

С СЮАВОЧНИК

А. АМАННАЗАРОВ
А. И. ШАРНОПОЛЬСКИЙ

Методы
и приборы
для определения
кислорода
(газовый анализ)



Справочник

*А. АМАННАЗАРОВ
А. И. ШАРНОПОЛЬСКИЙ*

*Методы
и приборы
для определения
кислорода
(газовый анализ)*



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1988



ББК 6П5.8
А 61
УДК 543.272.1.08

Рецензент: канд. техн. наук В. А. Прохоров

Аманназаров А., Шарнопольский А. И.

А 61 Методы и приборы для определения кислорода (газовый анализ): Справочник. М.: Химия, 1988. 144 с.: ил.

ISBN 5—7245—0031—0

В книге изложены вопросы, связанные с разработкой и использованием методов и приборов для определения концентрации кислорода в газовых смесях. Рассмотрено метрологическое обеспечение этих приборов; приведен перечень серийно выпускаемых отечественных и зарубежных приборов для определения концентрации кислорода в газовых смесях и их метрологические и технические характеристики.

Книга предназначена в качестве справочного пособия для рабочих цехов КИПиА предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций химической и смежных с ней отраслей промышленности.

А $\frac{1804000000-013}{050(01)-88}$ 13—88

ББК 6П5.8

Справочное издание

*АМАННАЗАРОВ АМАНГЕЛЬДЫ
ШАРНОПОЛЬСКИЙ АВРУМ ИОСИФОВИЧ*

**Методы и приборы
для определения
кислорода
(газовый анализ)**

Редактор *Л. Б. Андрианова*
Художественный редактор *Л. А. Леонтьева*
Технический редактор *Н. Ю. Белякова*
Корректор *Л. В. Лазуткина*

ИБ № 1842

Сдано в наб. 10.12.87. Подп. в печ. 06.06.88. Т-12279. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарнитура литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 9,0. Усл. кр.-отт. 9,25. Уч.-изд. л. 10,13. Тираж 12 500 экз. Заказ № 818. Цена 55 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

ISBN 5—7245—0031—0

© Издательство «Химия», 1988



СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Определение концентрации кислорода	5
1.1. Термины и определения	5
1.2. Основные физико-химические свойства кислорода	11
1.3. Получение, хранение и транспортировка кислорода	17
1.4. Применение кислорода	19
1.5. Методы определения концентрации кислорода	21
1.5.1. Химические методы	21
1.5.2. Электрохимические методы	28
1.5.3. Использование топливных элементов	42
1.5.4. Термокондуктометрический метод	43
1.5.5. Акустический метод	48
1.5.6. Пневматический метод	50
1.5.7. Ионизационный метод	52
1.5.8. Оптические методы	53
1.5.9. Масс-спектрометрический метод	60
1.5.10. Магнитные методы	61
1.5.11. Использование полупроводниковых чувствительных элементов	74
1.5.12. Хроматографический метод	77
1.6. Контроль за концентрацией кислорода	79
Глава 2. Промышленные приборы для определения концентрации кислорода	84
2.1. Химические приборы	84
2.2. Термохимические приборы	86
2.3. Электрохимические приборы	88
2.4. Термокондуктометрические приборы	95
2.5. Пневматические приборы	97
2.6. Масс-спектрометрические приборы	99
2.7. Магнитные приборы	100
2.8. Хроматографические приборы	116
Глава 3. Метрологическое обеспечение приборов для определения концентрации кислорода	117
Библиографический список	132
<i>Приложение. Характеристика современных газоанализаторов для определения концентрации кислорода.</i>	136



ПРЕДИСЛОВИЕ

На современном этапе экономического и социального развития СССР огромное значение придается техническому оснащению отраслей народного хозяйства на основе внедрения новейших достижений науки и передового опыта. В техническом перевооружении отраслей народного хозяйства важная роль принадлежит автоматизации технологических процессов на базе применения вычислительной техники, робототехнических систем, автоматизированных машин и аппаратов различного назначения.

С ростом промышленного производства увеличивается потребность в газоанализаторах, необходимых для автоматического контроля за технологическими процессами, а также за производственными выбросами токсичных и взрывоопасных веществ.

В последние годы созданы приборы с улучшенными метрологическими и техническими характеристиками. Эти приборы используют не только для автоматического контроля состава различных смесей веществ и материалов, но и в автоматизированных системах управления технологическими процессами для оптимизации параметров процесса, регулирования количества и качества продукции, а также для контроля окружающей среды, определения взрывоопасных и токсичных компонентов.

Современные химические производства оснащены аналитическими приборами, функционирующими не только в режиме контроля, но и в режиме управления. Информация от аналитических приборов и датчиков состава, установленных в правильно подобранных точках производства, позволяет ЭВМ находить решения, при которых достигаются наивысшие качество продукции и прибыль при максимальной экономичности производства. Поэтому значение аналитических приборов и датчиков состава как технических средств автоматизации постоянно возрастает.

Совершенствование технологических процессов, их безаварийность и экологическая безопасность в большинстве случаев определяются надежностью и быстродействием автоматических аналитических приборов как автономных, так и входящих в состав систем контроля, регулирования и управления.

Цель книги — ознакомить рабочих химических производств с особенностями эксплуатации газоаналитических приборов для определения концентрации кислорода.

При написании книги использованы материалы, заимствованные из различных изданий за последние 10—15 лет, число которых по данной проблеме составило около 600 наименований. К сожалению, ограниченный объем книги не позволил сделать ссылки на все источники.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

1.1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Аварийная защита анализатора — предотвращение возникновения или развития аварийной ситуации в анализаторе.

Агрегатный принцип построения анализатора — принцип построения анализатора из типовых блоков, выполняющих определенные функции.

Адаптация анализатора — приспособление анализатора к реальным условиям эксплуатации.

Аддитивные величины (свойства) — величины (свойства), связанные с геометрическими или физическими объектами так, что величина (свойство), соответствующая целому объекту, всегда равна сумме величин (свойств), соответствующих его частям, каким бы образом объект ни разбивали на части.

Аллотропия — явление образования химическим элементом не менее двух простых веществ в свободном состоянии, различных по строению и свойствам.

Амальгамы — жидкие или твердые сплавы, образующиеся при растворении в ртути различных металлов.

Амальгамный электрод — разновидность электрода металл — ион металла, в котором металл находится в форме амальгамы (т. е. растворен в ртути).

Анализ состава — определение качественного и (или) количественного состава веществ, смесей веществ и материалов.

Анализ состава газовый — анализ состава веществ и смесей веществ в газовом состоянии.

Анализ состава инструментальный — анализ состава с применением средств измерений.

Анализ состава качественный — анализ состава для определения числа и вида компонентов, из которых он состоит.

Анализ состава количественный — анализ состава для определения не только числа и вида компонентов, из которых он состоит, но и их концентрации.

Анализатор состава (анализатор) — средство измерения, предназначенное для анализа состава.

Анализатор в виброустойчивом исполнении — анализатор, конструктивное исполнение которого позволяет ему выполнять свои функции в условиях вибрации в заданных пределах частот и ускорения.

Анализатор во взрывозащищенном исполнении — анализатор, конструктивное исполнение которого позволяет обеспечить безопасность применения его в условиях взрывоопасных помещений и наружных установок.

Анализатор исходный образцовый — образцовый анализатор высшего разряда поверочной схемы органа метрологической службы.

Анализатор многодиапазонный — анализатор, имеющий более двух диапазонов измерений.

Анализатор многокомпонентный — анализатор, предназначенный для последовательного или одновременного определения более двух компонентов анализируемой смеси или анализируемого материала.

Анализатор многоточечный — анализатор, предназначенный для анализа анализируемой смеси более чем в двух точках отбора.

Анализатор образцовый — анализатор, служащий для проверки других анализаторов.

Анализатор передвижной — анализатор, конструктивное исполнение которого предусматривает возможность переноски его с помощью транспортных средств.

Анализатор переносный — анализатор, конструктивное исполнение которого позволяет переносить его без применения транспортных средств.

Анализатор подчиненный образцовый — образцовый анализатор низшего разряда по сравнению с исходным образцовым анализатором.

Анализатор, построенный по дифференциальной схеме, — анализатор, измерительная схема которого основана на сравнении двух и более одноименных (однородных) свойств непосредственно или после их преобразования, при этом значение результирующего свойства равно разности значений сравниваемых свойств.

Анализатор, построенный по нулевой схеме, — анализатор, основанный на дифференциальной схеме, при этом значение результирующего свойства доводят до нуля.

Анализатор, построенный по схеме непосредственной оценки, — анализатор, измерительная схема которого основана на последовательном преобразовании определяемого свойства без сравнения его с другим свойством.

Анализатор рабочий — анализатор, применяемый для измерений, не связанных с передачей размера единиц.

Анализатор с подавленным нулем — анализатор, в котором начальное значение шкалы отлично от нуля.

Анализатор стационарный — анализатор, рассчитанный на длительную эксплуатацию в одном месте.

Анализатор термостатированный — анализатор, узлы и (или) блоки которого полностью или частично помещены в термостат для уменьшения влияния окружающей температуры.

Анализируемая смесь — смесь веществ, в которой необходимо определить наличие и (или) концентрацию одного или нескольких веществ.

Аналитический параметр вещества — параметр вещества, характеризующий его свойство, состав и структуру.



Анолит — электролит, соприкасающийся с анодом и отделенный от катода пористой перегородкой.

Арбитражный анализ — анализ, проводимый для разрешения споров.

Арретир — техническое средство для закрепления чувствительного элемента анализатора.

Базовая модель анализатора — анализатор, являющийся основой для создания анализаторов с расширенными функциями.

Барботажное перемешивающее устройство — перемешивающее устройство, создающее движение жидкой среды посредством барботируемого потока дисперсной газовой фазы.

Барботёр — сосуд для жидкости, в нижней части которого установлено устройство для подачи газа или пара тонкими струями.

Барботирование — пропускание через жидкость газа или пара под давлением.

Безотказность анализатора — свойство анализатора сохранять работоспособность в течение установленного в нормативно-технических документах времени без вынужденных перерывов в заданных условиях эксплуатации.

Блочно-модульный принцип изготовления анализатора — принцип изготовления анализатора из блоков и (или) модулей.

Взаимозаменяемость элементов (узлов, блоков или модулей) анализатора — свойство элементов (узлов, блоков или модулей) одинаковой или различной конструкции, но одного и того же функционального назначения не изменять метрологические характеристики анализатора при их замене.

Восстановление — процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются окислителями.

Время измерения — интервал времени, который требуется для одного измерения значения измеряемой величины с заданной погрешностью.

Время начала реагирования анализатора — время от момента изменения значения концентрации определяемого компонента на входе в анализатор до момента изменения его показаний.

Время непрерывной работы анализатора — время, в течение которого анализатор выполняет предписанные ему функции и сохраняет при этом свои эксплуатационные характеристики в пределах, установленных требованиями нормативно-технических документов.

Время переходного процесса анализатора — время, в течение которого показания анализатора после изменения значения концентрации определяемого компонента на его входе входят в 5%-ную зону установившегося значения.

Время прогрева анализатора — время от момента включения анализатора до момента, начиная с которого анализатор производит измерения с нормированной погрешностью.

Время установления показаний — время от момента изменения значения концентрации определяемого компонента на входе в анализатор до момента установления неизменных показаний.

Газоанализаторная — помещение, соответствующее условиям для нормальной эксплуатации газоанализаторов.

Гарантийный срок анализатора — продолжительность эксплуатации анализатора, включая хранение, в течение которого предприятие-изготовитель гарантирует его исправность и несет материальную ответственность за возникшие неисправности при условии соблюдения эксплуатационных правил.

Градуировка анализатора — определение градуировочной характеристики анализатора.

Градуировочная характеристика анализатора — зависимость между выходным сигналом анализатора и концентрацией определяемого компонента анализируемой смеси, данная в виде таблицы, графика или формулы.

Деполаризатор анода — вещество-восстановитель, снижающее поляризацию анода.

Деполаризатор катода — вещество-окислитель, снижающее поляризацию катода.

Деполаризация электродов — снижение или устранение поляризации электродов.

Десорбция — процесс удаления адсорбированного вещества с поверхности адсорбента.

Диапазон измерений анализатора — область значений концентрации определяемого компонента, для которой нормированы допускаемые погрешности анализатора.

Диапазон показаний анализатора — область значений шкалы, ограниченная конечным и начальным значениями шкалы.

Доза — мера анализируемого вещества или смеси веществ в виде пробы или образца, ограниченных объемом или массой.

Доза дискретная — доза в виде однозначной меры.

Доза изменяемая — доза в виде многозначной меры.

Дозатор — средство измерения, предназначенное для отбора и выдачи дозы.

Доля компонента массовая — безразмерная величина, равная отношению массы компонента к массе смеси.

Доля компонента молярная — безразмерная величина, равная отношению количества вещества данного компонента к количеству вещества смеси.

Доля компонента объемная — безразмерная величина, равная отношению объема данного компонента к объему смеси.

Донор — атом (ион) или группа атомов, отдающая электроны и образующая химическую связь в результате наличия своей неподеленной пары электронов и заполнения свободной орбитали акцептора.

Дозэксплуатационный период анализатора — время от момента окончания изготовления анализатора предприятием-изготовителем до передачи его потребителю.

Единство анализаторов — свойство анализаторов, характеризующееся тем, что они проградуированы в узаконенных на данное время единицах и их метрологические характеристики соответствуют установленным нормам.

Единство измерений — свойство измерений, при котором их результаты выражены в узаконенных на данное время единицах и погрешности измерений известны с заданной вероятностью.

Запасная часть анализатора — составная часть анализатора, предназначенная для замены находившейся в эксплуатации такой же части с целью поддержания или восстановления исправности или работоспособности анализатора.

Знак Государственного реестра — знак, присваиваемый на средства измерений, изготовленные в СССР и внесенные в Государственный реестр мер и измерительных приборов, а также на эксплуатационные документы, прилагаемые к каждому образцу средств измерений.

Зона нечувствительности анализатора — максимальное изменение концентрации определяемого компонента, не вызывающее изменения выходного сигнала анализатора.

Идентификация веществ — установление тождества неизвестного вещества с каким-либо веществом по заранее выбранным свойствам.

Излучение видимое — оптическое излучение, характеризующееся длинами волн, расположенными в пределах от 400 до 760 нм.

Излучение инфракрасное — оптическое излучение, характеризующееся длинами волн, расположенными в пределах от 760 до 10^6 нм.

Излучение оптическое — электромагнитное излучение, характеризующееся длинами волн, расположенными в пределах от ≈ 1 до 10^6 нм.

Излучение ультрафиолетовое — оптическое излучение, характеризующееся длинами волн, расположенными в пределах от ≈ 1 до 400 нм.

Катализаторы — вещества, изменяющие скорость химической реакции. Катализаторы могут образовывать с реагирующими веществами промежуточные соединения, однако они не входят в состав конечных продуктов.

Концентрация молекул (объемное число молекул) — величина, равная отношению числа молекул, содержащихся в смеси, к ее объему. Концентрация молекул выражается единицей м^{-3} .

Моль — количество вещества, содержащее столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов или других частиц), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .

Окисление — процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом. Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями.

Орбиталь — пространство вокруг ядра, в котором наиболее вероятно нахождение электрона.

Парамагнетизм — свойство веществ и материалов намагничиваться во внешнем магнитном поле в направлении поля.

Парамагнетик — вещество или материал, обладающие положительной магнитной восприимчивостью.

Поверка анализатора — определение органами метрологической службы погрешностей анализатора и установление его пригодности к применению.

Поверка анализатора ведомственная — поверка анализатора ведомственными органами метрологической службы.

Поверка анализатора государственная — поверка анализатора органами государственной метрологической службы.

Поверка анализатора первичная — первая поверка анализатора при выпуске из производства или ремонта.

Поверка анализатора периодическая — поверка анализатора при его эксплуатации и хранении через определенные промежутки времени.

Погрешность анализатора абсолютная — разность между показаниями анализатора и истинным (действительным) значением измеряемой величины.

Погрешность анализатора основная — погрешность анализатора, используемого в нормальных условиях.

Погрешность анализатора относительная — величина, равная отношению абсолютной погрешности анализатора к истинному (действительному) значению измеряемой величины.

Погрешность анализатора приведенная — величина, равная отношению абсолютной погрешности анализатора к нормирующему значению.

Поправка — абсолютная погрешность, взятая с обратным знаком.

Репер аналитический — мера для воспроизведения единиц величин, характеризующих свойство или состав, для контроля метрологической надежности анализатора в одной или в нескольких точках диапазона измерения с целью определения его пригодности к применению.

Сигнализатор — анализатор для подачи сигнала предупреждения при достижении определенной концентрации контролируемого компонента (компонентов) анализируемой смеси.

Смесь веществ — совокупность двух или более простых и (или) сложных веществ, химически не взаимодействующих между собой и сохраняющих им присущие свойства.

Стандартный электродный потенциал — потенциал электрода в растворе, в котором ионы, определяющие электродный процесс, имеют активность, равную единице.

Стехиометрия — раздел химии, в котором рассматриваются массовые и объемные отношения между реагирующими веществами.



1.2. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДА

Из всех химических элементов Земли кислород * — самый распространенный. Доля его в земной коре, включая атмосферу и гидросферу, достигает 49 % по массе; в литосфере (без океана и атмосферы) — около 47 % по массе [2].

Воздух атмосферы Земли представляет собой смесь многочисленных газов. Если исключить водяные пары и техногенные выбросы в атмосферу, то его состав такой, как указан в табл. 1.

Кислород — газ без цвета, запаха и вкуса. Электронная оболочка атома кислорода состоит из двух внутренних и шести внешних электронов. Два непарных электрона являются причиной того, что кислород проявляет валентность, равную 2. Проявление иного валентного состояния связано с переходом электронов на орбиту с более высоким главным квантовым числом.

В настоящее время известны восемь изотопов кислорода. У них разная масса, но одинаковый заряд ядра. Таким образом, их ядра содержат одинаковое число протонов, но различное число нейтронов. Сумма чисел протонов и нейтронов в ядре изотопа называется массовым числом. Следовательно, массовые числа указанных изотопов кислорода следующие: 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 и 20.

Принято следующее обозначение изотопов: слева внизу от символа элемента дается значение заряда, а слева вверху от символа элемента — значение массового числа. Тогда указанные изотопы кислорода можно обозначить как ${}^{13}_{8}\text{O}$, ${}^{14}_{8}\text{O}$, ${}^{15}_{8}\text{O}$, ${}^{16}_{8}\text{O}$, ${}^{17}_{8}\text{O}$, ${}^{18}_{8}\text{O}$, ${}^{19}_{8}\text{O}$, ${}^{20}_{8}\text{O}$.

Атмосферный кислород — это смесь молекул, составленных из атомов трех изотопов: ${}^{16}_{8}\text{O}$, ${}^{17}_{8}\text{O}$ и ${}^{18}_{8}\text{O}$. Атомная масса такого кислорода 15,9994 а. е. м.

Одна из наиболее характерных особенностей кислорода — способность соединяться с большинством элементов с выделением тепла и света. При таком взаимодействии образуются химические соединения — оксиды. Различают солеобразующие оксиды, разделяющиеся на основные (например, Na_2O , MnO), кислотные (SO_2 , NO_2), амфотерные (ZnO , Fe_2O_3) и несолеобразующие (N_2O , NO , CO).

Во всех соединениях, за исключением соединения с фтором, степень окисления кислорода — 2. В соединении с фтором (OF_2) степень окисления кислорода +2.

Для кислорода характерно явление аллотропии: в молекуляр-

* Годом открытия кислорода считается 1774-й. Открытие кислорода принадлежит к числу величайших событий в истории развития человеческой мысли. По словам крупнейшего шведского химика первой половины XIX в. Йенса Якоба Берцелиуса: «Кислород является центром, вокруг которого вращается вся химия» [1].

Таблица 1. Состав земной атмосферы (сухого воздуха) [3]

Вещество	Химическая формула	Концентрация, %	
		объемная	массовая
Азот	N	78,09	75,52
Кислород	O ₂	20,95	23,15
Аргон	Ar	0,93	1,28
Диоксид углерода	CO ₂	0,03	0,046
Неон	Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Гелий	He	$5,24 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
Метан	CH ₄	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
Криптон	Kr	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Водород	H ₂	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Оксид азота (I)	N ₂ O	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Озон	O ₃	$10^{-6} - 10^{-5}$	$10^{-6} - 10^{-5}$
Ксенон	Xe	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$

ном состоянии он может существовать как в виде собственно кислорода O₂, так и озона O₃.

У кислорода три низших электронных состояния, которые различаются между собою заселенностью молекулярных орбиталей. Первое состояние обладает низкой энергией, так как два электрона на верхних орбиталях расположены в различных областях пространства и, следовательно, взаимное отталкивание электронов минимально. Второе состояние обладает более высокой энергией, так как двум электронам на одной и той же орбитали π^* ($2p_y$) соответствует большая величина межэлектронного отталкивания. Энергия третьего состояния еще выше, так как для его осуществления необходимо затратить большую энергию, чтобы перевернуть спин электрона, находящегося на одной из орбиталей π^* .

Первое невозбужденное состояние молекулы кислорода является основным и известно как нормальное, или триплетное сигма-состояние ($^3\Sigma$). Следующие два возбужденных состояния, которые лежат выше основного состояния на 94,27 и 156,94 кДж/моль, соответствуют синглетному молекулярному кислороду. Эти состояния молекулы кислорода обозначают соответственно символами $^1\Delta$ и $^1\Sigma$. В терминах теории групп и свойств симметрии эти три состояния молекулы кислорода обозначают соответственно $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ [4].

Синглетный молекулярный кислород обозначают 1O_2 в отличие от обычного кислорода, который обозначают 3O_2 (или просто O₂).

Синглетный молекулярный кислород проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии со многими органическими соединениями, играет существенную роль в химии загрязненной городской атмосферы: обуславливает канцерогенные свойства ряда веществ, участвует в образовании смога [5].

Теплопроводность — одна из важнейших характеристик кислорода, необходимых для расчета многих узлов аппаратуры раз-

деления газов, резервуаров для хранения жидкого кислорода, элементов реактивных двигателей, процессов массообмена.

Теплопроводность в интервале температур 50—400 К и давлений 0—3500 кПа вычисляют по уравнению [6]:

$$\lambda = \lambda_0(T) + \lambda_E(\rho, T) + \lambda_K(\rho, T),$$

где $\lambda_0(T)$ — теплопроводность кислорода при нормальных условиях; $\lambda_E(\rho, T)$ и $\lambda_K(\rho, T)$ — теплопроводность соответственно при избыточном давлении и изменении свойств вблизи критической точки; ρ — плотность; T — температура.

Коэффициент теплопроводности газов мало зависит от давления, поскольку увеличение числа молекул в единице объема приводит к пропорциональному уменьшению длины свободного пробега. Это условие не выполняется, если длина свободного пробега сравнима с размерами сосуда, в котором находится газ. В этом случае коэффициент теплопроводности пропорционален числу молекул, т. е. давлению газа, и с уменьшением давления стремится к нулю. Зависимость коэффициента теплопроводности кислорода от температуры при давлении 98,1 кПа приведена ниже [7]:

λ , Вт/(м·К)	0,00651	0,01023	0,01210	0,01396	0,02279	0,02442	0,02605
T , К	73,15	113,15	133,15	153,15	253,15	273,15	293,15

Тепловое расширение газов изотропно и характеризуется температурным коэффициентом объемного расширения, под которым понимают отношение относительного увеличения объема газа к изменению температуры, вызвавшему это увеличение объема. С повышением температуры температурный коэффициент объемного расширения газов приближается к температурному коэффициенту объемного расширения идеального газа, зависящего от абсолютной температуры газа.

Для кислорода температурный коэффициент объемного расширения равен $3,67 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (при давлении 101 кПа и температуре от 0 до 100 °С).

Теплоемкость кислорода характеризует его восприимчивость к нагреванию в конкретных термодинамических условиях. Она равна отношению количества теплоты, необходимой для нагревания газа, к разности температур газа. Теплоемкость всегда положительна и при низких температурах стремится к нулю.

Для количественной характеристики теплоемкости вещества используют удельную и мольную теплоемкость. Удельная теплоемкость равна отношению теплоемкости однородного тела к его массе, единица удельной теплоемкости Дж/(кг·К). Мольная теплоемкость равна произведению удельной теплоемкости вещества на мольную массу этого вещества, единица мольной теплоемкости Дж/(моль·К).

Удельная теплоемкость кислорода в интервале температур 298—1500 К равна $C_p = 918$ Дж/(кг·К) при постоянном давлении p .

Кислород слабо растворим в воде (в одном объеме воды при 0 °С растворяется пять объемов, а при 20 °С — 3 объема кислорода) и других растворителях [8]. Способность атомов отдавать электроны характеризуется потенциалом ионизации. Он определяется наименьшей энергией, которая необходима для отрыва электрона от свободного невозбужденного нейтрального атома (или второго электрона от ионизованного атома). Потенциал ионизации атома кислорода 13, 614 эВ, а молекулы 14, 01 эВ.

Атом кислорода не только отдает, но и присоединяет электрон. При этом образуется отрицательно заряженный ион кислорода. Способность атомов присоединять электроны характеризуется сродством к электрону, т. е. энергией, выделяющейся при образовании отрицательно заряженного иона. Сродство к электрону атомов кислорода равно 1,46 эВ.

Показатель преломления света в газообразном кислороде при длине волны 0,5893 мкм равен 1,000271.

Скорость звука в кислороде при 0 °С и 42,3 кГц равна 314 м/с.

Молекула кислорода при обычных условиях парамагнитна. Это свидетельствует о том, что не все ее электроны образуют пары с противоположно направленными спинами. Спектроскопические исследования показывают, что молекула кислорода содержит два неспаренных электрона.

Кислород используют в различных отраслях народного хозяйства. Однако необходимо иметь в виду специфические опасности, связанные с применением кислорода в различных технологических процессах.

Чтобы смесь каких-либо веществ оказалась взрывоопасной (способной к воспламенению и детонации), необходимо наличие в этой смеси в определенном соотношении топлива и окислителя, а также источника зажигания (исключение составляют озон и другие вещества, способные разлагаться самопроизвольно). Опасности взрыва можно избежать, если не допускать одновременного присутствия в смеси указанных компонентов.

Трехкомпонентные смеси горючего, кислорода и инертного компонента невзрывчаты при любом соотношении горючего и инерта, если концентрация кислорода меньше предельной концентрации $C_{пред}$.

Таблица 2. Предельные концентрации кислорода [% (об.)] при разбавлении воздуха диоксидом углерода и азотом [9]

Вещество	Диоксид углерода	Азот
Ацетилен	9,0	6,5
Бутан	16,0	13,0
Водород	7,0	5,0
Метан	16,0	13,0
Пропилен	14,0	12,0
Калий	—	5,0
Натрий	—	5,0
Хлопок	6,0	4,0



Таблица 3. Предельные концентрации кислорода для смесей горючих газов, паров и пылей с воздухом и азотом [10]

Горючий газ или пар	$C_{\text{пред.}}$ % (об.)	Горючая пыль	$C_{\text{пред.}}$ % (об.)
Водород	5,0	Кукурузный крахмал	5,0
Монооксид углерода	5,5	Найлон	6,0
Этилен	10,0	Полистирол	7,0
Метанол	10,0	Этилцеллюлоза	7,0
Этанол	10,0	Казеин	7,0
Бензол	11,0	Хлопчатобумажная пыль	7,0
Пропан	11,5	Древесная мука	7,0
Бутан	12,0	Соевая мука	9,0
Метан	12,0	Фенольная смола	9,0—15,0
Гексан	12,0	Кофе	10,0
Ацетон	13,0	Эбонит	11,0
		Поливинилацетат	11,0

Предельная концентрация кислорода большинства горючих газов и паров практически одинакова. Так, если составлять горючие смеси, используя обогащаемый азотом воздух, то для метана, этана, пропана, бутана, пентана и бензола $C_{\text{пред}}$ находится в пределах 11,0—13,5 % (об.). Если добавкой к воздуху служит диоксид углерода, то предельная концентрация кислорода для указанных горючих увеличится до 13,4—15,6 % (об.). Однако при продувке аппаратов, заполненных ацетиленом или водородом, азотно-кислородная смесь, содержащая всего 5,0 % (об.) кислорода, будет образовывать с горючими газами смеси, граничащие по составу со взрывоопасными даже при комнатной температуре.

Горение большинства веществ прекращается при снижении концентрации кислорода в окружающей среде до 12—15 % (об.), а для веществ с широкими пределами воспламенения (водород, ацетилен), металлов (калий, натрий и др.), некоторых гидридов металлов и металлоорганических соединений, а также тлеющих материалов — до 5,0 % (об.) и ниже (табл. 2).

Концентрационные пределы распространения пламени в смесях горючих газов и паров с воздухом значительно уже, чем с кислородом (табл. 3). При разбавлении инертным газом смеси горючего компонента с воздухом эти пределы становятся еще более узкими.

Горючие смеси газов и паров жидкости самовоспламеняются. Способность к самовоспламенению определяется температурой самовоспламенения — самой низкой температурой вещества (смеси), при которой резко увеличивается скорость экзотермической реакции и возникает пламенное горение. Температура самовоспламенения зависит от химического состава и строения вещества, его концентрации в смеси с окислителем, давления и других условий. Так, температура самовоспламенения водорода в смеси с воздухом — 510 °С, а в смеси с кислородом — 490 °С.

Таблица 4. Температура самовоспламенения этиленкислородных смесей [11]

Давление начальное, кПа	Температура самовоспламенения [при концентрации этилена в смеси, % (об.)], °C						
	2	5	10	60	70	80	90
98,1	480	460	370	428	434	460	464
294,3	320	300	—	290	300	320	360
490,5	230	205	—	240	245	255	344
686,7	200	180	—	—	215	222	340
882,9	192	170	—	—	205	210	324
981,0	190	165	—	—	195	200	315

В табл. 4 приведена температура самовоспламенения этиленкислородных смесей.

Как видно из табл. 4, для смеси постоянного состава давление снижает температуру самовоспламенения. В свою очередь состав смеси влияет на температуру самовоспламенения, снижая ее по мере приближения концентрации горючего от предельных к стехиометрии при одном и том же давлении.

Основные физико-химические свойства кислорода приведены ниже [6, 7, 12, 13]:

Атомный номер	8
Атомная масса	15,9994
Молекулярная масса	31,9988
Электронное строение	$2S^2 2p^4$
Основной терм атома	3p_2
Радиус атома, нм	5,6
Радиус иона O^{2-} , нм	1,14
Диаметр молекулы, нм	29,4—35,6
Межатомное расстояние, нм	1,12074
Число известных изотопов	8
Массовые числа изотопов	13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20
Число природных изотопов	3
Массовые числа изотопов	16, 17, 18
Плотность газа, кг/м ³	1,429
Газовая постоянная, Дж/(кг·К)	259,835
Магнитная восприимчивость (при 293 К)	$+107,8 \cdot 10^{-9}$
Потенциал ионизации, эВ:	
атома	13,614
молекулы	14,01
Сродство атомов, эВ:	
к электрону	1,46
к протону	4,90
Температура (при нормальных условиях), °C:	
кипения	-182,972
плавления	-218,799
Свойства в критической точке:	
температура, °C	-118,8
давление, МПа	$5,043 \pm 0,002$
плотность, кг/м ³	$436,2 \pm 2,0$

Дипольный момент молекулярного кислорода равен нулю.



1.3. ПОЛУЧЕНИЕ, ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА КИСЛОРОДА

Получение кислорода. Наиболее экономичный способ получения больших количеств технического газообразного кислорода — разделение атмосферного воздуха на его составные части путем глубокого охлаждения. Разделение воздуха происходит в два этапа: охлаждение и его снижение с последующим разделением на кислород и азот посредством ректификации. Температура кипения жидкого азота при атмосферном давлении — $195,8^{\circ}\text{C}$, а жидкого кислорода — $182,95^{\circ}\text{C}$. Разница между температурами кипения этих газов составляет $\approx 13^{\circ}\text{C}$, что достаточно для разделения сжиженной смеси этих газов. Таким образом, основой для промышленного получения кислорода из воздуха является охлаждение его до температуры сжижения. Предварительно воздух сжимают в компрессоре, а затем для получения низких температур расширяют.

Для получения технологического кислорода из воздуха глубоким охлаждением в установках низкого давления требуется расход электроэнергии $0,4\text{—}0,6 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ [14, 15].

В табл. 5 приведены данные о применяемых в СССР видах кислорода.

Одним из новых способов извлечения кислорода из атмосферного воздуха является диффузионный способ получения воздушно-кислородной смеси, основанный на применении полимерных пленок — молекулярных сит, обладающих селективной проницаемостью для кислорода.

Хранение кислорода. Наиболее широко распространен способ хранения кислорода в баллонах под давлением. Этот способ достаточно простой, компактный и позволяет быстро и легко извлекать газообразный кислород. Кроме того, баллонный способ позволяет хранить кислород без потерь практически неограниченное время.

