

83C0012

二氧化硫渗透管和分析方法

研究资料

7511

北京分析仪器厂配气站
中国预防医学中心卫生研究所

一九八三年十二月

目 录

一、二氧化硫渗透管的研制报告.....	2
二、盐酸副玫瑰苯胺比色法测定二氧化硫渗透管的参比分析研究 报告.....	30
三、库仑滴定法测定二氧化硫渗透管的参比分析研究报告.....	48
四、关于盐酸副玫瑰苯胺比色法测定大气中SO ₂ 实验室质量 控制问题.....	59

目 录

前言.....	2
一、原理.....	4
二、实验.....	5
(一) 渗透管的制备.....	5
1、结构.....	5
2、灌管.....	6
3、平衡处理.....	8
(二) 渗透率的测定.....	8
1、称重条件.....	11
2、测定实例.....	12
三、结果与讨论.....	16
(一) 影响渗透率的因素.....	16
1、温度.....	16
2、湿度.....	18
3、渗透膜材料与几何尺寸.....	18
(二) 渗透管的稳定性.....	19
(三) 称重法测定结果和误差分析.....	21
(四) 三种方法测定渗透率的比较.....	24
(五) 对 NBS 二氧化硅渗透管的测定.....	27
结论.....	28

前 言

二氧化硫是大气污染物的重要组成部份之一，我国卫生标准规定，大气中二氧化硫日平均容许浓度为 0.15 毫克/立方米。为了监测和控制环境污染的需要，近年来国内已有数种二氧化硫分析仪器相继生产和使用。这些仪器都需要获得准确可靠的低浓度标准气体进行校正，以保证监测数据的质量。

由于二氧化硫的化学性质十分活泼，难以用静态法配制和贮存低浓度 (PPm-PPb) 的标准气体。自从 1966 年 O'keefe 和 ortmen [1] 用渗透管制备这类标准气体方法以来，各种渗透管得到了广泛的应用。如美国国家标准局 (N. B. S) 首先将 SO_2 与 NO_2 两种渗透管作为标准参考物质发售，其渗透率的不确定度均为 1%。国际标准化组织 (ISO) 1979 年将渗透管列入国际标准。国内中国医学科学院卫生研究所 (1976 年) [2]，中国计量科学院 (1979 年) [3] 与上海市测试技术研究所 (1980 年) [4] 先后研制成二氧化硫渗透管，并用于生产、科研工作中。

我们应国家科委和机械工业部仪器仪表总局下达给北京分析仪器厂研制渗透管的科研计划 (编号 8027403) 与关于大气污染地面监测站任务合同的要求对二氧化硫渗透管进行了研制，并对渗透管的特性，影响渗透率的主要因素和渗透率的稳定性等方面作了考察，同时用盐酸副玫瑰苯胺比色法和库仑滴定法作为测定渗透率的参比方法。在现有条件下，用称重法测定二氧化硫渗透管的总不确定度为 1%，可以作为大气监测仪器和方法的校正的标准参数物质。

一. 原 理

二氧化硫渗透管是把液化的纯二氧化硫气体密封在渗透管内。二氧化硫分子在它自身的饱和蒸汽压力作用下，通过聚四氟乙烯渗透膜向外扩散。对一特定的渗透管在温度恒定时单位时间内的渗透量服从虎克 (Fick) 气体扩散定律：

$$R = -DA \frac{dp}{dx} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

R —— 单位时间内的渗透量，即渗透率。

D —— 二氧化硫分子的渗透系数；

A —— 渗透膜的面积

$\frac{dp}{dx}$ —— 渗透膜内外二氧化硫分压压力梯度。

设渗透膜的厚度为 L 饱和蒸汽压力为 P 则 $\frac{dp}{dx} = \frac{P}{L}$ ，式(1)

可写成：

$$R = -DA \frac{P}{L} \dots\dots\dots (2)$$

从(2)式可以看出，渗透率与渗透膜的厚度成反比，而与膜的面积成正比。

温度直接 影响管内液体的饱和蒸汽压力 P 和渗透系数 D 。因此，对于一个特定渗透管来说，温度是决定渗透率的主要因素，温度与渗透

率的关系式如下:

$$\log R = mT - b \dots\dots\dots(5)$$

式中:

