

微量氟化氢标准气体的制备研究

李福芬 孙日超 王传福 李扬 曲庆

(大连大特气体有限公司, 辽宁大连 116021)

摘要:采用称量法,使用不同处理方式的铝合金气瓶制备微量氟化氢标准气体,对微量氟化氢制备的适用气瓶进行筛选。选用吸附性较小的气瓶,对其进行预饱和处理,考察了预饱和氟化氢样品的浓度、预饱和时间和残留压力对微量氟化氢标准气体制备的影响。同时,考察了制备装置对微量氟化氢标准气体制备的影响,并研制出高重复性和灵敏度的分析方法,用于所研制标准气体的量值检验。

关键词:微量;氟化氢;标准气体;预饱和;分析方法。

1 引言



标准气体主要用于分析仪器的校准、产品特性量值的检测和测量方法的建立等。氟化氢标准气体主要应用于氟化工产品的生产及应用领域。随着国民经济的发展,国内对氟化工产品需求日益增加,加快了我国氟化工行业的发展^[1],因此也加大了国内对氟化氢标准气体的需求。

由于氟化氢具有很强的极性,其在大部分材料表面都会产生一定程度的吸附,这是影响其微量标准气体制备准确性的主要因素。基于这一原因,国内氟化氢标准气体的研制工作进展缓慢。国外有研制成功的微量氟化氢标准气体,但由于其气瓶内壁处理工艺复杂,价格及其昂贵。这严重限制了我国微量氟化氢标准气体的应用。因此,笔者开展了微量氟化氢标准气体的制备研究工作。

另外,由于氟化氢的强吸附性,微量氟化氢的分析检测一直也是一大难点,但准确的分

析方法是进行标准气体研究工作的前提,笔者通过大量的实验,研制出适用于微量氟化氢标准气体定值分析的实用方法。

预饱和法是吸附性标准气体制备中经常使用的方法^[2-4],其过程为,使用相对制备浓度更高的待制备气体,将其充入待充装气瓶,维持适当时间使之吸附饱和,之后抽到合适的真空度,使瓶内吸附的组分仍可保留在瓶内,再将该气瓶用于吸附性气体的制备过程中。但未见关于预饱和气体浓度、预饱和残留压力预计预饱和时间对标准气体制备的影响,也未见微量氟化氢标准气体制备的相关文献。本文对微量氟化氢标准气体制备过程中上述因素的影响进行了研究,意在为氟化氢及其它微量吸附性标准气体的制备提供参考。

笔者对微量氟化氢制备的适用气瓶进行筛选,对其进行预饱和处理,并在标准气制备过程中对充装系统进行钝化处理,以期解决氟化氢称量法制备和保存期间内的吸附问题。

2 实验部分

校准气体:实验中的校准标准采用美国 SCOTT 气体公司生产的标准气体,其技术指标列于表 1。

表 1 所用氟化氢校准标准技术指标

标准标准名称	生产厂家	定值	相对不确定度
氮中氟化氢	Air Liquid/Scott	92 μ mol/mol	5%

微量氟化氢标准气体制备装置:微量氟化氢标准气体的制备采用我公司研制的小型配气装置完成,其结构紧凑简单,管路置换、清洗方便,所有的管路系统均经过内表面处理,对氟化氢吸附很小。

微量氟化氢标准气体分析仪器:PerkinElmer spectrum 100 傅立叶变换红外光谱仪,配备 DTGS 检测器和 10.6m 可调光程金属气体池,气体池内壁经钝化处理。

3 结果与讨论

3.1 微量氟化氢标准气体分析方法的研究

山东瞬腾资讯有限公司

电话 Tel.: 400-0533-321

电子邮箱 E-Mail: teqi123@163.com

邮编: 255400

网站 Web Site: [Http://www.teqi123.com](http://www.teqi123.com)

微量氟化氢标准气体采用傅立叶变换红外光谱法进行检测。采用合适的进样管线和进样置换方法，检测方法可实现较好的重复性（表 2），在（10~92） $\mu\text{mol/mol}$ 范围内，具有良好的线性（图 1，所用气体采用称量法制备，制备气体及上级稀释气所用气瓶均采购自 Air Liquid/Scott），并具有较高的灵敏度（10 $\mu\text{mol/mol}$ 氟化氢的进样谱图见图 2），适用于本文氟化氢标准气体的制备研究工作。