Баллоны изготавливают на рабочие давления 10, 15 и 20 МПа из углеродистой стали и на рабочие давления 15 и 20 МПа из легированной стали с механическими свойствами по ГОСТ 949—73.

В производстве кислорода наибольшее распространение получили баллоны вместимостью 40 л. Выпускают такие баллоны малой — до 12 л и средней вместимостью — 20—50 л.

Кислородные баллоны окрашивают в голубой цвет, они имеют надпись «Кислород», сделанную черной краской, по окружности баллона. Окраска и маркировка баллонов для различных газов строго регламентированы.

На сферической части у горловины каждого баллона отчетливо выбивают следующие данные:

товарный знак предприятия-изготовителя;

номер баллона по системе нумерации предприятия-изготовителя;

Таблица 5. Характеристики применяемых в СССР видов кислорода [16]

Продукт	Объемная доля кислорода, %			
Кислород газообразный (ГОСТ 5583—78)	Технический			Медицин-ский
	сорт 1	сорт 2	сорт 3	
	99,7	99,5	99,2	
Кислород газообразный и жидкий повышенной чистоты (ТУ 6-21-8—78)	Марка А	Марка Б		
		сорт 1	сорт 2	
	99,9	99,98	99,93	
Кислород газообразный техно-логический (ТУ 6-03-452—78)	95,0			
Кислород газообразный техно-логический, поставляемый по трубопроводу (ТУ 6-03-456—78)	95,0			

дату (месяц, год) изготовления (испытания) и год следующего испытания в соответствии с правилами Госгортехнадзора; вид термообработки: *N* — нормализация, *V* — закалка с отпуском;

рабочее давление *p* и пробное гидравлическое *p*_{пр};
емкость баллона (в л), причем для баллонов малой емкости указывают номинальную емкость, для баллонов средней емкости — фактическую с абсолютной погрешностью не более 0,3 л;
массу баллона в кг (без учета массы колпака и вентиля);
клеймо ОТК;
обозначение стандарта.

Баллоны наполняют кислородом из кислородного компрессора через наполнительную рампу. Обычно рампы изготавливают для одновременного наполнения пяти (2×5) или десяти баллонов (2×10).

Для исключения ошибочного наполнения кислородом баллонов с горючими газами вентили для кислородных баллонов выполняют с правой резьбой, а вентили баллонов для горючих газов — с левой резьбой.

Баллоны с газом, устанавливаемые в помещениях, располагают от радиаторов отопления и других отопительных устройств на расстоянии не менее 1 м, от газовых плит и подобных устройств — не менее 1,5 м и от печей и других источников тепла с открытым огнем — не менее 5 м.



Наполненные и порожние баллоны с насаженными на них башмаками хранят на складах в вертикальном положении. Их устанавливают в специально оборудованных гнездах, по 20—25 шт. или ограждают барьером. Складское хранение в одном помещении баллонов с кислородом и баллонов с горючими газами запрещается.

Наряду с баллонами для хранения кислорода применяют газгольдеры вместимостью от пятидесяти (резиноканевые) до десятков тысяч кубических метров (металлические).

Широкое распространение получили криогенное хранение и хранение кислорода в химически связанном состоянии.

При криогенном хранении кислород может быть в газообразном состоянии, в виде жидкости или смеси обеих фаз.

Хранение кислорода в химически связанном состоянии позволяет сочетать преимущества как баллонного (простота, высокая надежность, постоянная готовность к работе, отсутствие потерь), так и криогенного хранения (высокие удельные весовые и объемные характеристики).

Существует несколько кислородсодержащих соединений, которые при определенных условиях разлагаются с выделением газообразного кислорода. Наиболее выгодными в этом отношении являются хлораты (соли хлорноватой кислоты HClO_3) и перхлораты (соли хлорной кислоты HClO_4) щелочных и щелочноземельных металлов.

Транспортировка кислорода. Кислород транспортируют железнодорожным, автомобильным и водным транспортом в баллонах. Для предотвращения ударов одного баллона о другой применяют деревянные рамы из реек.

На предприятиях, потребляющих кислород, его транспортируют на специальных тележках, а также по трубопроводам, подводимым непосредственно к точкам потребления [17].

1.4. ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА

Химическая промышленность — один из крупнейших потребителей кислорода. Он служит исходным сырьем для синтеза важнейших продуктов химической промышленности: синтетических спиртов, азотной кислоты, метанола, ацетилен, фенола, формальдегида, пероксида водорода, серной и муравьиной кислот и др. Так, только на получение 1 т серной кислоты расходуется более 200 м³ кислорода. Сжигание колчедана и серы в сернокислотном производстве, обжиг известняков, окисление жидких и газообразных полупродуктов в химической промышленности невозможны без применения кислорода.

Каталитическое разложение кислородсодержащих веществ находит практическое применение. Сероводород, монооксид углерода и оксиды азота — ядовитые газы, и нейтрализация их каталитическим окислением имеет большое значение при очистке атмосферы от выхлопных газов автомашин и выбросных газов

химических и других производств, а также очистки технологических газов.

Кислород входит в состав газовой смеси для хранения овощей, фруктов, ягод, хлебных злаков и ценных семян [18,19]. Так, при подготовке семян томата к посеву наиболее эффективна обработка их кислородом в течение 2 ч. По сравнению с контрольными посевными семенами всхожесть обработанных кислородом семян увеличилась на 15 %, урожай вырос с 119—121 до 139—150 ц/га [18].

В аналитическом приборостроении водородно-кислородное пламя — неотъемлемая часть пламенно-ионизационных и термоионных детекторов, а также пламенных фотометров [20—22].

Реакцию электрохимического (катодного) восстановления молекулярного кислорода на различных металлических или угольных электродах широко используют для определения его концентрации в различных растворах.

Наибольший интерес представляет использование этой реакции в сочетании с электрохимическими реакциями окисления различных видов топлива для электрохимического процесса беспламенного «холодного» горения. Этот процесс лежит в основе работы так называемых топливных элементов, в которых химическая энергия топлива превращается в электрическую. Молекулярный кислород — наиболее доступный и удобный окислитель для топливных элементов [21].

Кислород применяют в качестве селективного адсорбционного зонда при исследовании фталоцианиновых комплексов, включенных в цеолит, тем самым появляется возможность оценки дисперсности фталоцианина в матрице [22].

Кислород — один из основных окислителей в камерах сгорания двигателей различных летательных аппаратов. Его широко используют при газовой резке и сварке металлов, в системах обеспечения жизнедеятельности при высотных и космических полетах, глубоководных погружениях, в энергетике, медицине и др.

Так, в радиационной медицине применяют изотоп кислорода ^{15}O с периодом полураспада 123 с [23]. Характер распада ядра радиокислорода позволяет выделять его из общего радиационного фона, а малый срок его жизни — снизить до минимума лучевую нагрузку на обследуемый организм.

Широко применяют соединения кислорода при изотопном способе определения температур образования минералов [24].

Кислород используют в изолирующих противогазах: на основе сжатого кислорода (в баллонах) и на основе химически связанного кислорода (препаратов, выделяющих кислород при взаимодействии с диоксидом углерода и водяным паром — продуктами дыхания) [25].



1.5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Известны следующие методы определения концентрации молекулярного кислорода: химические, электрохимические, с использованием топливных элементов, термокондуктометрический, акустический, пневматический, ионизационный, оптические, масс-спектрометрический, магнитные, с использованием полупроводниковых чувствительных элементов, хроматографические.

1.5.1. Химические методы

Различают качественные и количественные химические методы определения концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях.

Для качественного определения концентрации молекулярного кислорода используют следующие его свойства:

при соприкосновении кислородсодержащего газа с белым фосфором образуется туман и наблюдается свечение фосфора. Минимальная концентрация кислорода, которую можно определить этой реакцией, равна $1 \cdot 10^{-5} \%$ (об.). Определению мешает наличие в пробе анализируемой газовой смеси (АГС) монооксида углерода и этилена;

раствор пирокатехина $C_6H_4(OH)_2$ и $FeSO_4$ в присутствии следов кислорода окрашивается в интенсивно красный цвет. Такая цветная реакция позволяет определить до $1,4 \cdot 10^{-3} \%$ (об.) кислорода. Определению мешает присутствие в пробе АГС водяных паров, водорода и диоксида углерода;

блестящая вольфрамовая проволока, нагретая до темно-красного каления в атмосфере кислородсодержащего газа, покрывается цветом побежалости (водянисто-зеленой окраской). Минимальная концентрация кислорода, которую можно определить этим способом, равна $2 \cdot 10^{-4} \%$ (об.). Определению мешает присутствие в пробе АГС водяных паров, водорода и диоксида углерода;

щелочной раствор пирогаллола окрашивается в присутствии молекулярного кислорода в коричневый цвет. Минимальная концентрация кислорода, которую можно определить этой реакцией, равна $1 \cdot 10^{-2} \%$ (об.);

при взаимодействии газа, содержащего кислород, с бесцветным аммиачным раствором соли оксида меди (I) образуется синее окрашивание соли монооксида меди. Минимальная концентрация кислорода, которую можно определить такой реакцией, равна $5 \cdot 10^{-3} \%$ (об.).

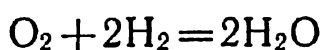
Количественные химические методы основаны на химическом преобразовании пробы АГС и использовании физических методов для регистрации окончания химических реакций, определения реагирующих масс, объемов, давлений, расходов.

Для определения концентрации молекулярного кислорода химическими методами измеряют: сокращение объема пробы АГС

при сжигании молекулярного кислорода в водороде или в другом вспомогательном газе, при поглощении молекулярного кислорода твердыми или жидкими поглотителями; изменение давления пробы АГС до и после поглощения кислорода соответствующими поглотителями; расход пробы АГС до и после поглощения кислорода соответствующими поглотителями; массу образовавшейся воды после сжигания кислорода в атмосфере водорода; длину окрашенного столбика индикаторной трубки при взаимодействии кислорода пробы АГС с наполнителем трубки и пр.

Объемный (волюмометрический) метод. Сущность метода заключается в измерении изменения объема пробы АГС при ее сжигании или избирательном поглощении определяемого компонента (кислорода) сорбентом.

Кислород сжигают в водороде над палладированным асбестом при комнатной температуре. Эта реакция сопровождается уменьшением объема реагирующей смеси газов. Из уравнения реакции



следует, что на 1 % кислорода объем смеси уменьшается на 3 %, так как образующаяся влага конденсируется.

Для определения концентрации молекулярного кислорода при сжигании его в топочных газах существенным является выбор состава катализатора. Так, если катализатор состоит из палладия (60 %), нанесенного на асбест (40 %), то кислород полностью соединяется с водородом (взятым в избытке) лишь в тех случаях, когда проба АГС не содержит монооксида углерода. Однако в топочных газах всегда существует монооксид углерода, поэтому часть кислорода соединяется с СО, образуя диоксид углерода, что обуславливает заметную погрешность измерения. Для устранения погрешности за счет частичного сгорания монооксида углерода используют палладиевый катализатор с 2 % палладия. С его помощью кислород полностью удаляется при температуре 150 °С и СО сжигается лишь в отсутствие диоксида углерода. В присутствии же СО₂ (топочные газы всегда содержат СО₂) монооксид углерода в реакции не участвует, и, следовательно, определение концентрации кислорода не зависит от наличия СО в пробе АГС.

Основным недостатком измерения сокращения объема пробы АГС при сжигании является необходимость применения генератора водорода.

Молекулярный кислород избирательно поглощается следующими растворами: щелочным раствором пирогаллола, гидросульфитом натрия, хлоридами брома, меди, хрома, а также активированной медью, желтым фосфором и др. Наиболее распространен щелочной раствор пирогаллола.

Пирогаллол (1, 2, 3-триоксибензол) — белое кристаллическое вещество, темнеющее на воздухе и на свету в результате окисления. Особенно легко пирогаллол окисляется в щелочных рас-



творах, благодаря чему их применяют в газовом анализе для определения концентрации молекулярного кислорода в смеси газов. В зависимости от вида и концентрации применяемой щелочи пирогаллол поглощает различные количества кислорода. При использовании на 1 моль пирогаллола 3 моль NaOH или КОН поглощается 3 моль-атома кислорода, $\frac{2}{3}$ моль гидроксида бария — 2 моль-атома кислорода, а 3 моль аммиака — 4 моль-атома кислорода.

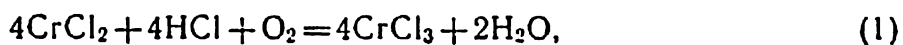
В щелочном растворе при взаимодействии пирогаллола с кислородом образуются пероксиды водорода и металла (бария, натрия или калия в зависимости от используемой щелочи), а также небольшое количество монооксида и диоксида углерода.

В процессе реакции выделяются CO_2 и CO. CO_2 поглощается раствором щелочи, а CO смешивается с пробой АГС. При малых концентрациях кислорода в пробе АГС погрешность невелика. При больших концентрациях кислорода [более 20 % (об.)] выделение монооксида углерода может привести к искажению результатов анализа. Поэтому при определении больших количеств кислорода с помощью пирогаллола во избежание образования CO необходимо применять большой избыток пирогаллола по отношению к кислороду.

Один из основных недостатков применения пирогаллола при определении концентрации молекулярного кислорода — необходимость его частой замены (пирогаллола хватает на 40—45 определений).

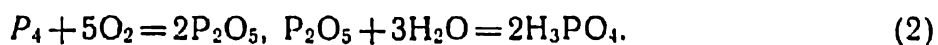
Поглотительная способность хлорида хрома значительно выше, чем пирогаллола, и не меняется в интервале температур 5—20 °С в отличие от пирогаллола, эффективность которого уменьшается с понижением температуры.

Поглощение кислорода раствором хлорида хрома протекает по реакции:



при этом кислотность раствора понижается пропорционально количеству поглощенного кислорода.

Наиболее простым и хорошо изученным поглотителем молекулярного кислорода является белый фосфор, в котором он активно соединяется с кислородом. Реакция протекает по уравнению:



Образующийся фосфорный ангидрид легко поглощается водой.

Кривые поглощения кислорода белым фосфором, нанесенным на пемзу (пористая разновидность вулканического стекла) приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что реакция поглощения кислорода фосфором зависит от температуры и при низких температурах протекает медленно. В этом случае в качестве поглотителя используют красный фосфор, который при возгонке переходит в белую модификацию и энергично поглощает кислород. Для механической прочности поглотителя применяют связующее

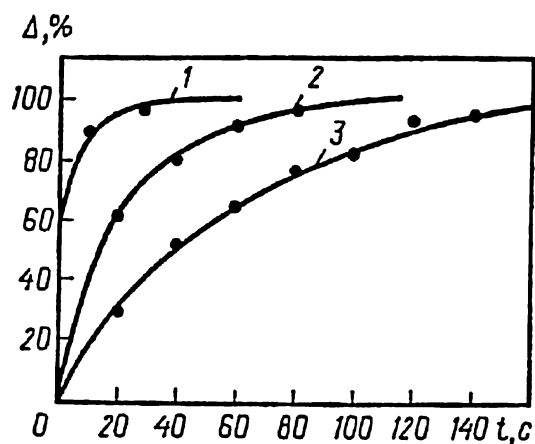


Рис. 1. Кривые поглощения кислорода белым фосфором, нанесенным на пемзу, при различных температурах:

1 — 60 °C; 2 — 24 °C; 3 — -20 °C

вещество (раствор бихромата калия или силиката натрия) [26].

Максимальная концентрация кислорода, определяемая с помощью желтого фосфора, составляет 20—30 % (об.). При более высокой концентрации кислорода желтый фосфор не вступает в реакцию. Минимальная концентрация кислорода — 0,1 % (об.).

Манометрический метод. Сущность метода заключается в измерении изменения давления пробы АГС при избирательном поглощении определяемого компонента.

Для определения кислорода в водороде или гелии кислород предварительно адсорбируют углем при температуре жидкого азота. Сравнение изотерм адсорбции кислорода с изотермами адсорбции водорода и гелия при температуре — 183 °C показывает, что при малых давлениях кислород сорбируется в 1000 раз больше, чем водород, и в миллион раз больше, чем гелий. Подготовленную пробу АГС пропускают через раскаленную вольфрамовую спираль. Кислород соединяется с вольфрамом, по изменению давления судят о концентрации кислорода.

При определении концентрации кислорода и азота в аргоне кислород последовательно поглощается медью, а азот — кальцием с промежуточным измерением давления остаточного газа.

Кислород и азот поглощаются также расплавленным металлическим литием при давлении 59,85—66,5 кПа и температуре 180—200 °C. Концентрацию кислорода в аргоне определяют по формуле:

$$C_{O_2} = (p_1 - p_2) / (p_1) \cdot 100, \quad (3)$$

где p_1 и p_2 — давление пробы АГС соответственно до и после поглощения.

Рабочая камера для измерения разности давлений состоит из двух герметичных отсеков, в одном из которых размещен поглотитель кислорода, а в другом поглотитель отсутствует; отсеки вакуумированы. Проба в момент взятия на анализ поступает одновременно в оба отсека. Через 1—2 с их перекрывают, в одном из них происходит поглощение кислорода. Разность давлений, которая является функцией концентрации кислорода, фиксируется измерителем давления.

Гравиметрический метод. Сущность метода заключается в сжигании кислорода в атмосфере водорода с последующим поглощением образовавшейся воды соответствующими поглотителями.

Значение разности масс поглотителя до и после поглощения является функцией концентрации кислорода.

В [27] описана установка, принцип действия которой основан на сорбционно-гравиметрическом методе. Установка предназначена для определения концентрации водорода и кислорода в газовых смесях. На платиновом катализаторе происходит реакция взаимодействия водорода и кислорода с образованием воды, массу которой определяют после поглощения ее безводным хлорнокислым магнием, помещенным в сорбционные ячейки. Массу ячеек определяют до и после поглощения, а концентрацию кислорода C_{O_2} , % (об.) в пробе АГС — по формуле [27]:

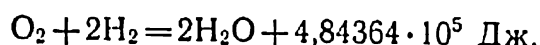
$$C_{O_2} = \frac{99,928}{0,004334 [V_n p_n / (G_{H_2O} T_n)] + 3,00032}, \quad (4)$$

где V_n — объем пробы АГС при температуре T_n и давлении p_n , м³; T_n — температура пробы АГС, проходящей через газовый счетчик, К; p_n — абсолютное давление пробы АГС, проходящей через газовый счетчик, Па; G_{H_2O} — масса воды, образовавшейся в результате реакции на платиновом катализаторе, кг.

Относительная погрешность определения концентрации кислорода в пределах 0,1—3,0 % (об.) не превышает $\pm 3,3$ %.

Термохимический метод. Метод основан на измерении теплового эффекта экзотермической химической реакции, в которой участвует определяемый компонент пробы АГС.

Повышение температуры, определяющееся значением теплового эффекта реакции, пропорционально концентрации горючего (определяемого) компонента. Для определения концентрации кислорода этим методом используют реакцию взаимодействия кислорода с водородом:



Процесс стационарного беспламенного горения происходит на крупинках мелкораздробленного катализатора с развитой поверхностью, через который просасывается проба АГС. Температура поверхности, которая в данном случае является измеряемой физической величиной, не зависит от истинной кинетики каталитической реакции, т. е. от активности катализатора.

Теоретически повышение температуры за счет реакции равно:

$$T - T_0 = C (Q_0 / n C_V), \quad (5)$$

где T — температура поверхности; T_0 — температура среды; C — концентрация горючего (определяемого) компонента; Q_0 — теплота реакции; n — число молекул в единице объема; C_V — молекулярная теплоемкость при постоянном объеме.

Значение Q_0 постоянно, n зависит от давления и в известной степени от температуры, C_V — функция состава пробы АГС.

Повышение температуры на 1,0 % (об.) кислорода должно составить: $T_{O_2} = 161$ °С.

Однако практически повышение температуры значительно ниже за счет потерь тепла и составляет 20—25 % от теоретического.

Различают два варианта термохимического метода анализа состава.

В первом варианте определяемый компонент пробы АГС сгорает непосредственно на чувствительном элементе (ЧЭ), в качестве которого, как правило, используют терморезистор. Терморезистор является одновременно катализатором или покрыт слоем катализатора; повышение температуры Δt терморезистора является функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС:

$$\Delta t \approx K\beta qC, \quad (6)$$

где K — коэффициент, характеризующий конструкцию реакционного объема; β — коэффициент, характеризующий полноту сгорания; C — концентрация определяемого компонента; q — теплота его сгорания.

Во втором варианте пробу АГС пропускают через камеру, и на насыпном слое катализатора протекает реакция, в результате которой повышается его температура, являющаяся функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС:

$$\Delta t \approx Kq(1 - aQ^b)C, \quad (7)$$

где Q — расход пробы АГС; a и b — коэффициенты, учитывающие характер теплообмена в реакционной зоне.

Температуру катализатора можно измерить, например, термопарой, сравнительный спай которой помещается в потоке АГС до катализатора, а измерительный спай — непосредственно в катализаторе.

Для термохимического газоанализатора необходимо в качестве материала для ЧЭ использовать материал со значительным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Обычно применяют платину, так как она обладает высокой химической инертностью, сравнительно высоким ТКС, линейной зависимостью ТКС от температуры (до 1200 °С). Сочетание высокой каталитической активности с химической инертностью позволяет также широко использовать платину в качестве материала для ЧЭ термохимических газоанализаторов, одновременно выполняющих роль катализатора.

В качестве чувствительного элемента применяют химически чистую платиновую проволоку ПЛ-3, обладающую оптимальными свойствами по испарению и рекристаллизации. Для стабилизации каталитических свойств поверхности платины чувствительный элемент после изготовления подвергают специальной обработке — старению и активации.

Проволочные чувствительные элементы имеют ряд недостатков, поэтому в настоящее время созданы чувствительные элементы на носителях, где функции терморезистора и нагревателя разделены частично или полностью [28].

Измерительные ячейки термохимического газоанализатора приведены на рис. 2.

В ячейке (рис. 2, а) проба АГС проходит через измерительную ячейку 3, в которой размещен ЧЭ в виде платиновой



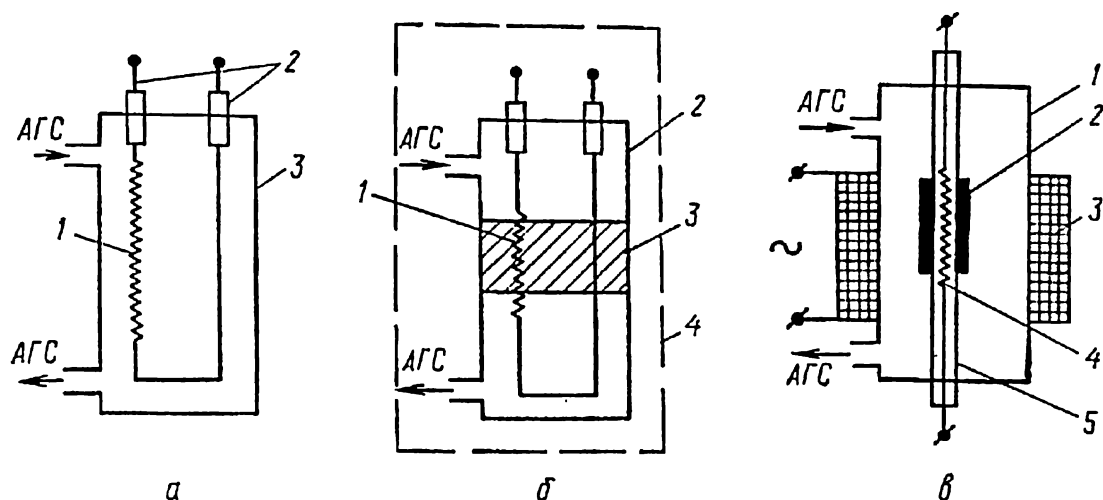


Рис. 2. Измерительные ячейки термохимического газоанализатора:

а — без катализатора: 1 — платиновая нить; 2 — держатель; 3 — измерительная ячейка; *б* — чувствительный элемент расположен в катализаторе: 1 — чувствительный элемент; 2 — измерительная ячейка; 3 — катализатор; 4 — термостат; *в* — чувствительный элемент расположен в керамической трубке: 1 — камера; 2 — катализатор; 3 — электрическая спираль; 4 — чувствительный элемент; 5 — керамическая трубка

нити 1, укрепленной на держателях 2. Платиновая нить нагревается электрическим током до температуры, при которой происходит реакция. Выделившаяся теплота сгорания повышает температуру нити, увеличение температуры пропорционально концентрации определяемого компонента. Повышение температуры измеряется по изменению сопротивления нити, включенной, как правило, в схему электрического четырехплечего моста.

В ячейке (рис. 2, б) предусмотрено использование катализатора 3, в котором размещен ЧЭ 1. Обычно такая измерительная ячейка 2 размещается в термостате 4. При протекании пробы АГС через измерительную ячейку на катализаторе происходит соответствующая реакция, сопровождающаяся выделением тепла. Изменение температуры катализатора измеряется ЧЭ. Такой тип измерительной ячейки реализован в газоанализаторе ТХГ-5, где используются две измерительные ячейки: рабочая, через которую пропускают пробу АГС, и сравнительная с инертным газом.

Ячейка (рис. 2, в) представляет собой камеру 1, обогреваемую электрической спиралью 3. В камере расположена керамическая трубка 5, часть внешней поверхности которой покрыта катализатором 2. В керамической трубке находится ЧЭ 4, измеряющий ее температуру. Такой тип измерительной ячейки используют при создании газоанализатора на кислород в азоте.

Для обеспечения термохимического эффекта к пробе АГС прибавляют водород, являющийся вспомогательным газом для протекания реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$.

В измерительную ячейку помещена фарфоровая трубка, обогреваемая электрическим током. Каталитическое сжигание водорода происходит на измерительных спаях термостолбиков (≈ 10 термопар, соединенных последовательно).

Преимущества термохимического метода: высокая чувствительность и возможность определять концентрации практически всех горючих газов и паров. Недостатки — вероятность отравления чувствительного элемента каталитическими ядами, а также потребность во вспомогательном газе.

Многочисленные термохимические сигнализаторы и газоанализаторы используют для определения дозрывных концентраций горючих газов, а также горючих компонентов в отходящих газах тепловых объектов. Поскольку необходимым условием протекания окислительной реакции является наличие кислорода в пробе АГС, метод позволяет определять концентрацию молекулярного кислорода в смеси с горючими газами.

1.5.2. Электрохимические методы

Из электрохимических методов анализа состава газов для определения концентрации молекулярного кислорода наибольшее распространение получили полярографический, кондуктометрический, кулонометрический и потенциометрический методы анализа.

Полярографический метод. Основан на поляризации погруженного в электролит индикаторного или вспомогательного электрода при наложении напряжения от внешнего или внутреннего источника.

Под поляризацией электрода понимают изменение значения равновесного электродного потенциала при прохождении через электрод постоянного электрического тока. Интенсивность этого процесса оценивают по значению ΔE , соответствующему разности между равновесным потенциалом и потенциалом поляризованного электрода.

Напряжение E , приложенное к цепи, распределяется в ней в соответствии с законом Ома. Применительно к полярографической ячейке это означает, что в каждый данный момент значение налагаемого на электроды поляризующего напряжения равно сумме скачков потенциала на аноде φ_a и катоде φ_k , а также падению напряжения в растворе электролита Ir :

$$E = \varphi_a - \varphi_k + Ir, \quad (8)$$

где I — ток, проходящий через полярографическую ячейку; r — сопротивление раствора электролита.

В зависимости от того, будет поляризующийся электрод катодом или анодом электролитической ячейки, причиной поляризации явятся различные восстановительные или соответственно окислительные процессы, которые вызовут сдвиг потенциала электрода соответственно в отрицательную или положительную сторону.

При поляризующемся аноде плотность тока сравнительно велика на катоде и очень мала на аноде. В этом случае потенциал анода φ_a принимают за нуль и он служит началом



отсчета для потенциала катода. Тогда предыдущее равенство можно записать следующим образом:

$$E = -\varphi_k + Ir. \quad (9)$$

При малой силе тока ($\approx 10^{-6}$ А), протекающего через полярографическую ячейку, и сопротивлении раствора электролита, не превышающем несколько кОм, падение напряжения в растворе составит несколько мВ. Поэтому практически

$$E = -\varphi_k. \quad (10)$$

Если обеспечить достаточно высокую электропроводность (малое сопротивление) раствора, то можно считать, что числовое значение поляризующего напряжения равно потенциалу поляризующего электрода.

При неполяризуемом катодом плотность тока сравнительно велика на аноде и очень мала на катоде. В этом случае потенциал катода φ_k принимают за нуль и он служит началом отсчета для потенциала анода. При анодной поляризации

$$E = \varphi_a, \quad (11)$$

т. е. потенциал анода зависит от напряжения, поданного на полярографическую ячейку.

Всякий процесс, в том числе и процесс поляризации электрода, может быть изображен в виде графика, на котором координаты соответствуют основным переменным, характеризующим ход этого процесса.

В полярографии такими переменными являются налагаемое на электроды напряжение и электрический ток, проходящий в цепи полярографической ячейки.

График, характеризующийся зависимостью тока от напряжения, называют вольт-амперной характеристикой. В полярографии такой график называют поляризационной кривой или полярограммой и описывают видоизмененным уравнением Нернста:

$$E = (RT/nF) \ln (1 - I/I_d), \quad (12)$$

где E — разность между равновесным потенциалом и потенциалом поляризованного электрода; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; n — число электронов, участвующих в суммарной электрохимической реакции; F — число Фарадея; I — ток, проходящий через полярографическую ячейку; I_d — диффузионный ток.

На рис. 3 представлена полярограмма раствора, содержащего один определяемый компонент. При наложении на электроды увеличивающейся разности потенциалов через электролит, в котором растворен определяемый компонент пробы АГС, протекает небольшой электрический ток. Однако при поляризации индикаторного электрода ток быстро увеличивается, достигает постоянного (предельного) значения, не зависящего от потенциала электрода.

Участок 1 полярограммы, на котором ток возрастает, называют полярографической волной, а участок 2 — площадкой диффузион-

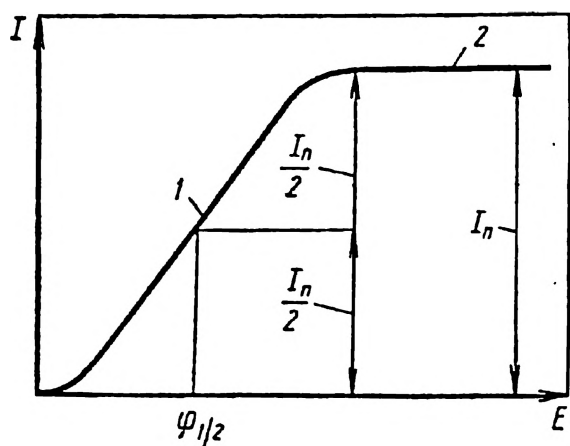


Рис. 3. Ампер-вольтовая характеристика полярографической ячейки

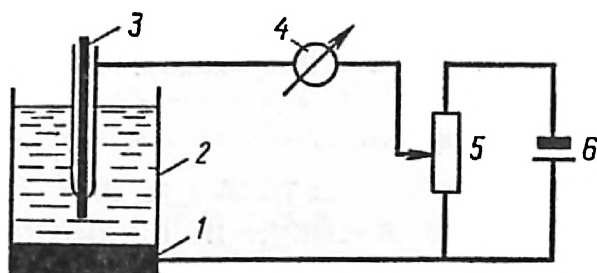


Рис. 4. Схема полярографа:

1 — анод (слой ртути на дне ячейки); 2 — электролит; 3 — катод (ртутный капельный электрод); 4 — микроамперметр; 5 — реостат; 6 — источник питания

ного тока. Потенциал электрода $\varphi_{1/2}$ при поляризующем токе, равном половине предельного тока I_n , называют потенциалом полуволны. Потенциал полуволны — важная характеристика вещества, так как каждое вещество вследствие своих структурных особенностей восстанавливается при определенном его значении. По потенциалу полуволны определяют вид вещества, а по предельному току (высоте полярографической волны) — его концентрацию в растворе электролита полярографической ячейки.

На рис. 4 изображена схема полярографа, состоящего из полярографической ячейки, устройства для подачи потенциала — источника питания 6, реостата 5 и микроамперметра 4.

Полярографическая ячейка представляет собой стеклянный сосуд с электролитом 2. В ячейке помещены два электрода: катод 3 и анод 1. Катод — ртутный капельный электрод — имеет малую поверхность, через которую при электрохимическом восстановлении протекают большие токи. Вследствие этого потенциал катода отличается от равновесного потенциала, необходимого для проведения электрохимической реакции, т. е. происходит поляризация катода.

В качестве анода (электрода сравнения) применяют хлор-серебряный, каломельный электроды или электрод с большой поверхностью, часто слой ртути 1, находящийся на дне ячейки. Большая поверхность электрода сравнения нужна для снятия явления поляризации.

