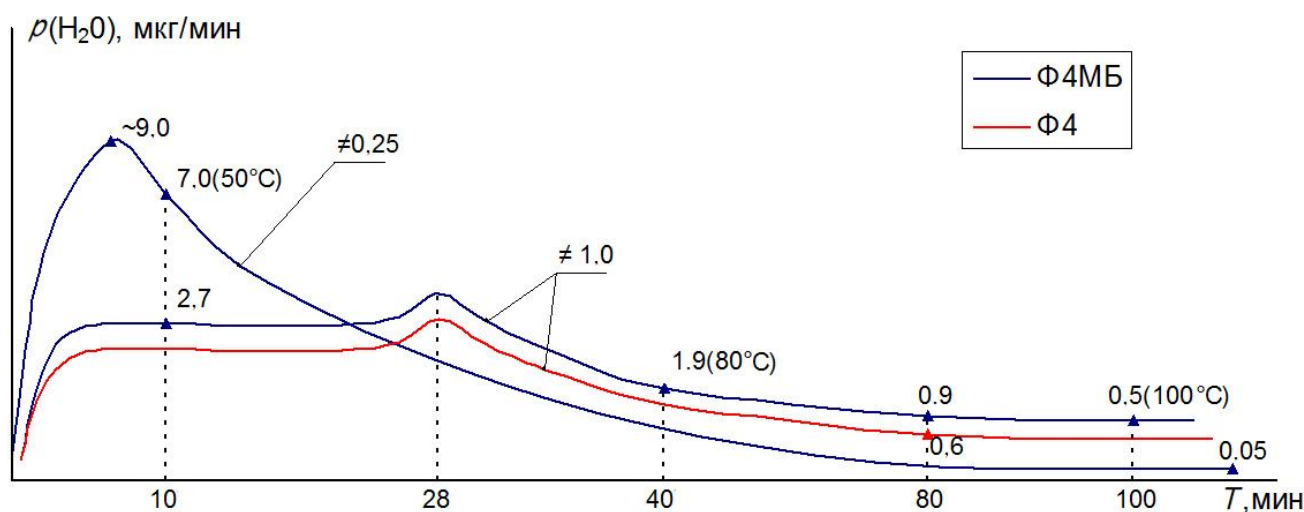


Рис. 3. Скорость эмиссии паров воды при нагреве ИМ (30–105 °С). Обозначение ≠ характеризует толщину стенки исследуемой трубки

($\Delta m \pm 0.2$ мкг/сут.) позволило провести исследование корпусов из фторопласта, используемых для изготовления ПК-ИМ, которое состояло в подтверждении условия, что "потеря массы ИМ действительно является результатом эмиссии анализируемого вещества из проницаемой трубки" [2].

Решение этой задачи заключалось в проверке стабильности массы фторопластовых трубок при обдуве их сухим азотом. Для этого на весы были установлены стеклянные корпуса (рабочий и тарный), запаянные с обеих сторон ($\varnothing 6 \times 90$ мм). После термообработки этих корпусов (120 °С) и стабилизации нуля (при $T_{\text{темп}} = 30$ °С) на рабочем плече ТГУ была произведена замена корпуса (такого же по объему и массе) на фторопластовый, что позволило исследовать прямое изменение массы фторопластового корпуса во времени: после выхода на режим термостатирования и стандартного времени отдува (~ 10 ч) фторопластовый корпус продолжал показывать значительную убыль массы

во времени (рис. 2). При этом убыль массы с незначительным снижением (от $\rho = 0.8$ до $\rho = 0.05$ мкг/ч) продолжалась в течение нескольких недель.

Был опробован используемый способ подготовки ИМ, указанный в работе [4], заключающийся в термообработке трубок (при 35 °С и 72 ч), который можно считать недостаточным.

На основании происходящего длительного изменения массы корпуса ИМ было сделано предположение о выделении из фторопласта какого-либо вещества (газообразного или паров воды). Присутствие паров воды, оставшихся в порах гранул, из которых в результате расплава в закрытых автоклавах формируется трубка, может находиться долгое время из-за наличия ее в атмосфере. В то же время известно, что влагопоглощение фторопласта Ф4МБ составляет ≤ 0.01 % за 24 часа [5]. На основании данных, приведенных выше, можно сделать предположение о наличии паров воды

во фторопласте. С целью проверки данного предположения различные фторопластовые трубки корпуса (Ф4 и Ф4МБ с толщиной стенки (\neq) 0.25 и 1.0) в процессе взвешивания были последовательно подвергнуты нагреву до 105 °С.

