

УДК 681.261.2

© В. Г. Гуревич, А. В. Павлов, И. В. Павлова

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА С МНОГОКАМЕРНЫМ ТЕРМОСТАТОМ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ ИСТОЧНИКОВ МИКРОПОТОКА ГАЗА. СТАБИЛИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ПРОНИЦАЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ МИКРОПОТОКА ГАЗА

Описана конструкция термогравиметрической установки с многокамерным термостатом. Применение непрерывно-периодического способа гравиметрической калибровки источников микропотока позволило повысить точность калибровки и отработать методику стабилизации их производительности.

Метод приготовления динамических газовых смесей с использованием источников микропотока газа (ИМ) агрессивных веществ является наиболее перспективным с точки зрения долгосрочной воспроизводимости заданной концентрации. Основным преимуществом ИМ, изготовленных из фторсодержащих полимеров, является их длительность использования и простота в перемещении. В то же время имеется долговременное снижение производительности ИМ, которое ограничивает их использование в качестве эталонов сравнения при международных сличениях. Разработанная в фирме "ДИНАГАС" термогравиметрическая установка (ТГУ-2) с многокамерным термостатом для калибровки ИМ непрерывно-периодическим способом позволила отработать методику снижения долговременного изменения производительности органических и неорганических веществ ($SO_2 < 0.3 \%$, $NO_2 < 1.8 \%$ за год).

Кл. сл.: долговременная стабилизация производительности источников микропотока газа, термогравиметрическая установка с многокамерным термостатом

ВВЕДЕНИЕ

Источники микропотока газа (ИМ) представляют собой сосуды, заполненные целевым веществом в жидком, твердом или сжиженном состоянии, снабженные проницаемой стенкой или капилляром. В проницаемых ИМ истечение целевого вещества образуется за счет его проникновения через полимерную часть корпуса ИМ (стенку или мембрану). ИМ являются сменными элементами динамических газосмесительных устройств, которые находят все большее применение для градуировки (калибровки, поверки) газоаналитической аппаратуры [1, с. 42–47]. Основными преимуществами таких устройств по сравнению с газовыми смесями, находящимися в баллонах под давлением, является отсутствие взаимодействия химически активного вещества с поверхностью баллона и вентиля, долгосрочная воспроизводимость заданной производительности, широкий круг анализируемых веществ и возможность прямого получения смесей в диапазоне следовых концентраций.

Повышение стабильности используемых ИМ, возможность реализации отслеживаемости измеренных значений производительности к международным стандартам и простота в перемещении создают все предпосылки для применения их

в качестве стандартных эталонных материалов при международных сличениях.

ПРЕДПОСЫЛКИ К РАЗРАБОТКЕ

Массовая концентрация компонентов в смесях на выходе газосмесительных устройств ($мкг/дм^3$ или $мг/м^3$) устанавливается на основе имеющихся данных о производительности ИМ G ($мкг/мин$, при заданных значениях температуры) и расхода газа-разбавителя ($дм^3/мин$). Производительность ИМ определяется изготовителем и указывается в сопроводительном документе (паспорте). При этом гарантируется, что при надлежащем хранении и эксплуатации ИМ фактическое изменение производительности отличается от указанного в паспорте в пределах допустимой относительной погрешности (δ). У промышленно выпускаемых ИМ эти пределы составляют $\pm (5-7) \%$. В соответствии с [1] такие ИМ приобретают статус рабочих эталонов первого разряда. При этом величина изменения производительности при длительной эксплуатации (≥ 1 года — долговременная нестабильность) может достигать $> 1.5 \%$, т. е. треть от δ [2]. В отдельных случаях (градуировка высокоточных газоанализаторов, масспектрометров,

проведение сличений эталонов сравнения) возникает необходимость в ИМ, у которых изменение производительности в течение года δ не превышает 2 %. Для таких ИМ долговременное снижение производительности уже сопоставимо с δ , в связи с чем возникает необходимость в определении и минимизации существующих дестабилизирующих факторов. В то же время решение данной задачи может быть осуществлено только после усовершенствования способа гравиметрической калибровки ИМ и создания соответствующей термогравиметрической установки (ТГУ).

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТАБИЛЬНУЮ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ИМ

Выбор исходных материалов для изготовления ИМ

При изготовлении проницаемых частей корпусов источников микропотока (ПК-ИМ) в основном используются фторопласты, обладающие достаточной проницаемостью, негорючестью, высокой химической стойкостью к различным агрессивным веществам и механической прочностью. Использование полиэтилена в качестве стабильного материала ПК-ИМ при длительной эксплуатации ограничено из-за его набухания и возможности растворения во многих органических растворителях, а также его горючести (> 80 °С). Используемые при изготовлении ПК-ИМ фторопласты ПТФЭ и его сополимер ТФЭ-ГФП сочетают в себе достаточную термостойкость, негорючесть и стойкость к агрессивным средам без изменения своих механических свойств в широком интервале температур. При длительной выдержке ТФЭ-ГФП при 200 °С (> 4000 ч) в контакте с воздухом не наблюдается потеря массы, что исключает изменение структуры полимера при нагреве [3, с. 24–41, 46–50, 108].

