

一种新型的 HF 发生器*

吴 长 年 陈 树 元

(江苏省植物研究所)

摘要 江苏省植物研究所在 HF 发生技术上实现了技术突破,于 1989 年研制了一种新型的 HF 发生器。其基本原理是将一定浓度的 HF 溶液通过高温瞬时完全气化,再与空气混合形成所需浓度的 HF 供试气体。该发生器的特点是它与开顶式熏气装置相配套使用时,能提供浓度稳定的 HF 气体,对温度变化的波动性小,仪器响应性能好和技术设计灵活。本文旨在介绍这种发生器的基本原理,组成结构,性能特点和应用前景。

田间熏气装置,特别是开顶式熏气小室,已成为国内外研究大气污染对植物影响的主要设施之一^[1-3]。HF 发生器是与该装置配套用以广泛研究 HF 对植物生理生态影响的主要设备^[1,4,5]。它的性能直接影响所得信息的准确性。但是,过去在 HF 气源发生方面存在弊端,尤其不适于进行长时间低剂量的 HF 熏气试验。为此,江苏省植物研究所成功地改进了 HF 发生技术,最近研制出一种新型的 HF 发生器:FF-W 型 HF 恒流发生器。专利申请号为:89105404.9。本文旨在介绍这种发生器的基本原理,组成结构、性能特点和应用前景。

一、基本 原 理

本发生器是将一定浓度的 HF 溶液经流量控制

后输入气化管理道,通过高温气化后与空气混合形成一定浓度的 HF 气体,经鼓风设备送入熏气罩体。

二、组 成 结 构

实验系统主要是由空气压缩机、蠕动泵、气化管理道、发热部件、控温部件、恒温箱体、鼓风设备和塑料罩体等部分组成。(见图 1、2)。

HF 恒流发生器主体部分主要由下列部件组成:

(1) 蠕动泵 它是影响浓度稳定性的主要部件。在选用蠕动泵时,要特别注意转速的稳定性,输液管的弹性、耐腐蚀性和耐摩擦性。

(2) 气化管理道 它是 HF 高温气化的场所,要求该管道耐高温、耐腐蚀和能承受 2—4 kg/cm 的压

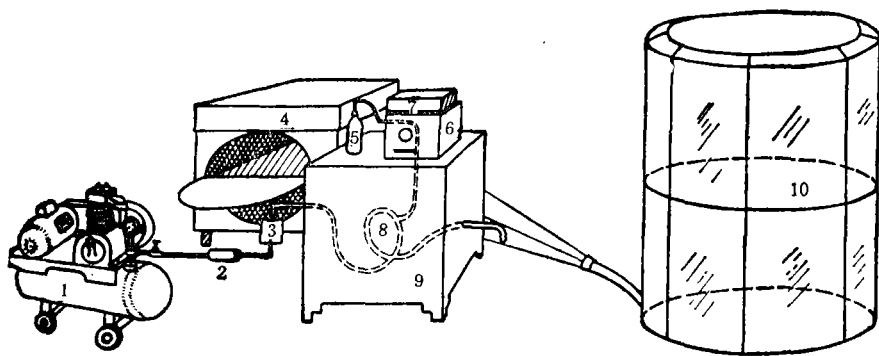


图1 HF 发生器结构示意图

1: 压缩空气机 2: 干燥器 3: 流量计 4: 鼓风机 5: HF 输入液 6: 蠕动泵 7: 温控仪 8: 气化管理道
9: 恒温箱 10: 开顶式熏气装置

* 本文经研究员贺善安所长审阅。副研究员卞咏梅同志积极支持本项研究。另外,许望道、唐人、谢明云、王平和赵树新同志参加部分工作。又蒙陈荣道同志绘插图,田淞沪同志摄影。在此一并致谢。