Напряжение (2—4 В) от внешнего источника питания 6 через реостат 5 подается на ртутные электроды полярографической ячейки. Ток, проходящий через ячейку, измеряют микроамперметром 4, а напряжение, подаваемое на ячейку, регулируют перемещением движка на реостате 5 от нуля (крайнее нижнее положение) до максимума (крайнее верхнее положение).

При электролизе происходят следующие процессы: перенос деполаризатора из раствора на поверхность электрода, электрохимическая реакция, выделение конечных продуктов реакции на поверхность электрода или выделение их обратно в раствор.

Скорость электрохимической реакции зависит в основном от скорости переноса деполаризатора к поверхности электрода.

Перенос деполяризатора в растворе к электроду осуществляется диффузией, конвекцией и миграцией.

Значение электрического тока, проходящего через полярографическую ячейку при постепенном увеличении потенциала ртутной капли — катода и наличии деполяризатора в растворе, подчиняется законам диффузии.

Зависимость силы электрического тока от градиента концентрации и коэффициента диффузии потенциалопределяющих ионов у поверхности плоского электрода и стационарном состоянии (расстояние от поверхности электрода $x=0$) выражается уравнением [29]:

$$I = nFSD (dc/dx)_{x=0}, \quad (13)$$

где S — активная площадь электрода; D — коэффициент диффузии; dc/dx — градиент концентрации у поверхности электрода.

Количественный анализ полярографическим методом проводят только для веществ, которые восстанавливаются на ртутных электродах или окисляются на платиновых электродах. Полярографические измерения производят с применением электрода из любого проводящего материала.

Молекулярный кислород хорошо восстанавливается на ртутном капельном электроде. Однако этот электрод применим только в пределах от $-2,5$ до $+0,2$ В и имеет ряд недостатков: токсичность паров, необходимость оборудования специальных лабораторий. В связи с этим в полярографии применяют твердые электроды: платиновые или графитовые, с помощью которых снимают полярограммы при анодном окислении веществ от 0 до $+1,0$ В. Кроме того, твердые электроды имеют следующие преимущества: возможность работы при непрерывном поступлении в полярографическую ячейку пробы АГС, в области положительных потенциалов, где применение ртутных капельных электродов ограничено вследствие растворения ртути; применение загущенных и твердых электролитов.

Наряду с этим имеются и недостатки: невозможность естественного перемешивания электролита у поверхности электрода; изменение в ряде случаев размера и качественного состояния поверхности электрода в процессе работы.

Отсутствие естественного перемешивания электролита и связанное с этим уменьшение чувствительности устраняют принудительным движением электролита вокруг электрода; электродную поверхность обновляют размыканием цепи электролиза, коротким замыканием или другими способами.

В полярографических газоанализаторах на кислород в качестве индикаторных электродов используют электроды из золота и серебра, реже — из платины и палладия. Это объясняется тем, что скорость восстановления кислорода на золотом и серебряном электродах выше, чем на платиновом и палладиевом, а также на золотом электроде быстрее устанавливается поляризационное равновесие при восстановлении кислорода. Кроме

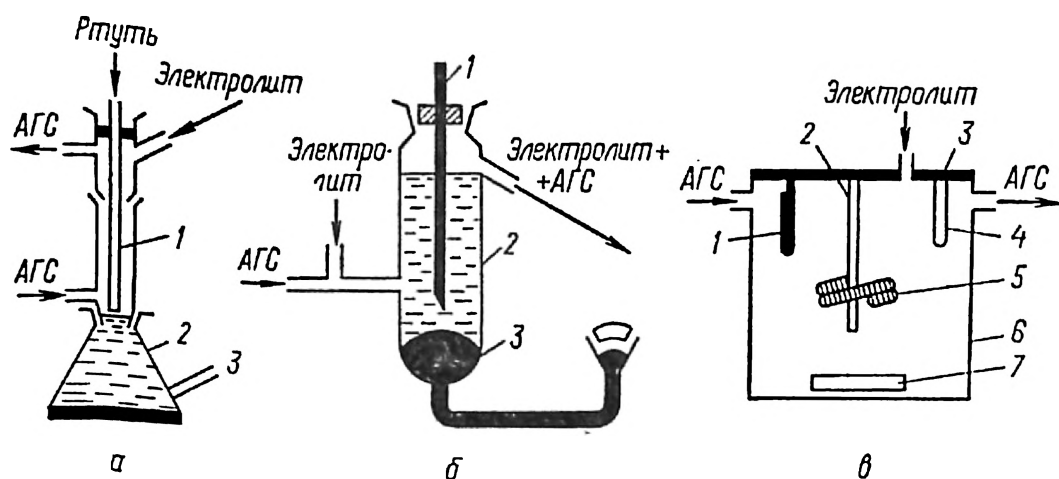


Рис. 5. Ячейки с индикаторным электродом:

а — ртутным: 1 — ртутный капельный электрод; 2 — сосуд; 3 — перелив; б — графитовым: 1 — графитовый индикаторный электрод; 2 — сосуд; 3 — анод; в — золотым (серебряным): 1 — контактный термометр; 2 — свинцовый электрод сравнения; 3 — крышка; 4 — нагревательный элемент; 5 — серебряный индикаторный электрод; 6 — корпус; 7 — металлический диск

того, на золотом и серебряном электродах практически не выделяется водород, нарушающий прямую пропорциональность предельного диффузионного тока от концентрации кислорода.

Недостатки платинового и палладиевого электродов — влияние каталитической реакции на электродах между водородом, содержащимся в электролите, и кислородом в пробе АГС на показания прибора и чувствительность процесса электровосстановления кислорода на электродах к различным загрязнениям.

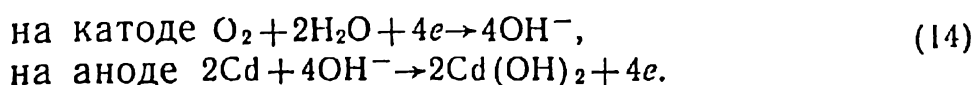
В некоторых случаях используют угольные электроды.

В газоанализаторах с внешним источником питания в качестве материала для анода обычно используют серебро, поскольку оно наименее подвержено коррозии в электролите и растворению в условиях анодной поляризации.

В газоанализаторах с внутренним источником (в гальванических элементах) в качестве материала для анода применяют цинк, кадмий и свинец, обеспечивающие наибольший отрицательный электрический потенциал.

Гальванический метод анализа состава — один из перспективных при разработке портативных аналитических приборов с высокими эксплуатационными характеристиками [30].

Одним из первых веществ, концентрация которого была определена с помощью газоанализатора, основанного на гальваническом методе, был кислород. Электрохимическая ячейка такого газоанализатора содержит [31] катодный и анодный узлы, а также электролит, например КОН, загущенный крахмалом. В такой электрохимической ячейке с катодом (индикаторным электродом) из позолоченной никелевой проволоки и кадмиевым анодом происходит следующая реакция:



Значение диффузионного тока в электрохимической ячейке определяется выражением:

$$I = (nFS/b) P p_{O_2}, \quad (15)$$

где b — толщина мембраны; P — проницаемость мембраны; p_{O_2} — парциальное давление определяемого компонента (кислорода) пробы (АГС).

Таким образом, значение диффузионного тока — функция парциального давления определяемого компонента и, следовательно, его концентрации.

Ячейка с ртутным индикаторным электродом (рис. 5, а) снабжена капиллярным ртутным капельным электродом 1, установленным в сосуде 2, содержащем электролит (раствор соляной кислоты), поступающий в сосуд из специальной емкости. Ртуть в капиллярный электрод поступает из емкости, в которой она хранится. Выдыхаемый воздух подается в ячейку навстречу движущемуся вдоль капельного электрода электролиту, что обеспечивает образование равномерной пленки электролита на поверхности капилляра и установление полного равновесия раствор — газовая смесь, а также систематическое образование капель электролита в нижней части капилляра.

Электролиз осуществляется в каждой капле электролита, свободно висящей на конце капиллярного электрода. В такой ячейке уровень электролита под капилляром поддерживается строго постоянным с помощью перелива 3, соединенного с сосудом 2, на дне которого находится постоянный слой ртути, служащий анодом.

Ячейка с графитовым индикаторным электродом (рис. 5, б) состоит из графитового индикаторного электрода 1, сосуда 2 и анода 3, покрытого ртутной амальгамой. В качестве электролита используют раствор серной кислоты, содержащий в качестве деполяризаторов анода $CdSO_4$ или $ZnSO_4$, чем достигается постоянство его потенциала. Анализатор, где используется указанная ячейка (анализатор Новака [32]), предназначен для определения концентрации кислорода в технических газах в пределах 0—1 % (об.) с постоянной времени 10 с.

Ячейка с золотым (серебряным) индикаторным электродом (рис. 5, в) состоит из корпуса 6, выполненного из органического стекла, крышки из нержавеющей стали 3, на которой закреплен серебряный индикаторный электрод 5, свинцового электрода сравнения 2, нагревательного элемента 4, контактного термометра 1. На дне корпуса размещен металлический диск 7, приводимый в движение магнитной муфтой и предназначенный для перемешивания электролита. В качестве электролита используют раствор уксусной кислоты, гидроксида натрия и ацетата свинца.

Анализатор Элкофлюкс, в котором используют указанную ячейку, рассчитан на следующие пределы измерения по кислороду: 0—0,002; 0—0,01; 0—0,1 % (об.). Постоянная времени прибора при расходе пробы АГС 25 л/ч — 60 с.

Ячейка с золотым индикаторным электродом и золотым анодом (рис. 6, а). На боковой стенке корпуса 1 из органического стекла имеются штуцер ввода пробы АГС 8 и обратный клапан 9, предотвращающий выброс электролита при колебаниях давления газа, электронагреватель 10, контактный термометр 5. В корпусе 1 размещена электрохимическая система, состоящая из рабочего электролита 6, барботажной пластины 11, индикаторного электрода 13, вспомогательного электрода 7, электрода сравнения 4, резервуара для запасного электролита 2, штуцера выхода пробы АГС 3. Рабочий электролит сливают через штуцер 12, резервный электролит — через штуцер 14. Материалом для индикаторного и вспомогательного электродов служит золото. В качестве электрода сравнения используют насыщенный каломельный электрод, в качестве электролита (рабочего и резервного) — раствор гидроксида калия.

Ячейка с золотым индикаторным электродом и свинцовым анодом изображена на рис. 6, б. В корпусе 2 размещены золотой индикаторный электрод 3, свинцовый анод 5, погруженные в электролит 1, термочувствительный элемент, используемый в схеме термокомпенсации 4. В качестве электролита применяют раствор гидроксида натрия.

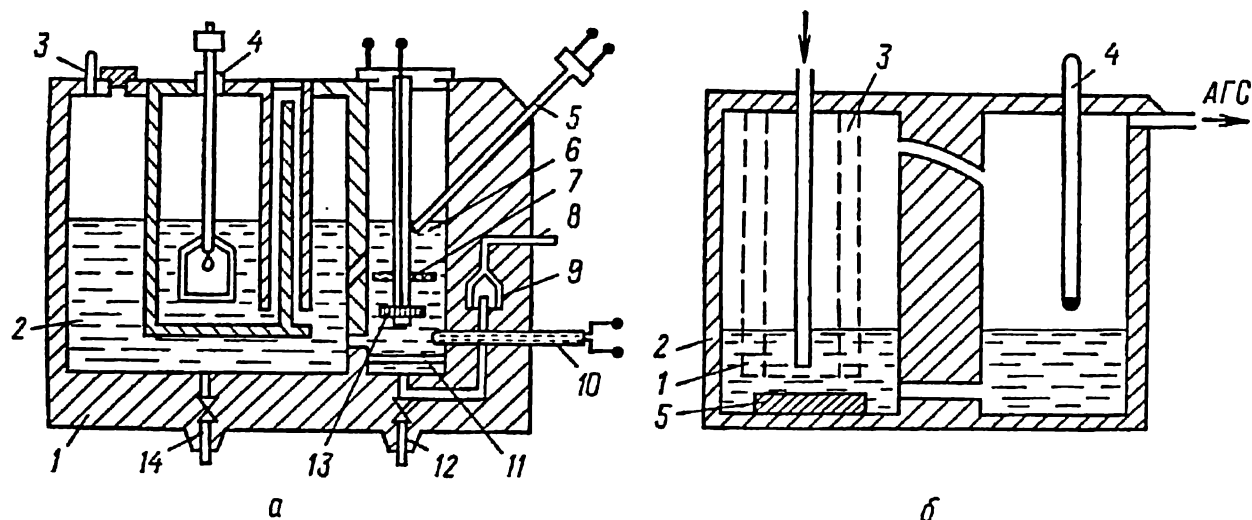
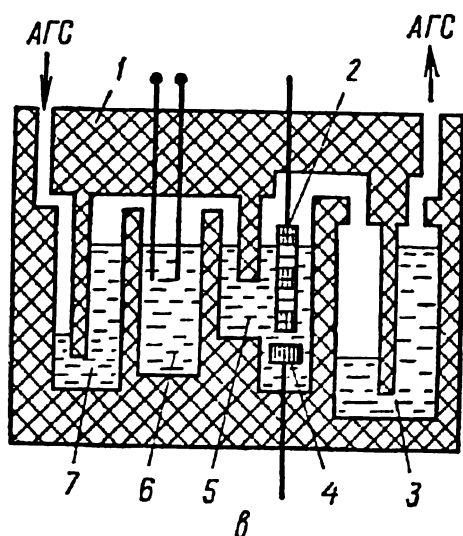


Рис. 6. Ячейки:



а — с золотым индикаторным электродом и золотым анодом: 1 — корпус; 2 — запасной электролит; 3 — штуцер для выхода АГС; 4 — электрод сравнения; 5 — контактный термометр; 6 — рабочий электролит; 7 — вспомогательный электрод; 8 — штуцер для входа АГС; 9 — обратный клапан; 10 — электронагреватель; 11 — барботажная пластина; 12 — штуцер для слива рабочего электролита; 13 — индикаторный электрод; 14 — штуцер для слива запасного электролита; б — с золотым индикаторным электродом и свинцовым анодом: 1 — электролит; 2 — корпус; 3 — золотой индикаторный электрод; 4 — термочувствительный элемент; 5 — свинцовый анод; в — с серебряным индикаторным электродом и свинцовым анодом: 1 — корпус; 2 — индикаторный электрод; 3 — гидрозатвор; 4 — свинцовый анод; 5 — электролит; 6 — электролизер; 7 — увлажнитель АГС

Ячейка с серебряным индикаторным электродом и свинцовым анодом изображена на рис. 6, в. В корпусе 1 размещены увлажнитель газа 7, электролизер 6 с платиновыми электродами, индикаторный электрод, изготовленный из серебряной сетки 2, свинцового анода и гофрированной ленты 4. На внешней поверхности электрода намотана серебряная проволока, являющаяся токоотводом. Electrodes погружены в электролит 5.

Кондуктометрический метод. Основан на измерении электропроводности растворов при селективном поглощении ими определяемого компонента пробы АГС. Растворы, которые проводят электрический ток, называют электролитами. Перенос электрического тока в них осуществляется положительно заряженными катионами и отрицательно заряженными анионами, на которые диссоциирует вещество в растворе. На степень диссоциации значительно влияют диэлектрическая проницаемость и степень разбавления растворителя.

Приборы, принцип действия которых основан на измерении электропроводности растворов, показывают полную проводимость, созданную различными содержащимися в растворе ионами. Концентрацию одного вещества в растворе можно определить только в том случае, если электропроводность остальных веществ существенно ниже или если их концентрация остается неизменной и не влияет на проводимость.

Электропроводность раствора характеризует определяемый компонент и в том случае, если концентрации неопределяемых компонентов раствора изменяются пропорционально концентрации определяемого компонента. Зависимость электропроводности от концентрации определяемого компонента может быть линейной или нелинейной.

В случае нелинейной зависимости на ионы диссоциируют не все молекулы, а только наиболее активная часть молекул, что осложняет измерение электропроводности.

Схема измерения электропроводности представлена на рис. 7. Три плеча четырехплечего электрического моста образованы постоянными резисторами с сопротивлениями R_1 , R_2 и R_3 . Сопротивление резистора R_1 можно регулировать. Четвертое плечо моста образовано резистором R_x , имитирующим сопротивление измерительной ячейки. Конденсатор переменной емкости C , включенный параллельно резистору R_1 , предназначен для устранения влияния емкости электродов на результат измерения электропроводности.

В состоянии равновесия, когда в пробе АГС, сорбируемой раствором электролита, отсутствует определяемый компонент, в диагонали съема моста электрический ток отсутствует. При наличии в пробе АГС определяемого компонента равновесие моста нарушается, и в диагонали съема моста появляется электрический ток. Значение этого тока является функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС, сорбируемой раствором электролита.



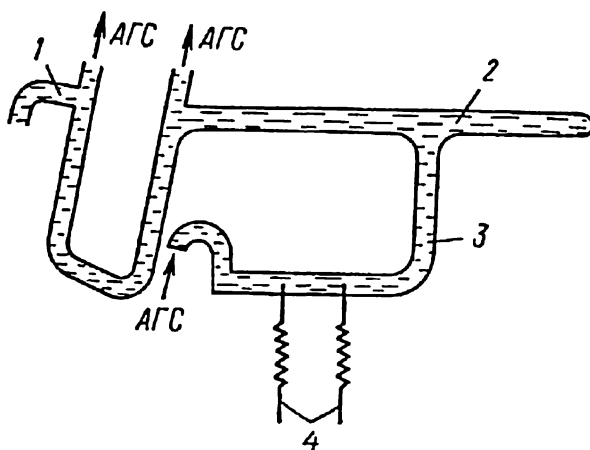
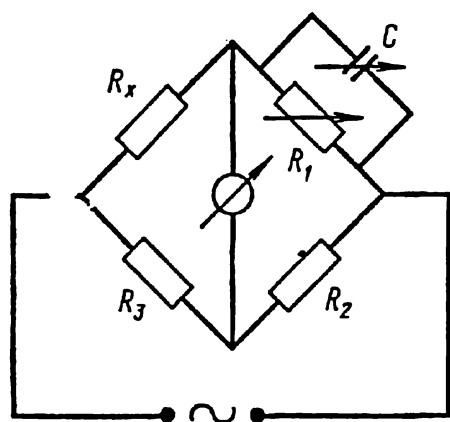


Рис. 7. Схема моста для измерения электропроводности

Рис. 8. Измерительная ячейка кондуктометрического газоанализатора:

1 — сливная трубка; 2 — реакционный сосуд; 3 — измерительная ячейка; 4 — измерительные электроды

Различают контактную и неконтактную кондуктометрию. При контактной кондуктометрии электроды электрохимической ячейки находятся в непосредственном контакте с электролитом. В неконтактной кондуктометрии электроды не контактируют непосредственно с электролитом, что позволяет защитить электроды при анализе агрессивных сред, а также избежать загрязнения электродов определяемым компонентом.

Контактная кондуктометрия обеспечивает более высокую точность измерения, однако характеризуется дополнительными погрешностями, обусловленными поляризационными явлениями на электродах и адсорбцией определяемого компонента пробы АГС на поверхности электродов, что снижает истинную концентрацию определяемого компонента пробы АГС в электролите.

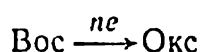
При неконтактной кондуктометрии нельзя непосредственно измерять электропроводность электролита.

Измерительная ячейка кондуктометрического газоанализатора (рис. 8) состоит из реакционного сосуда 2, в котором анализируемая смесь сорбируется раствором электролита, измерительной ячейки 3, в которой размещены измерительные электроды 4. Часть раствора отводится в сливную трубку 1, неабсорбированный газ выводится через штуцер. Измерительные электроды включены в схему измерительного моста, питаемого переменным напряжением. В качестве электролита используют азотную кислоту. Описанная измерительная ячейка используется в газоанализаторе «Ионофлюкс» западногерманской фирмы „Hartmann and Braun“.

Недостатками метода являются его малая избирательность, поскольку электропроводность раствора определяется непосредственно суммой всех ионов, находящихся в растворе, независимо от их состава, а также большая зависимость от температуры.

Кулонометрический метод. Основан на измерении количества электричества, затраченного на электрохимическое превращение.

При подаче на электроды кулонометрической ячейки соответствующего потенциала происходит электрохимическое восстановление или окисление вещества. Для электрохимической реакции



можно определить массу окисленного вещества Окс, если известно количество электричества, т. е. общее количество электронов, отданных восстановителем Вос, и число электронов n , отданных одной молекулой.

Согласно законам электролиза количество вещества, прореагировавшего на электроде, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор:

$$m = MIt/nF = MQ/nF, \quad (16)$$

где m — масса вещества, прореагировавшего на электроде, г; M — моль вещества; I — сила тока, А; t — время, с; n — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F — постоянная Фарадея, равная $96\,484,56 \pm \pm 0,27$ Кл·моль⁻¹ и характеризующая количество электричества, необходимое для электрохимического превращения одного моля вещества; Q — количество электричества, израсходованного на реакцию, Кл.

Одним из основных условий осуществления кулонометрии является протекание электрохимического процесса со 100 %-ным выходом по току, что означает равенство фактического количества вещества, вступившего в электрохимическую реакцию, его теоретическому количеству. Для этого нужно знать поляризационные кривые для всех веществ, присутствующих в растворе.

Кулонометрический анализ осуществляют либо при заданном токе, либо при заданном потенциале электрода, на котором происходит процесс.

Кулонометрия при заданной силе тока основана на измерении количества электричества, прошедшего через раствор при электрохимической реакции. Зная число электронов, требующееся для электрохимического окисления или восстановления вещества, и количество электричества, прошедшего через раствор (оно равно произведению силы тока на продолжительность его протекания), рассчитывают концентрацию определяемого компонента. При кулонометрии при заданной силе тока можно использовать как восстановительный процесс, протекающий на катоде, так и окислительный — на аноде.

В кулонометрии при постоянном потенциале измерение проводят при постоянном потенциале рабочего электрода, что максимально приближает выход реакции по току к 100 % и полностью избавляет от побочных реакций. Для поддержания постоянного потенциала рабочего электрода используют специальное устройство — потенциостат и трехэлектродную схему. Третьим электродом является стандартный электрод сравнения — каломельный или хлорсеребряный, относительно которого измеряют и поддерживают потенциал рабочего электрода — катода или анода.



Уравнение электролиза в перемешиваемом растворе при постоянном потенциале выражается соотношением:

$$I = nFSD \frac{C_0}{\delta} \exp \left(- \frac{DS t}{V\delta} \right), \quad (17)$$

где V — объем раствора, подвергаемого электролизу; C_0 — концентрация вещества в растворе; δ — толщина диффузионного слоя.

Преимущества кулонометрических газоанализаторов следующие: высокая чувствительность, широкий динамический диапазон, независимость выходного сигнала от температуры и состояния поверхности электродов, простая конструкция, небольшие размеры и масса, возможность их абсолютной градуировки, легкость автоматизации. К недостаткам кулонометрических газоанализаторов относятся: малая избирательность, необходимость периодической смены электролита.

Наиболее эффективное средство повышения избирательности — использование проницаемых мембран. Для индикаторных электродов наиболее часто применяют серебро, золото, платину.

Кулонометрический метод позволяет определить концентрацию молекулярного кислорода в газовых смесях до $10^{-3} \%$ (об.). В настоящее время для определения меньших концентраций широко используют кулонометрические газоанализаторы с твердыми, загущенными и жидкими электролитами [33—36].

Потенциометрический метод. Сущность метода заключается в измерении электродвижущих сил обратимых электрохимических цепей, когда рабочий электрод имеет потенциал, близкий к равновесному значению.

При соприкосновении двух металлов, металла с раствором, двух растворов и т. п. между ними образуется разность потенциалов, которая известна как потенциал границы раздела фаз. Для потенциометрии наиболее важным является потенциал, возникающий между металлом и раствором. При погружении металлического электрода в раствор, содержащий ионы этого же металла, между твердой и жидкой фазами устанавливается равновесие



где Me^{Z+} — элемент с соответствующей валентностью Z .

Электродный потенциал, возникший при границе металл — раствор, называют равновесным потенциалом.

Электрод, погруженный в раствор, представляет собой так называемый полуэлемент. Непосредственно измерить потенциал отдельного электрода невозможно, для его определения используют косвенный метод, основанный на сравнении значения потенциала одного электрода со значением потенциала другого электрода.



. Два электрода, погруженные в соответствующие растворы, имеют свои собственные, характерные для данных условий потенциалы и образуют гальванический элемент, напряжение которого равно алгебраической разности этих потенциалов.

Напряжение гальванического элемента называется электродвижущей силой (э. д. с.) элемента, ее вычисляют по формуле:

$$\text{э. д. с.} = E_a - E_k,$$

где E_a — потенциал анода, E_k — потенциал катода.

При измерении э. д. с. гальванического элемента абсолютные значения потенциалов обоих электродов остаются неизвестными. Поэтому в качестве сравнительного выбирают электрод, с потенциалом которого можно сравнивать потенциалы других электродов.

Стандартные электроды должны удовлетворять следующим требованиям [37]:

потенциалоопределяющая электродная реакция должна быть термодинамически обратимой;

электроды должны быть слабо поляризуемыми, т. е. незначительно изменять свой потенциал при прохождении тока; обладать высокой воспроизводимостью и сохранять постоянство потенциала при длительном хранении и при работе в различных условиях.

Перечисленным требованиям соответствуют электроды, наиболее широко используемые в электрохимических методах анализа: водородный, каломельный, хлорсеребряный электроды и др.

Зависимость равновесного потенциала электрода от концентрации определяемого компонента при температуре 25 °С выражается видоизмененным уравнением Нернста:

$$E = E_0 + [0,05916 / (ne)] \lg C, \quad (19)$$

где E_0 — нормальный электродный потенциал; C — концентрация определяемого компонента (ионов), зависящая от числа моль-ионов в 1 л.

Для реакции



при температуре 25 °С нормальный потенциал равен +1,23 В.

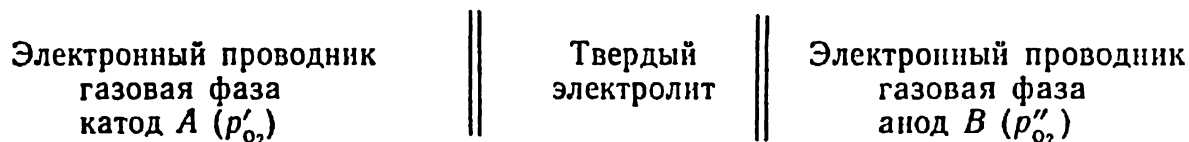
Для определения концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях с помощью приборов, принцип действия которых основан на потенциометрическом методе, в основном используют твердые электролиты.

Использование твердых электролитов. Твердые электролиты — твердые тела, электропроводность которых обусловлена переносом ионов. Использование их в электрохимических анализаторах обеспечивает избирательность анализа, что позволяет создать образцовые аналитические приборы соответствующих разрядов [38—41].

Электрохимические ячейки с твердыми электролитами используют в двух режимах: потенциометрическом и кулонометрическом.

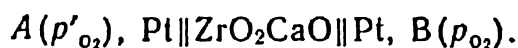


В потенциометрическом режиме э. д. с. возникает непосредственно в области границ трех фаз электрод — твердый электролит — газовая фаза. При этом э. д. с. не зависит от того, какой электропроводящий материал (плотный или порошкообразный) применяют в качестве электрода, так как для образования потенциала растворение компонентов газа в электродном слое не является необходимым. Такому механизму образования э. д. с. соответствует следующая запись электрохимической ячейки:



где p'_{O_2} — парциальное давление кислорода; $(P'_{\text{O}_2}/p''_{\text{O}_2})$.

Если в качестве электронного проводника использовать платину, а в качестве ТЭ — диоксид циркония, стабилизированный монооксидом кальция (ZrO_2CaO), который образует электролит с кислородоионной проводимостью, то в сокращенном виде формула такой электрохимической ячейки может быть записана в виде [42]:



Э. д. с. такой электрохимической ячейки выражается видоизмененным уравнением Нернста:

$$E = (RT/4F) \ln (p'_{\text{O}_2}/p''_{\text{O}_2}).$$

Электродвижущую силу твердоэлектролитной ячейки в потенциометрическом режиме определяют как разность двух электродных потенциалов: потенциала рабочего электрода (электрода, реагирующего на определяемый компонент пробы АГС) и электрода сравнения.

Если электрод сравнения омывается чистым кислородом с давлением $0,9807 \cdot 10^5$ Па, а рабочий электрод — пробой АГС с парциальным давлением кислорода p_{O_2} , то разность потенциалов между электродами (в мВ) выразится уравнением:

$$\Delta E = 0,4959T (4,9915 - \lg p_{\text{O}_2}). \quad (21)$$

В твердоэлектролитной ячейке камера 1 разделена на две части мембраной 2 из ТЭ (рис. 9, а). На поверхность мембраны нанесены газопроницаемые электроды 3, выполненные из металла, не вступающего в химическое взаимодействие с пробой АГС. С одной стороны мембрана омывается сравнительным газом с известной концентрацией кислорода, а с другой — пробой АГС. Разность потенциалов между электродами является функцией концентрации кислорода в пробе АГС.

На потенциометрическом методе основан принцип действия газоанализаторов для определения кислорода „Циркон“ и „Флюорит“ [43].

Недостатки потенциометрических твердоэлектролитных газоанализаторов — необходимость иметь сравнительную газовую

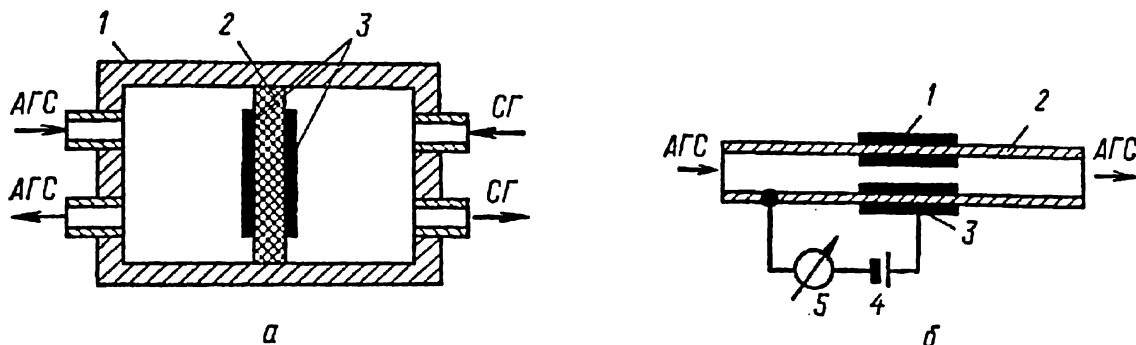


Рис. 9. Твердоэлектролитная ячейка:

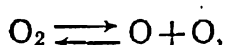
а — в потенциометрическом режиме: 1 — камера; 2 — мембрана; 3 — электроды; *б* — в кулонометрическом режиме: 1, 3 — электроды; 2 — твердоэлектролитная ячейка; 4 — источник постоянного тока; 5 — прибор для измерения силы тока

смесь и с высокой точностью поддерживать заданную температуру в рабочей зоне.

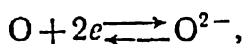
В твердоэлектролитных ячейках, работающих в кулонометрическом режиме, эти недостатки отсутствуют.

В кулонометрическом режиме проба АГС поступает в ячейку 2 (рис. 9, б), выполненную из ТЭ в виде трубки, на внешнюю и внутреннюю поверхность которой нанесены электроды 1 и 3. К электродам приложено напряжение от источника постоянного тока 4 и последовательно с ними подключен прибор для измерения электрического тока 5.

Молекулы кислорода из пробы АГС диффундируют к поверхности внутреннего электрода и, сорбируясь на нем, диссоциируют на атомы



которые в свою очередь ионизируются за счет электронов электрода



проникая к границе раздела газ — электрод — электролит.

Под напряжением ионы кислорода переносятся через электролит к внешнему электроду, на котором ионы, отдавая электроны во внешнюю цепь, рекомбинируют до молекулярного кислорода, отходящего в окружающую атмосферу. Таким образом, во внешней цепи электрохимической ячейки возникает электрический ток. В установившемся режиме, когда осуществляется практически полный перенос кислорода из пробы АГС, расход газа через твердоэлектролитную ячейку постоянный. Зависимость между током переноса и концентрацией кислорода пробы АГС выражается соотношением, выведенным на основе закона Фарадея:

$$I = Q C n F / M, \quad (22)$$

где Q — расход пробы АГС; C — концентрация кислорода в пробе АГС; M — молекулярная масса кислорода.

Кроме процессов окисления и восстановления кислорода на электродах никаких реакций, связанных с образованием новых

веществ в твердоэлектrolитных ячейках, не происходит, т. е. ячейка является обратимой. В этом заключается принципиальное отличие и одно из существенных преимуществ данных ячеек по сравнению с жидкостными электрохимическими ячейками. Преимуществами этих ячеек являются также широкий диапазон измерений, малая инерционность, возможность расчета градуировочной характеристики, простота аппаратного оформления. Твердые электролиты обладают высокой устойчивостью к механическим воздействиям, работоспособностью в широком интервале температур, имеют большой срок службы, легко поддаются миниатюризации.