ПТФЭ и ТФЭ-ГФП не набухают до температуры 300 °С. ПТФЭ не выдерживает лишь воздействия трехфтористого хлора, газообразного фтора при 150 °С или при повышенном давлении. ТФЭ-ГФП не выдерживает фтора при повышенной температуре и фторирующих агентов типа ClF_3 и OF_2 [3, с. 46 и 108]. Отличительной особенностью ТФЭ-ГФП является его хорошая свариваемость.

Выбор диапазона температур при использовании фторопластов при изготовлении ПК-ИМ

В связи со значительным температурным коэффициентом линейного расширения ($5 \cdot 10^{-5}$ – $9 \cdot 10^{-5}$ 1/°С) важным фактором стабильной производительности является выбор величины рабочей

температуры, которая определяется, исходя из заданной производительности, давления паров вещества и конструктивных особенностей самого источника. Нижним пределом используемой температуры термостатирования ИМ обычно выбирается стандартная температура несколько выше имеющейся в приборах — (+30 °С). Проницаемость полимеров K изменяется экспоненциально в зависимости от абсолютной температуры, что выражается уравнением

$$K_{(T)} = \beta \cdot e^{-\alpha/T},$$

где α и β — постоянные, а T — абсолютная температура в кельвинах.

Характер уравнения проницаемости определяется тем, что молекула ПТФЭ в кристаллическом состоянии имеет форму спирали. Рентгеноструктурный анализ показывает, что кристаллическая структура полимера претерпевает два обратимых перехода — при 19 и 30 °С. Ниже 19 °С повторяющееся звено состоит из 6 витков и 13 групп CF_2 , спираль укладывается в триклинную решетку с малой температурной зависимостью проницаемости, что позволяет использовать ИМ с достаточной точностью при комнатной температуре без термостатирования. В диапазоне 19–30 °С "спираль слегка раскручивается" и состоит из 7 витков и 15 групп CF_2 , образуя гексагональную упаковку, что подтверждается увеличением температурной зависимости [3, с. 42].

Выше 30 °С спираль становится нерегулярно закрученной с близкой к линейной температурной зависимостью производительности. Поддержание температуры в точке фазового перехода (30 °С) при термостатировании ИМ может приводить к изменению направления обратимого фазового перехода, особенно при значительных колебаниях температуры $\geq \pm 0.1$ °С, что сопряжено с увеличением погрешности при калибровке и эксплуатации ИМ. У сополимера ТФЭ-ГФП кристаллические переходы сдвигаются в область более низких температур, но характер изменения проницаемости сохраняется. Так, проведенные исследования ИМ NH_3 в диапазоне низких температур от 15 до 45 °С показали аналогичные точки перехода скорости проницаемости при 19 и 30 °С. Незначительное изменение производительности (1–3 % /°С) при комнатной температуре (≤ 20 °С) используется фирмой *VICI Metrozonic* для использования источников *G-Cal* без термостатирования [4]. В связи с вышеизложенным повышение нижней точки температуры калибровки ИМ до ≥ 31 °С является предпочтительным.

Использование повышенных температур термостатирования ПК-ИМ (до 120 °С) для получения микропроизводительностей органических веществ с низкими давлениями паров (< 20 кПа) приводит:

– к значительным колебаниям гравиметрических измерений производительности G в начальный период (> 1 мес.) калибровки ИМ (до 100 % при $G \leq 0.2$ мкг/мин) и долговременному (до года) снижению гравиметрической производительности за счет совместного истечения паров воды и вещества из стенки полимера;

– к циклическим колебаниям направления пластической деформации (расширение-сжатие) в местах механических соединений полимера (обжимных кольцах трубок, гаек).

Получение достаточных производительностей ИМ при повышенных температурах основано на резком увеличении давления паров органических веществ в диапазоне 100–120 °С (рис. 1), что приводит к увеличению погрешности калибровки из-за большей абсолютной погрешности установки и поддержания в этом диапазоне температуры термостатирования ИМ.

Долговременные факторы, влияющие на снижение производительности ИМ

Технологические причины

Как было отмечено [5], основная причина нестабильности проникания ПК-ИМ заключается в наличии паров воды в порах полимеров (ПТФЭ и ТФЭ-ГФП).

