

## GENERAZIONE DI STANDARD GASSOSI UTILIZZANDO TUBI A PERMEAZIONE

### RIASSUNTO

Dopo un inquadramento sulla tematica della generazione di standard gassosi con sistemi a permeazione, vengono svolte considerazioni sulla difficoltà di determinare, a partire da parametri chimico-fisici, i coefficienti di permeazione.

Vengono forniti i coefficienti di permeazione per un gran numero di composti e viene descritto il metodo utilizzato dagli autori per costruire i tubi a permeazione.

I risultati evidenziano una buona riproducibilità degli standard gassosi generati.

### INTRODUZIONE

La possibilità di disporre di standard gassosi a bassa concentrazione riveste grande interesse per una molteplicità di applicazioni quali la taratura di strumenti, la messa a punto di nuove metodiche di campionamento di inquinanti atmosferici, la ricerca biomedica, ecc.

In letteratura sono descritte diverse tecniche per la generazione di standard gassosi statici o dinamici; per la preparazione di standard a bassissima concentrazione il metodo relativamente più semplice e preciso è quello che utilizza i tubi a permeazione [1-11]. Questo metodo è anche inserito nel DPCM 28 Marzo 1983 (Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno) per la preparazione delle atmosfere campione per  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  e  $\text{NO}_2$  [12].

*Giuseppe Nano, Angelo Borroni, Bruno Mazza*  
*Dipartimento di Chimica Fisica Applicata del Politecnico*  
*Piazza Leonardo da Vinci 32, 20133 Milano*

## Funzionamento dei sistemi a permeazione

I tubi a permeazione rappresentano, come si è detto, un sistema preciso, di facile realizzabilità ed utilizzabilità, per ottenere miscele gassose a bassissima concentrazione. Sono costituiti da un cilindro cavo e chiuso di materiale polimerico nel quale viene immesso un liquido o un gas liquefatto in equilibrio con la sua fase vapore.

Condizioni per avere uno standard dinamico (flusso continuo a concentrazione costante) con il sistema dei tubi a permeazione sono: una buona regolazione del flusso del gas di trasporto e un controllo della temperatura, nella camera contenente il tubo, con la precisione di  $\pm 0,1$  °C. In genere, mentre l'equilibrio termico del tubo, per ogni variazione di temperatura, viene raggiunto in pochi minuti; per avere una velocità di emissione costante sono necessarie alcune ore. L'emissività del tubo varia logaritmicamente con il tempo fino a raggiungere la stazionarietà [1,3,7].

È necessario che il gas di trasporto non reagisca con il permeante e che la pressione parziale di quest'ultimo, in prossimità della parete esterna del tubo, sia circa uguale a zero.

La principale limitazione nell'uso dei tubi a permeazione è collegata alla massima pressione interna che possono sopportare. In generale non possono essere utilizzati composti che alla temperatura di esercizio hanno una tensione di vapore superiore alle 20 atm; non sono altrettanto utilizzabili quei composti che hanno una temperatura critica inferiore ai 50° C.

Una limitazione opposta si ha per quei composti che, anche a temperature superiori ai 100 °C, hanno una bassa tensione di vapore, poiché la quantità emessa potrebbe non essere sufficiente per l'analisi. In genere alla temperatura di esercizio deve essere assicurata una tensione di vapore di almeno 0,2 atm.

Delle tre fasi di vita di un tubo: raggiungimento della stazionarietà, stazionarietà, decadimento (corrispondente alla scomparsa del liquido), l'unica utile per la preparazione dello standard è la seconda, non essendo possibile controllare l'emissività nelle altre due.

La permeazione di gas o vapori attraverso i polimeri può essere schematizzata da una dissoluzione del permeante nel polimero (parete interna del tubo), seguita da una diffusione attraverso il polimero e da un desorbimento sulla parete esterna.

La forza motrice del processo è costituita dal gradiente di pressione parziale del permeante tra le due facce del tubo.