Результаты термообработки корпусов представлены на рис. 3. Начальный участок (~ 5 мин) соответствует разогреву термостата с установленным в нем фторопластовым корпусом и одновременному увеличению производительности истекающего вещества. Причем это увеличение производительности зависит от толщины стенки (~9 мкг/мин — (\neq) 0.25 мм и ~2 мкг/мин — (\neq) 1.0 мм) и по достижении своего максимума начинает уменьшаться в течение длительного времени.

Была произведена оценка суммарного изменения массы фторопластовых трубок (\emptyset 6 × 1.0 × 90, при нагреве до 105 °С) различных фирм и аналогичных марок, в том числе Ф4 (ПТФЭ), во всех случаях она составила > 150 мкг/24 ч.

Для качественного подтверждения наличия паров воды во фторопласте была проведена работа по ее обнаружению с помощью влагомера ИВА-8, обладающего хорошей к ней селективностью. С этой целью к выходу сосуда Дьюара, заполненного сжиженным азотом, были последовательно подключены фторопластовая трубка (Ф4МБ \emptyset 6 × 1.0 × 300 мм) и влагомер. Снаружи трубки (на длине ~100 мм) был установлен нагреватель, позволяющий разогревать ее до 120 °С. После достижения установившегося режима истечения азота (содержание влаги на выходе < -70 °С) был включен разогрев трубки. При этом произошло резкое увеличение содержания влаги в истекающем из трубки азоте, аналогично характеру убыли массы фторопластовых корпусов при нагреве, полученных на ТГУ, что подтверждает предположение о наличии паров воды в стенках фторопластовой трубки.

Из приведенных различными фирмами данных следует, что реальная погрешность калибровки стандартных ИМ составляет примерно 2 %, что вполне подтверждается в процессе их использования. В то же время приводятся данные по изучению долговременной стабильности, в которых отмечается уменьшение производительности до ~ 1.5 % в течение года после их изготовления [4]. В данной статье сатурация и проникание стенок ИМ рассматривается как процесс сорбции двойного способа. (Dualmode сорбция — комбинация стандартной сорбции Генри и сорбции типа Langmuir, в процессе которой проникающие молекулы распределяются в полимере согласно закону Генри и мобильны, в то время как некоторые молекулы ограничены на установленных сорбционных участках в пределах полимера. Предполагается, что ограниченные и мобильные молекулы дости-

гают состояния равновесия (сатурации), которое является функцией полной концентрации проникающих молекул в стенке материала).

На основании проведенных исследований можно сделать предположение в рамках теоретического обоснования процесса сатурации и проникания газонепроницаемых полимеров, что существенный вклад в это явление вносят находящиеся в его порах пары воды.

Предварительные исследования газопроницаемости полимеров неорганическими веществами, различными по степени их растворимости в воде, подтвердили ее значительную зависимость от содержания паров влаги в порах полимера, оказывающую значительное влияние как на время сатурации проникаемых стенок ИМ, их производительность и стабильность истечения анализируемого вещества, так и на ее взаимодействие с анализируемым веществом внутри пор стенки.

Для снижения этого влияния необходимо было разработать методику подготовки исходного полимера (стабилизация), используемого при изготовлении проникаемой части ИМ. С этой целью было опробовано несколько методик, в том числе различные виды термообработок полимеров, вакуумирование и продувка сухим азотом.

Метод термообработки (>120 °С) полимеров с продувкой сухим азотом оказался наиболее эффективным.

Методика проведения исследований заключалась в том, что на ТГУ последовательно устанавливались стабилизированные и необработанные ИМ, заполненные одним и тем же веществом, благодаря чему были получены их сравнительные характеристики проницаемости.

Объектами исследований были выбраны ИМ (SO₂, H₂S, NH₃, Cl₂), проникаемая часть которых была изготовлена из трубок сополимера ТФЭ-ГФП. Выбор был обусловлен их химической активностью, различными давлениями насыщенных паров и растворимостью в воде.