К другим причинам можно отнести:

– способ полимеризации полимера в водной среде;

– наличие долговременной пластической деформации полимеров под действием повышенной температуры и давления паров, а также изменение остаточных механических напряжений в стенках полимера после изготовления (экструзии трубок)

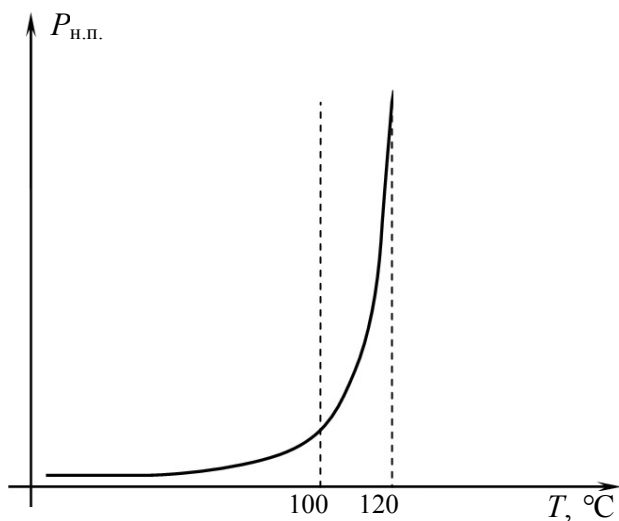


Рис. 1. Изменение давления паров органических веществ в зависимости от температуры

и герметизации концевыми обжимными кольцами;

– взаимодействие истекающего вещества в поверхностном слое полимера с окружающей средой (кислородом и парами воды) в процессе калибровки ИМ, эксплуатации и хранения.

Конструктивные причины

К ним можно отнести следующие.

– Взаимодействие истекающего агрессивного вещества с металлическими элементами ИМ (обжимные кольца трубок, газонепроницаемые корпуса).

– Сорбция истекающего вещества в защитных покрытиях металлических колец и корпусов при хранении и десорбция при эксплуатации (нагреве).

– Жесткие соединения (гайки и кольца) пронизываемых элементов подвержены пластической деформации под нагрузкой (ползучесть — "крип") [3, с. 50–51]. Величина деформации при сжатии (растяжении) имеет долгосрочное изменение в начальном периоде после изготовления (от нескольких часов до суток) и при повышении температуры.

НЕОБХОДИМЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТАБИЛЬНОЙ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ИМ

Подготовка полимеров

1. Для качественного изготовления исходного полимера (трубок ПК-ИМ) необходима переработка (сырья) гранул в осушенном состоянии.

Как было отмечено, термическая обработка полимеров (стабилизация) снижает наличие паров воды в его порах, что одновременно снижает остаточные механические напряжения в трубках и устраняет имеющиеся в них газообразные продукты переработки.

2. Применение фторопласта ТФЭ-ГФП для изготовления трубчатых ПК-ИМ позволяет использовать сварку концевых заглушек ИМ, что дает возможность снизить общую массу корпусов ИМ, увеличить "активную" длину, устранить металлические (окисляемые) детали и расширить диапазон температур транспортировки (от 35 до –65 °С).

Выбор конструкции ИМ

1. Получение микропроизводительностей (< 0.3 мкг/мин) органических веществ, имеющих низкие давления паров или полимеризующихся при повышенных температурах, а также азеотропных смесей предполагает предпочтительное использование капиллярных ИМ [6].

2. Применение газонепроницаемых корпусов с точечным выходом микропотока органических (капиллярных) и неорганических (проницаемых) целевых веществ позволяет:

– исключить взаимодействие истекающего ве-

щества в поверхностном слое полимера ПК-ИМ с окружающей средой при работе и хранении;

– увеличить срок использования за счет герметизации точечного выхода при хранении;

– повысить точность поддержания температуры термостатирования ИМ за счет размещения термостата непосредственно на непроницаемом корпусе и уменьшить его габариты;

– сократить время получения стабильного потока на выходе калибратора газовых смесей.

Из вышеперечисленных задач основной для достижения долговременной стабильной производительности ИМ является отработка методики подготовки полимеров перед изготовлением ПК-ИМ. Сложность оценки разрабатываемых методик заключается в том, что имеющаяся стандартная погрешность гравиметрической калибровки производительности самих ИМ (2 %) соизмерима с имеющейся величиной снижения производительности (> 1.5 % за год), что не позволяет проводить их сравнительную оценку. Другая технологическая сложность заключается в необходимости поддерживать в течение длительного времени

одинаковые условия калибровки (P , Q , T и % паров воды) для большого количества ИМ. Поэтому решение данных вопросов осуществимо только при создании ТГУ с многокамерным термостатом (МКТ), позволяющим создавать одинаковые условия калибровки для всех ИМ.

ВЫБОР ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО СПОСОБА КАЛИБРОВКИ ИМ

Сам процесс стабильного истечения целевого вещества из ИМ можно представить как *его равновесное состояние взаимодействия с окружающей средой (газом-разбавителем), имеющей заданные стабилизированные параметры*. Любое изменение одного из этих параметров, особенно при удалении ИМ из термостата при взвешивании, приводит к нарушению равновесного состояния — *стабильного истечения вещества*, а также к появлению *дополнительной случайной погрешности измерения массы ИМ за счет сорбции паров воды из воздуха на поверхности ПК-ИМ (до 50 мкг)*.