表 2 傅立叶变换红外光谱法检测微量氟化氢的重复性

称量法制备值 ($\mu\text{mol/mol}$)	检测次数及结果 ($\mu\text{mol/mol}$)						平均值 ($\mu\text{mol/mol}$)	相对标准偏差 (%)
	1	2	3	4	5	6		
12.90	12.41	12.50	12.38	12.35	12.49	12.44	12.47	0.28
48.10	47.85	47.81	47.64	47.70	47.66	47.83	47.75	0.25



图 1 (10~92) $\mu\text{mol/mol}$ 浓度范围内氟化氢傅立叶变换红外光谱法检测的线性

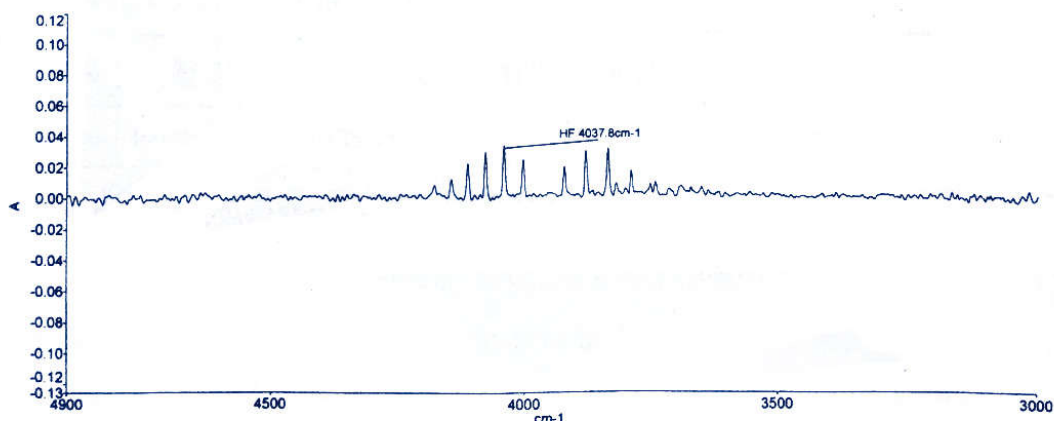


图 2 10 $\mu\text{mol/mol}$ 氟化氢标准气体进样谱图

为保证检测结果的精度，尽量排除因检测导致的偏差，在以下的工作中，校准气体和待

检测气体每次均进样 6 次，取平均值进行计算。

3.2 微量氟化氢标准气体适用气瓶的筛选

常用的标准气体充装用气瓶材质为铝合金和碳钢，经实验证明，内壁未经过处理的铝合金和碳钢气瓶对氟化氢都具有很强的吸附性，不适用于微量氟化氢标准气体的制备。本工作中，选取了多种气瓶进行适用性研究，不同气瓶的区别之处在于其内壁经过了不同的特殊处理。经大量实验，筛选出两种对氟化氢吸附性较小的气瓶，代号分别记为 1#和 2#，使用该两种气瓶，采用称量法制备的微量氟化氢气体浓度随放置时间的变化结果列于图 3。