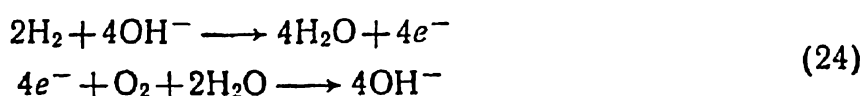
Недостатки ячеек: трудность обеспечения хорошей адгезии электродов к твердому электролиту в течение длительного времени работы при высоких температурах и необходимость создания высокой рабочей температуры твердого электролита (от 500 до 1200 °C).

1.5.3. Использование топливных элементов

В основе действия топливного элемента лежит реакция окисления водорода кислородом с выделением тепла:



Эту реакцию можно проводить таким образом, чтобы в реакционной системе возникал электрический ток, т. е. осуществлялось направленное движение заряженных частиц (электронов). Для этого необходимо создать замкнутую электрическую цепь, состоящую из электролита (источника ионов) и двух электродов, к одному из которых подводится водород, а к другому — кислород. В такой электрохимической ячейке происходят следующие процессы:



В сумме эти две реакции дают реакцию (23).

Основными элементами топливного элемента являются: анод, катод и электролит, т. е. те же элементы, что и в любом электрохимическом анализаторе.

При определении концентрации газов и паров с помощью топливных элементов электролитом могут служить как жидкие электролиты, так и твердые [44—53]. При использовании твердого носителя ионов, например синтетической полимерной ионообменной мембраны, устраняются недостатки, присущие ячейкам с жидким электролитом. Наличие в полимерной структуре мембраны неподвижных ионных групп и одновременно находящихся в равновесии с ними и способных к обмену подвижных ионов, используемых для переноса тока, способствуют тому, что концентрация ионов в отмытой мембране и ее проводимость не изменяются в процессе работы ячейки длительное время. Упрощается



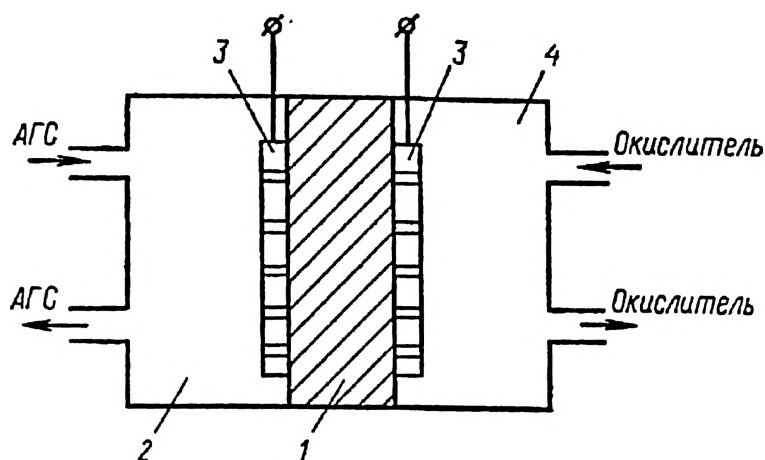


Рис. 10. Схема топливного элемента, используемого в качестве газоанализатора:
1 — ионнообменная мембрана; 2, 4 — рабочая и сравнительная камеры; 3 — электроды

также изготовление электродов, так как роль последних могут выполнять металлические сетчатые электроды, прижатые к боковым поверхностям мембраны с обеих ее сторон.

Схема топливного элемента, используемого для определения концентрации газообразных веществ, показана на рис. 10. Ионнообменную мембрану 1 вместе с плотно прижатыми к ней с обеих сторон металлическими активными сетчатыми электродами 3 помещают в камеру и таким образом разделяют ее на две части: рабочую 2 и сравнительную 4. В рабочую камеру 2 поступает проба АГС, содержащая определяемый компонент, а в сравнительную подается чистый газ, являющийся восстановителем или окислителем.

При определении концентрации молекулярного кислорода в сравнительную камеру можно подавать, например водород.

При одновременной подаче с постоянными скоростями пробы АГС с одной стороны и чистого газа (окислителя или восстановителя) с другой — на границе раздела мембрана — активированные электроды возникает электрохимическая реакция «холодного горения» (реакция происходит при комнатной температуре) определяемого компонента, сопровождаемая появлением разности потенциалов между электродами. Эта разность потенциалов, или электрического тока, является функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС.

1.5.4. Термокондуктометрический метод

Теплопроводность многих газовых смесей зависит от концентрации компонентов, составляющих данную смесь [54, 55]:

$$\lambda = \sum_{i=1} C_i \lambda_i, \quad (25)$$

где λ — теплопроводность газовой смеси; C_i — концентрация компонентов газовой смеси; λ_i — теплопроводность компонентов газовой смеси; i — число компонентов газовой смеси.

Если газовая смесь бинарная и ее компоненты имеют разные теплопроводности [56], концентрацию одного из компонентов определяют по изменению теплопроводности смеси. Для анализа многокомпонентной смеси термокондуктометрический метод применяют в случае, когда коэффициенты теплопроводностей неопределяемых компонентов незначительно различаются между собой и резко отличаются от коэффициента теплопроводности определяемого компонента или когда объемное соотношение неопределяемых компонентов не изменяется.

Тогда уравнение (25) можно представить в виде:

$$\lambda = C_1 \lambda_1 + (1 - C_1) \lambda_{\text{нн}}, \quad (26)$$

где C_1 , λ_1 — соответственно концентрация и теплопроводность, определяемого компонента пробы АГС; $\lambda_{\text{нн}}$ — теплопроводность смеси неопределяемых компонентов пробы АГС.

Соотношение (25) справедливо лишь для некоторых бинарных смесей, например воздух — метан, воздух — диоксид углерода. Такие смеси как воздух — пары воды, воздух — аммиак проявляют нелинейную зависимость.

Для многокомпонентных смесей одно и то же значение теплопроводности может соответствовать разным составам смесей. Поэтому вопрос об использовании термокондуктометрического метода для определения состава такой смеси или для определения концентрации одного из компонентов этой смеси решается отдельно для каждой конкретной газовой смеси.

Перенос тепла происходит в соответствии с законом Фурье [57], согласно которому плотность теплового потока через сечение F пропорциональна градиенту температуры в направлении потока, а теплопроводность среды λ является коэффициентом пропорциональности:

$$\frac{1}{F} \frac{dQ}{d\tau} = -\lambda \text{ grad } T. \quad (27)$$

При заданном тепловом потоке функцией теплопроводности среды является градиент температуры:

$$\text{grad } T = -\frac{1}{F} \frac{1}{\lambda} \frac{dQ}{d\tau}. \quad (28)$$

Физический смысл коэффициента теплопроводности λ , Вт/(м·К), вытекает из соотношения [58]:

$$\lambda = \frac{Q}{dT/dx St}, \quad (29)$$

где Q — количество теплоты, перенесенное за время t через поверхность площадью S в направлении нормали x к этой поверхности в сторону убывания температуры; dT/dx — градиент температуры.

Из кинетической теории газов известно, что коэффициент теплопроводности газа тем больше, чем меньше диаметр молекулы



и выше температура и теплоемкость газа, что следует из соотношения:

$$\lambda = \frac{K_E C_V a V_{cp}}{2d^2(1 + B/T)}, \quad (30)$$

где K_E — коэффициент, зависящий от энергии соударения двух молекул; C_V — теплоемкость 1 моль-молекул при постоянном объеме; a , B — постоянные; d — диаметр молекулы; T — абсолютная температура; V_{cp} — средняя скорость молекул.

Из уравнения следует также, что газы с большой молекулярной массой обладают низкой теплопроводностью и, наоборот, газы с малой молекулярной массой обладают высокой теплопроводностью.

Определение состава газовых смесей термокондуктометрическим методом сводится к измерению теплового потока при заданном распределении температуры или к определению температуры в той или иной точке (на поверхности) исследуемого объема при заданном значении теплового потока.

Классическими измерительными схемами термокондуктометрических газоанализаторов являются мост Уитстона и его усложненные варианты.

В схеме неравновесного моста (рис. 11) реализуется постоянство теплового потока. Питание моста осуществляется с помощью стабилизатора тока. Выходное напряжение $U_{вых.н}$ измеряемое в диагонали съема моста, пропорционально $\Delta\lambda$ [59—62]:

$$U_{вых.н} = \frac{i}{2} R \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \frac{\Delta\lambda}{\lambda}. \quad (31)$$

где R_0 — сопротивление терморезистора при температуре 0°C .

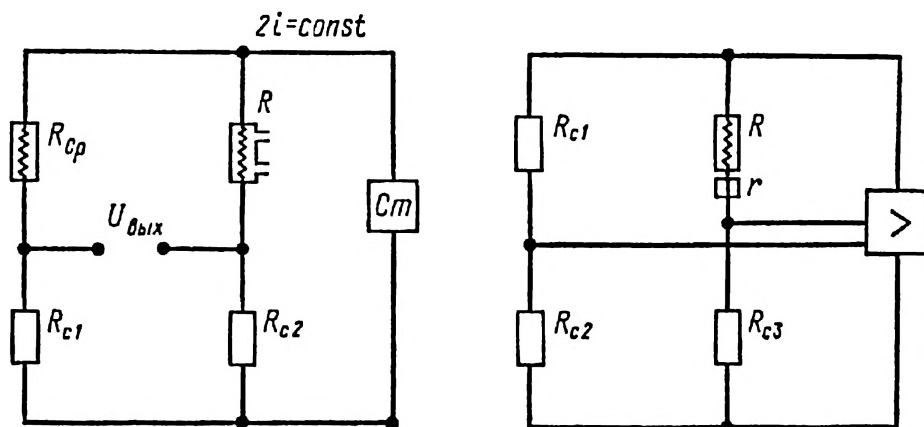


Рис. 11. Схема неравновесного моста с постоянным тепловым потоком:

R — рабочий чувствительный элемент; R_{cp} — сравнительный чувствительный элемент; R_{c1} , R_{c2} — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; $Cт$ — стабилизатор тока; $U_{вых}$ — выходное напряжение

Рис. 12. Схема равновесного моста с постоянной температурой рабочего чувствительного элемента:

R — рабочий чувствительный элемент; R_{c1} , R_{c2} , R_{c3} — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; r — добавочный резистор

В схеме равновесного моста (рис. 12) реализуется постоянство температуры терморезистора. Терморезистор R является частью системы обратной связи, подавляющей колебания (изменения) сопротивления и температуры терморезистора, вызванные изменением теплопроводности, изменением тока нагрева терморезистора и напряжения питания. Выходное напряжение $U_{\text{вых.р.}}$, измеряемое в диагонали съема моста, пропорционально $\Delta\lambda$ [63]:

$$U_{\text{вых.р.}} = \frac{U_0}{2} \frac{\Delta\lambda}{\lambda}, \quad (32)$$

где U_0 — напряжение питания моста при $\Delta\lambda = 0$.

Сопоставление уравнений (31) и (32) выявляет важную особенность равновесного моста, заключающуюся в том, что чувствительность в этом случае зависит только от выбранного значения напряжения питания моста U_0 и не зависит от сопротивления терморезистора. Из этого следует три важных для практики вывода [64]:

для расчета выходного сигнала равновесного моста необходимы минимум исходных данных: U_0 и $\Delta\lambda/\lambda$, в то время как для расчета выходного сигнала неравновесных мостов в соответствии с (31) надо располагать характеристикой $R = f(i)$ терморезистора;

выходной сигнал равновесного моста не зависит от типа терморезистора, поскольку его характеристики не входят в уравнение (32);

уровень выходного сигнала в равновесных мостах не зависит от температуры и сопротивления терморезистора (отношения R/R_0), что позволяет получить необходимые уровни выходных сигналов даже при очень небольших перегревах терморезистора относительно стенок измерительной камеры, если при этом остается постоянным значение U_0 .

Действительно, значение U_0 определяется только значением сопротивления R_3 , максимальная температура реализуется при $r = 0$, а при увеличении значения r температура терморезистора уменьшается без потери чувствительности. Снижение температуры терморезистора без потери чувствительности (что в неравновесных мостовых схемах невозможно) позволяет уменьшить потери тепла, естественную и вынужденную конвекцию в измерительной камере. Поскольку вследствие постоянства температуры терморезистора эти потери остаются постоянными при любых значениях теплопроводности и состава газовой смеси, появляется

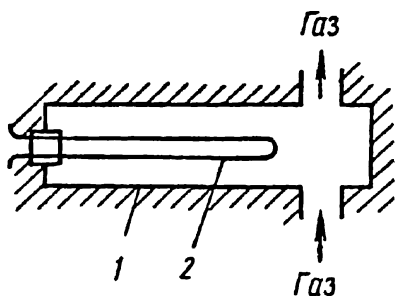


Рис. 13. Схема измерительной камеры с применением термокондуктометрического метода анализа состава:

1 — цилиндрическая камера; 2 — терморезистор

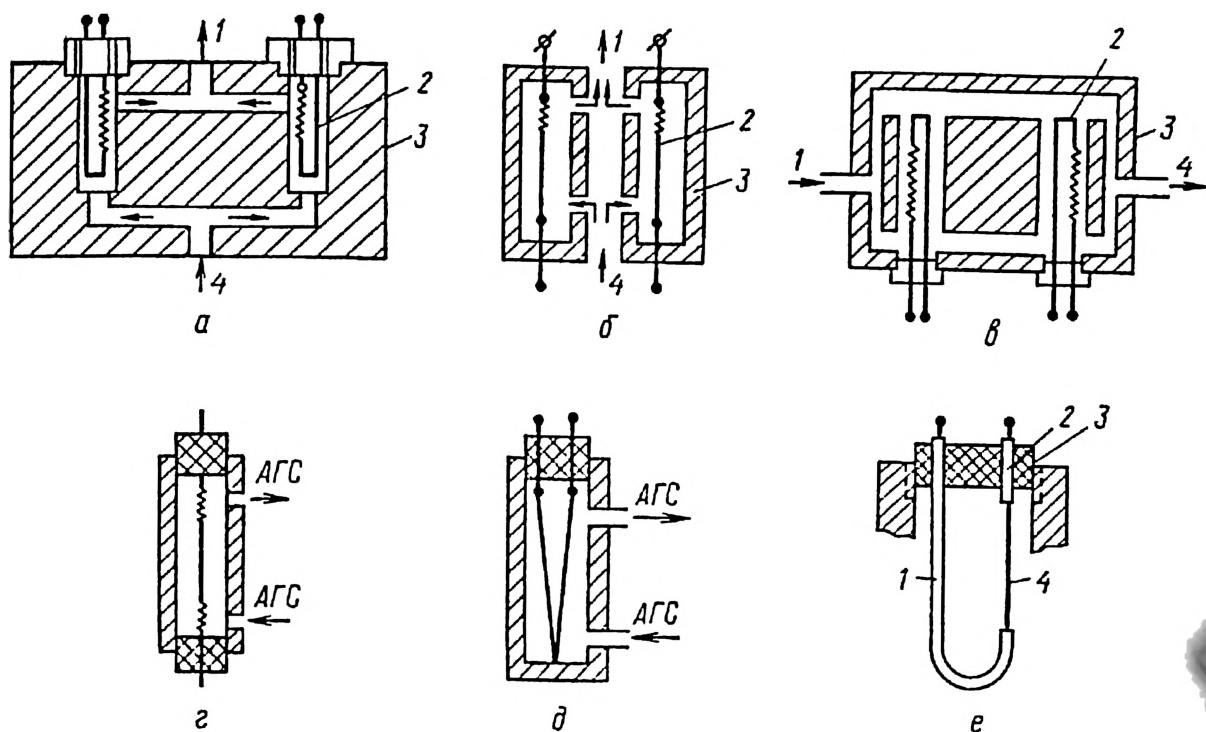


Рис. 14. Измерительные камеры термокондуктометрических газоанализаторов: *а* — проточная камера; *б* — диффузионная камера: 1, 4 — штуцеры для выхода и входа пробы АГС; 2 — измерительная камера; 3 — корпус; *в* — полудиффузионная камера: 1, 4 — штуцеры для входа и выхода пробы АГС; 2 — измерительная камера; 3 — корпус; *г* — расположение чувствительного элемента в измерительной камере; *д* — V-образная форма чувствительного элемента; *е* — быстросъемное расположение чувствительного элемента: 1 — несущая стойка; 2 — токоотвод; 3 — держатель; 4 — чувствительный элемент

возможность анализа состава при незначительных дополнительных погрешностях от переменной скорости (расхода) и давления АГС.

Схема измерительной камеры с применением термокондуктометрического метода анализа состава показана на рис. 13.

По оси цилиндрической камеры 1, через которую пропускают АГС, расположен нагреваемый током терморезистор 2, выполняющий таким образом одновременно роль нагревателя и измерителя температуры

Газовые камеры могут быть проточными, диффузионными и полудиффузионными.

Проточная камера (рис. 14, *а*) состоит из корпуса 3, измерительных камер 2, штуцера 4 для входа и штуцера 1 для выхода АГС. Такие камеры весьма чувствительны к изменению расхода АГС.

Диффузионная камера состоит, так же как и проточная, из корпуса 3, измерительных камер 2, штуцера 4 для входа и штуцера 1 для выхода АГС. Анализируемая газовая смесь попадает в камеры диффузионно.

В отличие от проточных диффузионные камеры (рис. 14, *б*) нечувствительны к колебаниям расхода АГС, однако обладают большим запаздыванием.

Полудиффузионные камеры (рис. 14, *в*) мало зависят от изменения расхода АГС и удовлетворяют динамическим характе-

ристикам. Камера состоит из корпуса 3, измерительных камер 2, штуцера 1 для входа и штуцера 4 для выхода АГС.

Анализируемая газовая смесь поступает к измерительным камерам 2, размещенным в корпусе 3, проточно через штуцер 1, а собственно в камеру — диффузионно.

Чувствительные элементы термокондуктометрических газоанализаторов выполняют из платиновой проволоки диаметром от 0,02 до 0,05 мм в виде нити, закрепленной на выводах с помощью цилиндрических пружинок (рис. 14, з). В ряде случаев используют V-образную форму чувствительного элемента (рис. 14, д), натяг которого обеспечивается одной цилиндрической пружиной.

Для быстрой смены ЧЭ размещают на легкоъемном несущем держателе 3 (рис. 14, е), на котором находятся несущая стойка 1 и токоотвод 2, между которыми закреплен ЧЭ 4.

Параметры камеры и ЧЭ влияют на метрологические характеристики газоанализатора, в частности на чувствительность, которая зависит от радиуса камеры, длины нити ЧЭ и потерь тепла в камере [32].

С помощью термокондуктометрического метода анализа в настоящее время решается более 16 % всех газоаналитических задач.

Преимущества метода: можно определять концентрацию широкого класса газов, в том числе кислорода; небольшая погрешность измерения; простота аппаратного оформления; высокая надежность и низкая стоимость обслуживания в эксплуатации газоанализаторов; относительно невысокая стоимость газоанализаторов.

Недостатки метода [65]: отсутствие избирательности; определение концентрации кислорода ограничивается кислородо-водородной и гелиевокислородной смесями; метод непригоден для определения концентрации молекулярного кислорода в присутствии азота; на показания прибора влияют температура и давление как окружающей среды, так и АГС, а также влажность АГС.

1.5.5. Акустический метод

При газовом анализе из показателей, характеризующих звуковые волны, наибольший интерес представляет скорость распространения волны или скорость звука, которая равна длине пути, проходимого волновым возмущением среды в течение одной секунды.

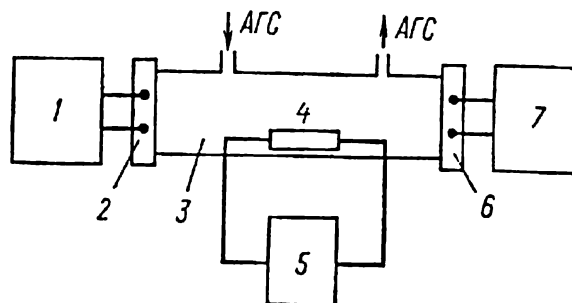
Скорость звука зависит от свойств среды (плотности и упругости), в которой он распространяется. В среднем скорость звука в воздухе при температуре $\approx 20^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении 101,08 кПа составляет 310 м/с.

Определение концентраций некоторых компонентов газовой смеси, в том числе кислорода, акустическим методом основано на



Рис. 15. Принцип действия акустического газоанализатора:

1 — звуковой генератор; 2 — телефон; 3 — измерительная камера; 4 — терморезистор; 5 — электрический мост; 6 — микрофон; 7 — осциллограф



зависимости скорости распространения звука v в АГС от свойств последней:

$$v = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} = \sqrt{\gamma p V} = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}. \quad (33)$$

где γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_v ; p — давление; ρ — плотность; V — объем; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; M — молекулярная масса.

Для бинарных газовых смесей в первом приближении можно записать:

$$v = \sqrt{\frac{\gamma_{см} RT}{C_1 M_1 + (1 - C_1) M_2}}, \quad (34)$$

где $\gamma_{см}$ — отношение теплоемкости компонентов; C_1 — концентрация определяемого компонента АГС; M_1, M_2 — молекулярные массы компонентов АГС.

Скорость звука в кислороде (при 0 °С и 42,3 кГц) равна 314 м/с и при наличии кислородсодержащих бинарных газовых смесей концентрация кислорода может быть определена акустическим методом.

Принцип действия акустического газоанализатора рассмотрен на рис. 15. Измерительная камера газоанализатора представляет собой трубку 3 из дюралюминия длиной 30 и диаметром 5 см. На одном конце трубки устанавливают источник звука (телефон) 2, а на другом — приемник звука (микрофон) 6. Для получения электрических колебаний используют звуковой генератор 1. В качестве фазового индикатора применяют осциллограф 7. При совпадении фаз (точнее, при их разности, кратной 2π) телефона и микрофона эллипс на экране осциллографа превращается в отрезок прямой. Этот момент фиксируется с большой точностью. Для измерения температуры АГС в трубку помещен терморезистор 4, соединенный с электрическим мостом 5.

Пользуясь градуировочным графиком, предварительно построенным по газовым смесям в координатах частота настройки — сопротивление терморезистора, определяют концентрацию молекулярного кислорода в АГС. Продолжительность анализа не более 30 с, абсолютная погрешность не превышает $\pm 0,3\%$ [66].

1.5.6. Пневматический метод

Этот метод анализа состава основан на зависимости между газодинамическими параметрами определяемого компонента и его концентрацией.

Особенность газоаналитических приборов, в которых используются элементы и узлы пневмоавтоматики, состоит в том, что проточное сопротивление пневматического резистора зависит не столько от свойств самого резистора, сколько от свойств протекающего в нем газа.

Чувствительными элементами в пневматических газоанализаторах служат дроссели или пневматические резисторы с ламинарным (струйным) или турбулентным (вихревым) истечением газа: капилляры, диафрагмы сопла, а также различного рода источники пневматических колебаний.

Измеряемыми физическими величинами в таких газоанализаторах являются газодинамические параметры: вязкость, плотность или их комбинация, а также показатель адиабаты — величина, равная отношению теплоемкостей АГС, определенных при постоянном давлении (c_p) и постоянном объеме (c_v).

Подводимая к входу пневматического резистора проба АГС, протекая через него, создает определенный перепад давлений, подобно тому как электрический ток, проходя через резистор, создает падение напряжения.

Ламинарное сопротивление дросселя возрастает с увеличением вязкости протекающей по нему АГС, а турбулентное сопротивление — с увеличением плотности АГС. Это значит, что при течении АГС через ламинарный дроссель разность давлений до и после дросселя отражает динамическую вязкость газа μ , если поддерживаются постоянными абсолютное давление его перед дросселем и его объемный расход. Если же поддерживать постоянным массовый расход газа, то разность давлений прямо пропорциональна кинематической вязкости:

$$\nu = \mu / \rho,$$

где ρ — плотность газа.

Таблица 6. Значение сводного параметра ρ/μ^2 для некоторых газов [67]

Газ	Химическая формула	ρ/μ^2	Газ	Химическая формула	ρ/μ^2
Воздух	—	1	Диоксид углерода	CO ₂	2,3280
Гелий	He	0,1197	Ацетилен	C ₂ H ₂	2,3750
Водород	H ₂	0,2920	Сероводород	H ₂ S	2,4100
Кислород	O ₂	0,8810	Ксенон	Xe	2,9230
Аргон	Ar	0,9230	Этилен	C ₂ H ₄	3,1100
Азот	N ₂	1,0160	Этан	C ₂ H ₆	4,0600
Монооксид углерода	CO	1,0550	Хлор	Cl ₂	4,4550
Метан	CH ₄	1,5180	Диоксид серы	SO ₂	4,6500
Криптон	Kr	1,5420	Пропан	C ₃ H ₈	7,7900
Аммиак	NH ₃	1,9240			

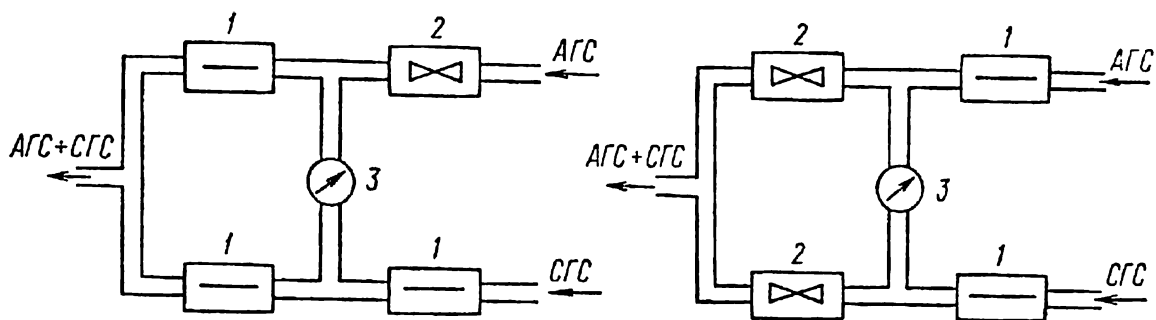


Рис. 16. Схемы газоанализаторов с пневматическими мостовыми преобразователями:

1 — капилляры; 2 — диафрагмы; 3 — измеритель перепада давления

При течение АГС через турбулентный дроссель разность давлений отражает плотность газа ρ .

На практике при определении концентрации веществ, в том числе кислорода, измеряют не вязкость и плотность веществ, а сводный параметр ρ/μ^2 или μ^2/ρ ; для этого последовательно соединяют разнотипные дроссели.

Данные, характеризующие состав АГС в зависимости от сводного параметра, приведены в табл. 6.

Основным узлом любого пневматического газоанализатора является измерительная схема.

В пневматических газоанализаторах наибольшее применение нашли мостовые измерительные схемы. На рис. 16 представлены четырехплечие мостовые измерительные схемы пневматических газоанализаторов. В обоих случаях по одной ветви моста протекает сравнительный газ (газовая смесь) постоянного состава, а по другой — проба АГС. Если через $R = \Delta p / Q$ обозначить пневматическое сопротивление дросселя (где Δp — перепад давления на дросселе, Q — объемный расход газа через дроссель), то по аналогии с электрическими цепями можно написать:

$$R_{\text{турб}} = \frac{1}{K S_d} \sqrt{\frac{\Delta p}{2}} \rho, \quad R_{\text{лам}} = \frac{128 l}{\pi d^4} \mu, \quad (35)$$

где $R_{\text{турб}}$, $R_{\text{лам}}$ — пневматические сопротивления турбулентного и ламинарного дросселей; K — коэффициент расхода турбулентного дросселя; S_d — площадь поперечного сечения дросселя; ρ — плотность пробы АГС; l — длина ламинарного дросселя; d — диаметр дросселя; μ — динамическая вязкость дросселя.

Из приведенных зависимостей следует, что при изменении состава пробы АГС соответственно изменяются сопротивления ламинарного и турбулентного плеч моста, а следовательно, и перепад давления на диагонали съема моста, так как изменяются ρ и μ пробы АГС. Таким образом, Δp является функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС.

1.5.7. Ионизационный метод

Существуют различные способы ионизации газовой среды: ионизация электронным ударом; возбуждение электронным ударом; ионизация возбужденными (метастабильными) атомами; фотоионизация; ионизация пламенем; ионизация электрическим разрядом; ионизация радиоактивным излучением; захват медленных электронов молекулами определяемого компонента и др.

Сущность ионизационного метода анализа состава при любом способе ионизации пробы АГС состоит в функциональной зависимости силы ионного тока от концентрации определяемого компонента пробы АГС.

Ионизационный метод анализа — один из наиболее распространенных методов для определения концентрации компонентов газовых сред, особенно в хроматографии. Данный метод анализа обладает высокой чувствительностью, порог его чувствительности равен концентрации $1 \cdot 10^{-9}$ мг/л [56]. Одна из модификаций метода — масс-спектрометрия с использованием счетчиков ионов, с помощью которой определяют отдельные молекулы.

Для определения концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях используют следующие модификации ионизационного метода: ионизацию возбужденными (метастабильными) атомами с использованием ионизирующих свойств радиоактивных излучений; ионизацию электрическим разрядом; захват медленных электронов молекулами кислорода.

Ионизация возбужденными (метастабильными) атомами. В ионизационную камеру вместе с гелием или неоном (ионизирующими веществами) подают пробу АГС. При облучении газовой смеси радиоактивным излучением, например β -излучением, в электрическом поле происходит ионизация ионизирующего вещества, молекулы которого переходят в метастабильное состояние, и при взаимодействии (столкновении) с молекулами кислорода пробы АГС возвращаются в устойчивое состояние, испуская электромагнитное излучение, а молекулы кислорода пробы АГС ионизируются, так как потенциал возбуждения гелия и неона больше потенциала ионизации кислорода. Значение тока ионизации $I_{\text{и}}$ является функцией концентрации молекулярного кислорода C_{O_2} АГС и определяется согласно формуле [68]:

$$I_{\text{и}} = \frac{C_{O_2} A (X + Y) + BX}{C_{O_2} A [1 - a e^{b(U-1)}] + B}, \quad (36)$$

где A , B , a , b — постоянные; X — первоначальная концентрация свободных электронов в ионизационной камере; Y — начальная концентрация метастабильных атомов; U — напряжение.

Минимальная концентрация молекулярного кислорода, которую можно определить с помощью ионизации возбужденными (метастабильными) атомами, находится в пределах от 10^{-8} до 10^{-11} г/л.



Ионизация электрическим разрядом. Для определения концентрации постоянных газов наиболее удобной является область отрицательного коронного разряда в связи с высокой чувствительностью к постоянным газам и большой стабильностью разрядного тока [69, 70]. В этой области наличие в пробе АГС молекулярного кислорода и азота вызывает уменьшение разрядного тока, а наличие аргона и водорода — его увеличение.

Определение концентраций 10^{-5} — $10^{-6}\%$ (об.) постоянных газов с помощью отрицательного коронного разряда в гелии — простой и удобный метод определения микроконцентраций этих газов после хроматографического разделения. Большим преимуществом детекторов является также нечувствительность к изменениям температуры и малая чувствительность к изменениям скорости газа-носителя.

Для определения концентраций молекулярного кислорода в гелии или в аргоне в пределах от $3 \cdot 10^{-3}$ до 0,1 % (об.) используется также область дугового разряда [71]. Дуговой разряд осуществляют между графитовыми электродами. Излучение регистрируют спектрографом.

Использование коронного и дугового разрядов выгодно отличается от использования высокочастотного разряда, так как не требуется применения специального электронного генератора.

Захват медленных электронов. Ионизационные преобразователи состав — свойство, принцип действия которых основан на захвате медленных электронов атомами газа, обладающих сродством к электрону, каким является кислород, работают при пониженном (10—50 В) напряжении в ионизационных камерах. Захват электронов сопровождается появлением отрицательных ионов и резким уменьшением ионного тока. Значение последнего является функцией концентрации кислорода в пробе АГС.

1.5.8. Оптические методы

Молекулярный кислород в ближней ИК-области спектра (от 0,75 до 15 мкм) не поглощает излучение, в видимой области спектра молекулярный кислород слабо поглощает; в УФ-области спектра молекулярный кислород имеет полосы поглощения от 195 до 130 нм.

В области от 130 до 110 нм молекулярный кислород прозрачен, а от 110 до 30 нм лежит область сплошного поглощения молекулярного кислорода. Максимум поглощения излучения молекулярного кислорода расположен на длине волны около 145 нм [72].

Фотометрический метод. Фотометрические методы определения концентрации молекулярного кислорода в видимой области спектра основаны на реакциях окисления органических и неорганических веществ. Из органических веществ, которые взаимодействуют с кислородом и применяются для его фотометрического определения, используют следующие окислительно-восстанови-

тельные индикаторы [73, 74]: индигокармин в лейкоформе, антрахинон- α -сульфокислоту, сафранин Т, метиленовый голубой.

Концентрацию кислорода определяют с помощью индигокармина, представляющего собой мелкокристаллический порошок, раствор которого в воде окрашен в интенсивный синий цвет. При восстановлении индигокармина образуется бледно-желтое лейкооснование, которое при взаимодействии с кислородом окисляется до индигокармина, и раствор окрашивается снова в синий цвет.

