

多组份动态配气系统配气方法研究

赵 诚, 王成端

西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010

[摘要] 采用一种精密流量标准气体配气装置——MF-5 多组份动态配气系统, 在温度和压力一定时控制各组份的流量进行动态配气, 研究了该系统的配气精密性。实验表明, 该装置配气稳定性好、精确度高, 配制值与实测值相符。

[关键词] 动态配气法; 气体标准物质; 精密性

[中图分类号] TB99

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-7857(2007)05-0060-03

Study on the Volumetric Method Using a Multi-component Dynamic Gas Confection System

ZHAO Cheng, WANG Chengduan

College of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan Province, China

Abstract: MF-5 multi-component dynamic gas confection system is an equipment that can confection gas with a precise flux control. In this paper, it is used to dynamically confection gas by controlling the flux of gas components. Its volumetric precision is studied under given temperature and pressure. The result of experiment shows that this device is stable and enjoys good precision, and the measuring values agree with the calculated ones.

Key Words: dynamic volumetric method; preparation calibration gas; precision

CLC Number: TB99

Document Code: A

Article ID: 1000-7857(2007)05-0060-03

收稿日期: 2006-12-30

基金项目: 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金项目(10376029)

作者简介: 赵 诚, 男, 四川绵阳西南科技大学环境与资源学院, 硕士研究生, 研究方向为环境工程自控技术; E-mail: dcc1009@126.com
王成端(通讯作者), 男, 西南科技大学环境与资源学院, 教授, 主要研究方向为水处理新技术; E-mail: wcd@swust.edu.cn

- WANG Jinxiang, FU Jianhua, CHEN Liangbi. Study on the comparing of the content of phytohormone and vitamin in grasses pollen of rice, maize and Chinese ennisetum[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 1999, 22(2): 81-84.
- [8] BOWER P J, BROWN H M, PURVES W K. Cucumber seedlings indoleacetaldehyde oxidase [J]. Plant Physiol, 1978, 61: 107-110.
- [9] 中国科学院上海植物生理研究所. 现代植物生理学实验指南[M]. 北京: 科学技术出版社, 2004, 56-58.
Shanghai Institute of Plant Physiology, CAS. Experimental guide book of modern plant physiology [M]. Beijing: Science Press, 2004: 56-58.
- [10] BRADFORD M M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding [J]. Analytical Biochemical, 1976, 72: 248-254.
- [11] 朱文廉, 张建国. 油菜素内酯促进绿豆上胚轴伸长与蛋白质和核酸合成的关系[J]. 植物学报, 1994, 36(8): 607-613.
ZHU Wenlian, ZHANG Jianguo. Relationship of the brassinolide promoted epicotyl elongation to protein and nucleic acid synthesis in mung bean cuttings [J]. Acta Botanica Sinica, 1994, 36(8): 607-613.
- [12] 王玉琴, 罗文华, 徐如涓, 等. 表油菜素内酯对西瓜生长和产量性状的影响 [J]. 植物生理学通讯, 1994, 30 (6): 423-425.
WANG Yujin, LUO Wenhua, XU Rujuan, et al. Effect of epibrassinolide on growth and fruit quality of watermelon [J]. Plant Physiology Communications, 1994, 30(6): 423-425.
- [13] 陈利萍, 汪炳良, 陈季楚, 等. 表油菜素内酯对绿豆下胚轴切段皮层细胞超微结构的影响[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2001, 27(4): 451-453.
CHEN Liping, WANG Bingliang, CHEN Jichu, et al. Effect of epibrassinolide on the ultrastructure of epidermous cell in hypocotyl segments of mung bean seedlings[J]. Journal of Zhejiang Agricultural University, 2001, 27(4): 451-453.
- [14] PAN JR C, TIAN X S. Comparative effects of IBA, BSAA and 5, 6-Cl₂-IAA-Me on the rooting of hypocotyls in mung bean[J]. Plant Growth Regul, 1999, 27: 91-93.