R ——单位时间内的渗透量;

m, b ——与渗透膜的材质和结构有关的特性常数

T ——绝对温度 ($^{\circ}K$)

(5)式说明温度与渗透率的对数成正比。所以当温度恒定时, 单位时间内的渗透量也就恒定, 这样在恒定温度下, 经过一定时间间隔, 用称重的方法, 可以测定出渗透管单位时间内的渗透量即(渗透率)。

$$R = \frac{W_1 - W_2}{t_1 - t_2} \times 10^5 \dots\dots\dots(6)$$

式中: R ——渗透率(微克/分);

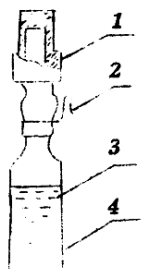
W_1, W_2 ——渗透管先后两次称得的重量(克)

t_2, t_1 ——分别为第二、一两次称重的时间(分钟)。

三、实 验

(一)渗透管的制备:

1、结构: 渗透管的结构如图1。管帽由聚四氟乙烯或聚四氟乙烯丙烯加工成型。在内径一定的情况下, 通过改变管帽外径 ϕA 与长



- 1 —— 渗透管帽
- 2 —— 不锈钢丝与小钩
- 3 —— 液态 SO_2
- 4 —— 玻璃安瓶

图1、渗透管的结构

度B来获得渗透膜的不同厚度与面积(见图2)。液体二氧化硫装在容积约2.5毫升的安瓶中。在安瓶颈部有一球面胀环,当插入管帽时起到胀紧密封作用。

安瓶用铬酸洗液里外浸泡,然后用蒸馏水冲洗至中性,烘干备用。管帽先用丙酮或乙醇去油,用蒸馏水彻底清洗,在70℃左右烘干,放入干燥器中保存备用。

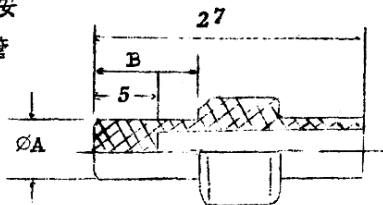


图2 渗透管帽结构

2. 灌管: 灌制渗透管系统如图3所示。灌管前所有管路、阀件应仔细清洗、烘干,并检查整个系统的气密性。灌管时,先开启原料气源。调节针阀,使二氧化硫纯气以适当流速吹洗整个气路,由注射器和三通排出。然后将安瓶插入冷冻液内。此时二氧化硫气体被冷凝在安瓶中。待液化二氧化硫量达安瓶容积的2/3时,关闭原料气源,稍停将安瓶撤出系统,迅速将在予热器(见图4)上予热(70℃)的管帽迅速趁热套在安瓶细颈部,并用 $\varnothing 0.3\text{mm}$ 不锈钢丝捆紧。登记编号放在干燥器中(内有硅胶和固体颗粒状氢氧化钠)备称。灌管过程的一切操作都应在通风柜中进行。

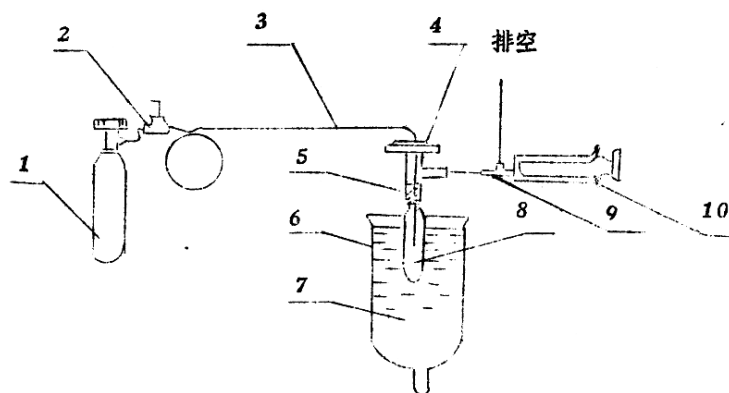


图3 灌制渗透系统

- | | |
|-------------------------|---------------|
| 1——纯 SO_2 原料气瓶 | 2——不锈钢针阀 |
| 3——不锈钢 (1cr18Ni19) 毛细管 | 4——不锈钢空心三通 |
| 5——连接管 | 6——保温瓶 |
| 7——丙酮—干冰冷冻液 | 8——玻璃安瓶 |
| 9——注射器三通 | 10——100 毫升注射器 |