В атмосфере инертного газа отбирают измеренный объем восстановленного индигокармина, помещают в кювету спектрофотометра и пропускают через раствор определенный объем пробы АГС. Измеряют оптическую плотность (при длинах волн 410, 555 и 620 нм) и по градуировочному графику находят концентрацию молекулярного кислорода в пробе АГС.

Основные недостатки окислительно-восстановительных индикаторов — небольшая чувствительность (0,1 мкг/л), неустойчивость аналитических форм и не всегда достаточная избирательность.

Пирогаллол, пирокатехин, 2,4-диаминофенол и другие ароматические окси- и диоксисоединения взаимодействуют с кислородом с образованием окрашенных продуктов реакции.

Определение концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях раствором пирогаллола основано на способности кислорода окрашивать щелочной раствор пирогаллола. Окраску раствора сравнивают с раствором иода определенной концентрации. Минимальная концентрация кислорода, которую определяют с помощью пирогаллола, составляет 0,01 % (об.).

Большинство фотометрических методов определения концентрации молекулярного кислорода основано на реакциях окисления неорганических соединений, которые затем взаимодействуют с органическими и неорганическими веществами с образованием окрашенных соединений. В качестве восстановителей кислорода в щелочной среде часто применяют соли марганца(II), железа(II), хрома(II) и (III). После поглощения кислорода определяют окисленные формы этих веществ и пересчитывают на концентрацию кислорода.

Широко применяется фотоколориметрическое определение концентрации молекулярного кислорода, основанное на окислении бесцветного медно-аммиачного раствора полухлористой одновалентной меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ в двухвалентную медь кислородом, который содержится в пробе АГС. При этом бесцветный раствор одновалентной меди окрашивается двухвалентной медью в синий цвет. Полученную окраску сравнивают с окраской заранее приготовленного стандартного раствора и по изменению интенсивности окраски вычисляют концентрацию молекулярного кислорода в пробе АГС.

Фотометрический метод, основанный на окислении иона одновалентной меди в ион двухвалентной меди кислородом, содержащимся в пробе АГС, рекомендован для определения концент-



рации молекулярного кислорода в пределах от 0,001 до 1,0 % (об.) при аттестации поверочных газовых смесей [75]. Ион двухвалентной меди образует с аммиаком комплексное соединение, окрашенное в синий цвет. Интенсивность полученной окраски сравнивают с окраской стандартных растворов, содержащих аммиак и различные известные концентрации иона двухвалентной меди. Относительная погрешность определения концентрации молекулярного кислорода не превышает $\pm 5-10\%$.

При определении концентрации молекулярного кислорода $10^{-7}\%$ (об.) и менее в газовых смесях используют фотометрический метод с предварительной сорбцией кислорода из пробы АГС посредством силикагеля. Потом десорбируют кислород и подают в анализатор. Всего через анализатор проходит ≈ 1 л обогащенной кислородом пробы АГС, что соответствует увеличению концентрации кислорода примерно в 10^3 раз. Концентрацию кислорода определяют по синему окрашиванию медно-аммиачного раствора.

Концентрацию молекулярного кислорода в УФ-области спектра определяют как с помощью вспомогательной реакции, так и без нее.

Определение концентрации молекулярного кислорода с помощью вспомогательной реакции основано на взаимодействии кислорода с N, N-диметиланилином [76]. Оптическую плотность продукта реакции измеряют при 347 нм.

Для определения концентрации кислорода без помощи вспомогательной реакции пробу АГС, содержащую кислород, пропускают через трубку с электрическим разрядом. Под действием электрического разряда кислород превращается в свою аллотропическую форму — озон. Оптическую плотность озона, которая является функцией концентрации молекулярного кислорода, измеряют при 253,7 нм [77].

Для определения концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях в УФ-области спектра без вспомогательной реакции пробу АГС пропускают через кювету спектрофотометра и измеряют оптическую плотность в области длин волн от 140 до 150 нм. Такой метод определения концентрации молекулярного кислорода используют при ракетных исследованиях концентраций составляющих атмосферы в области высот 100—200 км [78].

Фотометрические методы определения концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях имеют следующие преимущества: высокую чувствительность — до $10^{-6}\%$ (об.) и избирательность; возможность создания универсальных конструкций газоанализаторов с несколькими индикаторными растворами для одновременного определения ряда микропримесей.

Недостатки фотометрического метода определения концентрации молекулярного кислорода — громоздкость аппаратурного оформления и невысокая надежность.

Метод комбинационного рассеяния света. В основе количественного анализа по спектрам комбинационного рассеяния света

(КРС) лежит пропорциональная зависимость между интенсивностью комбинационных линий красного и фиолетового сателлитов и числом молекул в единице объема [79—82]:

$$I_{\text{кр}} = \frac{2^7 \pi^5}{3C^4} (\nu_0 - \nu)^4 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=q_0}^2 A_0^2 I_0 N,$$

$$I_{\text{ф}} = \frac{2^7 \pi^5}{3C^4} (\nu_0 + \nu)^4 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=q_0}^2 A_0^2 I_0 N,$$
(37)

где $I_{\text{кр}}$, $I_{\text{ф}}$ — соответственно интенсивности красного и фиолетового сателлитов при рассеянии света в единице объема определяемого компонента пробы АГС; C — скорость света; ν — колебательная частота молекулярного кислорода; ν_0 — частота падающего излучения; $d\alpha/dq$ — производная поляризуемости молекулы по колебательной координате; A_0 — амплитуда основного колебания; I_0 — интенсивность падающего (возбуждающего) света; N — число молекул определяемого компонента в единице объема.

При наличии смеси веществ интенсивность линий каждого из компонентов, как правило, прямо пропорциональна его концентрации. Поэтому спектр смеси часто образуется аддитивным сложением спектров КРС компонентов. Вследствие этого интенсивность I_1 линии некоторого компонента 1 в смеси обычно пропорциональна числу рассеивающих молекул и соответственно его объемной концентрации C_1 [83]:

$$I_1 = I'_0 C_1,$$
(38)

где I'_0 — интенсивность той же линии в спектре чистого вещества.

Такая простая закономерность между интенсивностью линий и концентрацией весьма облегчает проведение количественного молекулярного анализа по спектрам КРС.

Применяемые методы химического контроля атмосферных загрязнений локальны и длительны. Многообещающим является использование лазеров в методе комбинационного рассеяния света. Лазерное зондирование атмосферы для определения ряда веществ используется сравнительно давно (1965 г.). Однако оно не позволяет однозначно производить количественный и качественный анализы атмосферы. В методе КРС сдвиг частоты, определяемый колебательно-вращательным движением молекул, позволяет однозначно идентифицировать рассеивающую компоненту. Соответствующие установки уже созданы в ряде стран и у нас в СССР.

В [84, 85] описана лабораторная установка для дистанционного определения концентрации примесей в атмосфере по спектрам КРС и приведены результаты определения по измерениям, проведенным в кювете и в атмосфере. По данным авторов, сигналы от молекулярного кислорода надежно регистрировались как в ночных, так и в дневных условиях на длине волны 367 нм.

Метод КРС в настоящее время — один из наиболее перспективных для качественного и количественного анализа состава газовой смеси. Однако его реализация в эксперименте ограни-

чивается техническими трудностями вследствие чрезвычайно малого сечения рассеяния $\approx 10^{-31}$ см² [86].

Люминесцентный метод. Сущность люминесцентного метода заключается в следующем. Энергия, приобретаемая веществом, когда оно поглощает электромагнитное излучение, обычно превращается в тепло, но в некоторых случаях большая часть энергии может обратно излучаться в виде флуоресценции или фосфоресценции. Флуоресценция часто угасает, т. е. ее интенсивность ослабевает, в присутствии кислорода. Степень угасания зависит от возможности столкновения молекул кислорода с флуоресцирующими молекулами в их возбужденном состоянии, и та энергия, которая бы излучалась в виде флуоресценции, передается молекуле кислорода.

Затухание как флуоресценции, так и фосфоресценции в первом приближении подчиняется экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (39)$$

где I_0 и I — интенсивность свечения в начальный момент и через некоторое время t соответственно; τ — среднее время жизни излучающей молекулы.

Парциальное давление кислорода в газовой смеси определяют при пропускании пробы АГС, содержащей кислород, через раствор флуоресцирующего вещества, подверженного возбуждающему излучению, а также измерением интенсивности флуоресценции. Однако помимо практических трудностей такой способ отличается большой инерционностью.

Чувствительность определения концентрации молекулярного кислорода увеличивается при сочетании кинетического метода анализа (метод анализа состава, в котором используется зависимость между скоростью реакции и концентрацией реагирующих веществ) и люминесцентного. Такое сочетание методов анализа получило название люминесцентно-кинетического. Согласно этому методу концентрацию молекулярного кислорода определяют по интенсивности люминесценции. Большой квантовый выход люминесценции и высокая чувствительность современной светорегистрирующей аппаратуры позволяют наблюдать за процессом достаточно долго.

Способность фосфоресцировать обнаружена у большинства органических соединений. Взаимодействие возбужденных молекул кислорода с такими веществами уменьшает концентрацию возбужденных молекул кислорода и приводит к тушению наблюдаемой фосфоресценции, т. е. интенсивность фосфоресценции является функцией концентрации возбужденных молекул кислорода. Минимальная концентрация кислорода, которую определяют при тушении кислородом фосфоресценции адсорбатов триафлавина на силикагеле, составляет $\approx 1,7 \cdot 10^{-6}$ % (об.), что соответствует парциальному давлению молекулярного кислорода в пробе АГС $\approx 1,7 \cdot 10^{-3}$ Па.

От концентрации молекулярного кислорода в пробе АГС существенно зависит яркость свечения электролюминесцентной

системы Ta — Ta₂O₅ — SnO₂, представляющей собой танталовую фольгу с полученным на ней в водном растворе щавелевой кислоты электрохимическим способом слоем оксида тантала (V) толщиной 10⁻⁴ — 10⁻⁵ см, на котором пиролитическим разложением дихлорида олова SnCl₂ нанесен пропускающий свет тонкий слой диоксида олова SnO₂. Одним из электродов системы служит металлический тантал, другим — слой диоксида олова. Исследования яркости свечения такой электролюминесцентной ячейки размером около 1 см², помещенной в герметически закрытый криостат с вмонтированной печью, в атмосфере молекулярного кислорода, диоксида углерода и азота показали, что свечение ячейки в основном обусловлено адсорбцией молекулярного кислорода [87]. Возбуждение люминесценции в ячейке осуществлялось переменным током звуковой частоты. Зависимость яркости свечения *B* ячейки от напряжения *U* достаточно хорошо описывается формулой:

$$B = B_0 e - b \sqrt{U}, \tag{40}$$

где *B*₀ и *b* — константы.

Варьируя напряжение и частоту, подбирают наиболее удобный режим работы газоанализатора для контроля как макроконцентраций, так и микроконцентраций кислорода в газовых смесях.

Для определения концентрации молекулярного кислорода люминесцентным методом перспективно использование радиолюминесценции — свечения некоторых веществ под действием ядерного излучения. Эффект тушения радиолюминесценции в 10² — 10³ раз больше эффекта тушения флуоресценции [88].

В основе радиолюминесцентного метода лежит явление тушения радиолюминесценции вводимыми в жидкий люминофор веществами. Кислород при растворении в люминофоре понижает выход радиолюминесценции на 20—35 %, а при удалении его вакуумированием или пропусканием аргона радиолюминесценция полностью восстанавливается [89]. Люминофоры, содержащие нафталин, обладают повышенной чувствительностью к молекулярному кислороду. Значения коэффициента тушения радиолюминесценции кислородом в зависимости от состава люми-

Таблица 7. Коэффициенты тушения радиолюминесценции кислородом в зависимости от состава люминофора [89]

Люминофор	Коэффициент тушения	
	без нафталина	10 % нафталина
0,4 %-ный <i>n</i> -терфенил	1,7	94
0,4 %-ный дифенилоксазол	2,1	1,6
0,4 %-ный антрацен	1,3	1,3
0,4 %-ный дифенилоксазол + 0,01 %-ный дифенилоксазолилбензол	1,9	1,7
0,4 %-ный <i>n</i> -терефенил + 0,01 %-ный дифенилоксазолилбензол	1,5	66,0



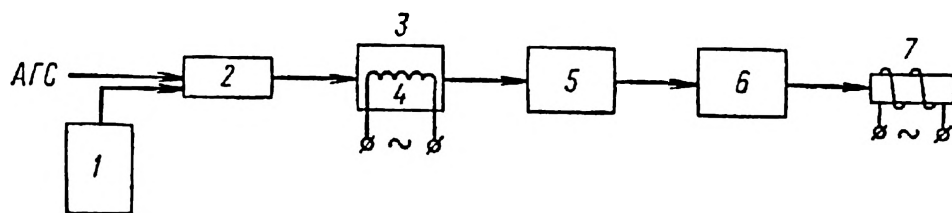


Рис. 17. Схема, поясняющая спектрально-изотопный метод анализа состава:

1 — емкость с изотопсодержащим диоксидом углерода; 2, 3 — калиброванные емкости; 4 — платиновая нить; 5 — ловушка; 6 — ртутный компрессор; 7 — разрядная трубка

нофора приведены в табл. 7. Пробу АГС пропускают через кювету с люминофором до установления постоянных показаний интенсивности радиolumинесценции, затем пропускают аргон до полного вытеснения пробы АГС. Коэффициент тушения K находят как отношение $K = N_0/N_1$ (N_1 — отсчет после пропускания тушащего газа, а N_0 — отсчет после пропускания аргона).

Радиolumинесцентным методом определяют концентрацию молекулярного кислорода в аргоне, азоте, диоксиде углерода и водороде при концентрациях менее 0,1 % (об.).

Спектрально-изотопный метод. Метод основан на использовании меченых атомов [90]. Спектрально-изотопный метод определения концентрации молекулярного кислорода заключается в следующем [91]: отбирают дозированное количество пробы АГС, в нее вводят определенное количество редкого изотопа кислорода-18 в виде $C^{18}O_2$; по полученной смеси производят изотопное уравнивание, после чего смесь фракционируют для отбора более или менее чистого уравнированного по изотопному составу диоксида углерода; спектроскопически определяют относительную концентрацию изотопов кислорода в смеси и рассчитывают его концентрацию.

Схема, поясняющая спектрально-изотопный метод определения концентрации кислорода, приведена на рис. 17. Изотопсодержащий диоксид углерода из емкости 1 отбирают в калиброванную емкость 2, откуда потоком АГС он вытесняется в калиброванную емкость 3. Здесь изотопсодержащий диоксид углерода и АГС перемешиваются с последующим каталитическим уравниванием изотопов кислорода на поверхности нагретой платиновой нити 4. После уравнивания смесь медленно пропускают через охлаждаемую жидкостью азотом ловушку 5, где высококипящие компоненты и CO_2 конденсируются, а затем фракционно испаряются. Уравнишенная CO_2 отбирается и с помощью ртутного компрессора 6 подается в разрядную трубку 7, где высокочастотным разрядом возбуждается свечение газа. Изотопный состав кислорода определяют по результатам измерения относительной яркости кантов изотопных компонентов полосы CO_2 ($\lambda = 483,5$ нм). Минимальная концентрация кислорода, которую удастся определить, составляет 10^{-4} % (об.).

1.5.9. Масс-спектрометрический метод

Сущность метода состоит в том, что ионизованные атомы и молекулы вещества разделяются по значениям отношения m/e (m — масса, e — заряд иона) и отдельно регистрируются. Из полученного масс-спектра определяются значения масс и концентраций компонентов в пробе АГС.

Масс-спектрометрический метод — один из важнейших и универсальных методов анализа состава, в котором используется основная характеристика вещества — масса молекулы или атома.

Количественный масс-спектрометрический анализ основан на пропорциональности интенсивности всех линий масс-спектра каждого из веществ пробы АГС его парциальному давлению в области ионизации:

$$I_{ij} = K_{ij} p_i, \quad (41)$$

где I_{ij} — значение пика тока ионов j -й массы, образовавшихся в результате ионизации данного компонента i пробы АГС; K_{ij} — коэффициент пропорциональности, который определяется градуировкой масс-спектра по целевым компонентам; p_i — парциальное давление i -того компонента пробы АГС в области ионизации.

Если в масс-спектре i -компонентной газовой смеси находится j -пиков ионного тока различных масс, то

$$I_i = \sum_j I_{ij} = \sum_j K_{ij} p_i, \quad (42)$$

т. е. имеем j уравнений с i неизвестными и с ij коэффициентами, которые определяются, как было сказано выше, градуировкой масс-спектрометра по каждому компоненту. Так как обычно число уравнений (j) больше числа компонентов (i) пробы АГС, то система уравнений может быть решена разными способами.

Масс-спектрометрический анализ газовых смесей (в том числе кислородсодержащих смесей) состоит из следующих последовательных операций (стадий): ввода пробы АГС в источник ионов; получения ионов из атомов или молекул пробы АГС и формирования их в пучок или пакет; разделения ионного пучка или пакета по массам; улавливания и регистрации ионов — отдельного измерения интенсивности каждой составляющей ионного пучка; обработки результатов измерений.

Получение ионов из атомов и молекул пробы АГС — наиболее сложная стадия масс-спектрометрического анализа. Выбор способа ионизации и конструкции источника ионов зависит от многих факторов, в том числе от агрегатного состояния исследуемого вещества, смеси веществ или материалов, а также от их физико-химических свойств, требуемой точности анализа и т. д.

При использовании масс-спектрометрии в газовом анализе применяют следующие способы ионизации пробы АГС [92]: электронный удар, фотоионизацию, химическую ионизацию, ионизацию в пламени, полевую ионизацию, поверхностную ионизацию.



Образующиеся в области ионизации ионы формируются оптической системой источника в ионный пучок, или сгусток.

Полученные в источнике ионные пучки (сгустки) разделяются в электрических и магнитных полях или по времени пролета.

По способу разделения ионов масс-спектрометры делят на статические и динамические. В статических масс-спектрометрах используются постоянные или медленно изменяющиеся во времени электрические или магнитные поля. В динамических масс-спектрометрах ионы с различными массами разделяются в пространстве либо по времени пролета, лишенном электрических и магнитных полей, либо с высокочастотными электрическими полями.

Следующая стадия масс-спектрометрического анализа — улавливание и регистрация ионов. Приемные устройства играют важную роль в собирании разделенного продукта и в значительной степени определяют характеристики масс-спектрометра в целом.

По способу регистрации ионов масс-спектрометры делятся на масс-спектрографы, в которых одновременно регистрируются ионы всех или части компонентов пробы АГС фотографическим способом, и собственно на масс-спектрометры, в которых ионы регистрируются последовательным измерением ионного тока различных компонентов пробы АГС.

Применение масс-спектрометров при анализе газовых смесей эффективно при анализе многокомпонентных газовых смесей, когда контроль ведется по нескольким компонентам.

Общее число определяемых компонентов может достигать 20 и более.

Основные параметры масс-спектрометров — диапазон масс определяемых компонентов и разрешающая способность, которую определяют отношением $M/\Delta M$ (M — максимальное массовое число компонента, регистрируемого отдельно от другого компонента, массовое число которого отличается от максимального на ΔM , равного единице).

Основные преимущества масс-спектрометров следующие: непрерывность и одновременность анализа всех компонентов; малое приборное запаздывание; относительно одинаковое влияние внешних условий на погрешность измерения, что сохраняет точность их соотношений; дешевизна изготовления и эксплуатация прибора (при условии достаточно широкого спектра анализов) [93].

Особым преимуществом масс-спектрометрического метода, наряду с достаточно высокой чувствительностью ($\approx 10^{-12} - 10^{-15}$ г [94]), является небольшой расход пробы АГС.

1.5.10. Магнитные методы

Кислород обладает наибольшей магнитной восприимчивостью по сравнению с другими газами. В табл. 8 приведены объемная и относительная (относительно кислорода) магнитная восприимчивость некоторых газов (при $T=0^\circ\text{C}$).



Таблица 8. Магнитные свойства некоторых газов [95]

Газ	Химическая формула	Магнитная восприимчивость	
		объемная, $\kappa \cdot 10^9$	относительная
Кислород	O ₂	146	1,0
Воздух (21 % O ₂)	—	30,8	0,21
Монооксид азота	NO	53,0	0,362
Диоксид азота	NO ₂	9,0	0,0616
Оксид азота (I)	N ₂ O	3,0	0,02
Ацетилен	C ₂ H ₂	1,0	0,0068

Из табл. 8 видно, что большинство газов обладает ничтожно малой по сравнению с кислородом магнитной восприимчивостью, что обеспечивает возможность избирательного определения концентрации кислорода во многих газовых смесях. Только два газа — монооксид и диоксид азота — имеют относительно большую магнитную восприимчивость, но они встречаются весьма редко в смесях промышленных газов, к тому же монооксид азота в присутствии кислорода вступает с ним в реакцию и переходит в диоксид азота.

Для определения концентрации молекулярного кислорода наибольшее распространение получили следующие методы: термомангнитный, магнитомеханический, магнитопневматический.

Термомангнитный метод. Парамагнитные газы характеризуются положительным значением магнитной восприимчивости. Это значит, что, если ввести парамагнитный газ в зону неоднородного магнитного поля, газ будет ориентироваться в направлении поля. Иными словами, парамагнитный газ втягивается в неоднородное магнитное поле, а диамагнитный газ выталкивается.

Силу, действующую на объем газа V в неоднородном магнитном поле, характеризующемся напряженностью H и градиентом напряженности в направлении оси абсцисс $x \partial H / \partial x$, определяют по формуле [96]:

$$F = \sum \kappa H \frac{\partial H}{\partial x} dV. \quad (43)$$

Объемная магнитная восприимчивость смеси веществ, не вступающих в химическое взаимодействие, равна сумме парциальных восприимчивостей отдельных компонентов, т. е. определяется по закону аддитивности:

$$\kappa_{\text{см}} = \sum_i \kappa_i C_i, \quad (44)$$

где κ_i и C_i — объемная магнитная восприимчивость и объемная доля i -го компонента газовой смеси.

Магнитная восприимчивость сложной смеси, содержащей как



парамагнитные, так и диамагнитные составляющие, определяется соотношением:

$$\chi_{\text{см}} = \sum \chi_{\text{п}} + \sum \chi_{\text{д}}, \quad (45)$$

где $\chi_{\text{п}}$, $\chi_{\text{д}}$ — объемная магнитная восприимчивость соответственно парамагнитной и диамагнитной составляющей сложной смеси.

Объемная магнитная восприимчивость веществ (диамагнетиков и парамагнетиков) зависит как от давления, так и от температуры, поскольку они влияют на плотность ρ .

Согласно закону Бойля — Мариотта для газов

$$\rho = pM/RT, \quad (46)$$

где M — молекулярная масса; R — газовая постоянная.

С учетом плотности (46) получим (при поправке $\Delta=0$): для диамагнитных газов

$$\chi_{\text{д}} = \frac{\chi}{R} \frac{Mp}{T} \quad (47)$$

для парамагнитных газов (кислорода)

$$\chi_{\text{п}} = \frac{1}{R} \frac{C Mp}{T^2} \quad (48)$$

где χ — удельная магнитная восприимчивость.

Подставляя (47) и (48) в (49), получим:

$$\chi_{\text{см}} = \frac{1}{R} \left(\sum \frac{C p_{\text{п}} M_{\text{п}}}{T^2} + \sum \chi \frac{p_{\text{д}} M_{\text{д}}}{T} \right), \quad (49)$$

где индексы п и д означают принадлежность газа к парамагнетикам и диамагнетикам соответственно.

Учитывая (43), выражение для силы F можно записать в виде:

$$F = \frac{1}{R} \left[\sum \frac{C p_{\text{п}}}{T^2} M_{\text{п}} + \sum \chi_{\text{д}} \frac{p_{\text{д}}}{T} M_{\text{д}} \right] H \frac{\partial H}{\partial x} dV. \quad (50)$$

Если на неоднородное магнитное поле наложить неоднородное тепловое поле, то в зоне, соответствующей максимуму температуры, объем газа dV наряду с ориентирующим действием магнитного поля будет испытывать дезориентирующее действие теплового поля в соотношении, обратно пропорциональном квадрату температуры.

На объем газа dV_1 , находящийся в зоне с температурой T_1 , действует сила

$$F_1 = \frac{1}{R} \left[\sum \frac{C p_{\text{п}}}{T_1^2} M_{\text{п}} + \sum \chi_{\text{д}} \frac{p_{\text{д}}}{T_1} M_{\text{д}} \right] H \frac{\partial H}{\partial x} dV_1. \quad (51)$$

На объем газа dV_2 , находящийся в зоне с температурой T_2 действует сила

$$F_2 = \frac{1}{R} \left[\sum \frac{C p_n}{T_2^2} M_n + \sum \chi_d \frac{p_d}{T_2} M_d \right] H \frac{\partial H}{\partial x} dV_2. \quad (52)$$

При $T_1 > T_2$ возникает перепад давлений, вызывающий перемещение более холодных элементов объема газа в область более высоких температур и вытеснение оттуда нагретых элементов объема газа, испытывающих меньшее ориентирующее действие магнитного поля:

$$\Delta p = \frac{1}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \left[\sum C p_n M_n \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) + \sum \chi_d p_d M_d \right] H \frac{\partial H dV}{\partial x}. \quad (53)$$

Это перемещение элементов объема газа, или так называемая магнитная конвекция, тем сильнее, чем выше парциальное давление парамагнитной составляющей смеси, т. е. чем выше абсолютное значение удельной магнитной восприимчивости.

Непосредственно измерить перепад давлений Δp трудно, поэтому термомагнитную конвекцию измеряют, в частности, термоанемометрами. В простейшем виде это может быть осуществлено установкой вблизи полюсов магнитной системы нагревательного элемента, выполняющего одновременно и функции анемометра. Термоанемометр представляет собой стеклянную трубку, на наружной поверхности которой намотана спираль, состоящая из двух секций. При протекании тока через спираль последняя нагревается, образуя по длине трубки перепад температур с максимумом, соответствующим середине трубки. Такой градиент температур соответствует положению, при котором газовая смесь, содержащаяся в воздушном зазоре магнитной системы, является бескислородной.

При появлении в газовой смеси кислорода единичный объем этой смеси втягивается в воздушный зазор, подвергается действию теплового поля термоанемометра, теряя при этом свои магнитные свойства, и вытесняется более холодным газом, продолжающим поступать в воздушный зазор магнитной системы. При этом вдоль термоанемометра образуется поток газа (термомагнитная конвекция), скорость которого тем выше, чем выше парамагнетизм этого газа или концентрация кислорода в этой смеси.

Поток термомагнитной конвекции охлаждает первую секцию термоанемометра и передает часть тепла второй секции термоанемометра, изменяя тем самым градиент температур. При этом сопротивление первой секции термоанемометра падает, а второй — возрастает. Разность сопротивлений секций термоанемометра является функцией концентрации молекулярного кислорода в газовой смеси.

Измерение термомагнитных усилий термоанемометрическим способом получило наибольшее применение. Термоанемометры, используемые для этих целей, разделяют на термоанемометры с внутренней конвекцией (рис. 18, а) и внешней конвекцией



(рис. 18, б). Термоанемометры с внешней конвекцией представляют собой цилиндрический капилляр, на внешней поверхности которого намотана платиновая спираль, защищенная от воздействия АГС покрытием, обычно остеклованием.

Принцип действия газоанализатора с термоанемометрами с внешней концентрацией аналогичен ранее описанному. При наличии в АГС кислорода единичный объем этого газа втягивается в воздушный зазор магнитной системы, подвергается воздействию теплового поля термоанемометра 1, расположенного под полюсами магнита, нагревается, теряет свои магнитные свойства и вытесняется более холодным газом, втягивающимся в неоднородное магнитное поле рабочего зазора магнитной системы. Образовавшийся поток термомагнитной конвекции F_m охлаждает первый термоанемометр и частично передает свое тепло второму термоанемометру 2, расположенному под ложными немагнитными наконечниками измерительной камеры. Электрическое сопротивление первого термоанемометра уменьшается, а второго возрастает. По их разности судят о концентрации кислорода в АГС.

Использование термомагнитного метода при конструировании газоанализаторов для определения концентрации кислорода связано с неоднозначностью функциональной связи между фактически измеряемой и искомой величиной. Эта неоднозначность вызвана зависимостью показаний прибора от свойств не только определяемого компонента АГС — кислорода, но и свойств реальной смеси. С другой стороны, поскольку измерение магнитной восприимчивости кислорода затруднительно ввиду ее малого значения, а использование косвенных методов измерения предполагает сложную цепь преобразования магнитной восприимчивости в поток термомагнитной конвекции с последующим его измерением термоанемометрическим способом, это приводит к дополнительным затруднениям и связанным с ними методическим погрешностям.

На показания газоанализаторов влияют: неопределяемые компоненты пробы АГС, температура и давление пробы АГС. Перед разработчиками аналитических приборов стоят задачи обеспечения стабильности параметров при длительной эксплуатации; оптимальных динамических характеристик; необходимой тех-

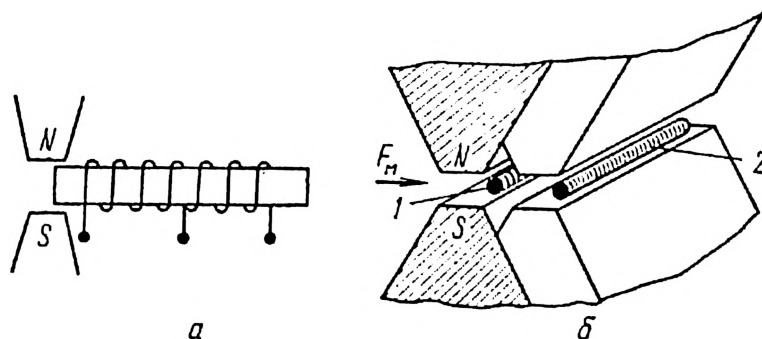


Рис. 18. Термоанемометры:

а — с внутренней конвекцией; б — с внешней конвекцией: 1 — термоанемометр, расположенный под магнитными полюсами; 2 — термоанемометр, расположенный под ложными немагнитными наконечниками

нологичности конструкций; универсальности, исключающей многообразие конструкций измерительных камер, схемных решений и т. п.

Указанные задачи реализуют разнообразными средствами, главные из которых — создание специфичной конструкции измерительной камеры и чувствительного элемента, а также оригинальных схемных решений.

Для устранения (уменьшения) влияния температуры и давления пробы АГС на показания прибора возможны следующие варианты: стабилизации параметров и компенсация влияния.

Стабилизация параметров позволяет использовать простые и надежные конструкции измерительных камер, упрощает технологию изготовления и наладки газоанализаторов. Реализация компенсационных способов устранения (уменьшения) влияния давления и температуры приводит к созданию сложных многокамерных конструкций измерительных систем с одновременным усложнением электрических схем приборов, а также технологии изготовления и наладки.

К первой категории измерительных камер относится кольцевая измерительная камера. Чувствительный элемент — трубчатый термоанемометр, совмещающий в себе нагревательный элемент и терморезистор.

Конструкция кольцевой измерительной камеры позволяет создавать многошкальные приборы, нижний предел измерения которых начинается с нуля: 0—1, 0—2, 0—5, 0—10, 0—15, 0—21, 0—50, 0—100 % (об.) — при горизонтальном расположении термоанемометра, а также шкалы с подавленным нулем: 15—30, 20—50, 50—100, 80—100, 90—100, 95—100, 98—100 % (об.) — при наклонном (вертикальном) расположении термоанемометра.

В кольцевой измерительной камере сравнительно легко устраняется влияние неопределяемых компонентов, для этого обеспечивают необходимую тепловую симметрию термоанемометра при нулевом значении концентрации кислорода в пробе АГС.

В газоанализаторах МГК-14М, ГТМК-11М, ГТМК-12М и ГТМК-16М в начальной части диапазона влияние неопределяемых компонентов не наблюдается и достигает в конце диапазона $\pm 5\%$ относительно верхнего предела диапазона при замене 10 % одного неопределяемого компонента 10 % другого. Это позволяет использовать кольцевые измерительные камеры в условиях, когда анализу подлежат сложные многокомпонентные газовые смеси, характеризующиеся значительными колебаниями концентраций неопределяемых компонентов. В настоящее время газоанализаторы с кольцевыми камерами широко используют в различных отраслях науки и техники, прежде всего в химии, металлургии и энергетике. Указанные газоанализаторы дешевы, надежны и отвечают современным требованиям метрологического обеспечения.