(责任编辑 王 芷)

0 引言

随着国民经济快速增长和各种环境监测领域的不断加强和拓宽,我国对 10^{-8} ~ 10^{-5} mol/mol 含量范围的挥发性、腐蚀性、吸附性标准气体的需求快速增长。鉴于这些组份气体的低浓度化学特性,配制的标准气体稳定周期短,不宜以重量法或压力法配制在钢瓶中储存使用。所以,该类标准气体的动态配气方法研究引起了国际气体界以及供应企业的极大关注。该问题早在 1960 年就曾有报道^[1]。1978 年,美国分析仪器发展公司提供了扩散管标准气体的动态发生装置^[2]。1981 年美国国家标准局(NBS)在 SP (Special Publication) 上发表了类似的研究报告^[3]。20 世纪 80 年代,日本也发表过相关研究论文^[4]。我国在 80 年代初也有类似的研究,但由于条件限制,没能达到实质性应用阶段^[5]。90 年代,国外又出现了痕量有机标准气体和水蒸汽扩散管标准物质的研究^[6-7]。ISO 6145^[8]系列标准在 80 年代初推荐使用挥发性、腐蚀性、吸附性标准气体的动态配气方法,并在 90 年代末进行了修订。ISO 6145 系列标准指出,扩散管法、渗透管法等在挥发性、腐蚀性、吸附性标准气体的配制中显示出较低的测量不确定度(1%~3%)。目前,我国用重量法配制的此类气体的钢瓶装标准气体的不确定度大,且稳定性差,大多不能满足所需测量准确度和稳定性,严重地制约了这类气体微量组份的准确测量和量值溯源,因此开展这类标准气体的新的配气方法研究显得尤为迫切。

1 多组份动态配气系统

MF-5 多组份动态配气系统的原理为质量流量混合法。采用高精度的质量流量控制器,控制稀释气体及组份气体的流量。稀释气体可采用高纯氮、纯氮、氩、氦、净化空气等纯气体。

组份气体、纯气或已知高浓度的混合气体,通过准确设置,便可以配制出 10^{-2} ~ 10^{-3} 含量的各种标准气体;可以同时配制 3 组份混合标准气体,也可以配制单组份混合标准气体;还可以直接用于气体测试仪器的校准、检测和分析方法的检验;特别适用于可燃气体报警器、气体检漏仪、有害有毒气体分析器及其他气体分析仪的标定、检定、测试、校准和气体传感器的

性能评价。该装置精度高、稳定性好、线性极佳且操作方便,是理想的标准气体动态配气装置。

仪器的流量已经进行精密标定,当配置标准气体时,根据所要配置的气体浓度和流量校正曲线,在仪器上设定样品气和稀释气体的流量即可。标准气体浓度的配制计算公式为

$$C_{\text{标}} = \frac{F_{\text{标}}}{F_{\text{稀}} + F_{\text{样}}} C_0 \quad (1)$$

表 1 H_2/N_2 方法精密度测量结果(单位: $\mu\text{mol/mol}$)Table 1 Measured precisions for H_2/N_2 (unit: $\mu\text{mol/mol}$)

配比	标准气体 配制值	测量次数 n					平均值 $\bar{x}$	方法精 密度 $S(\%)$
		1	2	3	4	5		
2	35.1	34.603 4	34.982 5	35.064 3	35.170 9	35.307 2	35.025 66	0.21
3	25.7	25.525 8	25.448 7	25.884 7	25.901	26.108 9	25.773 82	0.29
4	20.4	20.194 9	20.086 7	20.394 9	20.667 4	20.455 7	20.359 92	0.19
5	17.1	16.857 6	17.010 2	17.249 2	16.934 7	17.488 2	17.107 98	0.04
6	15.5	14.722 3	15.023 5	16.06 2	15.611 3	15.879 9	15.459 8	0.38
7	13.1	12.966 4	13.166 2	13.064 5	13.102 2	13.053 9	13.070 64	0.22
10	9.9	9.726 1	9.967 4	9.915 3	9.806 3	9.876 4	9.858 3	0.42
20	5.5	5.323 4	5.591 5	5.520 4	5.536 7	5.642	5.522 8	0.41
30	3.9	3.914 7	3.915 4	3.904	3.757 5	3.971 6	3.892 64	0.18
100	1.6	1.531	1.582 2	1.580 1	1.560 9	1.580 8	1.567	0.68