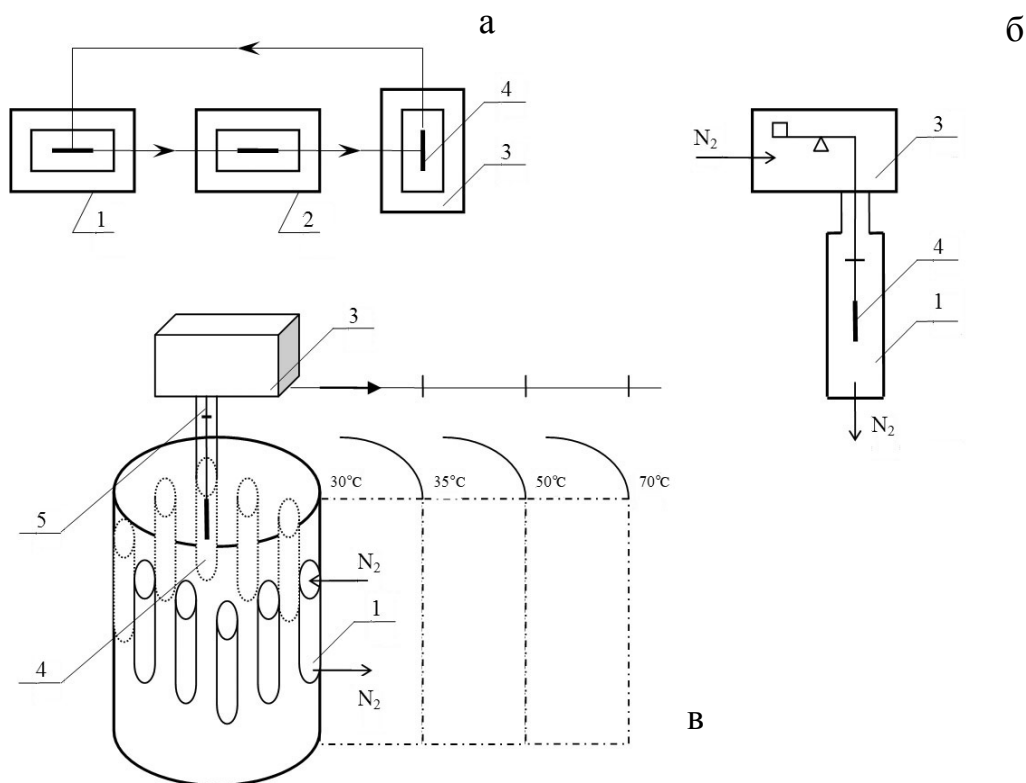


Рис. 2. Периодический (а), непрерывный (динамический) (б), непрерывно-периодический (в) способы гравиметрической аттестации ИМ.

1 — термостат с камерой для ИМ; 2 — устройство подготовки ИМ перед взвешиванием; 3 — весы; 4 — ИМ; 5 — тяга подвеса ИМ

Производительность ИМ высокого метрологического уровня устанавливают гравиметрическим методом на основании прямого измерения данных снижения массы ИМ (ΔM) во времени (ΔT) при постоянной температуре и расходе газа-разбавителя и рассчитывают по формуле:

$$G = \Delta M / \Delta T,$$

где ΔM — убыль массы ИМ за интервал времени ΔT .

Гравиметрический метод определения производительности может быть реализован с помощью различного оборудования (различными способами).

Периодический (циклический) способ является наиболее распространенным (Стандарт NIST, справочные материалы (SRM) № 1625 и 1626, протокол отслеживаемости EPA для испытаний и калибровки ИМ. Раздел 3.4. Процедура Р3: испытание и гравиметрическая калибровка). ИМ взвешивается при комнатной температуре, поме-

щается в продуваемый азотом термостат, затем через интервал времени ΔT вынимается из термостата и снова взвешивается (рис. 2, а).

Производительность ИМ обычно устанавливают, обрабатывая результаты, полученные за 4–8 одинаковых интервалов времени (цикла). Преимущество этого способа — применение обычных аналитических весов и возможность работать с несколькими ИМ.

Очевидные недостатки данного способа:

– необходимость удаления ИМ из термостата приводит к нарушению условий динамического равновесия производительности (T_1 и T_2 — снижение, T_3 — стабилизация производительности, рис. 3) (систематическая ошибка);

– существенная случайная погрешность при взвешивании (до 50 мкг) связана с поглощением паров воды из воздуха на поверхности ИМ и возможностью возникновения статического заряда при его переносе из термостата и обратно.