К недостаткам кольцевых камер относят большую зависимость показаний приборов от положения в пространстве, что исклю-



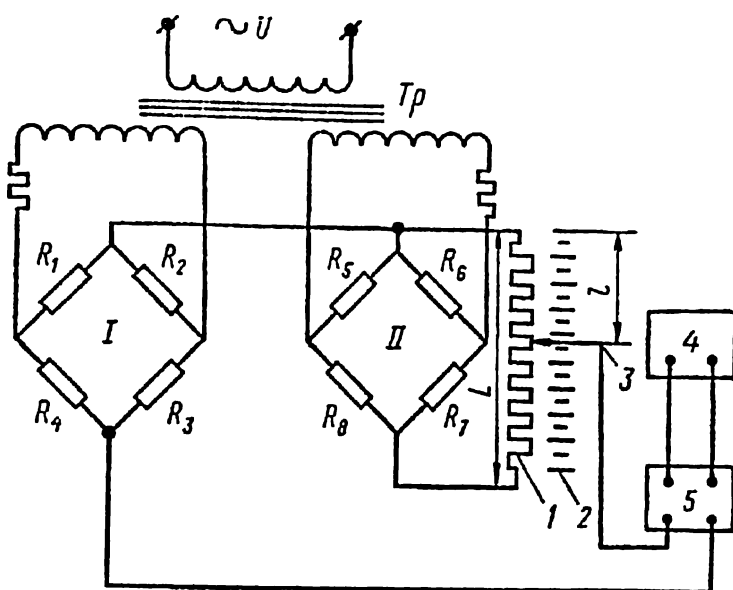


Рис. 19. Схема газоанализатора типа МН:

I, II — рабочий и сравнительный мосты; *1* — реохорд; *2* — шкала; *3* — подвижной контакт (поводок) реохорда; *4* — реверсивный двигатель; *5* — усилитель

чает их эксплуатацию на подвижных объектах: судах, самолетах, поездах и т. п.

В том случае, когда диапазон давлений, в котором работают стабилизаторы давления (регуляторы абсолютного давления), недостаточен, применяют газоанализаторы, принцип действия которых основан на компенсации потока термомагнитной конвекции тепловой конвекцией. Применение кольцевых камер при этом не является оптимальным. Это второй недостаток кольцевой камеры.

Многокамерные системы созданы главным образом для устранения влияния давления и температуры пробы АГС компенсационными способами. Представляют интерес конструктивные и схемные решения, реализованные в газоанализаторе типа МН (рис. 19).

В газоанализаторе в качестве измерительной схемы использованы два моста: рабочий *I* и сравнительный *II*.

Рабочий мост собран из чувствительных элементов $R_1 — R_4$, расположенных в камере, через которую пропускается проба АГС. Сравнительный мост собран из чувствительных элементов $R_5 — R_8$, размещенных в камере, через которую пропускается сравнительный газ — атмосферный воздух. Потоки пробы АГС и сравнительного газа на выходе из камер объединяются, достигается равенство давлений в обеих камерах, встроенных в латунный блок.

Обозначим напряжение в диагонали съема моста *I* через ΔU_1 , в диагонали съема моста *II* — ΔU_2 , а напряжение, снимаемое с участка реохорда *1* — ΔU_3 . Напряжения ΔU_1 и ΔU_2 сдвинуты по фазе на 180° . Усилитель переменного тока *5* управляет реверсивным двигателем *4*, перемещающим подвижной контакт *3* реохорда *1* и механически связанную с ним стрелку (указатель) шкалы *2* до тех пор, пока напряжение на выходе усилителя не

станет равным нулю. В момент равновесия схемы напряжение ΔU_1 компенсируется равным ему и сдвинутым по фазе на 180° напряжением ΔU_l . Положение подвижного контакта 3 реохорда 1, а следовательно, и положение указателя шкалы 2 определяются как отношение $\Delta U_1/\Delta U_2$.

Действительно, в момент равновесия схемы $\Delta U_1 = \Delta U_l = \Delta U_2 (l/Z)$, откуда $l = Z \Delta U_1 / \Delta U_2$, где Z — длина реохорда, а l — расстояние от подвижного контакта 3 реохорда 1.

Так как при изменении давления и температуры пробы АГС, а также напряжения питания прибора ΔU_1 и ΔU_2 меняются по одному и тому же закону, то показания газоанализатора не зависят от указанных факторов.

В многокамерных газоанализаторах используются чувствительные элементы с наружной конвекцией, размещаемые между полюсами магнитов и ложными наконечниками.

Если рассмотренные схемные и конструктивные решения многокамерных систем в какой-то мере устраняют влияние давления и температуры пробы АГС, то они не предотвращают влияние неопределяемых компонентов пробы АГС. Положение усугубляется тем, что на чувствительные элементы действуют не только упорядоченные потоки терромагнитной конвекции, но и огромные потоки тепловой конвекции, сила которых определяется плотностью газа, т. е. переменной величиной, зависящей от состава пробы АГС. Причем если для кольцевых камер в отсутствие кислорода поток тепловой конвекции равен нулю и влияние плотности отсутствует, то в рассматриваемых многокамерных системах поток тепловой конвекции не связан с наличием кислорода в пробе АГС, он всегда имеет определенное значение и влияние плотности максимально. Для многокамерных систем характерно большое число модификаций, различающихся не только шкалами, но и, что более важно, конструкциями камер и схемными решениями.

На базе многокамерных систем возможно создание модификации для использования на подвижных объектах.

Потоки терромагнитной конвекции, охлаждающие рабочие ЧЭ, имеют противоположные направления. Потоки свободной тепловой конвекции, возникающие при наклоне камеры, суммируются с одним из потоков терромагнитной конвекции и частично компенсируются другим потоком.

Таким образом, поскольку измеряемый эффект представляет собой сумму эффектов, реализуемых рабочими ЧЭ, то теоретически погрешность от влияния наклона камеры должна компенсироваться. Практически же в газоанализаторах, в которых используется описанная конструкция камеры, например в газоанализаторе МН-5112 (переносный), допустимое значение угла наклона, при котором возникает погрешность, не превышающая основную, составляет 45° .

Преимущество многокамерных систем — использование миниатюрных малоинерционных чувствительных элементов, обеспе-



чивающих устойчивую работу газоанализаторов в условиях механических воздействий. Инерционность таких ЧЭ не превышает 30 с при крутизне номинальной статической характеристики 20—25 мВ на 1 % (об.) кислорода.

Многокамерные газоанализаторы выпускаются отечественными приборостроительными заводами. Это газоанализаторы, в которых используется схема компаратора напряжения переменного тока МН-5130, МН-5121 — МН-5128, а также газоанализаторы типов МН-5106М и МН-5110Т4.

С двухкамерными первичными преобразователями выпускаются газоанализаторы «Magnos 5», «Magnos 5T» фирмы «Hartman and Braun» (ФРГ), модель 6500 фирмы GKEP (Англия), модель 7803 фирмы «Leeds and Northrup» (ФРГ)

Четырехкамерный газоанализатор выпускает американская фирма «Mine Safety Appliances Company», а также фирма «Siemens» (ФРГ).

Недостатки — сложность, низкая надежность, низкий уровень унификации, сложность технологии изготовления и наладки, недостаточно высокие метрологические характеристики, трудность реализации частных задач, обусловленных большим диапазоном воздействия давления пробы АГС и ужесточением требований при их использовании на подвижных объектах.

Таким образом, сопоставление однокамерных (кольцевых) и многокамерных систем свидетельствует в пользу однокамерных. Вместе с тем нельзя признать кольцевую камеру единственно приемлемой для использования в базовой конструкции унифицированного термомагнитного газоанализатора на кислород, поскольку и она не является универсальной.

В СССР разработана так называемая О-образная камера, обладающая рядом преимуществ по сравнению с классической кольцевой измерительной камерой.

О-образная измерительная камера состоит из двух параллельно расположенных стеклянных трубок с двумя секциями

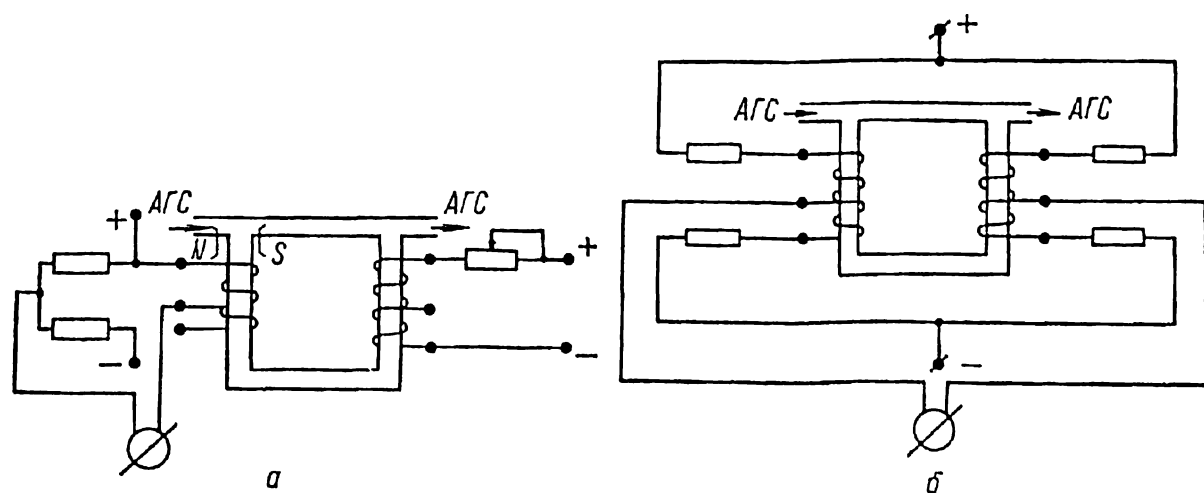


Рис. 20. О-образная камера:

а — с двумя термоанемометрами: одним измерительным, другим нагревательным; б — с двумя измерительными термоанемометрами

нагревателей, выполняющих одновременно функции терморезисторов — термоанемометров.

Измерительная камера работает следующим образом. Проба АГС втягивается в термоанемометр, находящийся под полюсами магнитной системы. При этом газ, нагреваясь, теряет свои магнитные свойства и выталкивается более холодным газом, продолжая поступать в верхнюю полость, где происходит постоянная смена газа.

В О-образном контуре камеры создается поток терромагнитной конвекции, который изменяет сопротивление секций термоанемометров, включенных в мостовую схему. По разбалансу моста судят о концентрации кислорода в пробе АГС.

В термоанемометрах действуют потоки терромагнитной и тепловой конвекции. Результирующий поток в О-образном контуре определяют по формуле:

$$F_k = F_m - F_{T1} + F_{T2}, \quad (54)$$

где F_k — результирующий поток О-образного контура; F_m — поток терромагнитной конвекции; F_{T1} — поток тепловой конвекции 1-го термоанемометра; F_{T2} — поток тепловой конвекции 2-го термоанемометра.

В зависимости от соотношений потоков тепловых конвекций F_{T1} и F_{T2} при одной и той же конструкции измерительной камеры можно получить различные функциональные решения.

Так, при достижении равенства $F_{T1} = F_{T2}$, обеспечиваемого соответствующим симметрированием секций термоанемометров, можно достичь диапазона, нижний предел которого начинается с нуля, и достигаются условия, при которых изменение угла наклона в широком интервале не влияет на показания прибора. На самом деле, при равенстве $F_{T1} = F_{T2}$ в О-образном контуре действует только терромагнитная конвекция, не зависящая от угла наклона. Это обстоятельство придает О-образной камере новые качества, расширяющие область ее использования.

При варьировании значением F_{T2} в широких пределах можно обеспечить $F_k = 0$ на различных участках диапазона измерения.

При $F_{T1} = F_{T2}$ нуль потоков, или $F_k = 0$, достигается при $F_m = 0$, т. е. в нулевой точке диапазона измерения (концентрация кислорода в пробе АГС равна нулю). При изменении давления пробы АГС погрешности в этой точке диапазона измерения не появляются.

Значение $F_k = 0$ можно реализовать и в любой другой точке диапазона измерения, обеспечив равенство $F_m = F_{T1} - F_{T2}$ при определенной концентрации кислорода в пробе АГС.

Универсальность О-образной камеры предопределяет различные варианты схем включения при неизменных параметрах самой камеры.

На рис. 20, а изображена схема включения О-образной камеры, в которой один термоанемометр расположен под магнитными наконечниками и используется в качестве измерителя, а второй термоанемометр — в качестве нагревателя для обеспечения



компенсации потоков термомагнитной и результирующей тепловой конвекции в одной из точек диапазона измерения.

Для увеличения чувствительности камеры и одновременного обеспечения компенсации потоков предпочтительнее включать камеру по схеме, изображенной на рис. 20, б. Здесь оба термоанемометра используются в качестве измерительных, а второй термоанемометр одновременно выполняет и функции нагревателя, создающего дополнительный поток тепловой конвекции для обеспечения компенсации потоков. При этом наиболее эффективно в качестве измерителя второй термоанемометр будет использоваться для диапазонов, нижний предел которых начинается с нуля, так как протекающий через него ток практически не отличается от тока, протекающего через первый термоанемометр, и менее эффективно для диапазонов с подавленным нулем, особенно в узких пределах измерения.

О-образная измерительная камера позволяет разработать компенсационный термомагнитный газоанализатор, обладающий более высокими метрологическими характеристиками. Принцип действия термомагнитных компенсационных газоанализаторов основан на непрерывном поддержании равенства термомагнитных и компенсирующих усилий, действующих на пробу АГС. Для термомагнитных компенсационных газоанализаторов, использующих тепловую конвекцию для обеспечения условий компенсации, $F_k = 0$ или $F_m = F_T$.

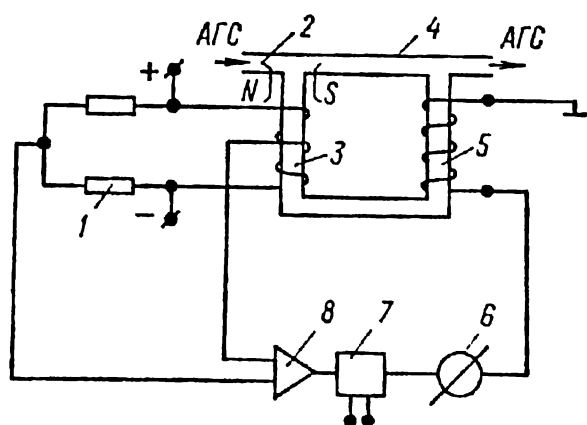
Преимуществами компенсационных газоанализаторов являются: полная независимость показаний от давления пробы АГС; меньшая зависимость от температуры; высокая точность; универсальность, т. е. возможность разработки приборов с любыми пределами измерений.

На рис. 21 представлена схема одного из термомагнитных газоанализаторов, в котором использована О-образная измерительная камера.

Измерительная камера 4 состоит из расположенного под магнитными наконечниками 2 термоанемометра 3, который вместе с элементами 1 мостовой схемы образует первичный измерительный преобразователь, реагирующий на изменение концентрации кислорода в пробе АГС. Сигнал с диагонали съема моста подается на вход усилителя 8, его выход связан с входом управ-

Рис. 21. Схема термомагнитного газоанализатора с О-образной камерой:

1 — резистор; 2 — магнитные наконечники; 3 — термоанемометр; 4 — измерительная камера; 5 — нагреватель; 6 — измерительный прибор; 7 — источник питания; 8 — усилитель



ляемого источника питания 7, нагрузкой которого служит нагреватель 5, являющийся устройством для создания компенсирующего потока тепловой конвекции. Измерительный прибор 6 включен в цепь питания нагревателя.

Газоанализатор работает следующим образом. При отсутствии в пробе АГС кислорода отсутствует и поток термомагнитной конвекции F_m . Создаваемый термоанемометром 3 поток тепловой конвекции $F_{т1}$ уравновешен потоком тепловой конвекции $F_{т2}$, создаваемым нагревателем 5 при протекании через последний начального тока. Это состояние газоанализатора соответствует исходному состоянию, когда концентрация кислорода в пробе АГС равна нулю. При этом на входе в усилитель сигнал рассогласования отсутствует.

При появлении в пробе АГС кислорода возникает поток термомагнитной конвекции F_m , вызывающий разбаланс мостовой схемы. На входе в усилитель появляется сигнал, который после усиления воздействует на управляемый источник питания таким образом, чтобы уменьшить ток через нагреватель 5. При этом уменьшается поток тепловой конвекции $F_{т2}$ и увеличивается результирующий поток тепловой конвекции $F_r = F_{т1} - F_{т2}$.

Результирующий поток тепловой конвекции будет увеличиваться до тех пор, пока он не уравновесит возникший поток термомагнитной конвекции, т. е. пока не наступит равенство $F_m = F_r$. При этом на входе в усилитель сигнал вновь станет равным нулю, а изменившееся значение тока питания нагревателя 5 будет функцией концентрации кислорода в пробе АГС. Аналогичным образом действует газоанализатор и при диапазонах с подавленным нулем. В этом случае исходному положению соответствует такое состояние компенсации, когда начальному значению потока термомагнитной конвекции соответствует равное ему значение результирующего потока тепловой конвекции.

Рассмотренный термомагнитный компенсационный газоанализатор обеспечивает компенсацию при любых концентрациях кислорода в пробе АГС.

Магнитомеханический метод. Если в магнитный зазор магнитной системы ввести тело, изготовленное из диамагнитного материала, причем закрепить его на упругих растяжках или подвесить на нити, то на это тело будет действовать механическая сила, пропорциональная разности магнитных восприимчивостей материала, из которого изготовлено это тело, и газа, окружающего его. Эта сила выталкивает диамагнитное тело из магнитного зазора.

Наиболее распространенным является магнитомеханический газоанализатор (рис. 22, а), у которого выталкиваемое тело выполнено в виде стеклянной гантели 1, в центре которой приклеено зеркальце 2, являющееся элементом оптического нуля органа, а на полых шариках гантели закреплена проволоочная рамка 3, через которую пропускается компенсирующий ток, возвращающий гантельку, положение которой меняется при наличии



кислорода в АГС, в исходное состояние [97]. При пропускании через обмотку тока возникает момент, значение которого в общем случае может быть найдено из выражения [98]:

$$M_k = 0,1I \int_0^l (HR \sin \alpha) dl, \quad (55)$$

где I — сила тока, проходящего через обмотку; H — напряженность магнитного поля; R — расстояние элемента обмотки от центра вращения; l — длина проводника; α — угол между направлениями тока и вектора H .

Выбором направления и силы тока в компенсационной обмотке компенсируют угол поворота ротора в результате воздействия кислорода, значение тока прямо пропорционально парциальному давлению кислорода или концентрации его.

Основные преимущества магнитомеханических газоанализаторов — практическая независимость показаний от изменения состава неопределяемых компонентов и высокая точность. Кроме того, показания магнитомеханических газоанализаторов не зависят от расхода пробы АГС, так как подвод пробы АГС осуществляется только путем диффузии.

Магнитопневматический метод. Принцип действия магнитопневматических газоанализаторов основан на сравнении магнитных свойств двух газов — АГС и сравнительного газа — и измерении перепада давления, возникающего в результате взаимодействия в магнитном поле этих двух газов, обладающих различной магнитной восприимчивостью.

Магнитопневматический газоанализатор показан на рис. 22, б. В измерительной камере 2 магнитные 1 и ложные 5 наконечники создают соответственно рабочий магнитный и немагнитный зазоры, образуя вместе с дросселями 4 пневматический мост, в диагональ съема которого включен термоанемометр 3. Сравни-

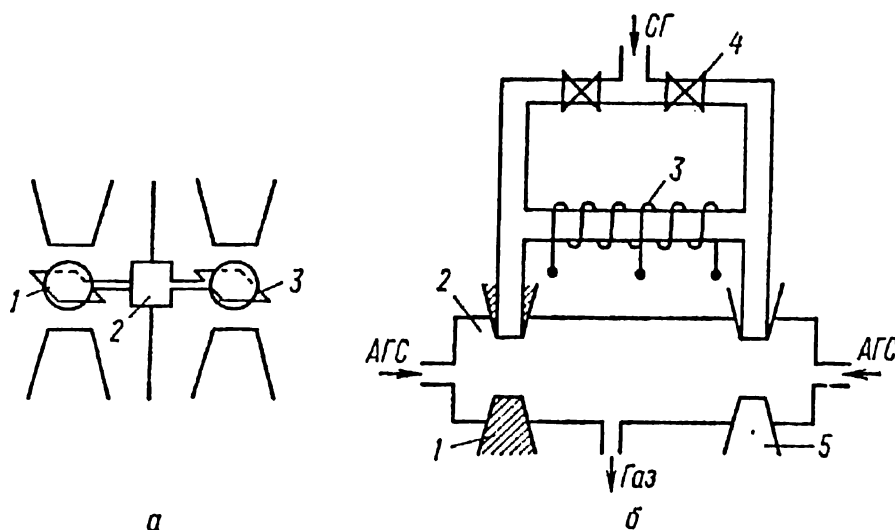


Рис. 22. Газоанализаторы:

а — магнитомеханический: 1 — гантелька; 2 — зеркало; 3 — проволочная рама; б — магнитопневматический: 1, 5 — магнитные и ложные наконечники; 2 — измерительная камера; 3 — термоанемометр; 4 — дроссель

тельный газ (азот) подается на вход указанного моста и при отсутствии в пробе АГС кислорода; двумя симметричными потоками он вытекает через рабочие и ложные наконечники в магнитный и немагнитный зазоры камеры 2. При этом перепад давления в диагонали съема моста и движения газа через термоанемометр отсутствуют. При появлении в пробе АГС кислорода он втягивается в магнитный зазор и, взаимодействуя со сравнительным газом — азотом, магнитная восприимчивость которого существенно отличается от магнитной восприимчивости кислорода, создает сопротивление истечению сравнительного газа в магнитный зазор. При этом в диагонали съема пневматического моста возникает перепад давления, пропорциональный концентрации кислорода, и по термоанометру протекает газ, вызывающий охлаждение первой по ходу движения секции спирали термоанометра, нагрев второй и, как следствие этого, разбаланс электрического моста, двумя плечами которого являются секции термоанометра.

Чтобы влияние расхода АГС и сравнительного газа было минимальным, а перепад давления максимальным, скорость АГС должна быть намного больше скорости сравнительного газа.

1.5.11. Использование полупроводниковых чувствительных элементов

Обратимая хемосорбция активных газов на поверхности оксидов полупроводниковых металлов и халькогенидов изменяет их проводимость. На этом явлении основана работа газочувствительных элементов. Особенно чувствительны в этом отношении оксиды полупроводниковых металлов.

Изменения проводимости в полупроводниковых элементах обусловлены прежде всего изменением концентрации электронов в зоне проводимости (или дырок в валентной зоне) в результате обмена зарядами с адсорбированными частицами газовой фазы. Именно поэтому материалы на основе полупроводниковых элементов представляют интерес для изготовления на их основе газочувствительных элементов.

Для газочувствительных элементов на основе полупроводников характерны высокая чувствительность, надежность, небольшая потребляемая мощность, низкая стоимость, малые габариты и масса. Кроме того, во многих случаях требуется независимость показаний газоанализатора от влияния вибрации и пространственного расположения, что также характерно для газоанализаторов с полупроводниковыми чувствительными элементами (ППЧЭ). Немаловажным является и то, что изменения концентрации определяемого компонента пробы АГС преобразуются непосредственно в электрический сигнал.

В зависимости от технологии изготовления ППЧЭ подразделяются на две группы: керамические и пленочные (тонко- и толстопленочные). В керамических ППЧЭ в качестве оксидов метал-



лов используют SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CuO , In_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 . Порошок оксида металла смешивают со связующим материалом (целлюлозой, алкидами) до образования пасты, затем наносят между двумя проволочными электродами и обжигают на воздухе при температуре 1073—1273 К [99]. В отличие от обычной керамики создается пористая структура, так как необходимо значительно увеличить поверхность, контактирующую с газом. Электроды представляют собой проволочные спирали из чистых платины и палладия или сплавов палладий — иридий, иридий — платина, родий — платина.

На основе оксидов ZrO_2 , CoO , TiO_2 созданы керамические чувствительные элементы для определения концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях.

Оксиды металлов, используемые в датчиках газового состава, могут иметь *n*-проводимость (например, ZnO , TiO_2 , SnO_2) и *p*-проводимость (например, NiO , Cr_2O_3 , MoO).

Газы-окислители — кислород, хлор, бром, — являющиеся акцепторами электронов, взаимодействуют с центрами примесной электропроводности полупроводника *n*-типа, что уменьшает электропроводность этого оксидного полупроводника.

При адсорбции газов-восстановителей (например, водорода, монооксида углерода), являющихся донорами электронов, увеличивается электропроводность полупроводниковых оксидов *n*-типа. Электропроводность полупроводниковых оксидов *p*-типа при адсорбции тех же компонентов изменяется противоположным образом.

Электропроводность керамических газочувствительных элементов зависит как от парциального давления определяемого компонента, так и от температуры, при которой работают ЧЭ. Поэтому необходимые чувствительность и избирательность достигаются выбором металлов, их сплавов или их оксидов, легированием с помощью каталитических добавок (благородных и неблагородных металлов, их оксидов), выбором рабочих температур ЧЭ. Чаще применяют ППЧЭ с подогревом (при температуре 50 — 500 °С в зависимости от материала ЧЭ и компонента газовой смеси, на которую ЧЭ предназначен реагировать), реже — без подогрева [100].

Основными трудностями в технологии ППЧЭ являются необходимость обеспечения избирательности по отношению к определяемому компоненту, большой разброс (около одного порядка [99]) значений сопротивлений ЧЭ, сравнительно высокая погрешность измерения (несколько процентов [99]), низкая производительность при изготовлении ЧЭ, высокая стоимость, большая потребляемая мощность. Избирательность улучшают оптимальным подбором основного материала. Однако остальные недостатки разрешить довольно сложно.

Положительным качеством полупроводниковых керамических газочувствительных элементов является использование порошков оксидов высокой чистоты с заданным размером частиц.



Пленочные ППЧЭ в зависимости от толщины пленки чувствительного материала бывают толсто пленочные (толщина пленки 20 и более мкм) и тонко пленочные (толщина пленки менее 20 мкм).

Толсто пленочные газочувствительные элементы состоят из диэлектрической подложки, пленки чувствительного материала и электродов. Их изготавливают из тех же материалов, что и керамические. Изменяется в основном технология формирования пленки чувствительного материала и электродов. В качестве материала электродов часто используют систему серебро — палладий, применяют также системы с платиной, золотом, серебром, медью, никелем и оксидом рутения. Все эти материалы используются в виде паст.

В качестве диэлектрической подложки, как правило, применяют оксид алюминия (III).

Используя толсто пленочную технологию, получают многослойные структуры из толстых пленок (20 мкм и более) на диэлектрической подложке оксида алюминия (III). Это повышает степень миниатюризации и улучшает надежность. Кроме того, толсто пленочная технология позволяет совместить процессы изготовления газочувствительного элемента и электрической схемы.

Для создания тонко пленочных газочувствительных элементов применяют технологию, характерную для микроэлектроники: вакуумное напыление, фотолитографию, осаждение пленок оксидов металлов различными способами. При использовании этого типа ППЧЭ повышается производительность, уменьшаются его размеры и потребляемая мощность. Все это создает предпосылки для массового производства микроэлектронных ППЧЭ.

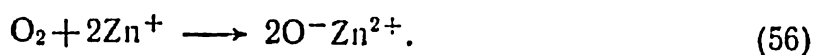
В настоящее время основным материалом при изготовлении таких ППЧЭ являются диоксид олова и монооксид цинка. Пленки из диоксида олова обладают высокой химической стабильностью, механической прочностью, термостойкостью, высокой адгезией к стеклу и другим подложкам. Пленки на основе диоксида олова получают с удельным сопротивлением от $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $2,5 \times 10^9$ Ом·см.

Пленка из диоксида олова — полупроводник *n*-типа, т. е. проводимость ее обусловлена свободными электронами. Когда электроотрицательные молекулы, такие, как кислород, достигают поверхности полупроводника, они стремятся получить электрон из зоны проводимости полупроводника и таким образом хемосорбируются на поверхности. В результате адсорбции акцепторных молекул O_2 работа выхода электрона из полупроводника *n*-типа увеличивается, а поверхность его обедняется свободными носителями. Таким образом, кислород на поверхности диоксида олова хемосорбируется в два этапа: физическая сорбция и хемосорбция (захват электрона).

Газочувствительный элемент из монооксида цинка ZnO в нагретом состоянии адсорбирует кислород из окружающей атмосферы. Центрами адсорбции являются сверхстехиометрические атомы Zn^+ , расположенные в междоузлиях решетки кристаллов



монооксида цинка. Обладая большим сродством к электрону, кислород захватывает электроны из зоны проводимости и хемосорбируется в заряженной форме. При этом уменьшается концентрация свободных носителей заряда в чувствительном слое и тем самым — его электропроводность. При низких температурах кислород захватывает 4s-электрон и стабилизируется на ионах Zn^+ в виде молекулярного иона O_2^- , образуя $Zn^{2+}O_2^-$. При комнатной и более высоких температурах кислород адсорбируется как в форме O^{2-} , так и в форме O^- . Ионы O^- при адсорбции молекулы кислорода образуются сразу на двух ионах Zn^+ [99]:



В результате у монооксида цинка устанавливается электропроводность, соответствующая температуре образца и давлению кислорода.

Конструкции ППЧЭ весьма разнообразны. Наиболее существенными различиями являются: отсутствие или наличие подогревателя, а также объемное или пленочное использование ППЧЭ. Из-за малой поверхности адсорбции пленочных ППЧЭ часто используют керамические пористые конструкции, изготовленные из спрессованных порошков оксидов полупроводниковых материалов.

Дальнейшее использование ППЧЭ для газового анализа предполагает повышение их чувствительности и избирательности, стойкости по отношению к веществам, вызывающим отравление катализатора, исключение необходимости в подогревателе. Определенные надежды возлагаются на применение полимеров.

1.5.12. Хроматографический метод

В аналитической хроматографии [101] пробу АГС вносят в поток газа-носителя перед входом в хроматографическую колонку. При прохождении через слой сорбента, заполняющего колонку, проба разделяется на компоненты. При этом измеряется расход газа-носителя и может стабилизироваться температура. Разделенная проба поступает на вход детектора — измерительный преобразователь состава в хроматографии, который преобразует концентрацию компонентов в пропорциональный электрический сигнал. О концентрациях компонентов судят по высотам «пиков» либо по их площадям.

Для определения концентрации молекулярного кислорода в газовых смесях с помощью хроматографов можно использовать любой детектор, принцип действия которого основан на одном или на комбинации вышеописанных методов.

Аналитический хроматограф содержит не менее двух измерительных преобразователей: хроматографическую колонку, обеспечивающую разделение пробы АГС на отдельные компоненты, и детектор, определяющий наличие и (или) концентрацию каждого компонента. Подбором характеристик каждого из этих преоб-



разователей разделяют и количественно определяют состав пробы АГС.

Точность и надежность результатов хроматографического анализа определяется полнотой разделения компонентов, которая, в свою очередь, зависит от избирательности сорбента и эффективности колонки.

В большинстве хроматографов, предназначенных для производственных технологических установок, применяют насадочные колонки диаметром 3—4 мм и длиной до 10 м. В лабораторных хроматографах используют как насадочные, так и капиллярные колонки.

В качестве материала для колонок применяют нержавеющую сталь, медь, стекло, фторопласт и ряд других материалов.

Для разделения кислородсодержащих газов наибольшее распространение получили цеолиты (молекулярные сита) 5А и 13Х, а также алюмосиликаты.

Для экспресс-анализа молекулярного кислорода (время анализа менее 1 мин) повышают температуру колонки, уменьшают ее длину и диаметр либо повышают скорость потока газа-носителя. Иногда изменения этих параметров комбинируют [102].

Для определения микропримесей молекулярного кислорода наибольшее распространение получил детектор по теплопроводности (катарометр). Катарометр — универсальный детектор средней чувствительности, пригодный для определения практически любых компонентов.

Однако в некоторых случаях чувствительность катарометров, равная примерно 10^{-3} % (об.), не удовлетворяет требованиям промышленности при определении микроконцентраций молекулярного кислорода. Поэтому большое внимание уделяется повышению чувствительности катарометров, а также разработке новых детекторов.

Измерительной схемой детектора по теплопроводности служит электрический мост, состоящий из четырех терморезисторов, в качестве которых применяют проволочные моно- или биспирали из вольфрама и сплава вольфрама с рением, а также полупроводниковые терморезисторы. Последние имеют температурный коэффициент на порядок выше сопротивления и, следовательно, более высокую чувствительность. Но в связи с тем, что у полупроводниковых терморезисторов чувствительность резко снижается с повышением температуры, в большинстве случаев применяют проволочные терморезисторы.

Охлаждение детекторов, в том числе и катарометров, на термисторах увеличивает их чувствительность при определении микроконцентраций неорганических и инертных газов в десятки раз.

При этом чувствительность детектора снижается, однако одновременно увеличивается соотношение сигнал — шум. Поэтому возможны последующее усиление сигнала и общее увеличение чувствительности.



При определении концентрации молекулярного кислорода минимальная концентрация, которую можно достичь с помощью охлаждаемых катарометров, составляет $\approx 5 \cdot 10^{-5} \%$ (об.) [103].