In generale, per la diffusione lungo una direzione  $x$ , si può scrivere:

$$F = - P \cdot \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

In condizioni di stazionarietà, sempre lungo una direzione  $x$ , si ha:

$$\frac{dF}{dx} = P \cdot \frac{d^2p}{dx^2} = 0 \quad (2)$$

In geometria cilindrica si può scrivere [1]:

$$\frac{d}{dr} \cdot \left[ r \cdot \frac{dp}{dr} \right] = 0 \quad r_i < r < r_e \quad (3)$$

da cui:

$$p = A + B \cdot \ln r \quad (4)$$

Imponendo:

$$p = p_i \text{ per } r = r_i$$

$$p \approx 0 \text{ per } r = r_e$$

si ha:

$$p = \frac{p_i \cdot \ln (r/r_e)}{\ln (r_i/r_e)} \quad (5)$$

Dalle (1) e (5) si ricava, per unità di lunghezza e di tempo:

$$Q = \frac{2 \pi \cdot \delta \cdot P \cdot p_i}{\ln (r_e/r_i)} \quad (6)$$

Nelle espressioni fin qui introdotte, il significato dei simboli è il seguente:

$F$  = flusso di permeante ( $\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ )

$P$  = coefficiente di permeazione nel materiale di parete del tubo ( $\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm}/\text{cm}$ )

$p$  = pressione parziale del permeante (atm)

$p_i$  = tensione di vapore del permeante (atm)

$r$  = raggio (cm)

$\delta$  = densità in fase gassosa del permeante ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

$Q$  = portata in massa del permeante per unità di lunghezza del tubo ( $\text{mg}/\text{min}\cdot\text{cm}$ )

$i$  ed  $e$  indicano rispettivamente la superficie interna e quella esterna del tubo.

Dalla (6) si osserva che per determinare la portata di permeante è necessario conoscere il coefficiente di permeazione nel polimero, che può essere scritto [2,4]:

$$P = D \cdot H' \quad (7)$$

dove:

$D$  = coefficiente di diffusione del permeante nel polimero ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )

$H'$  = coefficiente di solubilità del permeante nel polimero ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}$ )

Il coefficiente di diffusione dipende dalla natura della coppia permeante/polimero.

Quando il permeante è un gas l'interazione con il polimero è debole e il coefficiente di diffusione risulta indipendente dalla concentrazione; nel caso in cui, invece, il permeante è un vapore organico l'interazione con il polimero è più forte e il coefficiente di diffusione dipende dalla concentrazione (in genere la dipendenza diminuisce al crescere della temperatura).

Quando il polimero è di tipo semicristallino, come nel caso dei teflon, bisogna tener conto del fatto che le regioni cristalline ostacolano il movimento del permeante attraverso il polimero e ne aumentano il cammino; il coefficiente di diffusione risulta funzione della percentuale di cristallinità e del «cross-linking».

Entrambi i coefficienti, di diffusione e di solubilità, dipendono dalla temperatura.

Per le considerazioni fatte risulta difficile stimare i coefficienti di permeazione a partire da parametri chimico-fisici [11]; in letteratura sono reperibili quasi esclusivamente dati relativi a gas quali  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ , mentre non sono disponibili quelli relativi a vapori organici.

Nella tabella 1 sono riportati i coefficienti di permeazione in teflon per un gran numero di composti organici; i valori sono stati ricavati a partire dai dati di permeazione forniti dalle case che costruiscono tubi a permeazione. Le piccole differenze nei dati ricavati da fonti diverse sono attribuibili alla non omogeneità dei polimeri utilizzati dalle diverse case; per la stessa ragione, infatti, le stesse case forniscono i dati di permeazione, da cui sono stati desunti i coefficienti di permeazione, con la precisione del  $\pm 5\%$ .