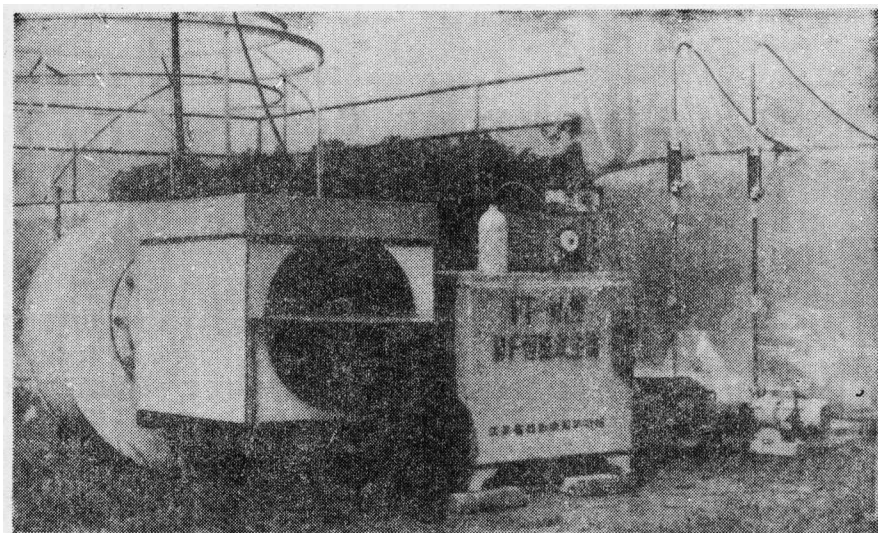


图2 HF 发生器与开顶式熏气罩全景

力。

(3) 发热部件 要求升温快、热效率高,容易控制。本设备使用远红外加热法。

(4) 控温部件 温度稳定是保证液体气化的重要条件。本试验选用的控温部件使整个发生器温度稳定在 $160^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

(5) 恒温箱体 在设计恒温箱体时,最重要的是选取隔热绝缘性能好的材料作为恒温箱的衬垫材料。设计厚度为 50 mm。能达到升温快和温度稳定的效果。

三、性能特点

熏气装置要求接近自然、适合于在田间现场从事长时间人工模拟熏气试验的特点。因此,与它相配套的 HF 发生器必须适应于这些特点,能够产生稳定浓度的 HF 气源,为熏气试验的重复性、可比性和长期稳定性提供技术保证。

为了验证 HF 发生器的性能特点,我们的做法是:其一,分析对比法。这就是在 HF 气源产生方面,将过去应用的和现在用发生器的二种方法构成的罩体内 HF 浓度,进行分析比较。HF 浓度的测定是用 49# 玻璃纤维滤膜吸收气态氟后,经酸溶,用氟离子选择电极在 Pjx-2 型离子计上分析测定。其二,现场实际测定。这就是说将 HF 发生器与开顶式熏气罩相配套并运转时,根据 HF 输入液浓度、蠕动泵转速、采样的时间和部位等不同设计,进行罩体内 HF 浓度的实际测定。

1. HF 浓度稳定性高

表1 罩体内 HF 浓度 (mg/m^3) 随观察日期变化的情况(应用空气通入溶液法作为 HF 气源)

日期	气体进量 (ml/min)		
	100	150	200
(1987) 5.18	0.0031		
	0.0036		
	0.0039		
	0.0039		
5.22	0.0034		0.0403
	0.0046		0.0505
5.23	0.0045		0.0377
	0.0054		0.0407
5.26	0.0029		0.0380
5.28	0.0043	0.0127	0.0443
	0.0031	0.0135	0.0407
6.3	0.0031	0.0130	0.0310
	0.0028	0.0123	0.0215
6.5	0.0030	0.0094	0.0196
6.18	0.0028	0.0082	0.0178
	0.0024	0.0078	0.0167
平均值 ($\bar{x}$)	0.0036	0.0110	0.0332
标准差 (s)	0.00082	0.00243	0.01154
标准误 $cv = s/\bar{x} \times 100\%$	22.8	22.1	34.8

注 本试验 HF 原液未经稀释

一般说来,在鉴别和应用人工模拟熏气装置进行熏气试验时,要了解的一个重要技术参数是供试气体浓度的相对稳定性。而过去应用压缩空气通入

表 2 罩内 HF 浓度测定结果(应用 HF 发生器作为 HF 气源)