注: 相关系数 $r=0.999\ 90$; 线性方程 $y=0.993\ 1x+1.176$, x 为测量值, y 为修正值; 标准气体: 钢瓶号 99102[#] H_2/N_2 , 称量法配制值 35.1×10^{-4} 。

表 2 O_2/N_2 方法精密度测量结果(单位: $\mu\text{mol/mol}$)Table 2 Measured precisions for O_2/N_2 (unit: $\mu\text{mol/mol}$)

配比	标准气 体配制 值	测量次数 n					平均值 $\bar{x}$	方法精 密度 $S(\%)$
		1	2	3	4	5		
2	2.6	2.928 5	2.230 3	2.345 4	2.868 4	2.466 1	2.567 74	0.76
3	4.9	4.939 1	4.852 5	4.839 8	4.827 8	4.859 7	4.863 82	0.74
4	5.4	5.461 6	5.257 7	5.279 5	5.456 7	5.306 1	5.352 32	0.88
5	5.6	5.613 7	5.635 5	5.634 7	5.481 5	5.637 3	5.600 54	0.09
6	5.9	5.994 6	5.792 1	5.924 5	5.793 4	5.777 4	5.856 4	0.74
7	6.1	5.995 6	6.021 8	6.125 5	6.225 7	6.239 6	6.121 64	0.35
10	6.8	6.802 2	6.808 2	6.838 9	6.930 2	6.747 7	6.825 44	0.37
20	7.5	7.302 8	7.415 5	7.422 5	7.639 6	7.532 8	7.542 64	0.57
30	9.4	9.723 3	9.698 2	9.287 7	9.214 6	9.042 9	9.393 34	0.07
100	10.5	10.203 9	10.572	10.203 9	10.682 7	10.662 4	10.464 98	0.33

注: 相关系数 $r=0.999\ 97$; 线性方程 $y=1.010x+1.303\ 9$, 标准气体: 钢瓶号 99102[#] O_2/N_2 , 称量法配制值 10.5×10^{-4} 。

式中, $C_{\text{标}}$ 为需要配制的标准气体浓度; $F_{\text{样}}$ 为样品气体的实际流量 (ml/min); $F_{\text{稀}}$ 为稀释气体的实际流量 (ml/min); C_0 为被稀释样品气体的已知浓度。

2 配气方法精密度的实验研究

比对实验仪器选 ZD-II 氧化锆气相色谱仪。该仪器具有灵敏度高、稳定性好、能够连续定时自动进样、分析速度快等特点,一次进样仅需 5 min,即可同时获得 H_2 、 O_2 、 CH_4 、CO 含量的检测结果。最低检测浓度: H_2 为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$; O_2 为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$; CH_4 为 $0.1 \mu\text{mol/mol}$; CO 为 $0.5 \mu\text{mol/mol}$; 稳定性的基线漂移小于 $0.5 \text{ mV}/0.5 \text{ h}$; 噪声小于 0.05 mV 。

2.1 配气方法精密度的测量结果

表 1 给出了 H_2/N_2 方法精密度的测量结果。表 2 给出了 O_2/N_2 方法精密度的测量结果。

从以上两组测量结果可以看出,该方法精密度最大值均为 0.9% ,同时该装置在配气范围呈线性,其相关系数 ≥ 0.9999 ,线性误差 $< \pm 1.0\%$ 。