Если принять чувствительность обычного катарометра за 1, то чувствительность охлажденного катарометра на термисторах будет больше в 40 раз, детектора с применением высокочастотного разряда — в 300 раз и гелиевого детектора — в 500 раз [103].

Примеси молекулярного кислорода в этилене определяют с помощью термохимического детектора, используя в качестве газа-носителя водород, очищенный от примесей кислорода [104], а для повышения чувствительности метода — смешанный газ-носитель, состоящий из 3 % водорода и 97 % азота [105]. В том и в другом случае применяют адсорбент — молекулярные сита 5А. Минимальная концентрация кислорода, определяемая детектором, составляет $5 \cdot 10^{-5} \%$ (об.).

При использовании в качестве газа-носителя гелия водород постоянно дозируется в количествах, достаточных для гидрирования на поверхности чувствительного элемента детектора всего кислорода, присутствующего в пробе АГС [106]. При объеме пробы АГС 5 см^3 определяют $1,5 \cdot 10^{-2} \%$ (об.) кислорода с относительной погрешностью $\pm 1,0 \%$.

Чувствительность аргонового ионизационного детектора можно повысить до $10^{-4} \%$ (об.) кислорода, если в поток газа-носителя между хроматографической колонкой и детектором вводить небольшие количества органических веществ, например этилена или ацетилена [107].

Газовый хроматограф «Сигма» [108, 109], использованный для анализа атмосферы Венеры, состоял из двух детекторов: неоновый ионизационный детектор и детектор электронного захвата. Минимальная концентрация кислорода, которая была определена с помощью хроматографа, составила $4 \cdot 10^{-5} \%$ (об.).

Газохроматографический метод определения концентрации кислорода с помощью пламенно-ионизационного детектора проводят при температуре $700\text{—}900^\circ\text{C}$ [110, 111]. Кислород превращают на угле в монооксид углерода, который затем в водороде на никелевом катализаторе восстанавливается до метана. Минимальная концентрация кислорода, определяемая с помощью детектора, составляет менее $10^{-4} \%$ (об.).

Хроматографические методы широко применяются в газовом анализе благодаря простоте и универсальности аппаратуры, а также возможности автоматизации.

1.6. КОНТРОЛЬ ЗА КОНЦЕНТРАЦИЕЙ КИСЛОРОДА

Газоанализаторы для определения концентрации кислорода применяют в следующих отраслях промышленности: химической, энергетической (при контроле отходящих газов котлоагрегатов), металлургической (в доменном и конверторном производствах, производстве никеля, алюминия, меди, процессе термической

обработки металлов), нефтехимической (в производствах синтетического каучука, синтетических спиртов, битума, каталитического крекинга), авиационной. Кроме этого, его применяют при исследовании процессов дыхания животных и растений; при хранении овощей, фруктов, ягод, хлебных злаков и ценных семян в регулируемых газовых средах.

Контроль за концентрацией кислорода осуществляется на стадиях химико-технологических процессов, при получении чистых веществ, а также за атмосферным воздухом и воздухом производственных помещений.

Производство кислорода. Концентрацию кислорода определяют в общем коллекторе (95—99 % об.) и в воздухе производственных помещений (0—25 % об.).

Производство азотной кислоты. Концентрацию кислорода определяют в газе после абсорбционных колонн — производство азотной кислоты под давлением $7,3 \cdot 10^5$ Па и прямого синтеза — отделение цеха по производству слабой азотной кислоты под давлением $3,5 \cdot 10^5$ Па (1—5 % об.).

Производство аммиака. Концентрацию кислорода определяют на аммиачно-холодильных установках (0—10 и 0—20 % об.), в трубопроводе, идущем от регенерационного абсорбера (0—10 % об.), а также в дымовых газах печи (0—10 % об.).

Производство ацетилена. Концентрацию кислорода определяют на линии азота и в газах пиролиза (0—2 % об.), а также в кислороде, получаемом из разделения воздуха (80—100 % об.).

Производство карбамида. Концентрацию кислорода определяют в трубопроводе, соединяющем регенерационный абсорбер с хвостовым абсорбером (0—10 % об.).

Производство серной кислоты. Концентрацию кислорода определяют в воздухе, который подается в серную печь (0—20 % об.), на выходе печи (5—10 % об.), во входной башне (8—15 % об.), а также на входе в контактный аппарат (0—10 % об.).

Производство хлора. Концентрацию кислорода определяют после сушки адсорберов (0—1 % об.). При электрохимическом способе производства хлора одновременно с хлором получают также каустическую соду и водород. Последний, как известно, образует взрывоопасные смеси с воздухом и хлором. Поэтому при производстве хлора концентрацию кислорода определяют еще и в помещении водородного компрессора (0—1 % об.), а также на линии подачи водорода потребителю (0—2 % об.).

Котельные и тепловые электрические станции. При сжигании топлива одна из главных проблем — обеспечение оптимального соотношения между количеством подаваемых в топку топлива и воздуха.

Для каждой конкретной установки существует оптимальный избыток воздуха, который соответствует наиболее экономичному протеканию процесса сжигания. Одним из наиболее достоверных способов определения избытка воздуха является анализ газовой



смеси, покидающей камеру сгорания, а именно определение концентрации кислорода в топочных газах. В соответствии с «Инструкцией по проектированию и безопасной эксплуатации факельных установок для горючих газов и паров» должен осуществляться автоматический контроль за концентрацией кислорода в газах, сбрасываемых на факел. Концентрация кислорода в такой газовой смеси не должна превышать $\approx 2\%$ (об.).

Воздухоразделительные установки. Кислородная станция с крупными воздухоразделительными установками — неотъемлемая часть современного химического и металлургического комбинатов. Основные продукты разделения воздуха характеризуются наличием в них кислорода. На малых установках концентрацию кислорода определяют химическими методами, на крупных установках — автоматическими газоанализаторами.

Точки контроля, где необходимо определять концентрацию кислорода на воздухоразделительных установках, приведены в табл. 9.

Для обеспечения взрывозащиты технологических процессов химических производств концентрация кислорода в инертных газах и азоте взята под контроль Госгортехнадзора.

Аргон при атмосферном давлении имеет температуру кипения — $185,8^{\circ}\text{C}$, т. е. она находится между температурами кипения кислорода и азота. Поэтому при разделении воздуха в ректифи-

Таблица 9. Точки контроля за концентрацией кислорода на воздухоразделительных установках

Точка контроля	Концентрация $\text{O}_2\%$ (об.)
Установка технологического кислорода:	
кислород после регенераторов	95—96
кислород в сборнике верхней колонны	94,5—95
кубовая жидкость	38
жидкий азот	3—3,5
газообразный азот	3—3,5
Установка технологического кислорода с криптоновым блоком и колонной технического кислорода,	
технический кислород	99,5
Установка чистого азота,	
чистый азот	0,002
Стационарные азотно-кислородные установки небольшой производительности:	
технический кислород	99,5
чистый азот	0,10
Транспортные установки:	
технический кислород	99,5
газообразный азот	0,5—1,0
Колонна сырого аргона:	
аргонная фракция	85
сырой аргон	Менее 10,0
Установки очистки типа УТА:	
циркуляционный газ перед контактным аппаратом	Менее 2,5
чистый аргон	0,005



кационной колонне аргон распределяется по высоте колонны между азотом и кислородом, частично соединяясь с каждым из них.

Из ректификационной колонны извлекают парообразную фракцию следующего состава, в % (об.): аргон — 7—10, азот — не более 1, остальное — кислород. Поэтому аргонную фракцию анализируют только на кислород, так как при концентрации кислорода в аргонной фракции 89—92 % (об.) она всегда содержит 7—10 % (об.) аргона.

Увеличение концентрации кислорода или азота в сыром аргоне и соответствующее снижение концентрации в нем аргона являются следствием неправильных режимов работы аргонной колонны. Сырой аргон представляет собой аргон-кислородно-азотную смесь следующего состава, в % (об.): 82—90 аргона, 1—10 кислорода и 4—8 азота. Смесь указанного состава получают путем ректификации аргонной фракции в дополнительной аргонной колонне. Сырой аргон перед подачей в реактор для очистки от кислорода предварительно разбавляют очищенным аргонном. После разбавления газовая смесь должна содержать не более 2,5 % (об.) кислорода.

Технический аргон представляет собой газовую смесь следующего состава, в % (об.): 84—88 аргона, 12—16 азота и 0,001—0,01 кислорода.

Согласно ГОСТ 10157—79 объемная доля кислорода, выраженная в %, не должна превышать 0,0007 для высшего сорта и 0,002 для первого сорта.

Для контроля состава газообразного аргона, транспортируемого в баллонах и определения объемной доли кислорода отбирают один баллон из общего количества баллонов, одновременно заполненных аргонном из общего трубопровода, на одном или нескольких наполнительных коллекторах.

Для контроля состава газообразного аргона, транспортируемого в автореципиентах, пробу отбирают от каждого автореципиента.

Согласно ГОСТ 9293—74 объемная доля кислорода, выраженная в %, не должна превышать 0,001 для газообразного азота особой чистоты.

Газообразный азот используется для создания инертной атмосферы при производстве, хранении и транспортировке легко окисляемых продуктов, при высокотемпературных процессах обработки металлов, не взаимодействующих с азотом, для консервации замкнутых металлических сосудов, трубопроводов и др.

Для проверки состава газообразного азота, транспортируемого в баллонах, с целью определения концентрации кислорода отбирают четыре баллона от партии до 200 баллонов и пять баллонов от партии более 200 баллонов.

Для проверки состава газообразного азота, транспортируемого в автореципиентах, пробу отбирают от каждого автореципиента, транспортируемого по трубопроводу, не менее одного раза за 24 ч.



Таблица 10. Пределы измерения газоанализаторов кислорода, используемых на предприятиях химической промышленности

Предел измерения, % (об.)	Распространенность, %	Предел измерения, % (об.)	Распространенность, %
0—21	22,2	98—100	2,8
0—1	16,7	$0-5 \cdot 10^{-3}$	1,4
0—10	11,1	$0-1 \cdot 10^{-1}$	1,4
0—2	6,98	$0-2 \cdot 10^{-1}$	1,4
0—5	5,6	0—100	1,4
8—15	4,2	2—10	1,4
95—100	4,2	5—10	1,4
$0-1 \cdot 10^{-3}$	2,8	15—25	1,4
$0-1 \cdot 10^{-2}$	2,8	80—100	1,4
1—5	2,8	$2 \cdot 10^{-3}-9 \cdot 10^{-3}$	1,1
10—21	2,8		
90—100	2,8		

Применение кислорода в технологических процессах связано с взрывоопасностью. Любые газовые смеси неопасны, если концентрация кислорода в них не превышает 5 % (об.). Если это условие не соблюдается, то кислород может образовывать горючие системы практически со всеми материалами: металлами, смазками, маслами, неметаллическими материалами [112].

Допустимая концентрация кислорода в окружающей среде составляет 19—23 % (об.). При концентрации кислорода выше 23 % (об.) появляется опасность воспламенения горючих материалов, в том числе одежды [113]. Ответственность за соблюдение допустимой концентрации кислорода в атмосфере производственных помещений несет служба аналитического контроля.

По статистическим данным, для предприятий химической промышленности требуются газоанализаторы кислорода со следующими пределами измерения, % (об.):

1. $0-10^{-4}$	17. 0—5	33. $10^{-6}-10^{-4}$	49. 15—21
2. $0-5 \cdot 10^{-4}$	18. 0—6	34. $10^{-5}-10^{-3}$	50. 15—25
3. $0-1 \cdot 10^{-3}$	19. 0—7	35. $10^{-4}-10^{-2}$	51. 15—30
4. $0-2 \cdot 10^{-3}$	20. 0—10	36. $10^{-3}-10^{-1}$	52. 15—45
5. $0-5 \cdot 10^{-3}$	21. 0—12	37. $2 \cdot 10^{-3}-9 \cdot 10^{-3}$	53. 15—75
6. $0-1 \cdot 10^{-2}$	22. 0—15	38. $10^{-2}-1,0$	54. 16—21
7. $0-2 \cdot 10^{-2}$	23. 0—16	39. $10^{-1}-10$	55. 20—50
8. $0-5 \cdot 10^{-2}$	24. 0—20	40. 1—5	56. 20—60
9. $0-1 \cdot 10^{-1}$	25. 0—21	41. 1—100	57. 20—80
10. $0-2 \cdot 10^{-1}$	26. 0—25	42. 2—10	58. 50—100
11. $0-5 \cdot 10^{-1}$	27. 0—30	43. 5—10	59. 80—100
12. 0—1	28. 0—32	44. 5—20,9	60. 85—95
13. 0—2	29. 0—40	45. 5—100	61. 90—98
14. 0—2,5	30. 0—50	46. 7—21	62. 90—100
15. 0—3	31. 0—99,5	47. 8—15	63. 95—100
16. 0—4	32. 0—100	48. 10—21	64. 98—100

Пределы измерения (по кислороду) с указанием примерной их распространенности на предприятиях химической промышленности приведены в табл. 10.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

2.1. ХИМИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Для анализа горючих газов с отдельным определением концентрации газовых компонентов, в том числе молекулярного кислорода, в лабораторной практике широко используют переносные химические стеклянные газоанализаторы ручного действия (ГХП), принцип действия которых основан на избирательном поглощении компонента поглотительными растворами. Эти газоанализаторы изготовляют двух исполнений: с измерительной бюреткой № 1 вместимостью 100 мл и измерительной бюреткой № 2 вместимостью 75 мл.

Бюретки градуируют по нижнему краю мениска дистиллированной водой при температуре 20 °С. Вместимость, цена деления и предельные отклонения показаний шкалы бюреток приведены в табл. 11.

Для сохранения постоянства температуры пробы АГС при анализе бюретку монтируют в стеклянный цилиндр.

Рабочий объем поглотительных сосудов газоанализатора — не менее 200 мл, а вместимость уравнивательной склянки — не менее тройной вместимости бюретки газоанализатора.

Газоанализатор в собранном виде герметичен. Поглотительные растворы изолированы от окислительного действия воздуха резиновым баллономешочком из кислотощелочестойкой резины.

Для переноски газоанализатор снабжен футляром, изготовленным из дерева твердых пород или из клееной фанеры марок ФСФ и ФК. Стеклянные детали газоанализаторов изготовляют из прозрачного химико-лабораторного стекла.

Вероятность безотказной работы переносных химических стеклянных газоанализаторов ручного действия за 2000 ч при доверительной вероятности $P^* = 0,8$ не ниже 0,8, а за половину заданного времени — 0,84.

Для поглощения молекулярного кислорода пробу АГС переводят в поглотительный сосуд с раствором пирогаллола и про-

Таблица 11. Вместимость, цена деления и предельные отклонения показаний шкалы бюреток, используемых в газоанализаторах ГХП (в мл)

Параметры	Бюретка	
	№ 1	№ 2
Вместимость	100	75
Цена деления:		
в расширенной части	1,0	1,0
в узкой части	0,2	0,1
Предельные отклонения показаний шкалы на полную вместимость	$\pm 0,2$	$\pm 0,1$

водят 3—4 прокачивания пробы АГС. После выдерживания пробы АГС в бюретке в течение 1 мин измеряют ее объем и повторяют прокачивание до достижения постоянства объема. Концентрацию кислорода в пробе АГС определяют по формуле:

$$C_{O_2} = (\Delta V / V) 100, \quad (57)$$

где C_{O_2} — объемная доля кислорода, %; ΔV — объем кислорода, установленный после поглощения, см³; V — первоначальный объем пробы АГС, взятый в бюретку для анализа, см³.

Раствор пирогаллола для поглощения кислорода готовят растворением в 180 мл дистиллированной воды 60 г пирогаллола и 60 г едкого кали или растворением в 180 мл дистиллированной воды 25 г пирогаллола А и 38 г едкого кали. Для определения концентрации кислорода при температуре ниже 15 °С раствор готовят растворением в 210 мл дистиллированной воды 60 г гидросульфита натрия и 30 г едкого кали.

При избирательном поглощении кислорода поглотительными растворами применяют газоанализаторы ВТИ-2, ООГ-2, ГХЛ-1 и ГХЛ-2, ГК-1, а также ПАКиА.

Газоанализаторы ВТИ-2, ГХЛ-1, ГХЛ-2. Предназначены для раздельного определения концентрации кислотных газов (CO_2 , SO_2 , H_2S и др.), кислорода и монооксида углерода, суммы непредельных углеводородов (C_nH_{2n}) и водорода в пределах от 0 до 100 % (об.). Кроме того, с помощью этих газоанализаторов определяют сумму предельных углеводородов (C_nH_{2n+2}).

Газоанализаторы ГХЛ-1 и ГХЛ-2 — новые объемно-химические газоанализаторы. В ГХЛ-1 предусмотрено использование сжатого воздуха для прокачки пробы АГС, в ГХЛ-2 — прокачка ручная.

По сравнению с ВТИ-2 эти газоанализаторы более удобны в эксплуатации, обеспечивают высокую точность анализа, позволяют снизить энергозатраты и время анализа.

Объемно-оптический газоанализатор ООГ-2. Предназначен для определения концентрации монооксида и диоксида углерода, кислорода, водорода и метана. Для поглощения кислорода применяют раствор пирогаллола.

С помощью газоанализатора определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 10 и от 75 до 100 % (об.) с погрешностью, не превышающей $\pm 0,3$ %. Время анализа — не более 15—20 мин; габаритные размеры прибора (в мм) $216 \times 520 \times 620$, масса — не более 7 кг.

Газоанализатор ГК-1. Предназначен для определения концентрации кислорода в техническом и медицинском кислороде и кислородсодержащих газовых смесях при контроле готового кислорода и технологическом контроле работы воздухоразделительных установок. Газоанализатор состоит из измерительной бюретки вместимостью 100 мл, пипетки, уравнивательной склянки, штатива, стеклянной скобки и резиновых соединительных трубок.



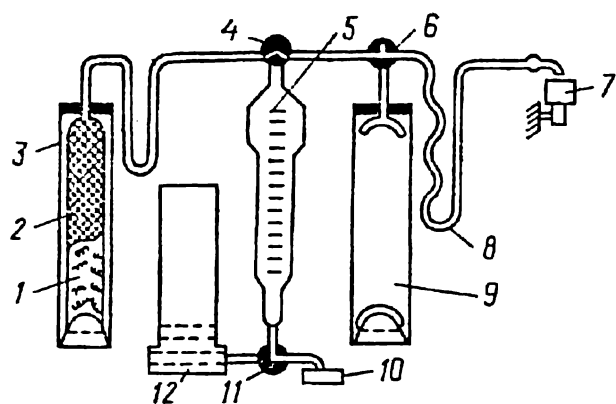


Рис. 23. Газоанализатор ПАКиА:

1 — медная спираль; 2, 9 — пипетки; 3 — компенсационный сосуд; 4, 11 — двухходовые краны; 5 — измерительная бюретка; 6 — трехходовый кран; 7, 10 — сливные стаканы; 8 — змеевик; 12 — уравнительный сосуд

С помощью газоанализатора определяют концентрацию кислорода в пределах: 0—10, 15—75, 85—95, 98—100 % (об.) с погрешностью, не превышающей $\pm 0,1$ %. Габаритные размеры газоанализатора (в мм) составляют $680 \times 270 \times 210$.

Газоанализатор ПАКиА. Предназначен для определения концентраций молекулярного кислорода и азота в кислородно-азотных газовых смесях любой концентрации. Принцип действия газоанализатора основан на поглощении кислорода медью и поглотительными реактивами из определенного объема пробы АГС с последующим измерением объема непоглощенного газа.

Газоанализатор (рис. 23) состоит из измерительной бюретки 5, двухходовых кранов 4, 11, трехходового крана 6, пипетки 2 с компенсационным сосудом 3, пипетки 9 с компенсационным сосудом, уравнительного сосуда 12 и змеевика 8, сливных стаканов 7 и 10.

Для определения концентрации кислорода свыше 20 % (об.) применяют медь и медно-аммиачный раствор. Медные спирали 1 засыпаны в пипетку 2 и залиты поглотительным раствором.

При концентрациях кислорода менее 20 % (об.) для поглощения кислорода используют щелочной раствор пирогаллола А. Его заливают в пипетку, в которую вставлены стеклянные трубки.

Газоанализатор предназначен для работы при температуре окружающего воздуха 5—40 °С и относительной влажности до 90 % (при температуре 5—35 °С) или до 80 % (при температуре 35—40 °С).

С помощью газоанализатора определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 100 % (об.) с погрешностью, не превышающей $\pm 2,5$ %.

2.2. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Термохимические газоанализаторы и сигнализаторы могут быть стационарными и переносными. Приборы выпускают как во взрывозащищенном, так и в искробезопасном исполнении для измерения непосредственно в местах скопления горючих газов и паров.

Одной из первых отечественных разработок в области термохимических газоанализаторов для определения концентрации

молекулярного кислорода явились газоанализаторы типа ТХГ: ТХГ-5Б, пределы измерения 0—1 % (об.); ТХГ-5В, пределы измерения 0—0,5 % (об.) и ТХГ-6А, пределы измерения 0—0,1 % (об.). Эти газоанализаторы, предназначенные для определения концентрации кислорода в водороде, до сих пор эксплуатируются на предприятиях химической промышленности.

В настоящее время вместо них выпускаются газоанализаторы типа ГТХ-1.

Газоанализатор ГТХ-1. Предназначен для непрерывного определения концентраций кислорода в водороде и водорода в кислороде. Он состоит из датчика ДТХ-120, блока питания и сигнализации, потенциометра КСП1-012 и блока элементов формирования газового потока. Конструкция датчика позволяет размещать его во взрывоопасных зонах класса В-1б по классификации ПУЭ—76, что обеспечивает оперативность контроля.

Блок питания и сигнализации выполнен на базе каркаса, состоящего из боковых стенок, передней и задней панелей, и предназначен для установки в унифицированные шкафы, стойки и щиты, выполненные на базе унифицированных типовых конструкций по ГОСТ 20504—75.

Датчик ДТХ-120 содержит блок чувствительных элементов с металлопористым колпачком, теплообменник, корпус газового тракта, корпус нагревателя, блок резисторов и термоизолятор.

Чувствительный элемент представляет собой платиновый терморезистор, выполненный в виде спирали, запеченной внутри пористого материала, являющегося носителем катализатора. Рабочий ЧЭ содержит нанесенный на носитель платинопалладиевый катализатор, а сравнительный ЧЭ не содержит катализатора.

Устройство элементов формирования газового потока стабилизирует расход при колебаниях входного избыточного давления газа в пределах от $29,43 \cdot 10^4$ до $98,1 \cdot 10^4$ Па.

С помощью газоанализатора определяют концентрацию кислорода в водороде в пределах от 0 до 1 % (об.) с погрешностью, не превышающей $\pm 4,0$ %.

Газоанализатор ТХГ-5М. Предназначен для определения концентраций кислорода в водороде, водорода в кислороде, а также кислорода в генераторном (водяном и полуводяном) газе.

Газоанализатор применяют для работы во взрывобезопасном помещении при температуре окружающей среды от 10 до 35 °С и относительной влажности до 95 % при температуре 35 °С. Он представляет собой стационарный, автоматический, непрерывно действующий и регистрирующий прибор. В состав газоанализатора входят: датчик, блок индикации, регулятор расхода, самопишущий прибор и стабилизатор напряжения.

Датчик газоанализатора состоит из двух ЧЭ, помещенных в камеры цилиндрического корпуса. Корпус изготовлен из нержавеющей стали. На его боковой поверхности расположена обмотка обогрева корпуса. В корпусе имеются теплообменник и две газовые камеры — сравнительная и рабочая, последовательно соеди-

ненные друг с другом. В газовых камерах находятся ЧЭ. Рабочий ЧЭ заполнен катализатором, сравнительный — неактивной массой.

В корпусе находятся два штуцера для продувки прибора азотом, а также штуцера для входа и выхода пробы АГС. В съемной крышке корпуса имеется отверстие для установки термопары, закрытое пробкой.

С помощью блока индикации включается питание и датчик на прогрев и постоянную работу.

Регулятор расхода представляет собой мембранное устройство, обеспечивающее постоянство расхода пробы АГС. На выходе регулятора установлен контрольный ротаметр, служащий индикатором расхода. Регулятор расхода и контрольный ротаметр смонтированы на общей панели и помещены в литой кожух с откидной крышкой.

Газоанализатор ТХГ-5М позволяет определять концентрацию кислорода в водороде в пределах от 0 до 1, в генераторном газе или в водяном газе в пределах от 0 до 1 и от 0 до 5 % (об.) с погрешностью, не превышающей $\pm 5,0$ %. Расход пробы АГС — не более 60 л/ч.

2.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Электрохимические газоанализаторы для определения концентрации молекулярного кислорода широко распространены, так как обладают рядом преимуществ по сравнению с другими газоанализаторами аналогичного назначения.

Газоанализатор ГДРП-3У4. Предназначен для определения концентрации кислорода в горючих и инертных газах, а также газовых смесях, не содержащих электрохимически активных газов, например хлора, оксидов азота, сероводорода. Представляет собой стационарный автоматический непрерывнодействующий прибор.

Газоанализатор позволяет определять концентрацию кислорода в пределах 0—0,1; 0—0,2; 0—0,5; 0—1,0 % (об.) с погрешностью, не превышающей ± 5 %, а для пределов от 0 до 2,0 % (об.) с погрешностью ± 10 %.

Проба АГС, поступающая в прибор, должна иметь следующие параметры: температура 10—35 °С; избыточное давление 0,007 МПа \pm 100 Па; относительная влажность 30—80 %.

Газоанализатор состоит из датчика, блока питания, блока формирования газового потока, стабилизатора напряжения и автоматического потенциометра КСПЗ-11 с пределами измерения 0—10 мВ, шкала которого отградуирована в % (об.) кислорода. Кроме того, в комплект газоанализатора входят два баллона с контрольными газовыми смесями, предназначенными для поверки.

Датчиком газоанализатора служит электрохимическая ячейка, выполненная в виде блока из оргстекла и состоящая из блока



электродов, сравнительного электрода, нагревателя и контактного термометра. В свою очередь, блок электродов состоит из двух золотых электродов. Один электрод имеет форму гофрированного цилиндра, выполненного из золотой фольги, второй электрод — форму спирали, выполненной из золотой проволоки. В качестве сравнительного электрода применяют насыщенный каломельный электрод ЛП-5 или хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1.

Блок формирования газового потока состоит из ватного фильтра в корпусе из оргстекла и регулятора расхода РРГ-1А, которые расположены на общей панели и соединены между собой трубопроводом. Регулятор расхода поддерживает расход пробы АГС с погрешностью ± 2 л/ч.

Выбор электролита зависит от состава пробы АГС: при наличии в пробе монооксида или диоксида углерода применяют нейтральный электролит — раствор бикарбоната калия; во всех остальных случаях используют щелочной электролит — раствор гидрида калия.

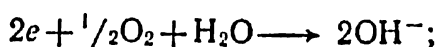
Газоанализатор работает следующим образом. Проба АГС, проходя через блок формирования газового потока, поступает в электрохимическую ячейку. Кислород, содержащийся в пробе АГС, растворяется в электролите, диффундирует к катоду (одному из золотых электродов) и электрохимически восстанавливается на нем. При этом в цепи электродов возникает электрический ток, пропорциональный концентрации кислорода в пробе АГС.

Газоанализаторы ГЛ5108 и ГЛ5115 (автоматические стационарные). Предназначены для непрерывного определения микроконцентраций кислорода от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-2}$ % (об.) в азоте, этилене, аргоне, водороде и гелии. Анализируемые газы, кроме кислорода, могут содержать монооксид и диоксид углерода, метан и др. в концентрациях, исключающих образование взрывоопасных смесей, а также агрессивные примеси (сероводород, аммиак и др.) — не более $0,01$ г/м³ и механические примеси — не более $0,001$ г/м³.

Принцип действия газоанализаторов основан на электрохимической реакции, протекающей в щелочном гальваническом элементе при пропускании через него пробы АГС, содержащей кислород.

Проба АГС проходит над поверхностью электролита и контактирует с витками катода. Взаимодействие содержащей кислород пробы АГС с электродами гальванической ячейки, увлажненной щелочным электролитом, сопровождается следующими реакциями:

на катоде



на аноде



При восстановлении кислорода на серебряном катоде гальванической ячейки во внешней цепи возникает электрический ток,

который является функцией концентрации кислорода в пробе АГС.

Газоанализатор состоит из щита, электроблока, стабилизатора напряжения и самопишущего потенциометра.

Газоанализаторы могут быть подключены к системе сигнализации, контролирующей достижение установленной концентрации кислорода в пределах диапазона измерения. Для использования в системах автоматического регулирования к газоанализаторам подключают выносной дублирующий прибор.

Газоанализатор ГЛ5108 имеет шесть диапазонов измерения и позволяет определять концентрацию кислорода с погрешностью, не превышающей $\pm 10\%$.

Газоанализатор ГЛ5115 имеет семь диапазонов измерения (шесть диапазонов такие же, как и у ГЛ5108, а седьмой диапазон от 0 до $2 \cdot 10^{-3}\%$ об.) и позволяет определять концентрацию кислорода с приведенной к верхнему пределу измерения погрешностью, не превышающей $\pm 15\%$.

Время установления показаний и время начала реагирования у газоанализатора ГЛ5115 почти в два раза меньше, что составляет соответственно 180 и 30 с.

В последнее время широко применяют электрохимические газоанализаторы на кислород, в которых в качестве электролита использован твердый электролит. Это образцовые газоанализаторы «Агат» и «Бирюза», рабочие газоанализаторы «Лазурит», «Циркон-М», «Нефрит», «Флюорит», «Топаз» и др.

Газоанализатор «Лазурит» (лабораторный автоматический). Предназначен для измерения микроконцентраций влаги, кислорода и водорода в азоте и инертных газах. Прибор применяют на воздухоразделительных установках для получения и тонкой очистки инертных газов, а также в производствах, связанных с термообработкой металлов и проведением сварочных работ в защитной атмосфере инертных газов.

Газоанализатор «Лазурит» состоит из измерительного блока и самопишущего потенциометра. В свою очередь измерительный блок состоит из преобразователя и блока управления. Измерительный блок имеет выходной сигнал 0—10 мВ.

Газоанализатор имеет семь диапазонов измерения и позволяет определять концентрацию кислорода в пределах от 0 до 1000 млн⁻¹. Максимальная погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения в диапазонах 0—10, 0—20 и 0—50 млн⁻¹, составляет $\pm 6\%$, на остальных диапазонах — $\pm 4\%$.

«Лазурит» оригинален как по принципу действия, так и по назначению. Преобразователь этого газоанализатора совмещает твердоэлектролитическую ячейку и кулонометрическую влажностную ячейку, действие которой основано на поглощении воды оксидом фосфора (V) и последующем ее электролизе. Оригинальной является ТЭЯ, используемая для определения концентрации кислорода и водорода. Эта ячейка работает при определенной разности потенциалов на электродах, которая соответ-



ствуется стехиометрическому соотношению между кислородом и водородом. При избытке кислорода под действием приложенной разности потенциалов он автоматически извлекается из ячейки, а при избытке водорода в ячейку также автоматически дозируется кислород в количестве, эквивалентном концентрации водорода. В обоих случаях через ячейку протекает ток, который в первом случае служит как функция концентрации кислорода, во втором — водорода.

ТЭЯ выполнена в виде пробирки из керамики на основе диоксида циркония. На внутреннюю и внешнюю поверхности пробирки нанесены способом выжигания электроды из мелкодисперсной платины. Пробирка помещена в нагреватель, разогревающий рабочую часть пробирки, ограниченной электродами, до температуры 750 ± 50 °С, достаточной для достижения ионной проводимости электролита. ТЭЯ работает в потенциометрическом режиме: наружная поверхность пробирки омывается окружающим воздухом, а внутренняя — пробой АГС.

Пробу АГС пропускают через осушитель и высокотемпературный реактор, в котором на платиновом катализаторе сжигают водород. В качестве реактора используют твердоэлектролитную пробирку, отличающуюся от ТЭЯ тем, что на нее нанесен только внутренний электрод. Пробирку помещают в нагреватель.

Количество образовавшейся в реакторе воды контролируется кулонометрической ТЭЯ, ток которой соответствует количеству прореагировавших кислорода и водорода.

Для контроля за сушкой пробы АГС после осушителя установлена ТЭЯ, работающая в кулонометрическом режиме. Режим работы ТЭЯ выбирается автоматически: она откачивает кислород, определяя тем самым его концентрацию в пробе АГС, либо дозирует кислород из окружающего воздуха в поток АГС, определяя концентрацию водорода. В обоих случаях учитывается ток электролиза воды, образовавшейся в реакторе, и ток электролиза воды после осушителя. Расход пробы АГС поддерживается регулятором расхода газа.

Газоанализатор «Циркон-М» (лабораторный автоматический). Предназначен для определения концентрации кислорода в инертных газах и азоте в пределах от 10^{-6} до 100 % (об.) с относительной погрешностью, не превышающей ± 10 %. Прибор имеет четыре диапазона измерения.