日期	气温 (°C)	HF 输入 液浓度 (mg/ml)	蠕动泵转 一周时间 (s)	采样时间	采样位置		罩内 HF 浓度值 (mg/m ³)	平均值 ($\bar{x}$)	标准差 (s)	标准误差 $cv = s/\bar{x}$ $\times 100\%$
					高度 (cm)	方位				
89.6.12	32	1	8.0	13:25—14:05	120	C	0.00185	0.00194	0.00009	4.6
	35	1	8.0	14:07—14:47	60	C	0.00203			
	37	1	8.0	14:49—15:29	120	C	0.00204			
	35	1	8.0	15:31—16:11	60	C	0.00194			
	35	1	8.0	16:13—16:53	120	C	0.00184			
6.29	35	1	8.0	13:45—14:25	60	C	0.00203	0.00204	0.00012	5.9
	36	1	8.0	14:27—15:07	120	C	0.00210			
	36	1	8.0	14:27—15:07	60	C	0.00202			
	36	1	8.0	15:09—15:49	120	C	0.00219			
	36	1	8.0	15:09—15:49	60	C	0.00187			

表 3 罩内 HF 浓度随温度和检测时间变化的情况

日期	气温 (°C)	稀释比 HF:H ₂ O	气体流量 ml/min	采样时间	采样位置		罩内 HF 浓度 (mg/m ³)	平均值 ($\bar{x}$)	标准差 (s)	标准误差 $cv = s/\bar{x}$ $\times 100\%$
					高度 (cm)	方位				
86.5.16	25	1:1	400	9:00—10:00	60	C	0.023	0.03150	0.00493	15.7
	27	1:1	400	10:05—11:05	60	C	0.034			
	30	1:1	400	11:07—12:07	60	C	0.029			
	32	1:1	400	12:15—13:11	60	C	0.034			
	35	1:1	400	13:15—14:15	60	C	0.032			
	36	1:1	400	14:20—15:20	60	C	0.037			
88.5.18	23.5	5:2	300	8:40—9:40	60	C	0.0043			
	27	5:2	300	9:50—10:50	60	C	0.0053			
	31	5:2	300	11:00—12:00	60	C	0.0046			
	31	5:2	300	12:35—13:35	60	C	0.0051			
88.5.19	20.5	5:2	300	10:30—11:30	60	C	0.0040			
	22	5:2	300	13:35—14:35	60	C	0.0052			

HF 溶液方法(简称空气通入溶液法)作为 HF 产生气源的缺点就在于 HF 浓度只能在短时期内保持相对稳定,而若进行长时间熏气时,罩体内 HF 浓度会随时间的延长而有逐渐下降的趋势。(见表 1)。

但是,若以 FF-W 型 HF 恒流发生器法(简称 HF 发生器法)作为 HF 发生气源时,罩体内的 HF 浓度稳定性高,尤其是 HF 浓度不会随时间因素而出现波动变化(见表 2)。

从表 2 可见,当 HF 输入液和蠕动泵转速保持不变时,罩体内 HF 浓度,在 6 月 12 日测得的结果与相隔 17 天后所测结果十分接近。相反,从表 1 可见,HF 浓度有随时间而递降的现象。

2. 对温度变化波动小

开顶式熏气装置的一个特点是在更接近自然的

田间现场情况下完成试验的。因此,像温度、湿度、风速、气压等诸多环境因素是随时在变化,不可能也没有必要加以控制。然而,这些环境因素的随时变化,尤其是温度的变化,常使应用空气通入溶液法产生的 HF 熏气罩体内 HF 浓度出现相当大的波动变化,致使标准误差往往超过 15—20% 这一允许的波动变化范围(见表 1, 3)。

然而,应用 HF 发生器法作为 HF 发生气源时,就能克服这样一种现象。结果见表 4。从表 4 的结果充分说明,用新型发生器作为 HF 气源时,能大大缓解罩体内 HF 浓度对温度的波动性。这是因为新的发生器是将恒量的 HF 溶液输入气化管理,在高温高压条件下实现瞬时完全气化。而这个过程不受外界环境温度的影响,也就保证了浓度