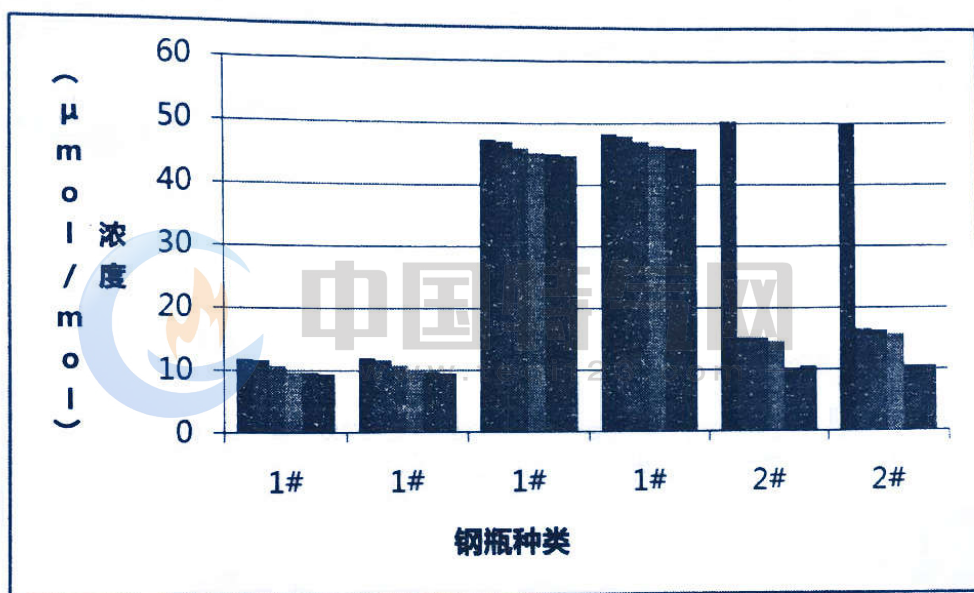


图 3 氟化氢标准气体适用气瓶筛选

(每组图中，从左到右依次为制备值和放置 1、10、20、30、40 天的检测值)

由图 3 可见，2#气瓶在制备初期吸附量很大，1#气瓶刚制备完成时检测值与制备值相差很小，在 40 天的考察期内，总吸附量也很小，且其吸附主要发生在前期（前 20 天），因此，该微量吸附可尝试利用预饱和法快速予以消除。

3.3 微量氟化氢标准气体适用气瓶的预饱和处理

预饱和处理时间、预饱和处理浓度以及预饱和残留压力均可能会对后期标准气体的制备

产生影响，以下对各种因素的影响逐项进行考察。

3.3.1 微量氟化氢标准气体适用于气瓶预饱和和残留压力的影响

选用 4 个 1#气瓶，其中充入浓度较吸附总量大得多的氟化氢样品(约为 200 $\mu\text{mol/mol}$)，对气瓶进行预饱和。之后，将其内压力分别抽真空至 15Pa 和 100Pa，然后用其制备浓度分别约为 10 $\mu\text{mol/mol}$ 和 50 $\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢标准气体各两瓶，用于考察预饱和后残留压力对氟化氢标准气体制备的影响，结果见表 3。

表 3 气瓶预饱和后残留压力对氟化氢标准气体制备的影响

残留压力 (Pa)	称量法制备值 ($\mu\text{mol/mol}$)	放置时间及检测结果 ($\mu\text{mol/mol}$)	
		1 天	10 天
15	10.80	10.50	10.01
	50.82	50.50	49.88
100	9.90	9.52	9.55
	52.21	51.84	51.79

由表 3 结果可见，当预饱和和残留压力较小时 (15Pa)，所制备的标准气体放置 10 天后浓度值仍存在明显降低的趋势，这可能是太低的真空度时，抽真空过程会将其中吸附饱和的氟化氢抽出。而抽真空压力为 100Pa 时，气体放置未发现明显变化。

因此，在以后的制备中，预饱和和残留压力均取 100Pa，且因为最终标准气体的制备压力约为 9MPa，残留压力对标准气称量的影响约为 $\frac{100\text{Pa}}{9\text{MPa}} \times 100\% = 0.0011\%$ ，此值很小，不会对标准气体制备的不确定度产生影响。

3.3.2 微量氟化氢标准气体适用气瓶预饱和时间的影响

由 1#气瓶对氟化氢的吸附规律 (图 3) 可以看出，其对微量氟化氢的吸附主要发生在前 20 天内，但吸附量很小。饱和时间太长将对生产效率造成影响，且 40 天内基本吸附饱

和。因此，在考察预饱和时间的影响时，采用较高浓度的氟化氢样品对其进行预饱和，最高饱和时间定为 15 天。

选用 6 个 1#气瓶，其中充入浓度约为 $200\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢样品，对气瓶进行预饱和，分别饱和 1 天、5 天和 15 天之后（每个饱和时间各两瓶），将其内压力抽真空至 100Pa ，每个饱和时间的两个气瓶分别用于制备浓度分别约为 $10\mu\text{mol/mol}$ 和 $50\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢标准气体，考察预饱和时间对氟化氢标准气体制备的影响，结果见图 4。

