

高压蒸汽灭菌器中温度与压力的关系*

唐欣昀 张明 赵海泉 周隆义 陈晓琳

(安徽农业大学生命科学学院 合肥 230036)

摘要:应用 Clausius-Clapeyron 方程、波义耳定律和道尔顿分压定律,分析高压蒸汽灭菌器中混合气体温度和压力的关系。以文献数据建立了灭菌器中残留不同量空气时的 Antoine 方程,导出以压力表读数计算温度的方法。对灭菌时排放空气的必要性给予理论解释。

关键词:高压蒸汽灭菌器,温度和压力关系, Clausius-Clapeyron 方程, Antoine 方程

中图分类号: Q93-334 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2003) 03-0014-05

THE TEMPERATURE-PRESSURE RELATIONSHIP OF MIXED GASES IN THE AUTOCLAVE

TANG Xin-Yun ZHANG Ming ZHAO Hai-Quan ZHOU Long-Yi CHEN Xiao-Lin

(Anhui Agricultural University, College of Life Science, Hefei 230036)

Abstract: The temperature-pressure relationship of mixed gases in the autoclave was analyzed with Clausius-Clapeyron equation, Boyle's law and Dalton's law of partial pressure. Antoine equations describing the P-T relationship inside the autoclave with different residual air were built up according to data published and a method calculating the temperature from values of manometer was introduced. The necessity to efflux the air from the autoclave was explained theoretically.

Key words: Autoclave, Temperature-pressure relationship, Clausius-Clapeyron equation, Antoine equation

高压蒸汽灭菌是常用的重要灭菌法。使用该法进行灭菌时需要排出灭菌器中的冷空气,然后维持一定压力达预定时间,才能保证灭菌成功。对于排放冷空气的必要性,一些文献解释为:如有空气混存,则锅内温度低于同样压力下由纯饱和蒸汽产生的温度^[1]、空气膨胀压大于水蒸汽的膨胀压^[2,3]。另一些文献也给出排出部分空气后灭菌器中温度与压力的数据,但没有说明获得这些数据的方法^[2-5]。这些不能从理论上对灭菌时排放冷空气的必要性作出解释,给微生物学实验课程的教学带来一些困难。本文试用物理化学方法分析高压蒸汽灭菌器中混合气体温度和压力的关系,对此给予解释。

1 理论分析

1.1 高压蒸汽灭菌器中水蒸汽温度与压力的关系

密封容器中水蒸汽压力 P_w 和温度 T 的关系可用 Clausius-Clapeyron 方程来描述^[6]:

$$d \ln P_w / dT = \Delta H / RT^2, \tag{1}$$

式中 ΔH 为摩尔焓变。考虑到 ΔH 对温度的依赖性:

$$\Delta H = a + bT + cT^2, \tag{2}$$

把方程 (1) 积分,得到:

$$\ln P_w = A / T + B \ln T + CT + D, \tag{3}$$

* 安徽省教育厅重点课程建设研究项目 (No.2001-11)

收稿日期: 2002-06-19, 修回日期: 2002-09-16

式中 A、B、C 皆为常数。因 (3) 式形式复杂，在较窄温度范围内可用 Antoine 方程^[6]：

$$\log P_w = -A / (T + C) + B, \tag{4}$$

式中 A、B、C 为常数。从 (4) 式可得到：

$$T = -A / (\log P_w - B) - C. \tag{5}$$

1.2 高压蒸汽灭菌器中空气温度与压力关系

灭菌器加热前气相可视为完全由空气组成 (20℃ 时水蒸汽压力只有 2.34kPa^[7])。在本文所考虑的温度、压力范围内可假定空气为理想气体。本文不考虑传热过程，只考虑充分平衡后空气与水蒸汽等温，因而灭菌器内空气温度与压力关系遵从理想气体方程^[6]，从而有：