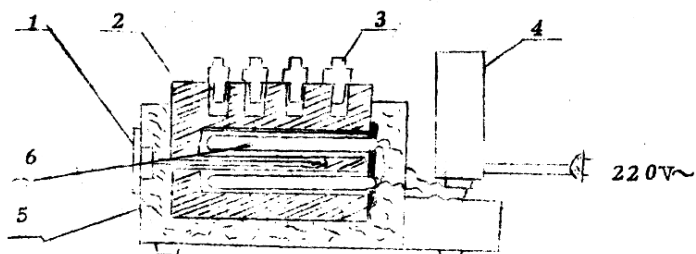


图 4 渗透管帽预热器

- | | | |
|-----------------|-----------|----------------|
| 1 —— WSS 双金属温度计 | 2 —— 铝块炉体 | 3 —— 管帽 |
| 4 —— 控温继电器 | 5 —— 保温层 | 6 —— 内热
烙铁芯 |

3、平衡处理：新灌的渗透管只有当达到饱和平衡后才能有稳定的渗透率。这一过程的快慢与温度有关一般在室温（25℃）下要十余天才能完成，一般一星期能达终值的90%（见图5）。为了促进这一过程，将渗透管放入恒温槽的贮管干燥筒内，在有干燥气体吹带的条件下，在35~40℃恒温予处理72小时以上然后转入恒温（25℃或30℃），用称重法测定渗透率。

（二）渗透率的测定

经过干燥平衡处理的渗透管，放入精密恒温水浴（图6）内的干燥筒中的管架上。

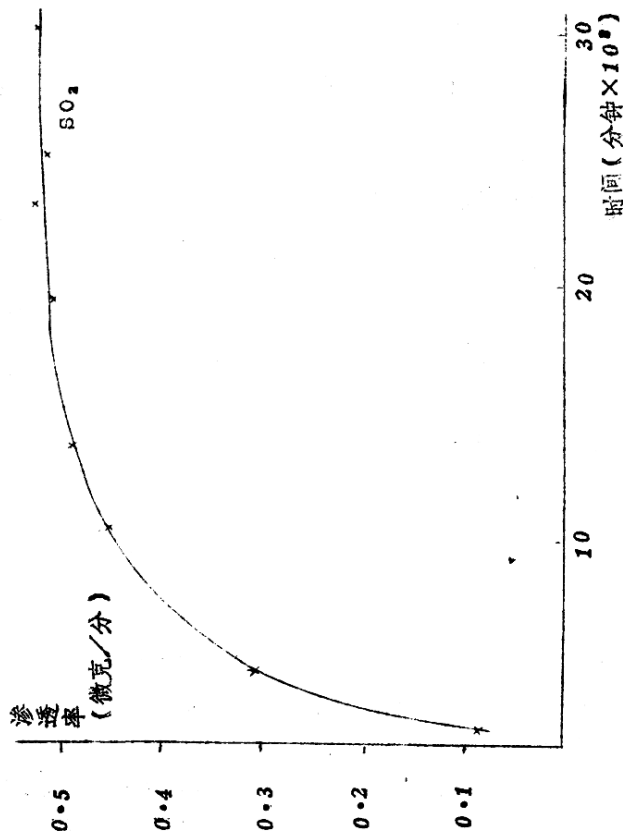


图 5 渗透率达到稳定的平衡时间曲线

(见图7)筒内放有硅胶和颗粒状氢氧化钠作干燥吸收剂(或用加热蛇形管通入一定流量的干燥纯氮气将渗出的 SO_2 吹带出来)。在恒温48小时之后,用十万分之一的微量天平,以一定的时间间隔称量渗透管,每次失重量至少4毫克。将称量结果代入式(4)计算渗透率。每支渗透管测定进行10次以上。将各次测定数据进行误差计算。求出算术平均值的95%的可信区间。