È possibile stimare il valore del coefficiente di permeazione in un intervallo di temperatura di  $\pm 10^\circ\text{C}$ , conoscendo quello relativo ad una data temperatura, utilizzando la seguente formula empirica;

$$P_1 = P_0 \cdot 10^{\alpha(\Delta T)} \cdot (\delta_0/\delta_1) \cdot (p_{i0}/p_{i1}) \quad (8)$$

dove:

$\alpha$  = coefficiente compreso tra 0,027 e 0,037

## MATERIALI E METODI

Per la preparazione di tubi a permeazione i materiali più usati sono i teflon TFE e FEP; possono anche essere utilizzati altri materiali polimerici quali il polietilene, il nylon ecc. Il FEP ha una struttura più omogenea del TFE e, quindi, la sua emissività è più riproducibile da tubo a tubo; una limitazione al suo uso dipende dal fatto che il coefficiente di permeazione è da 3 a 5 volte inferiore a quello del TFE.

Il sistema da noi utilizzato per la costruzione dei tubi a permeazione tiene conto delle esperienze fatte da vari autori modificando il metodo originariamente proposto da O' Keeffe nel 1966 [5-10]. La tecnica da noi proposta risulta essere di facile attuazione.

In funzione della portata in massa di permeante desiderata, viene scelto il tipo di polimero, viene stimato il coefficiente di permeazione utilizzando i dati di tabella 1 e l'equazione (8) e vengono calcolati con la (6) lo spessore di parete e la lunghezza utile di permeazione del tubo. Il tubo viene tagliato alla lunghezza desiderata (lunghezza utile più 2 - 3 cm per permettere l'inserimento dei tappi), viene lavato nello stesso tipo di solvente che servirà a produrre lo standard, quindi viene essiccato in stufa sotto vuoto a 80-100 °C.

Si effettua la chiusura di una delle estremità inserendo un tappo in FEP della lunghezza di circa 1 cm e di diametro leggermente superiore al diametro interno del tubo (il bloccaggio si effettua con una ghiera metallica che viene stretta con una apposita morsa); si procede al riempimento del tubo con il liquido desiderato e alla tappatura dell'altra estremità con le stesse modalità precedentemente viste.

Il tubo così preparato viene messo in una camera termostata con la precisione di  $\pm 0,1$  °C e mantenuto in flusso di azoto.

La taratura viene normalmente effettuata per pesate successive a distanza di 50-100 ore.

Se le chiusure non sono a tenuta l'emissività è molto elevata ed instabile e il tubo deve essere scartato.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Per verificare la riproducibilità dei tubi costruiti secondo la tecnica descritta, tre tubi di differente lunghezza, contenenti toluene, sono stati sottoposti a cicli ripetuti di emissione a una temperatura di 35 °C ( $\pm 0, 1$  °C).

Per la costruzione si è partiti da un tubo in teflon TFE con diametro esterno di 6,35 mm e diametro interno di 5,80 mm; la lunghezza utile di permeazione è risultata per il tubo n° 1 di 21 mm, per il tubo n° 2 di 44 mm e per il tubo n° 3 di 67 mm.

L'emissività attesa era di  $123,27 \cdot 10^{-6}$  mg/min·cm; tale valore è stato calcolato dalla (6) assumendo un coefficiente di permeazione di  $8 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/min·atm, stima ottenuta con la (8) dai dati a 30 °C e a 50 °C riportati in tabella 1.

Ogni tubo è stato introdotto 2 o 3 volte nella camera di permeazione e mantenuto in flusso costante di azoto dopo essere stato tenuto a temperatura ambiente (circa 21 °C) per molte ore; l'emissività è stata calcolata dalla concentrazione di toluene determinata gascromatograficamente nella corrente gassosa in uscita dalla camera di permeazione, mediante la relazione:

$$Q = F_t \cdot c/L \quad (9)$$

dove:

$F_t$  = portata del gas di trasporto (cm<sup>3</sup>/min)

$c$  = concentrazione del permeante nel gas di trasporto (mg/cm<sup>3</sup>)

$L$  = lunghezza utile di permeazione del tubo (cm)

In tabella 2, per la condizione di stazionarietà, sono appunto riportati i dati di emissività (per unità di lunghezza) e i coefficienti di permeazione calcolati tramite la (6).