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 \tag{6}$$

式中下标 1、2 分别表示始、终两状态。则：

$$P_2 = P_1 \cdot V_1 / V_2 \cdot T_2 / T_1 \tag{7}$$

假设从 20℃ 开始加热，则 $P_1 = 101.33\text{kPa}$ ， $T_1 = 293\text{K}$ 。假设灭菌器中液体上方空间总体积为 V (图 1)，在这个空间有一个可滑动的活塞；固定活塞，打开活塞上方的阀门排放部分空气 (抽真空) V_0 ，令 $V_0 = (V - V_1)$ ；关闭阀门，由于本文不考虑传热过程，在等温条件下使活塞缓慢移动 (残留空气 V_1 膨胀) 至顶端，使 $V_1 = V$ ；显然， V_1/V 为残留空气分数。在 (7) 式中， V_2 为终状态体积，当 $P_1 = 101.33\text{kPa}$ 时， V_1 为残留体积，因此 V_1/V_2 即为残留空气分数。若不排放空气，气体体积不变， $V_1/V_2 = 1$ ；若排放空气， $V_1/V_2 < 1$ ；当排完空气， $V_1/V_2 = 0$ ， $P_2 = 0$ ，即空气分压为 0。

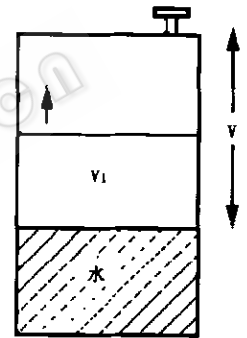


图 1 从灭菌锅内排放空气示意图

1.3 高压蒸汽灭菌器中混合气体总压力与温度关系

密封容器中混合气体总压力 P 可用道尔顿分压定律来表示^[6]：在本问题中气相只存在水蒸汽和空气 (假定均匀) 两组分，因而有：

$$P = P_w + P_a \tag{8}$$

式中 P_w 、 P_a 分别表示水蒸汽和空气分压。存在空气时 P_w 略有升高，但可忽略不计^[6,7]。由文献 [7] 的数据和方程 (7) 分别得到 P_w -T 和 P_a -T 关系，从图 2 可见这两者关系分别是指数曲线和直线，方程 (3) 和 (7) 同样反映了这一事实。因此无法直接从 P_w 和 P_a 导出 P 与 T 的关系。但从图中可见 P-T 关系仍为一变形的指数曲线，可近似地用修改后的 Antoine 方程来描述：

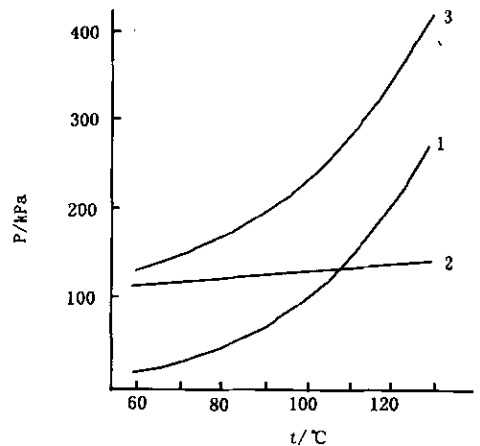


图 2 高压蒸汽灭菌锅内温度和压力关系
1 纯水蒸气, 2 空气 (100%), 3 总压力

$$\log P = -A' / (T + C') + B' \tag{9}$$

则:

$$T = -A' / (\log P - B') - C' \tag{10}$$

2 计算方法

2.1 Antoine 方程的系数

令方程 (7) 中的 $V_1/V_2 = 1$ (即保留 100% 空气), $P_1 = 101.33\text{kPa}$, $T_1 = 293\text{K}$, 用下列方法可求得系数 A' 、 B' 、 C' 。由文献 [7] 查出某一温度 (80℃ ~ 120℃ 范围内) 时水的蒸汽压数据 P_w , 由方程 (7) 求得同一温度时空气全部保留时的压力 P_a , 根据方程 (8) 求得该温度时的总压力 P , 即:

$$T_1 \cdots P_1 = P_{w1} + P_{a1} \quad T_2 \cdots P_2 = P_{w2} + P_{a2} \quad T_3 \cdots P_3 = P_{w3} + P_{a3}$$