2.2 相同配比的重复性测定

图 1 给出了相同配比流量的色谱比较,图中红色代表样气和稀释气的流量比为 $1400:200$; 黑色为 $1750:250$,可知最简比为 $7:1$ 。从图中可以看出,两种流量配比的色谱图重复性很好,这说明该动态配气系统稳定性好、精确度高。

3 结论

以上实验结果证明, MF-5 多组份动态配气系统,其测量结果的方法精密度 $< 0.9\%$ 、线性误差 $< \pm 1.0\%$ 。在该仪器长达半年的实验考察中,该仪器性能稳定,重现性 $< 0.5\%$,可以满

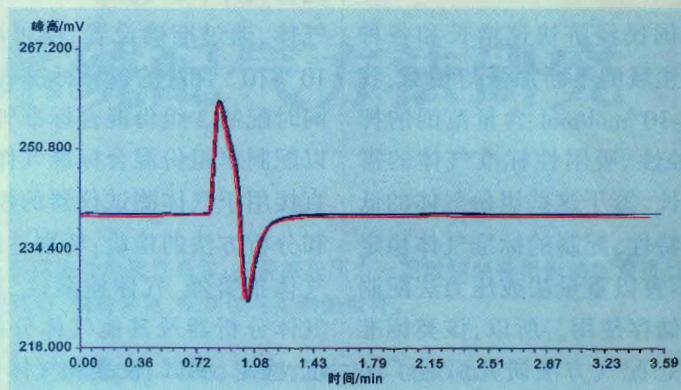


图 1 相同配比流量的色谱比较图

Fig. 1 Comparative chromatogram with the same confecting flux

足气体标准物质分析测量的要求。该配气装置使用简便,配气方法简单易行,具有较高的配气准确度,减少了分析误差,其方法的比对误差 $< \pm 1.0\%$ 。

在日常标准气体的分析比对中,节约了大量气体标准物质,同时降低了分析人员的工作量。该装置的实验应用效果表明,在气体分析领域该方法是一种值得推广的实用分析技术,具有较好的应用前景。

参考文献(References)

- [1] ALTSHULLER A P, COHEN I R. Application of diffusion cells to the application of known concentrations of production of known concentration of gaseous hydrocarbons [J]. Analchen, 1960, 82: 802-810.
- [2] DEBBRECHT F J, DAUGHERTY D T, NEEL E M. Diffusion tubes as a primary standard for OSHA2 type calibration [R]. NBS2SP, 1979: 519-796.
- [3] BROWN J E. Hydrocarbon vapor standards for perrormane evalarion of combustible gas cesectors [R]. NBS2SP, 1981, 480:48.
- [4] 酒井训孝, 三谷一, 中田利一. 有机溶剂混合扩散发生器 [J]. 分析化学 (日本), 1982, 3(5): 521-525.
- [5] SWEEN J, YI S, LEE T. Pervasion generant implement of organic impregnant [J]. Ana Chem (Japan), 1982, 3(5): 521-525.
- [6] 曹衍麟. 环境监测用有机溶剂和正戊烷蒸汽浓度标准研究报告 [R]. 北京: 中国计量科学研究院, 1984.
- [7] CAO Yanlin. Research report of concentration standard on organic impregnant and pentane steam with environmental testing [R]. Beijing: National Institute of Metrology of China, 1984.
- [8] POSSANZINI M, di PAIO V. Dynamic system for the calibration of semi2volatile carbonyl compounds in air [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 883:171-183.
- [9] PITOMBO L R M, CARDOSO A A. Standard gas mixture production based on the diffusion method [J]. Intern J Env Ana Chem, 1990, 39: 349-360.
- [10] ISO 6145-1998. Gas analysis: Preparation of calibration gas mixture—Dynamic volumetric method [S]. Beijing, 1998.

(责任编辑 朱宇)