Poichè i tubi utilizzati hanno tutti uguale diametro e uguale spessore di parete, l'emissività per unità di lunghezza corrisponde a meno di una costante all'emissività per unità di superficie e può quindi essere utilizzata per verificare la riproducibilità da tubo a tubo. La variazione da tubo a tubo è contenuta in  $\pm 5\%$ , come quella dichiarata dalle case costruttrici.

I coefficienti di permeazione da noi determinati per ciascun tubo risultano essere molto ben approssimati al valore stimato.

In tabella 2 viene anche riportata la precisione per ciascun tubo espressa dal coefficiente di variazione dell'emissività (CV); i valori, sempre inferiori a 1%, sono stati ottenuti alla stazionarietà da quattro misure consecutive.

Nelle figure 1, 2, e 3 sono riportati per i tre tubi gli andamenti dell'emissività nel transitorio fino al raggiungimento della stazionarietà per le prove ripetute; anche nel transitorio si verifica una buona sovrapposibilità delle prove con i dati che alla stazionarietà convergono sempre.

## CONCLUSIONI

Utilizzando i coefficienti di permeazione forniti in tabella 1 e la formula di approssimazione (8) per diverse temperature, è possibile, definite le caratteristiche geometriche dei tubi, stimare con buona approssimazione l'emissività. Le caratteristiche dei tubi possono quindi essere scelte in funzione della concentrazione dello standard dinamico necessario alla sperimentazione e/o alla taratura.

Utilizzando la tecnica di preparazione descritta si ottengono, con costi limitati, tubi a permeazione per generare standard dinamici per un vasto numero di composti in un'ampia gamma di concentrazioni.

Le prove da noi condotte dimostrano che, in condizioni di stazionarietà, la stabilità di emissione dei tubi è tale che si possono generare standard dinamici con la precisione di  $\pm 1\%$ .

Tabella 1: Coefficienti di permeazione

Composto	Materiale	Temperatura (° C)	Px10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /min·atm)
Acetato di etile	TFE	50	11,41
	FEP	70	5,28
Acetato di vinile	FEP	70	11,06
Acetone	FEP	70	3,67
	TFE	50	6,39
Acido acetico	TFE	30	36,17
	TFE	100	106,52
Acrilonitrile	TFE	30	10,66
Acroleina	TFE	30	7,33
Aldeide acetica	TFE	30	4,89 - 4,11(*)
Aldeide propionica	TFE	50	6,61
Anidride acetica	TFE	70	35,35
Anilina	TFE	70	32,62
Benzene	TFE	30	3,03
	TFE	50	7,78
	FEP	70	5,67
Benzoaldeide	TFE	80	63,14
Bromometano	FEP	30	1,03
Cicloesano	TFE	50	0,60
	TFE	80	3,13
	FEP	70	0,41
Clorobenzene	TFE	50	21,49
Cloroetano	FEP	30	0,52
Cloroformio	TFE	30	2,75
	TFE	50	7,21
	FEP	70	5,70
Clorometano	FEP	30	2,01
Cloruro di allile	TFE	50	2,40
n-Decano	TFE	70	15,75
m-Diclorobenzene	TFE	70	104,61
o-Diclorobenzene	TFE	90	78,40
p-Diclorobenzene	TFE	90	136,50
1,1 Dicloroetano	TFE	50	3,15
	FEP	70	2,21
1,2 Dicloroetano	TFE	30	5,82
	TFE	50	9,51
	FEP	70	5,01
Diclorometano	TFE	30	6,03 - 5,54
	FEP	30	1,11
1,2 Dicloropropano	TFE	90	12,52
Dietilammina	TFE	30	2,48