表 4 不同温度时罩内 HF 浓度分布情况的影响

日期	气温 ($^{\circ}\text{C}$)	HF 输入 液浓度 (mg/ml)	蠕动泵运转 一周时间 (s)	采样时间	采样位置		罩内 HF 浓度值 (mg/m ³)	平均值 ($\bar{x}$)	标准差 (s)	标准误差 $cv = s/\bar{x}$ $\times 100\%$
					高度 (cm)	方位				
89.6.12	31	1	8.0	10:32—11:12	120	ES	0.00185	0.00188	0.00011	5.9
	35	1	8.0	11:14—11:54	120	WS	0.00203			
	34	1	8.0	11:57—12:37	120	WN	0.00174			
	33	1	8.0	12:39—13:19	120	EN	0.00194			
	32	1	8.0	13:25—14:05	120	C	0.00185			
6.14	26	1	8.0	12:05—12:45	60	ES	0.00163	0.00180	0.00013	7.2
	27	1	8.0	12:47—13:27	60	WS	0.00180			
	29	1	8.0	13:34—14:14	60	WN	0.00184			
	28	1	8.0	14:17—14:57	60	EN	0.00199			
	28	1	8.0	15:00—15:40	60	C	0.00175			

表 5 HF 输入液浓度与罩内 HF 浓度的关系

日期	气温 ($^{\circ}\text{C}$)	HF 输入 液浓度 (mg/ml)	蠕动泵运转 一周时间 (s)	采样时间	采样位置		罩内 HF 浓度值 (mg/m ³)	平均值 ($\bar{x}$)	标准差 (s)	标准误差 $cv = s/\bar{x}$ $\times 100\%$
					高度 (cm)	方位				
89.6.23	32	2	7:0	9:49—10:29	120	ES	0.00513	0.00530	0.00050	9.4
	34	2	7:0	10:31—11:11	120	WS	0.00475			
	35	2	7:0	11:13—11:53	120	WN	0.00580			
	35	2	7:0	11:55—12:35	120	EN	0.00497			
	34	2	7:0	12:37—13:17	120	C	0.00586			
6.24	34	1	7:0	9:44—10:24	120	ES	0.00249	0.00279	0.00022	7.9
	34	1	7:0	10:27—11:07	120	WS	0.00254			
	34	1	7:0	11:09—11:49	120	WN	0.00303			
	33	1	7:0	11:51—12:31	120	EN	0.00297			
	35	1	7:0	12:33—13:13	120	C	0.00284			
	35	1	7:0	13:15—13:55	120	ES	0.00285			

的相对稳定性。

3. 仪器响应性能好

为了验证仪器的响应性能, 我们有意识地改变 HF 输入液浓度和蠕动泵转速。结果发现, 只要输入液浓度和蠕动泵转速这二因素中任一因素发生变化, 罩体内的 HF 浓度能随之发生同步的响应变化。结果见表 5、6。

从表 5 可见, 罩内 HF 浓度与 HF 输入液浓度密切相关。当输入液浓度由 2 mg/ml 降至 1 mg/ml 时, 罩内 HF 浓度则由 0.00530 mg/m³ 降至 0.00279 mg/m³, 几乎同时降低了一倍。同样, 从表 6 可见, 蠕动泵的转速会显著影响到罩体内 HF 浓度。若以蠕动泵运转一周的时间为自变量 (x), 而以罩内 HF 浓度为应变变量 (y) 进行回归分析时, 则可得以下回归方程式: $y = 0.00898 - 0.00089x$; $y = -0.996$ 。可见, 蠕动泵转速与罩内 HF 浓度

密切相关。

从表 5、6 的结果也清楚表明, 为了实现罩体内 HF 浓度的相对稳定, 有效控制 HF 的输入液浓度和蠕动泵转速是十分重要的。

4. 消耗原液量极低, 制备浓度范围广

应用空气通入溶液法产生 HF 时, 要消耗大量的 HF 原液。一般, 每进行一次试验, 每个罩体需要配备 1—2 瓶 HF 原液 (即 500—1000 ml), 而且持续试验半个月左右后, 为了保持浓度的相对稳定, 往往要及时的补充或更换原液。而用 HF 发生器进行同样的熏气试验, 据初步估算仅需消耗 20 ml 原液, 它约为原消耗量的 1/50。这就大大减少了 HF 原液的消耗量。同时, 应用新法产生 HF 气体时, 受到的限制更少, 提供的浓度范围更广。它可以提供目前的检测方法和手段可测得的任何一量级的 HF 浓度。

