

气体采样袋自身特性对样品精度的影响

摘要: 气体采样袋, 因其采样便利、易于携带、稳定性佳而被广泛采用。但若袋体气体渗透率大、密封不佳、耐破度较低、材料的溶剂残留过多以及特定的吸附效应都会成为影响采样袋集气精度, 需要广大生产企业和用户企业予以更多的关注。

关键词: 气体采样袋、渗透、密封、溶剂残留、吸附

The characteristics of gas sampling bag and their influences on sampling precision

Labthink Instruments Co., Ltd.

Abstract

The gas sampling bag is widely used for its convenience, portability and stability in gas sampling process. However, if the gas sampling bag is of high gas permeability, poor seal performance or low bursting strength, the sampling precision will be influenced. As well the residual solvent and specific adsorption effect are also the factors which should be paid attention to by the manufacturers or users when manufacturing or using gas sampling bags.

Keywords

Gas Sampling Bag, Permeability, Seal Performance, Residual Solvent, Adsorption Effect

2015年2月, 环保部发布全国74城市1月空气质量状况: 平均达标天数比例为48.2%, 轻度污染天数比例为25.6%, 中度污染为13.3%, 重度污染为11.0%, 严重污染为1.9%。污染多来自工业、生活、交通运输等废气物, 主要为硫的氧化物、氮的氧化物、有机化合物、卤化物、碳化合物等, 严重威胁生物健康和大气环境。在空气污染已经成为亟待解决的问题之时, 合理的采样与分析是解决问题的重要前提。

对于气体的采样, 常用方法有直接采集法、液体采集法和固体采集法, 其中前者使利用气体采样袋采集和保存气体, 这是一种对所采集物既不起化学反应, 也不渗漏的采样容器, 具有采集简单、易于携带、适应性强等特点, 是使用最广泛的气体采样方法。但在实际中,

由于采样袋自身的原因引起样品纯度降低或衰减的事件时有发生,严重影响检测的准确性。

一、采样袋的渗透效应

首先,笔者以 0.356% 的 CO₂ 标准气为样品气,测试了 5 种不同材料的采样袋的贮存效果,结果如下:

表 1. 五种采样袋 CO₂ 的贮存效果

采样袋材质	各阶段 CO ₂ 浓度 (%)					下降率 (%)
	0h	6h	12 h	18 h	24h	
聚酯	0.356	0.356	0.325	0.307	0.286	19.67
聚乙烯	0.356	0.356	0.339	0.311	0.291	18.26
铝塑复合膜 PA/AL/PE	0.356	0.356	0.351	0.349	0.348	2.25
PVF	0.356	0.356	0.355	0.352	0.350	1.69
PVDF	0.356	0.356	0.356	0.356	0.354	0.56

根据表 1 的测试结果,浓度为 0.356% 的 CO₂ 标准气样分别存放在聚酯、聚乙烯、铝塑复合膜、PVF、PVDF 材质的气体采样袋内,在室温下保存 24h,浓度下降率分别为 19.67%, 18.26%, 2.25%, 1.69%, 0.56%。由此可推断,相同浓度的标准气样在同样条件下,使用聚酯和聚乙烯材质的采样袋,气体浓度下降率最高,存放时间短,而采用铝塑复合膜、PVF 或 PVDF 材质的采样袋,则能存放更长的时间。

之所以出现不同的贮存效果,是由于采样袋对采样气体的渗透效应不同有关。所谓渗透效应,指的是样品气体透过采样袋材料渗透至外界,引起样品浓度降低的过程。当采样袋材料与一侧浓度高、另一侧浓度低的气体接触时,在高浓度侧,气体首先溶解于接触材料,然后在材料中向低浓度一侧扩散,最后在低浓度一侧逸出。据此原理,取上述五种采样袋材料

样品, 利用 VAC-V2 压差法气体渗透仪进行 CO₂ 渗透率的测试, 测试过程中对样品一侧抽真空处理, 另一侧流动 CO₂, 如此不仅使样品两侧的浓度差更为显著, 压力的梯度差进一步促进了渗透进程。测试结果见表 2。

表 2. 五种采样袋 CO₂ 的透过率测试结果

采样袋材质	CO ₂ 透过率 (cm ³ /m ² ·24h·0.1MPa)
聚酯	289.358
聚乙烯	186.36
铝塑复合膜 PA/AL/PE	3.021
PVF	0.029
PVDF	0.024