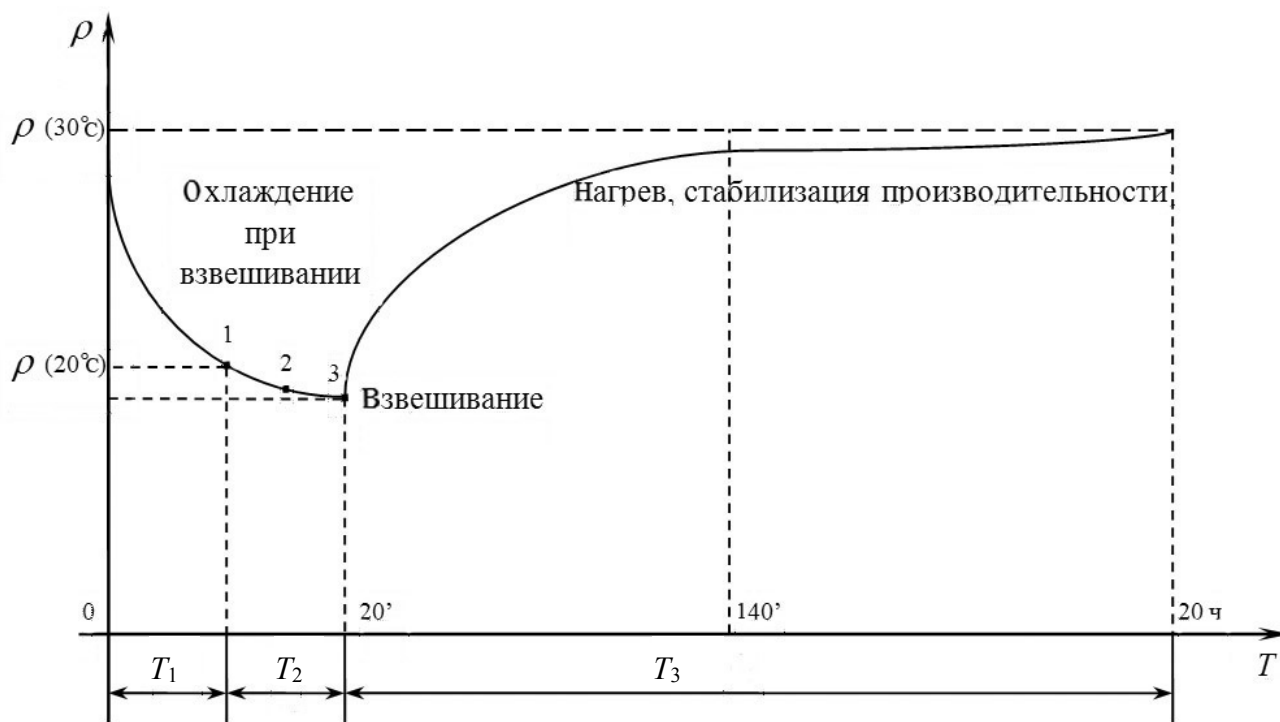


Рис. 3. График изменения производительности ИМ при циклическом способе калибровки.

T_1 — время подготовки ИМ перед взвешиванием (охлаждение),

T_2 — время проведения трех измерений ΔM (~ 10 мин),

T_3 — время стабилизации производительности ИМ (~ 20 ч)

Непрерывному (динамическому) способу (рис. 2, б) с применением специализированных термогравиметрических установок [5] соответствуют наиболее стабильные результаты гравиметрического измерения производительности ИМ (минимальная абсолютная погрешность). В таких установках ИМ постоянно находится в камере продуваемого термостата, соединенного с весами, при этом убыль массы (ΔM) измеряется непрерывно (мкг/мин) в течение длительного времени. Для проведения длительного эксперимента (≥ 1 год) и при исследовании большого количества ИМ (20 штук) такой способ неприменим.

Непрерывно-периодический способ, сочетающий в себе преимущества обоих вышеописанных способов, когда несколько ИМ постоянно находятся в многокамерном термостате при одних и тех же колебаниях заданных условий (ΔP , ΔQ , ΔT , $\Delta\%$ паров воды) в течение длительного периода измерений, а процедура взвешивания производится циклически без их удаления из термостата (рис. 2, в), нами был выбран и реализован. В результате обеспечивается возможность проведения сравнительного гравиметрического определения производительности большого количества ИМ (до 20) на одних весах, используемых только в процессе взвешивания.

РАЗРАБОТАННАЯ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА

Разработанная и изготовленная нами термогравиметрическая установка (ТГУ-2) включает в себя многокамерный термостат (МКТ) с расположенными над ним весами и блоком подготовки газа-разбавителя (рис. 2, в). Конструктивно МКТ состоит из теплоизоляционного цилиндрического корпуса, внутри которого в вертикальном положении расположен блок камер с возможностью их дискретного вращения вокруг оси. ИМ, заполненные различными веществами, закреплены внутри камер на крышках и омываются протекающим сухим газом (N_2), поступающим из теплообменника.