表 6 不同蠕动泵转速时罩内 HF 浓度分布情况

日期	气温 ($^{\circ}\text{C}$)	HF 输入 液浓度 (mg/ml)	蠕动泵运转 一周时间 (s)	采样时间	采样位置		罩内 HF 浓度值 (mg/m^3)	平均值 ($\bar{x}$)	标准差 (s)	标准误差 $CO = s/\bar{x}$ $\times 100\%$
					高度 (cm)	方位				
89.6.12	31	1	8.0	10:32—11:12	120	ES	0.00185	0.00188	0.00011	5.9
	35	1	8.0	11:14—11:54	120	WS	0.00203			
	34	1	8.0	11:57—12:37	120	WN	0.00174			
	33	1	8.0	12:39—13:19	120	EN	0.00194			
	32	1	8.0	13:25—14:05	120	C	0.00185			
6.17	26	1	7.5	11:07—11:47	60	ES	0.00226	0.00226	0.00021	9.3
	28	1	7.5	11:50—12:30	60	WS	0.00197			
	30	1	7.5	12:33—13:13	60	WN	0.00249			
	30	1	7.5	13:15—13:55	60	EN	0.00214			
	29	1	7.5	13:57—14:27	60	C	0.00244			
6.24	34	1	7.0	9:44—10:24	120	ES	0.00249	0.00277	0.00025	9.0
	34	1	7.0	10:27—11:07	120	WS	0.00254			
	34	1	7.0	11:09—11:49	120	WN	0.00303			
	33	1	7.0	11:51—12:31	120	EN	0.00297			
	35	1	7.0	12:33—13:13	120	C	0.00284			

注 $y = 0.00898 - 0.00089x$, $r = -0.996$.

5. 技术设计灵活、能多方面满足用户需要

该发生器可以根据用户的使用要求和经济承受能力,在精密度、响应时间、升温时控、泵速控制、数字显示和微机应用等方面,配套相应的技术设计。

四、应用前景

HF 发生器的研制成功是在 HF 发生技术上的技术突破。它与开顶式熏气装置相配套,为我国环保工作者从事大气氟污染与植物关系的研究,提供了重要的技术保证。HF 发生器可应用于以下多方面的研究:

(1) 在田间现场开展长时间、低剂量大气氟污染对植物影响的研究。

过去开展大气氟人工模拟熏气试验时,由于受到 HF 气源技术的限制,不可能使试验时间过长,也不可能将 HF 的浓度控制在较低的水平上。而 HF 发生器的问世,使 HF 伤害的研究向长时间、低剂量方向发展;可以在更接近自然条件的情况下,了解植物对大气氟污染的生理生态反应。

(2) 可开展大气氟污染危害植物的剂量标准的定量研究

HF 发生器为开顶式熏气装置提供相对稳定的 HF 浓度,使开展大气氟与植物伤害剂量反应的研究成为可能。

可以通过熏气浓度和时间的不同组合,确定伤害植物的阈值浓度和剂量标准,使污染伤害研究向数量化、定量化方向发展。

(3) 有利于进一步筛选抗氟污染的树种与对氟敏感的指示植物研究

我国近年来已进行了大量抗氟污染树种和对氟敏感的指示植物的筛选工作,取得了很大成绩。但很多是在静态或动态熏气室中进行的。而且,研究的对象也主要是不同种类的园林植物。今后可以应用 HF 发生器为气源,在开顶式熏气装置中进一步验证并探索新的种类。从经济效益观点,更可以以作物为对象,研究同一种但不同品种的作物对氟的反应差异,使环境效益的研究与经济效益和社会效益进一步结合起来。

参 考 文 献

- [1] 陈树元等: 南京中山植物园论文集, 江苏省科技出版社, 第 35—39 页, 1984—1985 年。
- [2] Mandl, R. H: *J. Environ. Qual.*, 2, 371—376 (1973)
- [3] Heagle A. S. et al., *J. Environ. Qual.* 8 (3), 368—373 (1979)
- [4] 卞咏梅等: 环境科学, 8(1), 71 (1987).
- [5] 陈树元等: 环境科学学报, 8(4), 474 (1988).