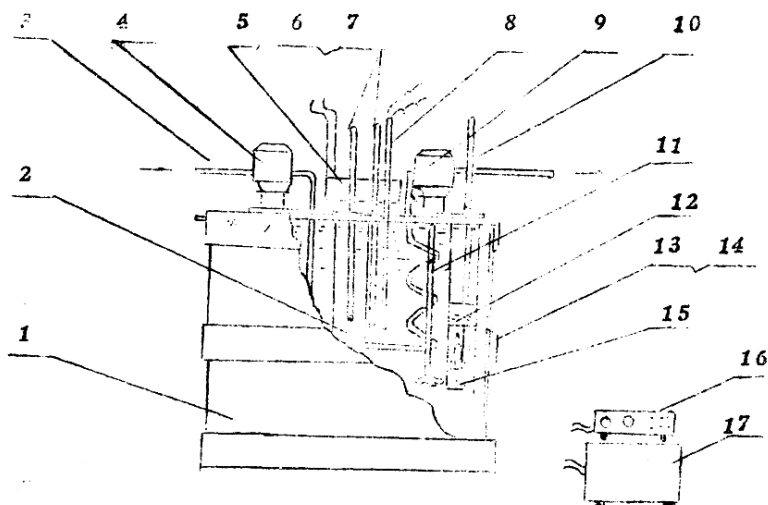


图6 测定渗透管用恒温水槽

- 1——恒温槽体 2——贮管干燥筒 3——冷却水管
 4、9——搅拌电机 5——配电盒 6、7、10——经校准过的
 0—50℃1/10分度精密温度计 8——控温敏感元件
 11——搅拌器 12、15——上、下干燥、吸收剂盒 13、14——
 渗透管的管架 16——电机切换控制 17——控温单元。

~10~

即: $\bar{R} \pm \Delta$ 或 $\bar{R} \pm \Delta/\bar{R}$

式中: $\bar{R}$ ——各次渗透率测定值的算术平均值

Δ ——平均值的极限偶然误差 $\Delta = t_{\alpha}(n-1) \frac{s}{\sqrt{n}}$

n 次测定置信系数 0.05 , $t_{0.05}(n-1)$ 查 t 值表可得。

$\Delta/\bar{R}$ ——平均值的相对极限偶然误差又称不确定度。

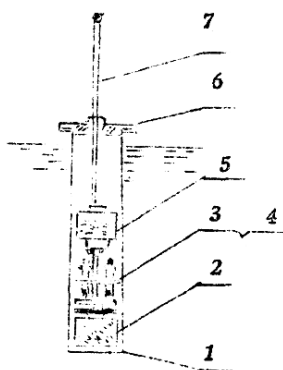


图7 管干燥筒

1——筒 5、2——硅胶、氢氧化钠干燥吸收剂盒

3、4——管架与渗透管 6——筒盖 7—— $1/10^{\circ}\text{C}$ 分度
 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的标准温度计。

1、称重条件: 在 25°C 或 30°C 恒温下用称重法测定二氧化硫渗透管的渗透率的条件为:

<1>恒温箱恒温控制精度: $\pm 0.05 - \pm 0.1^{\circ}\text{C}$

<2> 天平：十万分之一微量天平，感量 0.01 毫克（三等）经计量部门检定合格。

<3> 砝码：国产壹等克组与毫克组不锈钢质砝码（黑龙江省计量仪器实验工厂出品）毫克组 2mg 与 1mg 不可靠值砝均为 $\pm 0.005\text{mg}$ 。