При исследованиях использовались аналитические весы 3 (ВЛР — 20 г с ценой деления 5мкг), соединенные с термостатом с помощью тяги 5.

Характеристики многокамерного термостата:

Количество рабочих камер, шт	20
Внутренний диаметр камер, мм	16
Длина рабочей части камеры, мм	135
Температура термостата, °С	30÷70
Поддержание заданной температуры, °С	±0.01
Неравномерность температурного поля камеры по высоте, °С	0.01
Время непрерывной работы, мес.	> 12

Расход газа-разбавителя (N_2) через одну камеру, мл/мин	30±10
Время взвешивания ИМ (20 шт.), мин	< 40
Габариты В×Д, мм	400×300

Выбор химически активных веществ для проведения сравнительных испытаний различных методик стабилизации проницаемости ПК-ИМ определялся по степени их растворимости в воде и одновременно давлением паров.

Для изготовления стабилизированных и необработанных ПК-ИМ использовались одинаковые проницаемые узлы трубок:

– стандартные (Tubular Device) ИМ, изготовленные из газопроницаемой трубки ТФЭ-ГФП (Teflon-FEP \varnothing 6×1.0×90), заполненные неорганическими веществами HF, NH₃, SO₂ и органическими веществами (\varnothing 6×0.25; 0.5 и 0.75×100);

– долговременные (Extended Life Tubular Device), состоящие из газопроницаемой трубки ТФЭ-ГФП (\varnothing 4×1.0 × (15÷30) мм) и непроницаемого корпуса (стекло "Пирекс" \varnothing 6×1.0×45 мм), заполненные неорганическими веществами с большой удельной производительностью (H₂S, NO₂, Cl₂).

Торцевые части фторопластовых трубок ПК-ИМ после их заполнения герметизировались сваркой, позволяющей снизить общий вес источника и отказаться от применения металлических бандажей, что исключает образование механических напряжений в проницаемых полимерах.

Температура термостатирования неорганических веществ — 30 °С, органических — 70 °С.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Описание методики

Процедура взвешивания ИМ проводилась с помощью нижнего подвеса весов, обеспечивающего более точное (и однократное) определение массы за счет постоянной точки приложения груза, при этом тяга 5 с ИМ (рис. 2, в), кратковременно поднимаясь с крышкой камеры, соединялась с весами 3, после чего производился отсчет показаний (ΔM). При дискретном вращении блока камер производилось последовательное взвешивание всех ИМ без удаления их из контролируемого объема камер в атмосфере азота. Период между взвешиваниями ИМ составлял 3.5 дня (два раза в неделю) в течение года.

После проведения динамических исследований процесса сатурации ПК-ИМ и получения данных о влиянии стабилизации на величину производительности неорганических веществ [5] все источники (необработанные и стабилизированные по парам) последовательно устанавливались в ка-

меры МКТ для проверки долговременной стабильности. Полученные данные стабилизации производительности неорганических веществ представлены в Приложении, табл. 1. По окончании этих исследований в МКТ были установлены ИМ с органическими веществами, отобранными по тем же параметрам: степени растворимости веществ в воде и давлению паров. Для каждого ИМ, начиная со второй недели взвешивания, вычислялась средняя величина производительности за прошедший период из полученных два раза в неделю измерений.

По полученным предварительным данным стабилизации (ст. 1) отмечено, что влияние наличия паров воды в стенке полимера на проницаемость веществ при 70 °С наиболее характерно при малых производительностях, когда истечение вещества и паров воды соизмеримы (из-за относительно большой величины истечения массы паров воды к массе вещества).

Поэтому параллельно со стабилизированными (ст. 1) ИМ были дополнительно изготовлены и установлены ИМ с теми же веществами, обработанные по двойной методике стабилизации (ст. 2) (Приложение, табл. 1 и 2). Расчет снижения производительности ИМ за год (%) произведен:

- неорганических веществ — относительно двух недель;
- органических веществ — относительно пяти недель после изготовления.

Оценка методики стабилизации ПК-ИМ

Неорганические вещества

Процесс сатурации необработанных ПК-ИМ в начальный период (до 5 ч) истечения неорганических веществ из ИМ сопровождается значительными циклическими колебаниями массового расхода (до 10 дней) с постепенным их снижением и с одновременным увеличением общего расхода. Для NO₂ это увеличение производительности происходит в течение 8 недель с последующим плавным снижением.

Органические вещества

У ИМ, заполненных органическими веществами с низкими давлениями паров, циклические колебания производительности по массе в начальный

период сатурации (при ≥ 70 °С) могут составлять > 100 % с периодом в несколько недель, особенно у ИМ с малой производительностью (< 0.3 мкг/мин). Причем эти колебания с постепенным их снижением происходят в течение 8 недель.