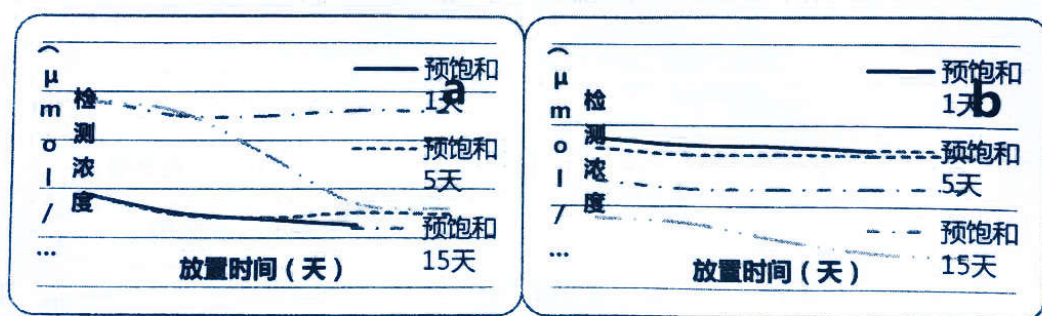


图 4 预饱和时间对氟化氢标准气体制备的影响

（a、b 分别为 $10\mu\text{mol/mol}$ 和 $50\mu\text{mol/mol}$ 氟化氢曲线，放置时间为 0 时的浓度指代制备值）

由图 4 可见，当预饱和浓度为 $200\mu\text{mol/mol}$ 时，预饱和 1 天的气瓶所制备的氟化氢标准气体在放置 30 天内浓度仍有小幅度的下降，但该下降幅度较未饱和气瓶明显偏小，说明预饱和 1 天有助于减小吸附，但如此短时间内氟化氢不足以吸附饱和。饱和 5 天和 15 天的浓度未发生明显的变化，为保守起见，在以下工作中，实际饱和时间取 5 天。

3.3.3 微量氟化氢标准气体适用气瓶预饱和浓度的影响

预饱和样品的浓度取决于气瓶对待充装组分的吸附程度，1#气瓶用于制备微量氟化氢时，吸附量很小，但气瓶未处理时， $50\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢气体在 15 天内仍未吸附饱和。但是，为凸显数据的规律，在考察不同浓度的预饱和样品对微量氟化氢制备的影响时，除较高浓度（ $100\mu\text{mol/mol}$ 、 $200\mu\text{mol/mol}$ ）的预饱和实验，还进行了 $50\mu\text{mol/mol}$ 的预饱

和实验，结果见图 5。

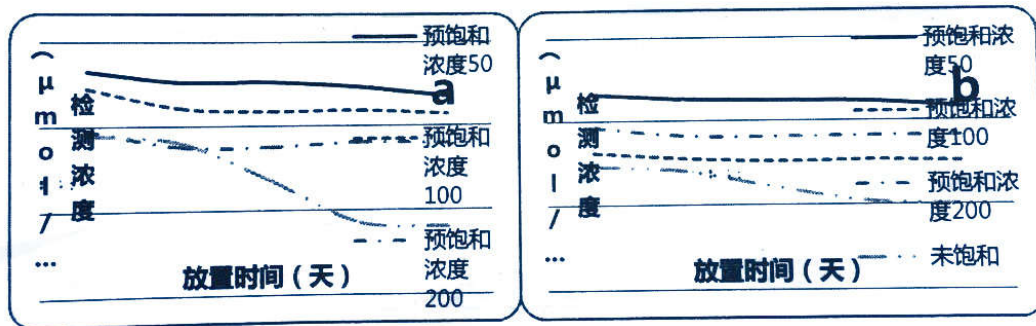


图 5 预饱和浓度对氟化氢标准气制备的影响曲线

(a、b 分别为 10 $\mu\text{mol/mol}$ 和 50 $\mu\text{mol/mol}$ 氟化氢曲线，放置时间为 0 时的浓度指代制备值)