Composto	Materiale	Temperatura (° C)	Px10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /min·atm)
Diethylsolfuro	TFE	30	1,76
	TFE	60	5,75
	FEP	70	1,44
Dimetilammina	TFE	30	2,26 - 2,53
Dimethylsolfuro	TFE	30	1,66 - 1,60
	TFE	70	7,78
	FEP	70	2,12
n-Esano	TFE	30	2,00
	TFE	50	4,53
	FEP	70	2,21
Etanolo	FEP	70	1,85
Etilammina	TFE	30	1,56 - 1,11
Etilmercaptano	TFE	30	1,44 - 1,35
Isopropilammina	TFE	70	3,43
Isopropilbenzene	TFE	100	34,64
Metanolo	TFE	50	9,02
	FEP	70	6,75
Metilammina	TFE	30	4,23
	FEP	30	1,14
Metiletilchetone	TFE	30	3,32
	TFE	50	7,20
	FEP	70	2,34
Metiletilsolfuro	TFE	60	5,64
	FEP	70	1,89
Metilidrazina	TFE	70	10,88
Metilisocianato	TFE	30	48,69
	FEP	30	8,54
Metilmercaptano	TFE	30	2,61
	FEP	30	0,63
Ossido di etilene	TFE	30	6,88 - 6,62
	FEP	30	1,51
Propanolo	FEP	70	1,08
Solfuro di carbonio	TFE	30	13,22 - 12,51
	FEP	30	3,50
Tetracloroetilene	TFE	50	24,38
	FEP	70	11,89
Tetracloruro di carbonio	TFE	50	2,72
	FEP	70	2,18
Tiofene	TFE	50	7,19
	FEP	70	3,32
Toluene	TFE	30	5,42
	TFE	50	12,13
	TFE	90	39,10
1,1,2 Tricloroetano	FEP	70	6,02
	TFE	50	4,80
	TFE	70	10,66

Composto	Materiale	Temperatura (° C)	Px10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /min·atm)
Tricloroetilene	TFE	30	13,67
	FEP	70	17,16
Trietilammina	TFE	50	0,14
Trimetilammina	TFE	30	0,82
m-Xilene	FEP	70	5,61
o-Xilene	FEP	70	6,16

(\*) I diversi valori sono stati ricavati da fonti diverse

**Tabella 2:** Prestazioni dei tubi a permeazione preparati, in condizioni di stazionarietà

Tubo (n°)	Dati (n°)	Qx10 <sup>6</sup> (mg/min·cm)	CV (%)	Px10 <sup>6</sup> (cm <sup>2</sup> /min·atm)
1	4	131,16	0,75	8,51
2	4	142,80	0,04	9,27
3	4	140,66	0,69	9,13
1+2+3	12	138,29		8,97

Figura 1. Andamento della emissività nel transitorio per prove ripetute: tubo n° 1