Стабилизация ПК-ИМ

1. Значительно снижает все циклические процессы истечения как органических, так и неорганических веществ в процессе сатурации, что позволяет устанавливать гравиметрическую калибровку производительности:

– неорганических веществ — от 4 до 10 дней с производительностью от 0.5 до 0.01 мкг/мин соответственно;

– органических — от 2 до 5 нед. с производительностью от 1.0 до 0.1 мкг/мин соответственно.

2. Уменьшает проницаемость полимеров от 20 до 50 %.

ВЫВОДЫ

1. Применение стабилизации ПК-ИМ позволяет:

- повысить стабильность истечения веществ ИМ в течение всего срока использования;
- сократить продолжительность времени калибровки ИМ;
- использовать ИМ с неорганическими веществами при международных сличениях (снижение производительности SO₂ < 0.3; NO₂ < 1.8 % за год).

2. Создание ТГУ с многокамерным термостатом позволяет:

- применить непрерывно-периодический способ калибровки, без удаления ИМ из контролируемого объема, что позволяет исключить как случайную, так и систематическую погрешности взвешивания;
- поднять точность калибровки до уровня непрерывного способа (< 2 %);
- использовать одни весы для калибровки большого количества ИМ;
- упростить процедуру калибровки ИМ;
- проводить долговременные исследования по сравнительному анализу различных методик стабилизации производительности ИМ.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Табл. 1. Данные стабилизации производительности неорганических веществ

Раствори- мость в воде	Вещество	ПК-ИМ			Производительность мкг/мин							
		Толщина стенки трубки, мм	Давление паров, кПа	Обра- ботка	Начальная		Снижение в % за					год
					0.5 мес.	После стабилизации, %	месяцев					
							1.5	3	6	8	12	
р.	SO ₂	1.0	330.5	н. о.	2.22	—	2.205	2.21	2.20	2.19	2.18	-1.8
				ст. 2	1.75	-21	1.75	1.755		1.75		±0.3
х.р.	NH ₃	1.0	857.2	н. о.	1.70	—	1.69	1.68		1.67		1.8
				ст. 2	1.25	-26	1.25		1.245		-0.4	
	HF	1.0	100	н. о.	1.29	—	1.26	1.25	1.24	1.23	1.15	-10.9
				ст. 2	1.075	-17	1.07	1.06	1.055		—	-1.9
м.р.	H ₂ S	1.0	810	н. о.	0.515	—	0.510	0.495		0.490		-4.9
				ст. 2	0.372	-28	0.370	0.368		0.367		-1.3
	NO ₂	1.0	90	н. о.	1.865	—	1.87	1.86	1.85	1.8	—	-3.5
				ст. 2	1.08	-42	1.10		1.09	1.08	—	±1.8
	Cl ₂	1.0	690	н. о.	1.252	—	1.25		1.24	1.23	1.22	-2.6
				ст. 2	1.07	-15	1.06	1.05			-1.9	

Сокращения: р. — растворимый, х.р. — хорошо растворимый, м.р. — малорастворимый,
н.о. — не обработан, ст. 2 — обработан по двойной методике стабилизации.

Табл. 2. Данные стабилизации производительности органических веществ

Растворимость в воде	Вещество	ПК-ИМ			Производительность, мкг/мин							
		Толщина стенки трубки, мм	Давление паров, кПа	Обра- ра- ботка	Начальная		Снижение в % за					год
					0.5 мес.	После стабили- зации, %	месяцев					
							1.5	3	6	8	12	
н.	Нонан	0.25	0.42	н. о.	0.3		0.24	0.2	0.195	0.19		-21
				ст. 1	0.2	-33	0.15	0.135				-10
				ст. 2	0.125	-60	0.125				—	0
	Гептан	0.5	4.6	н. о.	0.72	—	0.65	0.63	0.620	0.6	—	-4.6
				ст. 1	0.57	-21	0.50	0.485				-3.0
	Циклогексан	0.5	12.7	н. о.	0.28	—	0.23	0.21			—	-8.7
				ст. 1	0.24	-14	0.20	0.19			—	-5.0
	ДМС	0.75	—	н. о.	3.3	—	3.10	3.1	—	—	—	0
				ст. 1	2.2	-33	1.91	1.9	—	—	—	0.5
	CCl ₄	0.5	1.3	ст. 1	2.1	—	1.97	1.94	1.91		1.90	-9.5
				ст. 2	1.57	-25	1.58				0	
	см.	Пропанол	0.25	2.0	н. о.	0.37	—	0.32	0.3	0.29		-9.4
ст. 1					0.27	-27	0.24	0.23		0.22	-8.3	
Бензол		0.75	10.0	н. о.	2.0	—	1.93	1.90	1.85		-4.1	
				ст. 1	1.5	-25	1.40	1.39		—	-0.7	
р.	Циклогексанол	0.25	0.13	н. о.	0.15	—	0.07	0.04	0.03	0.015	-80	
				ст. 1	0.12	-20	0.05	0.03	0.02	0.015	-70	
				ст. 2	0.09	-40	0.025	0.02	0.015		-40	
	Изобутиловый спирт	0.25	1.2	н. о.	0.08	—	0.06	0.055			-8.3	
				ст. 1	0.07	-12.5	0.058	0.044	0.042	0.040	-8.7	
				ст. 2	0.035	-56.5	0.034	0.034	0.032		—	-5.9
х.р.	Этилацетат	0.75	10.0	н. о.	2.45		2.30	2.28	2.25	—	-2.2	
				ст. 1	1.65	-33	1.6	1.55	1.50	1.48	—	-7.5