Весь процесс сатурации газопроницаемых стенок ИМ можно разбить на три фазы.

Первая фаза — время начала сатурации (до 10 ч) (рис. 4). Период времени, в течение которого начинается выделение анализируемых веществ с наружной поверхности стенки проникаемой части ИМ. Она характеризуется тем, что все ИМ со стабилизированными проникаемыми стенками, заполненные веществом с высокой степенью растворимости в воде (HF, NH₃), в начале истечения вещества из ИМ, показывают значительное увеличение массы с большими пульсациями за счет сорбции влаги из газа-разбавителя на ее поверхности. Необработанные (стандартные) ИМ показывают незначительную сорбцию паров воды с равномерным увеличением производительности (кроме H₂S).

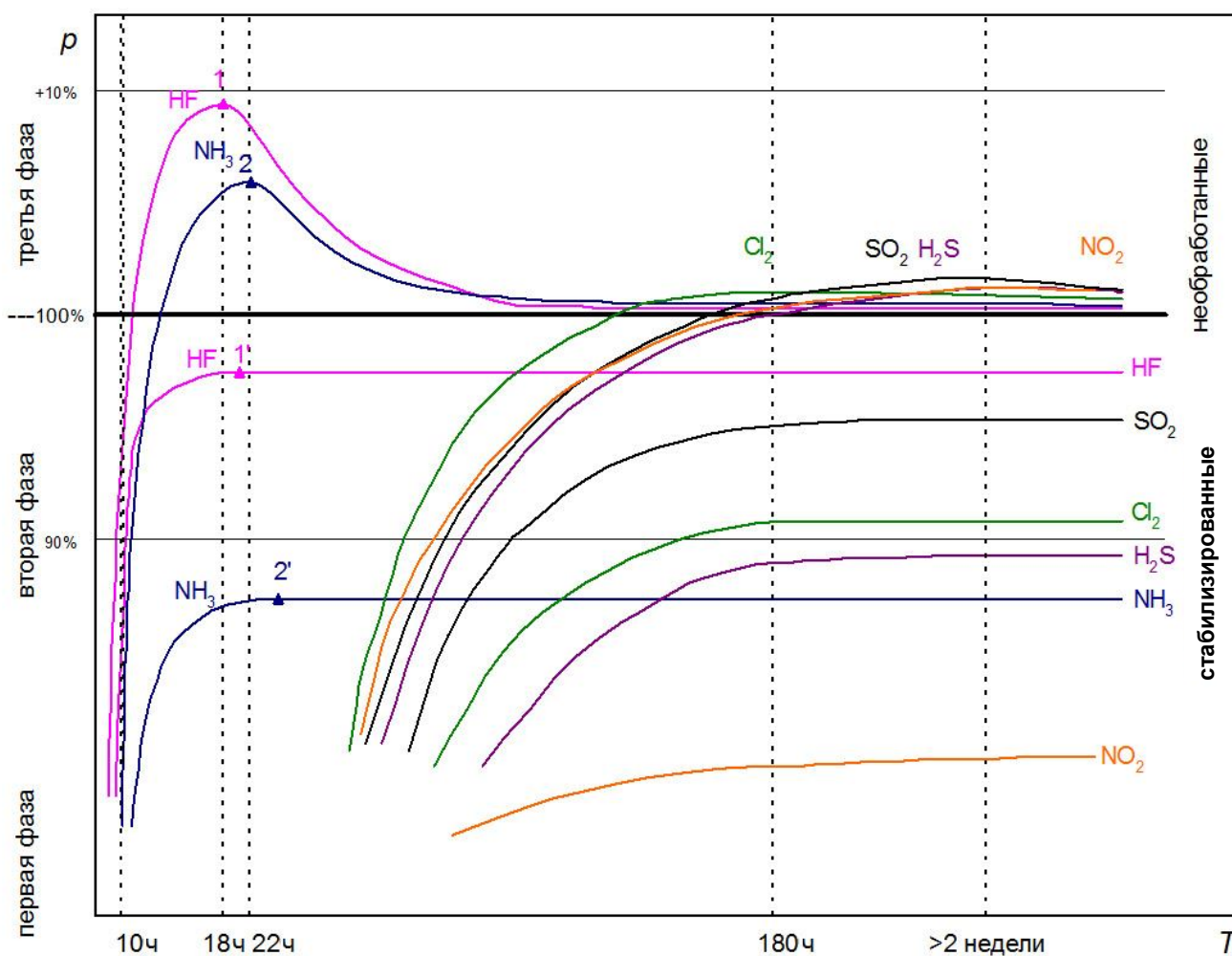


Рис. 4. График выхода необработанных и стабилизированных ИМ на максимальную производительность после изготовления