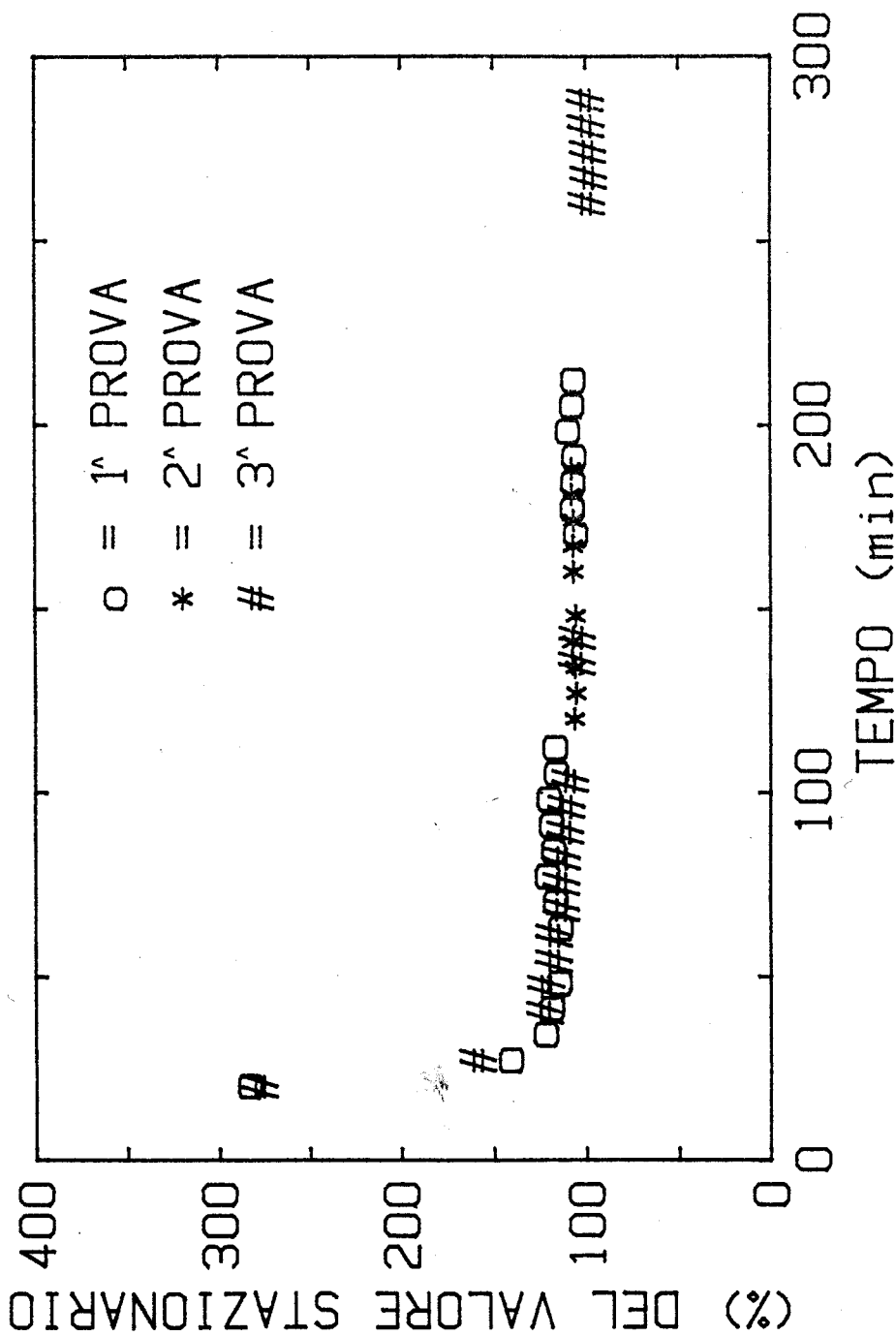


Figura 2. Andamento della emissività nel transitorio per prove ripetute:  
tubo n° 2