由图 5 结果可以看出，当预饱和浓度为 50 $\mu\text{mol/mol}$ 和 100 $\mu\text{mol/mol}$ 时，所制备标准气体在 30 天内仍存在下降趋势，用 50 $\mu\text{mol/mol}$ 饱和的下降更明显，但 30 天内下降值均很小，明显优于未饱和的数据。预饱和浓度为 200 $\mu\text{mol/mol}$ 时，30 天基本无下降趋势。因此，较高的预饱和浓度有助于短时间内使气瓶吸附平衡。

3.4 微量氟化氢标准气制备装置的吸附性考察

以上研究解决了微量氟化氢标准气制备时气瓶的吸附问题，但由 3.3 中结果还可以看出，对于所有的预饱和实验，刚制备完成时（放置 1 天）的检测值均较称量法制备值（图 4、图 5 放置 0 天时的浓度）偏低，且偏低值均在 0.5 $\mu\text{mol/mol}$ 左右。这可能是因为在氟化氢标准气体充装过程中，制备装置对氟化氢产生吸附，或者是因为稀释气偏低所致。研究过程中排除了稀释气偏低的影响，而对于制备装置的吸附，因为制备采用同一装置，每次制备对稀释气中氟化氢的吸附量相同，则会导致所制备的氟化氢偏低相同的量。

为证实以上观点，将 1 瓶 50 $\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢气体（母瓶），在该制备装置上，分别导入两个预饱和好的气瓶（子瓶）中，母瓶与子瓶检测结果见表 4。

表 4 制备装置的吸附性实验结果

制备装置 处理	项目	制备值 ($10^{-6}\mu\text{mol/mol}$)	检测值 ($10^{-6}\mu\text{mol/mol}$)	检测值与制备值偏差 ($10^{-6}\mu\text{mol/mol}$)
未饱和	母瓶	50.31	50.42	0.11
	子瓶 1	50.31	49.70	-0.61
	子瓶 2	50.31	49.79	-0.52
预饱和	瓶 1	9.60	9.63	0.03
	瓶 2	10.05	10.02	-0.03

由表 4 结果可见,子瓶均较母瓶结果明显偏低,且偏低量也在 $0.5\mu\text{mol/mol}$ 左右。这说明制备装置对微量氟化氢存在吸附,且实际检测值较制备值偏低主要由制备装置的吸附引入。

为排除制备装置对氟化氢的吸附,对制备装置管线内壁进行了特殊钝化处理,之后,使用合适的预饱和气瓶,制备了 2 瓶 $10\mu\text{mol/mol}$ 的氟化氢标准气体,可以看出(表 4),使用该法制备的微量氟化氢标准气体的检测值与称量法制备值基本一致。

4 结论

考察了预饱和和氟化氢样品浓度、气瓶预饱和时间和残留压力对微量氟化氢标准气体制备的影响。研究结果表明,在预饱和和浓度固定时,较长的气瓶预处理时间有益,太短的预处理时间可能不足以使氟化氢吸附达到饱和;在预饱和和时间固定时,较高的预饱和和浓度有益,太低的预饱和和浓度可能无法使吸附达饱和;残留压力太低可能使吸附饱和的氟化氢脱附出来,影响预饱和效果。

使用合适的气瓶,经过合适的预饱和和处理,在充装时再对制备设备进行特殊钝化处理,可以完全解决对微量氟化氢标准气体的吸附,保证称量法制备值的准确性和在保存期限内的稳定性。

参考文献：

- [1] 苏建中.无机氟化工生产危险有害因素分析及安全对策措施研究 [论文集], 2006:539-544.
- [2] 胡树国, 等.乙醇气体标准物质包装容器的选择及分析条件的优化 [J].化学分析计量, 2011,20 (2): 13-15.
- [3] 宋栋梁, 等.乙醇气体标准物质的气瓶内吸附性实验 [J].低温与特气, 2016,34 (3): 44-46.
- [4] 宋庆明, 等.二氧化碳中微量氧硫化碳标准气体的稳定性 [J].低温与特气, 2009,27 (3): 35-37.



作者简介：

李福芬, 女, 硕士, 2007 年毕业于大连理工大学。目前在大连大特气体有限公司从事质量检测及标准物质研制工作。

通讯作者：

曲庆, 男, 1986 年毕业于华东理工大学, 现在大连大特气体有限公司总工程师。