Вторая фаза — время окончания сатурации (до 180 ч в зависимости от анализируемого вещества) и выхода ИМ на максимальную производительность (> 98 %). Она показывает, что скорость достижения максимального значения производительности ИМ в основном зависит от степени растворимости анализируемого вещества в воде, а не от давления насыщенных паров: чем слабее растворимость, тем более длительный период выхода на стабильный режим производительности ИМ (рис. 4). Так, пара веществ HF и NH₃ (давление насыщенных паров при 20 °С: HF — 100 кПа, NH₃ — 857.2 кПа) показывает опережающее значение времени выхода на максимальную производительность для HF (точки 1 и 2). Аналогичная зависимость от степени растворимости и для пары веществ SO₂ и H₂S (давление насыщенных паров при 20 °С — 330.5 и 1810 кПа соответственно).

Проведенные измерения стабилизированных ИМ одного типа-размера с необработанными показали:

- снижение производительности для всех анализируемых веществ на 10–50 % (вторая фаза, рис. 4) по сравнению с необработанными (принятыми за 100 %);
- после достижения своего максимального значения производительность не изменится (HF и NH₃, точки 1' и 2').

Третья фаза — характерна только для стандартных ИМ (с необработанными полимерами) — период, в течение которого происходит достижение максимального значения гравиметрического анализа (начальный "прирост" получаемой гравиметрической производительности за счет истечения паров воды и анализируемого вещества над

последующим действительным результатом). Причем скорость достижения максимального "прироста", так же как и затем его скорость снижения, пропорциональна степени растворимости анализируемого вещества в воде: чем выше растворимость, тем больше скорость.

Аналитическое измерение производительности необработанных ИМ того же анализируемого вещества не показывает такого "прироста" и не изменяется, что подтверждает вывод о суммарном измерении истечения паров воды и вещества (при гравиметрическом анализе).

ВЫВОДЫ

1. Разработанные ТГУ 25 и ТГУ 3.0, благодаря своей высокой стабильности, позволили провести недостающие исследования начальной фазы выхода на режим ИМ, поясняющие существенную зависимость изменения их производительности от содержания паров воды в порах проницаемой части корпусов полимеров (ПТФЭ и ТФЭ-ГФП).

2. Характер скорости изменения гравиметрического анализа производительности стандартных ИМ аналогичен скорости диффузии паров воды из стенок проницаемых корпусов ИМ при обдувке сухим азотом, что дает основание говорить о гравиметрическом анализе производительности как о суммарном измерении истечения из ИМ паров воды и анализируемого вещества, особенно в начальный период калибровки ИМ, что вносит дополнительную погрешность при измерениях.

3. Газопроницаемость используемых стандартных полимеров ИМ (величина производительности и скорость выхода на режим ИМ) пропорциональна не только давлению насыщенных паров, но и содержанию паров воды в порах полимера, а также степени растворимости в воде истекающего анализируемого вещества. Стабилизация проницаемых ИМ приводит к снижению производительности от 10 до 50 % и практически не изменяется после изготовления.

4. На основании проведенных предварительных исследований можно сделать вывод, что для получения стабильного эталонного материала (ЭМ-ИМ) необходимо использовать:

– соответствующую методику стабилизации газопроницаемых полимеров для снижения долговременного снижения производительности, позволяющую использовать гравиметрическую калибровку;

– термогравиметрические установки, позво-

ляющие производить гравиметрическую калибровку ИМ без удаления их из контролируемого объема.

5. Все вышеперечисленные требования подготовки ПК-ИМ относятся и к фторопластовым трубопроводам, по которым поступают газовые смеси, позволяющие снизить время получения стабильной смеси на его выходе.