通过表 2 可以发现, 聚酯和聚乙烯材料的 CO₂ 透过率明显高于铝塑复合膜、PVF 和 PVDF 材料的透过率, 后三种材料虽对 CO₂ 的阻隔性优异, 但仍存在细微的气体渗透。这种气体渗透速率的差异取决于材料自身的基础性能: (1) 材料分子链的极性。极性分子的相互引力大, 内聚能密度高, 阻隔性好, 扩散系数低。聚乙烯属于非极性材料, 尼龙、PVF 属于极性材料, 而 PVDF 为强极性材料; (2) 材料分子链的刚性和侧基。分子链刚性大、主链不灵活的材料气体透过率较低。分子链侧基不对称, 材料自由空间大, 透过率就相对较高; (3) 材料的结晶度。结晶度高, 分子链排列愈紧密, 气体透过结晶性物质比透过无定物质需要更多的扩散活化能, 因而阻隔性更好。(4) 材料的密度。与结晶度相似, 材料密度高、阻隔性好、渗透率低。(5) 材料取向度。通过改变材料的拉伸取向可显著降低气体透过率, 特别对结晶材料, 取向可使晶体按一定方向重新排列起来, 还可以促进结晶, 使得渗透剂分子需经过更为曲折的路径才能透过材料。基于上述原因, PA/AL/PE 复合膜、PVF 与 PVDF 材料的 CO₂ 渗透率更低, 因而更有利于气体的贮存。

二、采样袋的密封性

除了渗透效应会造成采样袋中的气体损耗外,采样袋在运输贮存过程中发生泄漏或破裂也是影响样品纯度的重要原因。这主要取决于两个因素:(1)采样袋的密封效果。当采样袋因密封质量不佳,易出现缓慢的气体泄漏。因泄漏点细小不易发现,由此引起的气体检测误差往往难以追根溯源。所以,采样袋在使用之前进行密封性检测显得尤为重要,常用方法是将采样袋浸泡在水中观察是否存在成串气泡产生,来判断泄漏点的位置。但这种方法耗时费力,如今多利用密封测试仪进行测试,通过对测试环境抽真空,能迅速发现泄漏点,节省测试时间。(2)采样袋的耐破度较低。当采样袋充盈气体后,若内部压力过大,极易在袋体热封质量较差的部位发生破裂。笔者取 PA/AL/PE 铝塑复合膜材质的采样袋进行耐破度测试,过程如下:

取 5 个采样袋样品,将粘有双面胶的密封垫紧密贴在被测样品上,利用 LSSD-01 泄漏与密封强度测试仪的锋利探针透过密封垫刺破样品材料,在仪器上选择“方法 A 破裂测试”,试验气体通过探针充入测试样内,试样袋缓慢膨胀,通过仪器页面可以实时观察压力的变化数值。试样破裂时仪器自动显示“最大破裂压力”值,如下:

表 3. 铝塑复合膜采样袋耐破度测试结果

试样编号	最大破裂压力 (kPa)	破裂点位置
1#	30	袋体右侧封边
2#	38	袋体底部封边
3#	33	袋体底部封边
4#	34	袋体底部封边
5#	39	袋体底部封边

测试结果显示,该样品袋的破裂压力的最小值为 30kPa,因此,利用此采样袋集气时需控制气体压力在 30kPa 以下。另外,5 次试验中,4 次的破裂点均在袋体底部的封边处,因此该处为采样袋整体薄弱之处,需加强热封工艺的质量,合理设置热封时间、温度和压力等参数。

三、采样袋的溶剂残留

目前,使用较多的铝塑复合膜为干法复合膜,通过一定的粘合剂将多种薄膜或非塑料膜状基材,如纸张、铝箔等,粘结起来成为统一的整体薄膜,集合组成部分的性能优势,克服单一膜的性能缺陷。在干式复合工艺中,使用最多的是双组份聚氨酯胶黏剂,使用时利用溶剂,如乙酸乙酯,稀释到一定浓度(20%或30%等)施胶涂布,制成干式复合膜。这种胶黏剂与内容物隔了一层复合袋的内层薄膜,而这层薄膜微观上具有一定的透过性,胶黏剂中的低分子量物质和工艺过程中残留的有机溶剂,会通过内层薄膜慢慢渗透、迁移到内容物中,污染采样袋的气体样品,干扰数据分析。对于这一问题,一方面借助气相色谱仪加强采购的采样袋溶剂残留检测,另一方面可以通过多次置换、清洗采样袋来避免,或者采用环保型粘合剂,减少苯、酮、醚、酯等有机物的残留。

四、采样袋的吸附效应

无论何种材质的气体采样袋,都存在着气体被袋体材料吸附而引起或显著或微小的气体成分变化。已有研究显示,铝塑复合气体采样袋对二氧化硫的吸附率随时间增加,24h后吸附率达到77%~87%左右;而对其他气体则不甚显著。因此,不建议将铝塑复合气体采样袋应用于二氧化硫的采集。对于其他材质的采样袋吸附效应,仍需更多的研究。

五、总结

气体采样袋,因其采样便利、易于携带、稳定性佳而被广泛采用。但若袋体气体渗透率大、密封不佳、耐破度较低、材料的溶剂残留过多以及特定的吸附效应都会成为影响采样袋集气精度,需要广大生产企业和使用企业予以更多的关注。