(收稿日期: 1989 年 10 月 5 日)

Bi Mutian Li Xin(Environmental Science Center, Peking University, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.43—49

The method was based on collection of formic and acetic acids in solid sorbent tubes containing Red Chromosorb (40/60 mesh) impregnated with potassium hydrate. The analytes were desorbed with deionized water in an ultrasonic bath and analyzed via IC analysis. This method was applied successfully to determination of formic and acetic acids in the ambient air of Beijing and some areas in Guangdong and Guangxi provinces. In the case of 2.4 m³ sample gas volume, the minimum detectable concentrations were about 0.2 µg/m³ and 0.4 µg/m³ for formic and acetic acids respectively.

A Discussion of Four Pretreatment Methods of Analysing Elements in Atmospheric Particulates. Li Zhensheng, Lang Yongshe (Environmental Protection Institute of the Ningxia Hui Autonomous Region, Yinchuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.49—53

This article presents a discussion on four pretreatment methods of analysing metal elements in air particulate samples. In determination of Cu, Pb, Cd, Cr, Be, Co and Ni, the four methods that are sulfate-ash method, acid mixture digestion, high pressure wet digestion and Soxhlet's extraction have been compared. The results demonstrate that the method of high pressure wet digestion with low blank is easy to handle and has a desirable precision (CV% 2.3—7.1%) and high recovery (91—117%).

Determination of Volatile Rates of Organic Compounds in a Simulated River Ecosystem. Zhao Yuanhui, Lang Peizhen, Long Fenshan (Dept. of Environmental Science, Northeast Normal University, Changchun): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.53—57

Studies were carried out in a simulated river ecosystem for determination of volatile rates of 37 kinds of organic compounds. The results showed that volatile process of organic compounds was in line with first-order kinetics. Volatile rate constants were predicted with modified two-film mass transfer model. The predicted constant values approach the values determined practically. In addition, the methods for determining and estimating parameters have been introduced in this paper.

Some Viewpoints on Constructing Dual Water System in Hotels. Shen Guanfan (Beijing Municipal Institute of Environmental Protection): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.58—63

This article describes that in order to ease urban water supply, Beijing Municipality has provided that dual water system should be constructed in the newly-built hotels for treating and reusing a partial sewage on the spot. In China some water-short cities have been constructing dual water system one after another. According to researches and practice concerned, the author makes a

suggestion in the following aspects: the importance of constructing dual water system; choice of treatment process adapted to different sewage; technical and economic assessment of the system, and implementing the system in a planned way.

Study on Environmental Capacity of a Tidal River. Zheng Yingming, Gao Jianqun (Hohai University, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.63—69

This paper introduces a methodology on computing environmental capacity of a tidal river in variable conditions of water quality. The main factors affecting the capacity of a tidal river, design of the key factors for computation, a suitable calculating method have been discussed. Finally, a case study has been performed with the hydrologic data of the Suzhouhe River (Shanghai) and the result shows that the method is rational.

An Investigation on Community Response to Environmental Vibration. Tu Ruihe et al. (Beijing Municipal Institute of Labour Protection, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.70—73

Based on the investigations into environmental vibration caused by industrial machines in five cities in China, the paper analyzes the community responses in terms of subjective evaluation. The annoyance percentage increases with the Z-weighted vibration level and tendency behaves in the shape of S. The annoyance thresholds calculated by the u-test, the principle of psychological physics and turning point of the S-shaped curve are in the range from 70 to 76 dB(Z-weighted vibration level). The results have provided the national standard "GB10070-88 Standard of Environmental Vibration in Urban Area" on this basis.

Application of Photoionization Detector to Gas Chromatography. Jing Shilian et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.84—86

This paper describes gas chromatography with photoionization detector to be applied in three fields: analysis of environmental samples, detection of drugs and identification of specific organic compounds. The instrument has its remarkable features with high sensitivity, low detection limit and selective measurements. The GC with PID has been designed and made by the authors.

A New Type of Hydrogen Fluoride Generator. Wu Changnian, Chen Shuyuan (Jiangsu Institute of Botany, Nanjing): *Chin. J. Environ. Sci.*, **11**(3), 1990, pp.87—91

Reported in this paper is a new type of HF generator which has been developed in Jiangsu Institute of Botany in 1989. The process of producing HF is substantially improved in the generator, so that HF solution of a specified concentration can be vaporized at a high temperature to form HF gas of a desirable concentration. The generator is suitably applied to the field experiments with the open-top chamber.