用 80℃ ~ 120℃ 范围内数据 (3 组 T 和 P 值即可) 代入方程 (10), 解关于 A' 、 B' 、 C' 的联立方程, 求得系数 A' 、 B' 、 C' 。类似地可求得不同空气残留量情况下 ($V_1/V_2 = 0.75$, $V_1/V_2 = 0.5$, $V_1/V_2 = 0.25$, $V_1/V_2 = 0$) Antoine 方程的系数。

2.2 灭菌器中保留不同量空气时温度的计算

根据 2.1 中计算灭菌器中残留不同量空气时所得的 Antoine 方程的系数, 确定空气保留量, 用方程 (10) 计算不同压力下的温度。

3 结果与讨论

3.1 Antoine 方程的系数

表 1 不同温度时的 P 、 P_w 、 P_a 值

T/K	P/kPa	P_w /kPa	P_a /kPa
353.15	167.378	47.356	120.022
373.15	228.142	101.322	126.820
393.15	332.162	198.545	133.617

表 2 Antoine 方程系数表*

空气残留量 (%)	A'	B'	C'	
1	100	+3085.6	+7.3284	+249.29
2	75	+517.83	+0.22079	-622.43
3	50	+1301.9	-1.3410	-738.62
4	25	+26494	-15.612	-1866.6
5	0	+1639.8	+7.0481	-47.791

注: *: Antoine 方程: $T = -A / (\log P - B) - C$

根据前述方法, 当空气残留量为 100% 时, 即 $V_1/V_2 = 1$, 令 T_1 、 T_2 、 T_3 分别取值 353.15K、373.15K、393.15K, 求得的 P 、 P_w 、 P_a 见表 1。

将 3 组 T 、 P 值分别代入方程 (10), 解联立方程, 获得 Antoine 方程的系数 A' 、 B' 、 C' 。同理可获得灭菌器中残留不同量空气时 Antoine 方程的系数 A' 、 B' 、 C' 。高压蒸汽灭菌器中残留不同量空气时, 表达总压力 P 与温度 T 之间关系的 Antoine 方程 (10) 的系数见表 2。

3.2 高压蒸汽灭菌器中温度与压力的关系

根据表 1 中各组系数所确定的 Antoine 方程, 用方程 (10) 分别计算残留不同空气时, 由压力表读数决定的灭菌中的实际温度。结果见表 3。

由方程 (8) 可知灭菌器中总压力 P 由 P_w 和 P_a 共同组成。若 P 不变, 当排除部分空气时, 从方程 (7) 可知 P_a 降低, 从而 P_w 增加, 由方程 (5) 可知 T 上升。随空气残留量减少, P_w 逐渐增加, 直直达由纯水蒸汽充满灭菌器时的最大值, T 也达最大值。显然“如有空气混存, 则锅内温度低于同样压力下由纯饱和蒸汽产生的温度^[1]”的定性

表3 灭菌器中保留不同量空气时温度与压力的关系

压力表读数 ^a		灭菌器内 实际压力 ^b		温度/℃				
kgf·cm ⁻²	lbf·in ⁻²	kPa	kPa	不同空气残留量/%				
				100	75	50	25	0
0.070	1	6.90	108.23	60.6	63.8	79.9	92.2	101.9
0.141	2	13.79	115.12	63.5	68.1	82.9	94.5	103.6
0.352	5	34.48	135.81	71.6	78.6	90.9	100.6	108.4
0.563	8	55.17	156.50	79.7	87.1	97.4	105.7	112.6
0.703	10	68.96	170.29	83.1	91.9	101.2	108.8	115.2
1.055	15	103.45	204.78	92.7	101.7	109.2	115.4	121.0
1.406	20	137.93	239.26	101.1	109.5	115.6	121.0	126.0
1.758	25	172.41	273.74	108.6	115.8	121.1	125.7	130.4
2.11	30	206.89	308.22	115.3	121.1	125.7	129.9	134.5