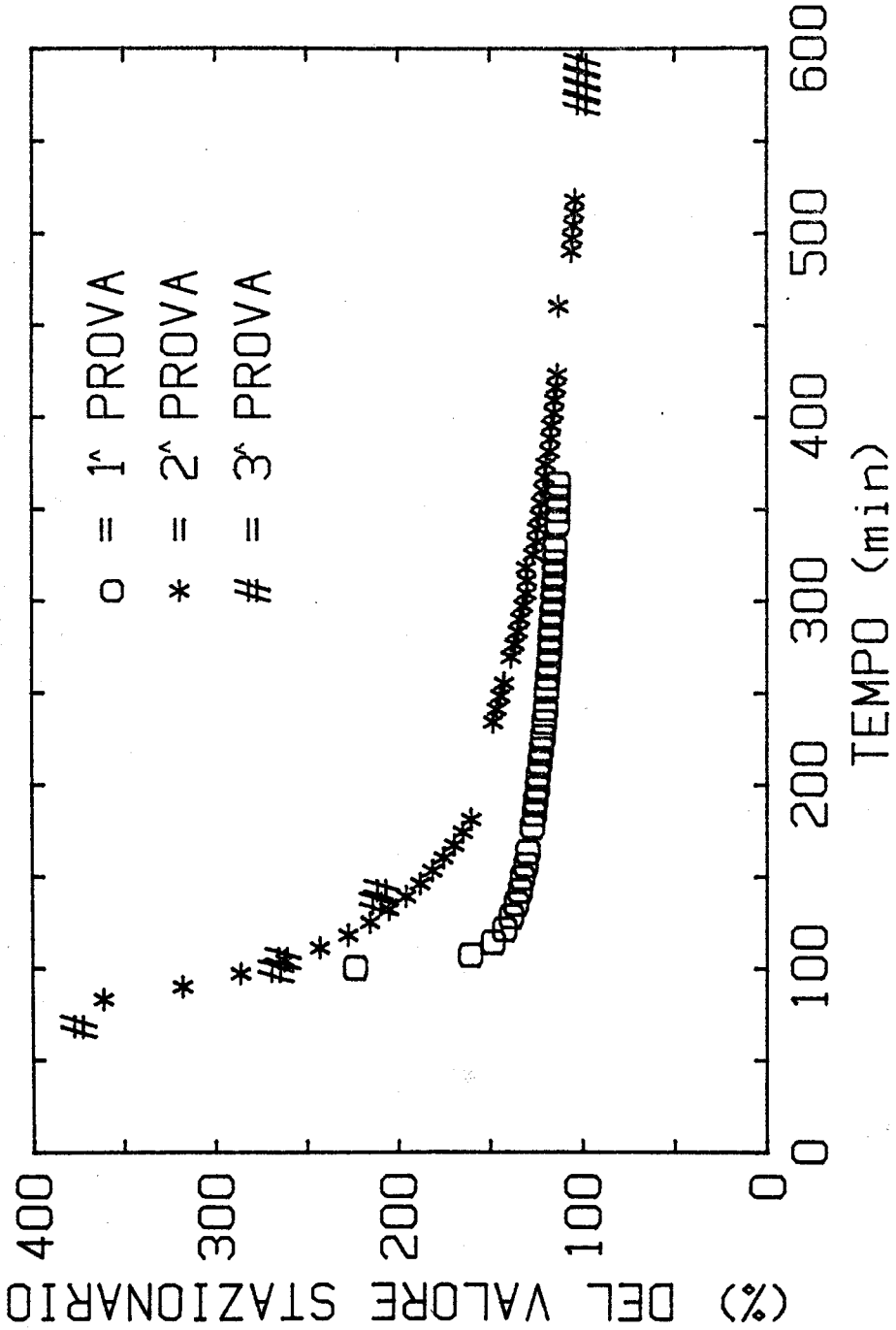
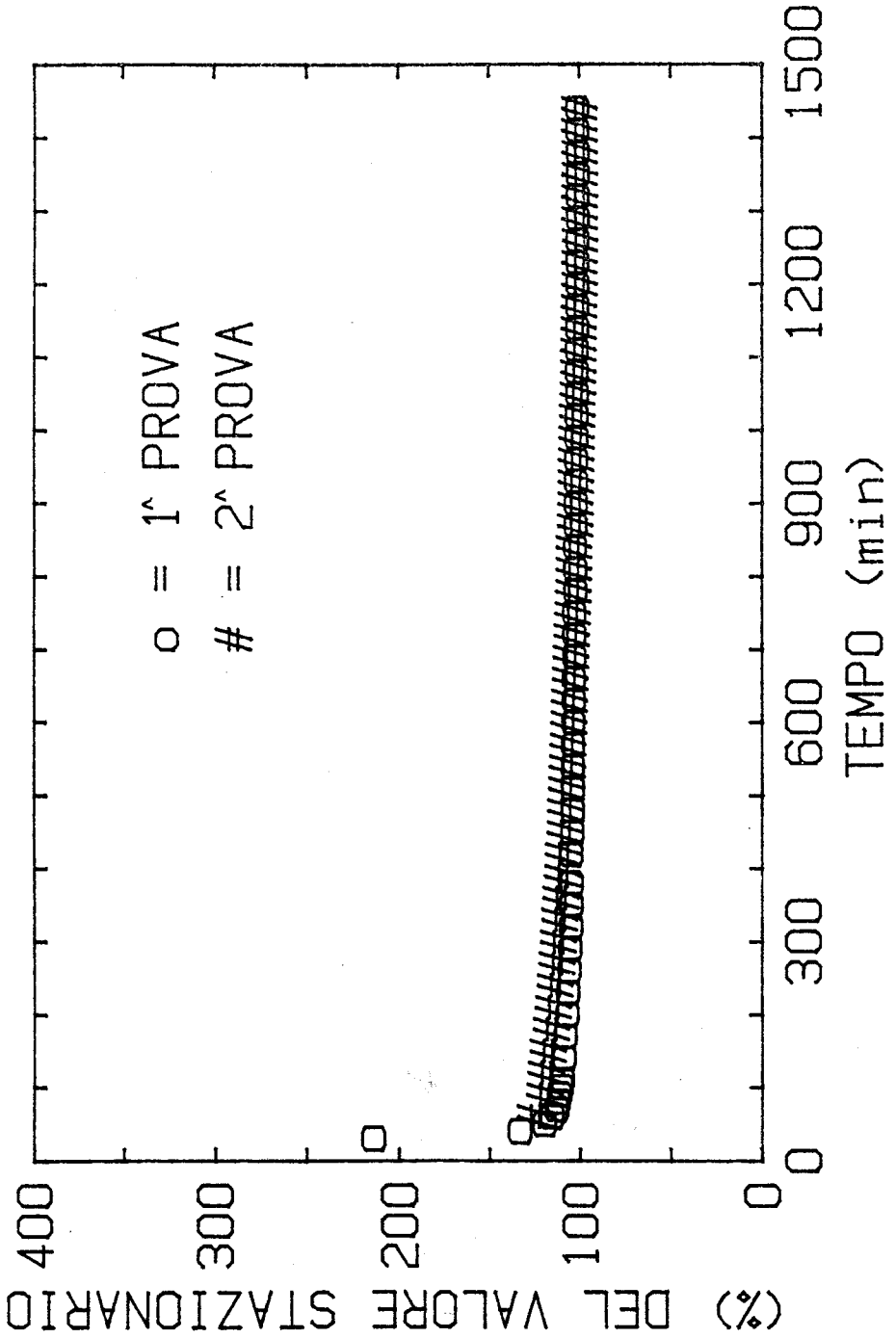