Сокращения: н. — нерастворимый, р. — растворимый, х.р. — хорошо растворимый, см. — смешиваемый, н.о. — не обработан, ст. 1 — обработан по предварительной методике стабилизации, ст. 2 — обработан по двойной методике стабилизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Другов Ю.С. Газохроматографический анализ газов / Другов Ю.С., Конопелько Л.А. М.: МОИМПЕКС, 1995. 464 с.

2. Mitchel G.D., Dorko W.D., Johnson P.A. Long-term stability of sulfur dioxide permeation tube standard reference materials // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry. 1992. Vol. 344, no. 6. P. 229–233.

3. Пащинин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 231 с.

4. Проспект фирмы VICI Metronics. Inc.: "G-Cal Permeation Devices", 2007.

5. Гуревич В.Г., Павлов А.В., Константинов В.М. 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) // Научное приборостроение. 2017. Т. 27, № 3. С. 18–27.
URL: <http://213.170.69.26/mag/2017/full3/Art3.pdf>.
6. Гуревич В.Г., Павлов А.В. Капиллярный диффузионный источник микропотока пара. Патент на полезную модель № 104704. 2010.

ООО "ДИНАГАС", Санкт-Петербург.

Контакты: Гуревич Владимир Герцевич,
dinagas@rambler.ru

Материал поступил в редакцию 18.12.2017

THERMO GRAVIMETRIC DEVICE WITH MULTICAMERA THERMOSTAT FOR CALIBRATION OF GAS MICROSTREAM SOURCES. PRODUCTIVITY STABILIZATION OF PERMEABLE GAS MICROSTREAM SOURCES

V. G. Gurevich, A. V. Pavlov, I. V. Pavlova

DINAGAS Co., Saint-Petersburg, Russia

The construction of thermo gravimetric device with multicamera thermostat is described. The use of continuous-periodical method of gravimetric calibration of gas microstream sources enabled to enhance calibration accuracy and to develop the method of their productivity stabilization.

Preparation method of dynamic gas mixtures with the usage of microstream sources (MS) of aggressive substances is the most perspective from the point of view of long-term reproducibility of the set concentration. The main advantage of MS made of fluorine-containing polymers is their use duration and easy moving.

At the same time long-term productivity decrease of MS limits their usage as reference standards during international checking. Thermo gravimetric device (TGU-2) designed in "DYNAGAS" company with multicamera thermostat for MS calibration by continuous-periodic way, enabled to develop the method of decrease of long-term productivity change of organic and inorganic substances ($SO_2 < 0.3\%$; $NO_2 < 1.8\%$ for a year).

Keywords: long-term productivity stabilization of gas microstream sources, thermo gravimetric device with multicamera thermostat

REFERENCES

1. Drugov Yu.S. *Gasochromatograficheskiy analiz gazov* [Gas-chromatographic analysis of gases]. Drugov Yu.S., Konopel'ko L.A. (Eds). Moscow, MOIMPEKS Publ., 1995. 464 p. (In Russ.).
2. Mitchel G.D., Dorko W.D., Johson P.A. Long-term stability of sulfur dioxide permeation tube standard reference materials. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1992, vol. 344, no. 6, pp. 229–233.
3. Pashinin Yu.A., Malkevich S.G., Dunaevskaya Z.S. *Ftotoroplasty* [Polytetrafluorethylene]. Leningrad, Chimiya Publ., 1978. 231 p. (In Russ.).
4. Announcement of VICI Metronics. Inc.: *G-Cal Permeation Devices*, 2007.
5. Gurevich V.G., Pavlov A.V., Konstantinov V.M. [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]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 3, pp. 18–27. Doi: 10.18358/np-27-3-i1827. (In Russ.).
6. Gurevich V.G., Pavlov A.V. *Kapillyarnyy diffuzionnyy istochnik mikropotoka para* [Capillary diffusion source of a microflow of steam]. Patent for the useful model No. 104704, 2010.

Contacts: Gurevich Vladimir Gerzevich,
dinagas@rambler.ru

Article received in edition 18.12.2017