<4> 实验室环境温度 $24 \pm 3^\circ\text{C}$ ，相对湿度小于 60% 。

<5> 每个称量周期渗透管的失重量为 4 毫克。

<6> 温度测量： $0-50^\circ\text{C}$ 十分之一分度水银温度计经检定不可靠值小于 $\pm 0.05^\circ\text{C}$

2、测定实例：

表1为对 $B_4(N_1)$ 号二氧化硫渗透管称重测定的记录，称重法测定结果不确定度为 $\pm 0.48\%$ 。

图7、为用表1的数据对 $B_4(N_1)$ 号渗透管绘制的特性曲线，各次称量数据落在一条直线上，直线斜率为渗透率 0.441 微克/分。

表1 称重法测定B₄ (N₂)号二氧化硫的渗透管的称重数据记录

时 间			次数	内充物	称重量 (克)	失重量 (mg)	时间差 (分)	渗透率 微克/分
日/月	时	分						
4/80.10	9	06	1	SO ₂	7.63898			
10/10	11	18	2		7.63514	3.840	8772	0.438
18/10	8	52	3		7.63014	5.000	11374	0.440
24/10	10	15	4		7.62632	3.820	8723	0.438
30/10	10	34	5		7.62250	3.820	8659	0.441
5/11	14	04	6		7.61861	3.890	8850	0.440
11/11	8	16	7		7.61494	3.670	8292	0.443
18/11	8	27	8		7.61051	4.430	10091	0.439
25/11	9	57	9		7.60597	4.540	10170	0.446
2/11	8	52	10		7.60151	4.460	10015	0.445
9/11	8	16	11		7.59712	4.390	10044	0.437
16/11	10	25	12		7.59258	4.540	10209	0.445

$$n=11$$

$$\bar{R}=0.441$$

$$\Delta=\pm 0.00214$$

$$\Delta/\bar{R}=\pm 0.48\%$$

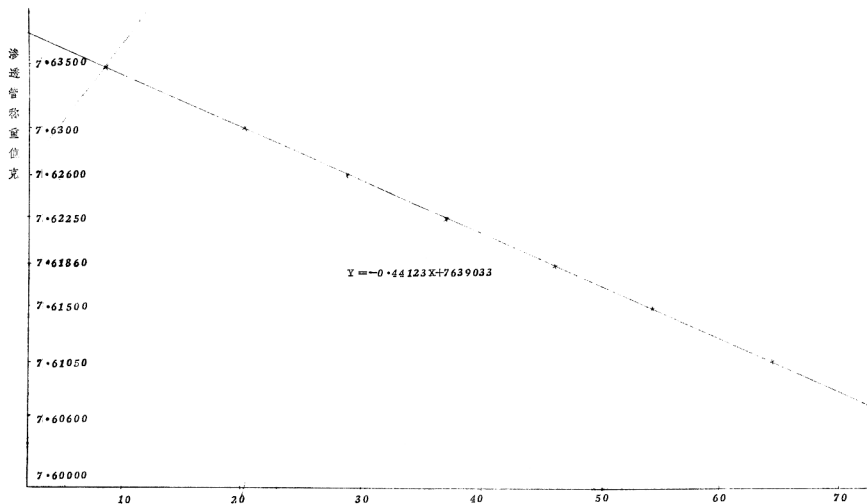


图8 $M(N_2)$ 与渗透管的渗透性曲线

时间, $\times 10^2$ 分钟
~14、15~

四、结果和讨论

(一) 影响渗透率的因素

1、温度：从公式(3)可知，在一定温度范围内，渗透率的对数值与绝对温度成直线关系。为了考察在所用渗透材料和实验条件下温度(T)对渗透率(R)的影响，在各个不同恒温下测定二氧化硫管的渗透率，结果见表2和图9。实验测得渗透率温度变化系数平均为 $0.55\% / 0.1^\circ \text{K}$ 。因此在测定渗透率时，要求恒温精度应控制在 $\pm 0.1^\circ \text{C}$ 。用球状热敏电阻作为恒温水浴的温度敏感元件，以相敏电路控制可控硅，实现恒温。其控温精度可达 $0.05 \sim 0.1^\circ \text{C}$ ，能满足测定要求。

表2 温度对渗透率的影响

温 度 $^\circ \text{K}$	292.65	298.15	303.15	308.15	313.15
渗透率，微克/分					
41号管(库仑法测定)	0.125	0.180	0.240	0.300	0.400
103号管(称重法测定)	0.110	0.132	0.185	0.245	

关系式：41号管 $\log R = 0.024, 9T - 7.96755, \Delta R / 0.1^\circ \text{K} = 0.57\%$

103号管 $\log R = 0.02303T - 7.71799$

$\Delta R / 0.1^\circ \text{K} = 0.53\%$