Figura 3. Andamento della emissività nel transitorio per prove ripetute:  
tubo n° 3



**BIBLIOGRAFIA**

1. Crank J.: Diffusion in a Cylinder, The Mathematics of Diffusion cap. V, Oxford University Press, Londra (1970)
2. Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke C.R.: Molecular Diffusion, Mass Transfer cap. 2, McGraw-Hill, Nuova York (1976)
3. Williams D.L.: Permeation Tube Equilibration Times and Long-Term Stability, Calibration in Air Monitoring cap. 3, ASTM, Filadelfia (1976)
4. Van Krevelen D.W.: Permeation of Polymers, Properties of Polymers cap. 18, Elsevier, Amsterdam (1976)
5. O'Keeffe A.E., Ortman G.C.: Primary Standards for Trace Gas Analysis, Anal. Chem. **38**, 760 (1966)
6. Scaringelli F.P., O'Keeffe A.E., Rosemberg E., Bell J.P.: Preparation of Known Concentrations of Gases and Vapors with Permeation Devices Calibrated Gravimetrically, Anal. Chem. **42**, 871 (1970)
7. Lucero D.P.: Performance Characteristics of Permeation Tubes, Anal. Chem. **43**, 1744 (1971)
8. Purdue L.J., Thompson R.J.: A Rapid Sensitive Method for Calibration of Permeation Devices, Anal. Chem. **44**, 1034 (1972)
9. O'Keeffe A.E.: Advances in Assembling Permeation Tubes, Anal. Chem. **49**, 1278 (1977)
10. Teckentrup A., Klockow D.: Preparation of Refillable Permeation Tubes, Anal. Chem. **50**, 1728 (1978)
11. Duda J.L., Vrentas J.S., Ju S.T., Liu H.T.: Prediction of Diffusion Coefficients for Polymer-Solvent Systems, AIChE Journal **28**, 279 (1982)
12. DPCM 28 Marzo 1983: Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria in ambiente esterno, Appendice 11: Preparazione delle atmosfere campione.