注 a: $1\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2} = 14.223\text{ lbf}\cdot\text{in}^{-2} = 98.0665\text{kPa}$; b: 实际压力 = 压力表读数 (kPa) + 101.33kPa

解释是正确的; 而“空气膨胀压大于水蒸汽的膨胀压^[2-3]”则与事实相反, 因水的 P-T 关系为指数方程, 水的蒸汽压随温度上升而快速上升 (图 2), 而空气的 P-T 关系为直线方程。

文献 [2~5] 关于灭菌器内温度和压力的数据相同。比较本文表 2 数据和上述文献数据, 可见在排放相同量空气和相同的压力值条件下, 上述文献中温度数据值要高。虽然这些文献没有说明计算方法, 但经过仔细分析, 可知这些文献均只考虑到空气分压因素, 而没有考虑空气受热膨胀因素。以文献 [2] 为例, 在压力表值 $10\text{ lbf}\cdot\text{in}^{-2}$ 和保留一半空气条件时 ($V_1/V_2 = 0.5$) 的温度为 105°C 。此时灭菌器内实际压力为 $[10 \times 6.896 (\text{换算因子}) + 101.33 (\text{大气压})] = 170.29\text{ kPa}$, 从此值中减去一半量空气不受热膨胀而产生的分压 P_a , 得 $P_w = 170.29 - 101.33 \times 0.5 = 120.24\text{ kPa}$ 。从文献 [7] 或根据本文表 1 中由第 5 行系数所决定的 Antoine 方程, 可知在此压力下纯水蒸汽的温度为 105°C 。将总压力 P 维持在一定值时, 空气不可避免地要被加热, 即 T_a 上升, 从而 $P_a \nearrow \rightarrow P_w \searrow \rightarrow T_w \searrow$, 直至 $T_a = T_w$, 即 $T_w < 105^\circ\text{C}$ 。根据本文方法计算 (表 1 第 3 行方程), 在上述例子相同条件下温度只有 101.2°C 。显然不考虑空气受热膨胀的因素是不合理的。

方法是由 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的数据建立 Antoine 方程, 在此范围内的误差较小, 在此范围外误差较大, 特别是在残留空气量较大和 80°C 以下条件时, 所得温度值要高于实际值。应用 Clausius-Clapeyron 方程、波义耳理想气体方程和道尔顿分压定律, 分析了高压蒸汽灭菌器中混合气体温度和压力的关系, 计算出保留不同量空气时的 Antoine 方程, 导出以压力表值 (P) 计算温度的 (T) 方法, 对应用高压蒸汽灭菌必须排放空气的措施给予定量理论解释。

参考文献

- [1] 武汉大学, 复旦大学编. 微生物学 (第二版). 北京: 高等教育出版社, 1987. 251.
- [2] 范秀容, 李广武, 沈 萍编. 微生物学实验 (第二版). 北京: 高等教育出版社, 1989. 100~101.
- [3] 李卓棣, 喻子牛, 何绍江主编. 农业微生物实验技术. 北京: 中国农业出版社, 1996. 48~49.
- [4] 周德庆著. 微生物学教程. 北京: 高等教育出版社, 1993. 208.
- [5] P. Gerhardt 主编. 厦门大学生物系微生物学教研室译. 普通细菌学方法手册. 厦门: 厦门大学出版社, 1989. 595.
- [6] V. 弗里德, H.F. 哈梅卡, U. 布卢克斯著. 薛宽宏等译. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1983. 1~23, 125~130.
- [7] 顾庆超, 楼书聪, 戴庆平, 等编. 化学用表. 南京: 江苏科学技术出版社, 1979. 2, 139~2, 142.