6. Сложность сравнительной оценки разрабатываемых методик стабилизации ПК-ИМ заключается в необходимости создания равных по величине контролируемых параметров в течение длительного периода времени (до 1 г.). Всем этим требованиям удовлетворяет применение многокамерного термостата, где все ИМ (необработанные и стабилизированные), изготовленные по различным методикам, могут исследоваться в одинаковых условиях (P , T и % паров воды).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С., Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов. М.: МОИМПЕКС, 1995. 464 с.
2. McKinley J., Majors R.E. The Preparation of calibration standards for volatile organic compounds — a question of traceability // LC•GC Europe. 2000. P. 892–901.
3. Проспект фирмы "Rubotherm GMBH" Magnetic Suspension Balance. 2007.
4. Mitchel G.D., Dorco W.D., Johnson P.A. Long-term stability of sulfut dioxide permeation tube standart reference materials // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1992. Vol. 344, no. 6. P. 229–233.
5. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 101 с.

ООО "ДИНАГАС", г. Санкт-Петербург, Россия
(Гуревич В.Г., Павлов А.В.)

ОАО "Научные приборы", г. Санкт-Петербург, Россия
(Константинов В.М.)

Контакты: Гуревич Владимир Герцевич,
dinagas@ Rambler.ru

Материал поступил в редакцию 2.05.2017

**REFERENCE THERMOGRAVIMETRIC COMPLEX (TGC)
FOR CALIBRATION OF GAS MICROSTREAM SOURCES
AND DYNAMIC PREPARATION OF GAS MIXTURES
WITH TRACEABLE PARAMETERS.
THE DEFINING OF THE REASON OF LONG-TERM CHANGE
IN PRODUCTIVITY OF GAS (VAPOR) MICROSTREAM SOURCES**

V. G. Gurevich¹, A. V. Pavlov¹, V. M. Konstantinov²

¹*DINAGAS Co., Saint-Petersburg, Russia*

²*Scientific Instruments Co., Saint-Petersburg, Russia*

The preparation method of dynamic gas mixtures using micro stream sources (MS) of aggressive substances is the most perspective, from the point of view of long-term reproducibility of the preset concentration. The main advantage of MS, made of fluorine-containing polymers, is the possibility to use in them a wide range of compounds nomenclature, including condensed gases, liquids, sublimated solids and many semi-volatile organic compounds. Using of MS for dynamic gas mixtures preparation on the Thermogravimetric complexes allows to calculate concentration on base of the direct mass measurements of traceable components — substance microg / nitrogen mg (taking in account the analyte purity).

In this paper we consider the Thermogravimetric complex developed in "DINAGAS" company for dynamic gas mixtures preparation based on the electronic balance SARTORIUS, with high-precision vertical thermostat for MS and mass calibrator of the dilution gas flow-rate, in which liquefied nitrogen is used.

The developed complex allowed to carry out the research of fluoroplastic (PTFE) tubes used for the production of gas-permeable housing, as a result- this research confirmed the presence of water vapor in pores of permeable walls. This presence has a significant impact both on the magnitude of their produce ability, as well on their long-term stability.

Keywords: thermogravimetric complex, concentration traceability of dynamic gas mixtures, long-term stability of gas micro stream sources

REFERENCES

1. Drugov Yu.S., Konopel'ko L.A. *Gazochromatograficheskiy analiz gazov* [Gas chromatography analysis of gases]. Moscow, MOIMPEKS Publ., 1995. 464 p. (In Russ.).
2. McKinley J., Majors R.E. The Preparation of calibration standards for volatile organic compounds — a question of traceability. *LC•GC Europe*, 2000, pp. 892–901.
3. *Magnetic Suspension Balance*. Corporate advertizing of Rubotherm GMBH. 2007.
4. Mitchel G.D., Dorco W.D., Johnson P.A. Long-term stability of sulfut dioxide permeation tube standart reference materials. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1992, vol. 344, no. 6, pp. 229–233.
5. Panshin Yu.A., Malkevich S.G., Dunaevskaya Z.S. *Ftoroplasty* [Ftoroplastics]. Leningrad, Chimiya Publ., 1978. 101 c. (In Russ.).

Contacts: *Gurevich Vladimir Gerzevich*,
dinagas@rambler.ru

Article received in edition: 2.05.2017