По сравнению с предыдущей моделью (газоанализатором «Циркон») газоанализатор «Циркон-М» обладает лучшими метрологическими и эксплуатационными характеристиками: в 3 раза увеличено давление пробы АГС на входе в прибор, в 1,5 раза уменьшено полное время установления показаний, более чем на 100 °С уменьшена температура рабочей зоны чувствительного элемента. Кроме того, электроника газоанализатора «Циркон» выполнена на лампах, тогда как у «Циркон-М» — на микросхемах, причем последний имеет цифровую индикацию показаний [114].



Принцип действия газоанализатора «Циркон-М» основан на потенциометрическом методе. Чувствительный элемент выполнен в виде пробы из циркониевой керамики. Рабочей частью ЧЭ является его донышко, на которое с обеих сторон выжиганием нанесены пористые платиновые электроды. Рабочим электродом является внутренний электрод, электродом сравнения — наружный.

С наружной стороны циркониевая керамика (твердый электролит) омывается за счет естественной температурной конвекции воздухом, который является сравнительной средой.

Проба АГС подается в ТЭЯ и свободно выходит в атмосферу, чем достигается равенство давлений пробы АГС и сравнительной среды.

Для поддержания рабочей температуры ЧЭ ($634 \pm 2^\circ\text{C}$) используют регулятор температуры. Термочувствительным элементом регулятора температуры является твердоэлектролитная ячейка, включенная в плечо электрического моста переменного тока. Такое использование ТЭЯ основано на зависимости проводимости материала термочувствительного элемента от температуры.

Газоанализатор состоит из блока измерений и самопишущего потенциометра. Для контроля за работоспособностью газоанализатора в него введен блок диагностики неисправности. При выходе из строя одного из контролируемых узлов появляется сигнал неисправности, о чем свидетельствует мигание индикатора.

В режиме кулонометрического титрования электрохимическую ячейку с ТЭ применяют для измерений микроконцентраций кислорода в газах, а при обратной полярности приложенного напряжения — для его дозирования в поток газа. В том и в другом случае концентрация кислорода связана с током переноса кислорода через электролит соотношением:

$$C_{O_2} = I_{O_2} M_{O_2} / (QnF), \quad (59)$$

где C_{O_2} — концентрация кислорода в газе; I_{O_2} — ток переноса кислорода; M_{O_2} — молекулярная масса кислорода; Q — объемный расход газа; n — число электронов, соответствующее переносу одной молекулы кислорода; F — постоянная Фарадея.

Газоанализатор «Нефрит» (лабораторный автоматический). Вышеуказанный режим работы кулонометрической ячейки положен в основу газоанализатора «Нефрит». Предназначен для определения микроконцентраций кислорода в инертных газах и других газовых смесях, не взаимодействующих с кислородом при рабочей температуре чувствительного элемента $900 \pm 50^\circ\text{C}$.

Газоанализатор имеет восемь диапазонов измерения, им определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 1000 млн^{-1} . Максимальная погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, не превышает $\pm 4\%$.

Газоанализатор «Флюорит». Предназначен для технологических целей и позволяет определять концентрацию кислорода в инертных газах и азоте в пределах от 0 до 100 % (об.). Газоана-



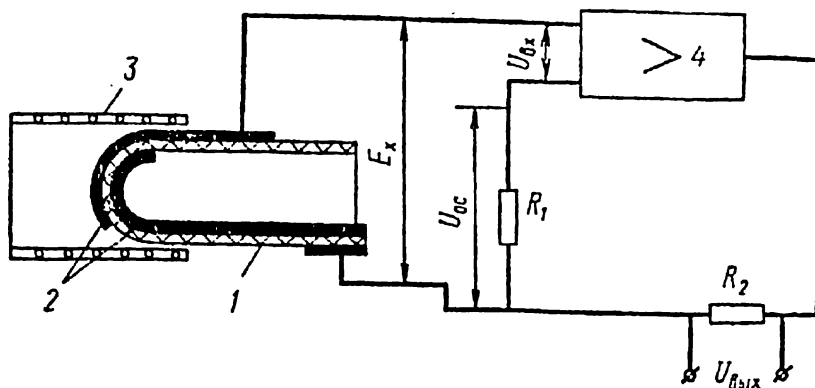


Рис. 24. Схема газоанализатора «Флюорит»:

1 — циркониевая керамика; 2 — электроды; 3 — нагреватель; 4 — усилитель

лизатор имеет семь диапазонов измерения. Максимальная относительная погрешность не превышает $\pm 10\%$.

Газоанализатор состоит из преобразователя (твёрдоэлектролитной ячейки), блока управления и самопишущего потенциометра типа КСП.

Схема газоанализатора «Флюорит» показана на рис. 24.

В качестве твёрдого электролита используют циркониевую керамику 1. Рабочим электродом является внутренний электрод, а электродом сравнения — наружный. Электроды 2 изготовлены из пористой платины. Температура рабочей части ТЭЯ ($634 \pm \pm 2^\circ\text{C}$) поддерживается нагревателем 3.

Проба АГС подается в ТЭЯ. С наружной стороны ТЭЯ омывается (за счет естественной конвекции) сравнительной газовой смесью — атмосферным воздухом.

Измеряемая э. д. с. E_x сравнивается с падением напряжения U_{oc} на резисторе обратной связи R_1 , через который протекает ток I_{oc} . Тогда для входного напряжения $U_{вх}$ усилителя 4 можем написать:

$$U_{вх} = E_x - U_{oc} = E_x - I_{oc}R_1. \quad (60)$$

При достаточно большом коэффициенте усиления усилителя 4 справедливо: $E_x = U_{oc}$ и $I_{oc} = I_{вых}$ (где $I_{вых}$ — ток, протекающий через резистор R_2 и вызывающий падение напряжения $U_{вых}$). Таким образом, выходной ток $I_{вых}$, протекающий через резистор R_2 , пропорционален э. д. с. E_x и, следовательно, концентрации кислорода в пробе АГС.

Газоанализатор «Топаз». Предназначен для контроля концентрации молекулярного кислорода в разреженной до 0,66 кПа атмосфере барокамер в пределах 15—45 % (масс.) и других промышленных объектов, а также для сигнализации о возрастании концентрации кислорода до пожароопасных значений в пределах 35—40 % (масс.).

Газоанализатор представляет собой непрерывнодействующий прибор. Он состоит из первичного измерительного преобразователя потенциометрического типа с твёрдым электролитом, блока управления и регистрирующего устройства.

Пробой АГС является воздух, находящийся в барокамере и омывающий наружный электрод потенциометрической ячейки; в качестве сравнительной среды используют кислород, получаемый электролитически из окружающей среды с помощью регулирующей ТЭЯ.

Относительная погрешность измерения газоанализатора не более $\pm 6\%$ при следующем составе пробы АГС, в % (масс.): кислород 15—45, азот 55—85 и диоксид углерода 0,01—0,03.

Температура рабочей зоны чувствительных элементов составляет $735 \pm 10^\circ\text{C}$; постоянная времени не более 40 с, время переходного процесса не более 90 с, полное время установления показаний не превышает 3 мин.

Габаритные размеры газоанализатора следующие (в мм): первичного измерительного преобразователя $385 \times 335 \times 115$, блока управления $325 \times 220 \times 195$, регистрирующего устройства $240 \times 320 \times 480$.

Рабочее положение газоанализатора — крепление на вертикальном щите.

Газоанализаторы «Garolyt» (ГДР). Газоанализатор «Garolyt 1» рассчитан для определения концентрации кислорода в азоте, аргоне и диоксиде углерода, а также концентраций кислорода, водорода и влаги в азоте и инертных газах (аналог отечественного газоанализатора «Лазурит»).

Принцип действия газоанализатора основан на потенциометрическом методе с использованием ТЭЯ [115].

Газоанализаторы «Garolyt» состоят из измерительного блока и блока управления.

В измерительном блоке находятся электропечь с заменяемыми ячейками из твердых электролитов (циркониевая керамика), подводящие и отводящие линии для пробы АГС, а также расходомер. Измерительный блок смонтирован в брызгозащищенном корпусе.

Газоанализатор «Garolyt 1» имеет одну электрохимическую ячейку, а «Garolyt 2» — две. Основные характеристики газоанализаторов «Garolyt» приведены ниже:

Пределы измерения	0,01—100; 0,5—100; 10—100; 50—10 000 млн ⁻¹ ; 1 млн ⁻¹ — 1 % (об.); 0,1—4 % (об.); 10 млн ⁻¹ —21 % (об.); 0,2—21 % (об.)
Относительная погрешность, %	$\pm 2,5$
Расход пробы АГС, л/ч	10—20
Время установления показаний, T_{90} , с	Менее 3
Потребляемая мощность, В·А	Не более 230
Габаритные размеры, мм:	
измерительного блока	$360 \times 160 \times 160$
блока управления	$440 \times 320 \times 320$
Масса, кг:	
измерительного блока	6,0
блока управления	26,0



2.4. ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Одними из первых отечественных термокондуктометрических газоанализаторов на кислород, зарекомендовавших себя в течение многих лет как высокостабильные и надежные приборы, являются газоанализаторы ТКГ4М-КУ4 и ТКГ-21.

Газоанализаторы представляют собой стационарные автоматические приборы непрерывного действия, предназначенные для определения в % (об.) концентрации молекулярного кислорода в водороде в пределах от 0 до 2 (ТКГ-21) и от 0 до 10 (ТКГ4М-КУ4).

В газоанализаторах использована схема неравновесного моста. Питание моста осуществляется от стабилизатора тока, измерительный блок термостатирован; в качестве датчика температуры системы термостатирования служит контактный термометр.

Газоанализаторы состоят из измерительного блока (габаритные размеры $330 \times 340 \times 190$ мм, масса 15 кг), блока питания (габаритные размеры $286 \times 198 \times 220$ мм, масса 6,2 кг), панели подачи пробы АГС (габаритные размеры $200 \times 70 \times 165$ мм, масса 2,1 кг) и самопишущего прибора типа КСП (габаритные размеры $320 \times 320 \times 380$ мм, масса 15 кг).

С 1975 г. взамен газоанализаторов ТКГ начал выпускаться газоанализатор ДТ.

Газоанализатор ДТ. Модификации газоанализатора, его техническая характеристика приведены в табл. 12.

Измерительная схема газоанализатора ДТ, так же как и аналогичные схемы газоанализаторов ТКГ-21 и ТКГ4М-КУ4, выполнены с использованием неравновесного моста с термостатированным измерительным блоком. По сравнению с газоанализаторами ТКГ-21 и ТКГУМ-КУ4 улучшены следующие конструктивные и технические характеристики:

- использованы остеклованные терморезисторы, исключающие возможность разрушения терморезистора вследствие воздействия агрессивных сред;

- улучшен и доведен до 200 коэффициент стабилизации стабилизатора тока, питающего измерительный мост;

- предусмотрена автоматическая защита терморезисторов от перегрева, отключающая питание измерительного моста при повышении температуры терморезистора выше заданного предельного значения;

- увеличено более чем на 10 сут. время работы газоанализатора без ручной корректировки.

Газоанализатор ДИСК. В основу газоанализаторов положена схема измерительного моста с постоянной температурой терморезистора. Представляет собой унифицированные многоблочные стационарные непрерывнодействующие автоматические средства измерения промышленного типа. Газоанализаторы ДИСК имеют три базовых модели: ДИСК-10, ДИСК-20 и ДИСК-30.

Первая из них — ДИСК-10 — одноканальная и предназначена для определения концентраций одного из компонентов АГС.



Две другие выполнены по двухмостовой дифференциальной схеме и являются двухтрактными. Эти две модели обеспечивают одновременное определение концентраций двух компонентов в многокомпонентной АГС.

Газоанализаторы ДИСК обеспечивают следующие технические характеристики:

линейную номинальную статическую характеристику по всем диапазонам измерения;

время работы без ручной корректировки не менее 30 сут.;

автоматическую компенсацию влияния неопределенных компонентов для моделей ДИСК-20 и ДИСК-30.

Газоанализатор ТП 5501 (стационарный автоматический). Предназначен для непрерывного определения концентрации различных веществ, в том числе молекулярного кислорода, в гелии (ТП 5004) и водороде (ТП 5005).

Газоанализаторы ТП 5501 используют как для технологического контроля производственных процессов в химической, металлургической, нефтеперерабатывающей, энергетической и других отраслях промышленности, так и в системах автоматического регулирования, контроля или в системах сигнализации о достижении заданных значений контролируемого компонента — кислорода.

Техническая характеристика газоанализаторов ТП для определения концентрации кислорода приведена в табл. 13.

Газоанализаторы ТП 5501 состоят из датчика, измерителя на базе уравновешенного моста типов КСМ или КВМ1-503, а также стабилизатора напряжения С-0,09М.

Газоанализаторы устанавливаются в закрытом помещении при температуре окружающей среды 5—50 °С и относительной влажности до 95 %. Необходима защита от местных перегревов и сильных потоков воздуха. Расстояние от места установки прибора до измерителя — до 100 м.

Таблица 12. Характеристика газоанализаторов ДТ

Газоанализатор	Анализируемая газовая смесь	Пределы измерения, % (об.)	Основная погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, %
ДТ 1212	Водород	0—0,2; 0—0,5	± 10
ДТ 2211, ДТ 2212	Водород или гелий	0—1; 0—2	± 4
ДТ 2221, ДТ 2222	Газовые смеси, не содержащие хлор и хлороводород	0—5	± 4
ДТ 2221Х, ДТ 2222Х	Хлор, хлороводород, азотохлороводородная смесь	0—5	± 4
ДТ 3211, ДТ 3212	Водород	0—1; 0—2	± 4
ДТ 3221, ДТ 3222	Газовые смеси, не содержащие хлор и хлороводород	0—10; 0—20	± 2,5

Таблица 13. Характеристика газоанализаторов ТП

Газоанализатор	Анализируемая газовая смесь	Пределы измерения, % (об.)	Основная погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, %
ТП 5004	Гелий	0—0,5; 0—1 0—5; 0—10	± 10 $\pm 2,5$
ТП 5005	Водород	0—0,5; 0—1	± 10
ТП 5002	Гелий или водород	0—1; 0—10	± 5
ТП 5101	Водород	0—3	$\pm 0,2$ (абс.)
ТП 5101М	»	0—5	$\pm 0,2$ (абс.)
ТП 5103М (взамен ТП 5101)	»	0—3	$\pm 0,2$ (абс.)
ТП 5151	»	0—2	$\pm 0,2$ (абс.)
ТП 5103	Сигнализатор кислорода в водороде	2,5	$\pm 0,2$ (абс.)

Датчик газоанализаторов приспособлен для утопленного и выступающего монтажа, а измеритель — только для утопленного монтажа.

В качестве чувствительного элемента в газоанализаторах применяют платиновую нить, нагреваемую электрическим током.

В основу автоматического сигнализатора кислорода в водороде ТП 5103 положена схема фазочувствительного бесконтактного реле, управляемого мостовой схемой, имеющей точку равновесия, соответствующую точке (концентрации) срабатывания — 2,5 % (об.) кислорода. Сигнализатор выпускается в водозащищенном, вибростойком и ударопрочном исполнении, устанавливается в невзрывоопасном помещении и может работать в условиях длительных наклонов и качки.

2.5. ПНЕВМАТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Пневмоакустический газоанализатор «Трель» предназначен для анализа бинарных и псевдобинарных газовых смесей в производстве хлора, предел измерения для определения концентрации кислорода в азоте составляет от 0 до 5 % (об.).

Газоанализатор применяют при следующих условиях: температуре окружающей среды 5—50 °С; атмосферном давлении 84—106 МПа; относительной влажности 80 % при 35 °С.

Газоанализатор «Трель» отличается полной пожаро- и взрывобезопасностью, а также коррозионной стойкостью чувствительных элементов.

Газоанализатор состоит из датчика и пневматического регистрирующего прибора РПВ4.2Э (ТУ 25-02-1206—75).

Датчик состоит из пяти функциональных узлов: маностата, блока чувствительных элементов (БЧЭ), блока струйных делителей частоты (БСДЧ), блока обработки (БО) и блока коррекции (БКР), выполненных в частичном каркасе.

В свою очередь БЧЭ включает два чувствительных элемента и преобразователь для получения суммарных звуковых колебаний, выполненных из стекла и заключенных в теплоизоляционный кожух.

В предыдущих типах пневматических газоанализаторов «Ламинар», «Поток» и «Турбулент» в качестве чувствительных элементов использовались струйные элементы сопло — приемный тракт.

В газоанализаторах «Ламинар» и «Поток» в качестве сопла служит ламинарный дроссель. Давление, формирующееся в приемном тракте, зависит от плотности и вязкости пробы АГС, а следовательно, и от состава последней.

Функцией концентрации определяемого компонента в газоанализаторе «Турбулент» служит разность входных давлений, при которых происходит турбулизация на пробе АГС и сравнительном газе.

Использование эффекта турбулизации ламинарной струи позволило увеличить чувствительность в газоанализаторах «Турбулент».

В газоанализаторах «Ламинар» повышение чувствительности возможно в связи со снижением диаметра питающего капилляра и увеличением коэффициента усиления дифманометра (при сохранении класса точности).

Снижение диаметра питающего капилляра с 0,5 до 0,3 мм в газоанализаторе «Поток» позволило увеличить чувствительность почти вдвое. Второй путь ограничен возможностями приборостроительной промышленности (дифманометр с коэффициентом усиления более 1000 в настоящее время серийно не выпускается [116]). Увеличение чувствительности в газоанализаторе «Трель» достигнуто за счет использования эффекта сложения звуковых колебаний, т. е. применением пневмоакустики [116].

В основу работы газоанализатора положена зависимость частоты звучания свистка от молекулярной массы питающего его газового компонента.

Теоретические и экспериментальные работы показали, что частота звучания свистка в зависимости от состава газа меняется на 10—16 Гц. Выделить столь малое изменение частоты на фоне частоты 3000—5000 Гц традиционными средствами пневмоавтоматики невозможно.

Поэтому был использован эффект сложения звуковых колебаний: для преобразования изменения выходной частоты рабочего ЧЭ (свистка) в стандартный пневматический сигнал она складывается с частотой сравнительного свистка, результирующие звуковые колебания (биения) превращаются в колебания давления, частота которых понижается 10-разрядным струйным триггерным счетчиком, а полупериод полученных низкочастотных колебаний с помощью цепочки дроссель — емкость преобразуется в давление.

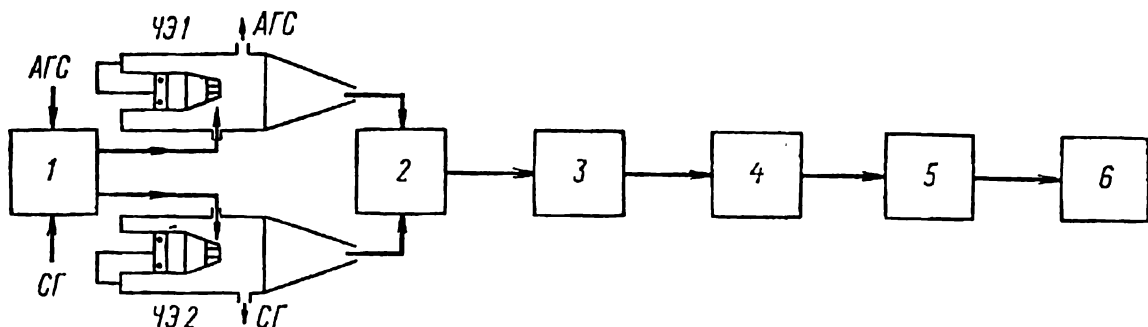


Рис. 25. Схема газоанализатора «Трель»:

1 — маностат; 2 — преобразователь; 3 — блок БСДЧ; 4 — блок БО; 5 — блок БКР; 6 — пневматический регистрирующий прибор; ЧЭ1, ЧЭ2 — соответственно рабочий и сравнительный чувствительные элементы

Схема работы газоанализатора «Трель» приведена на рис. 25.

На входы чувствительных элементов от маностата 1 поступают при постоянном одинаковом давлении проба АГС и сравнительный газ (воздух) соответственно. На выходе чувствительных элементов образуются звуковые сигналы с частотами f_1 и f_2 . Суммарные звуковые колебания, представляющие собой биения амплитуды звукового сигнала с частотой $f_1 - f_2$, демодулируются в преобразователе 2, превращаясь в колебания давления воздуха с частотой $f_1 - f_2$. Далее эти колебания давления поступают в блок БСДЧ 3, где частота их делится на 2^{10} (в 1024 раза) раз. В блоке обработки (БО) 4 поделенная частота преобразуется в аналоговый пневматический сигнал, для чего программатор на время одного полупериода входного колебания включает интегрирующее звено, а за время другого полупериода запоминает выходной сигнал и подготавливает пневмоемкость интегрирующего звена к новому циклу преобразования.

Блок коррекции (БКР) 5, включаемый по мере необходимости, сдвигает и пропорционально изменяет выходной сигнал.

Выходной сигнал непосредственно от блока БО или, пройдя через блок БКР, поступает на пневматический регистрирующий прибор (РПВ4.2Э) 6, по показаниям которого судят о концентрации кислорода в азоте.

2.6. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Масс-спектрометр МХ 1215. Предназначен для определения концентраций кислорода, водорода, оксида и диоксида углерода, азота и аргона в отходящих газах кислородного конвертора, а также мартеновского, доменного и химических производств.

Масс-спектрометром определяют одновременно шесть компонентов пробы АГС, имеющих молекулярную массу от 2 до 44.

Время реагирования T_{90} не превышает 2 с; потребляемая мощность 6,5 кВт; масса 1100 кг.

Масс-спектрометр МХ 1215 представляет собой статический масс-спектрометр со 180° магнитным полем, в котором ионы определяемого компонента пробы АГС разделяются по значению от-

ношения массы к заряду и фокусируются по направлению движения.

Одним из важнейших направлений в области масс-спектрометрического приборостроения является разработка унифицированного комплекса масс-спектрометрических приборов (УКМСП), включающего масс-спектрометры первого, второго и третьего классов с предельной разрешающей способностью соответственно 10^5 , 10^4 и 500. Приборы УКМСП в зависимости от решаемой задачи комплектуются различными системами ввода пробы АГС, источниками и приемниками ионов, системами регистрации и обработки информации, вспомогательными устройствами.

Масс-спектрометр МХ 1330. Относится к приборам третьего класса и предназначен для определения концентрации веществ, имеющих молекулярную массу от 2 до 450.

Масс-спектрометр разработан на основе статического магнитного анализатора с 180° отклонением ионного пучка в поле постоянного магнита с радиусом центральной траектории ионов 60 мм. Введение изменяющихся корректирующих электрических полей в источник ионов позволяет достичь малой дискриминации по массам, что обеспечивает высокую точность анализа в широком диапазоне масс. Для ускорения процессов исследования и расшифровки полученной информации к масс-спектрометру подключают спектроаналитический вычислитель «Роса-1» с набором стандартных программ [117].

Масс-спектрометр снабжен клавишным устройством ручной настройки на любой диапазон массовых чисел. Автоматическая экспоненциальная развертка обеспечивает длительность записи одного пика масс-спектра на самопишущем потенциометре КСП, равную 10 и 25 с. Быстрая экспоненциальная развертка позволяет записывать широкий спектр масс; время записи одной декады масс — не более 1 с.

2.7. МАГНИТНЫЕ ПРИБОРЫ

Наиболее распространены для определения концентрации кислорода газоанализаторы, принцип действия которых основан на магнитных методах. Для них характерны простота конструкции, высокие эксплуатационные и метрологические характеристики.

Газоанализатор ГТМК-11МА. Предназначен для определения концентрации кислорода в бинарных, тройных и многокомпонентных газовых смесях химических, металлургических и других производств. Представляет собой промышленный стационарный, автоматический регистрирующий, показывающий и регулирующий (обеспечивается регулирующим устройством вторичного прибора) прибор непрерывного действия.

Газоанализатор выполнен в обыкновенном (невзрывозащищенном) исполнении, его устанавливают только в невзрывоопасных помещениях.

Газоанализатор ГТМК-11МА применяют при следующих условиях: температуре окружающей среды $5-50^\circ\text{C}$; относительной



влажности окружающей среды до 90 % при температуре 5—35 °С и до 80 % при температуре 35—50 °С; атмосферном давлении 90,44—104,41 кПа.

Проба АГС на входе в газоанализатор должна иметь следующие параметры: температура 5—50 °С; давление $19,62 \times 10^4$ — $2,45 \cdot 10^4$ Па; влажность (относительная) 30—90 % в зависимости от пределов измерения; расход пробы АГС 50—200 л/ч.

Пределы измерения газоанализатора ГТМК-11МА (линейные во всем диапазоне измерения) приведены ниже:

Газоанализатор	Пределы измерения по кислороду, % (об.)	Газоанализатор	Пределы измерения по кислороду, % (об.)
5Г1.550.100	0—1	5Г1.550.100-07	95—100
5Г1.550.100-01	0—2	5Г1.550.100-08	90—100
5Г1.550.100-02	0—5	5Г1.550.100-09	80—100
5Г1.550.100-03	0—10	5Г1.550.100-10	20—50
5Г1.550.100-04	0—20 (21)	5Г1.550.100-11	50—100
5Г1.550.100-05	0—50	5Г1.550.100-12	20—80
5Г1.550.100-06	0—100		

Основная погрешность не превышает $\pm 4,0$ % для пределов измерения 0—1; 0—2; 95—100 % (об.) и $\pm 2,0$ % для остальных пределов измерения. Газоанализатор состоит из первичного преобразователя, блока подготовки газа, блока управления и вторичного прибора. Кроме того, газоанализатор укомплектован поверочной газовой смесью в баллоне.

Первичный преобразователь по конструктивно-монтажному исполнению относится к Н. Н. (недопускающего наклона). Магнитный узел первичного преобразователя снабжен уровнем для установки его в рабочее положение.

Камера первичного преобразователя имеет кольцевую выточку, по диаметру которой расположен ЧЭ, представляющий собой трубку с намотанной на ней двухсекционной спиралью из платины. ЧЭ находится в неоднородном магнитном поле, создаваемом постоянным магнитом. Измерительной схемой первичного преобразователя служит четырехплечий мост, который работает от постоянного стабилизированного напряжения.

В качестве вторичного прибора используют автоматический электронный потенциометр типа КСП-4 со шкалой, отградуированной в % (об.) кислорода.

Газоанализатор кислорода ГТМК-12МА в отличие от ГТМК-11МА выпускается во взрывозащищенном исполнении. Однако он имеет всего пять диапазонов измерения: 0—1, 0—2, 0—5, 0—10 и 0—20 (21).

Газоанализатор ГТМК-14. Представляет собой лабораторный автоматический регистрирующий прибор непрерывного действия. Предназначен для определения концентрации кислорода в многокомпонентной газовой смеси следующего состава: кислород 19,5—22,5 % (об.); диоксид углерода 0,03—0,5 % (об.); гелий до 0,2 % (об.); водород до 0,6 мг/л; сероводород до 0,001 мг/л; монооксид углерода до 0,002 мг/л; метан до 0,02 мг/л; остальное азот.



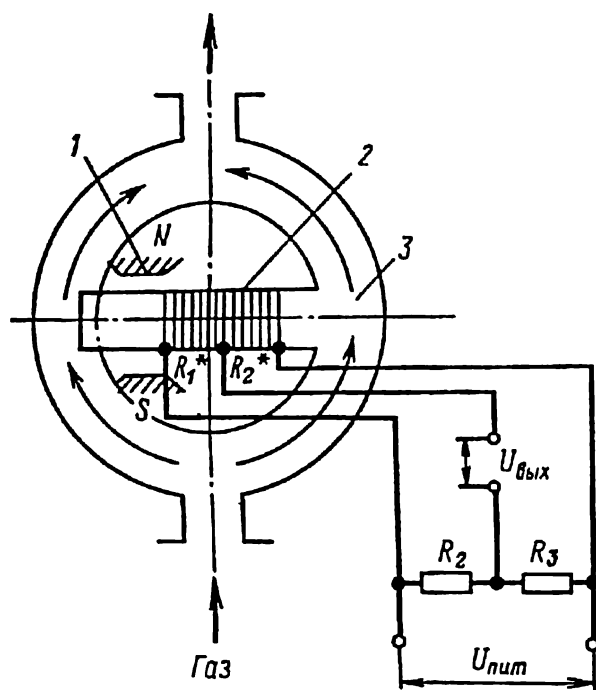


Рис. 26. Схема первичного измерительного преобразователя газоанализатора ГТМК-16:

1 — постоянный магнит; 2 — чувствительный элемент; 3 — кольцевая выточка

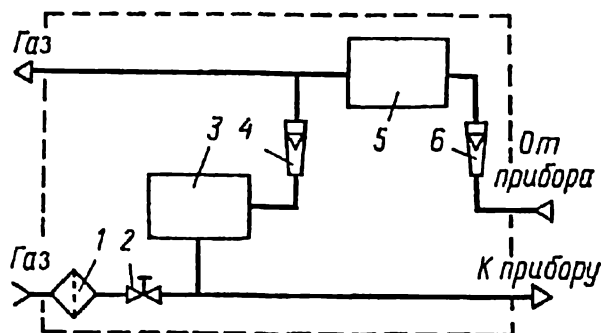


Рис. 27. Схема блока подготовки газа газоанализатора ГТМК-16:

1 — фильтр; 2 — клапан; 3 — стабилизатор абсолютного давления; 4, 6 — индикаторы расхода; 5 — стабилизатор расхода газа

Основная, приведенная к диапазону измерения погрешность газоанализатора — не более $\pm 6,0 \%$. Время переходного процесса — не более 90 с; потребляемая мощность — не более 350 В·А [118].

Газоанализатор термоманитный ГТМК-16. Представляет собой промышленный стационарный автоматический показывающий и сигнализирующий прибор непрерывного действия. Предназначен для определения концентрации кислорода в двухкомпонентных газовых смесях: кислород — азот, кислород — аргон, кислород — гелий, кислород — диоксид углерода, кислород — метан, используемых для технологических целей.

Газоанализатор применяют при следующих параметрах окружающей среды: температуре от -10 до $+50$ °С; атмосферном давлении 84,0—106,7 кПа; относительной влажности до 95 % при 35 °С и более низких температурах без конденсации влаги.

Проба АГС на входе в газоанализатор должна иметь следующие параметры: температуру от -10 до $+50$ °С; давление 25—200 кПа; относительную влажность 6—90 % при 20 °С в зависимости от диапазона измерения; расход пробы АГС 50—200 л/ч.

Проба АГС не должна содержать коррозионно-активных и агрессивных примесей, разрушающих сталь 12Х18Н9Т, фторопласт 4 и стекло термометрическое по ГОСТ 1224—71, а также при температурах от -10 до $+50$ °С в пробе АГС не должно протекать химических реакций и других процессов, приводящих к изменению ее состава.

Газоанализатор состоит из блока подготовки газа, первичного преобразователя, промежуточного преобразователя и блока цифровой индикации.

Первичный преобразователь газоанализатора по конструктивно-монтажному исполнению относится к группе Н. Н. (не допускающая наклона). Магнитный узел первичного преобразователя снабжен уровнем для установки его в рабочее положение.

Схема первичного преобразователя газоанализатора ГТМК-16 представлена на рис. 26.

Камера первичного преобразователя имеет кольцевую выточку 3, по диаметру которой расположен чувствительный элемент 2, представляющий собой стеклянную трубку с намотанной на ней двухсекционной спиралью из платины с сопротивлениями секций R_1^* и R_2^* .

Чувствительный элемент 2 находится в неоднородном магнитном поле, создаваемом постоянным магнитом 1. Секции ЧЭ совместно с резисторами R_2 и R_3 включены по схеме неравновесного электрического четырехплечевого моста, который питается постоянным стабилизированным напряжением.

Проба АГС с неизвестной концентрацией кислорода поступает в камеру. Вследствие парамагнитных свойств кислорода газ втягивается в магнитное поле по трубке ЧЭ. В магнитном поле газ прогревается чувствительным элементом, его парамагнитные свойства ослабевают, и он выталкивается более холодным газом. В трубке ЧЭ создается поток газа (термомагнитная конвекция), сила которого зависит от объемной доли кислорода в пробе АГС. В свою очередь поток газа, возникающий в трубке ЧЭ, вызывает охлаждение первой, по направлению движения потока секции R_1^* в большей мере, чем второй — R_2^* . Изменение температуры секции изменяет их сопротивления, а следовательно, приводит к разбалансу электрического моста. Разбаланс пропорционален объемной доле кислорода в пробе АГС.

Первичный преобразователь входит в комплект поставки газоанализатора. В зависимости от типа газоанализатора его изготовляют в обыкновенном исполнении (ПП-16) и взрывобезопасном исполнении (ПП-16В).

Взрывозащищенность первичного преобразователя ПП-16В обеспечивается взрывонепроницаемой оболочкой, а взрывонепроницаемость оболочки, в свою очередь, — резьбовыми взрывонепроницаемыми соединениями.

Блок подготовки газа представляет собой конструкцию, имеющую отдельные вход и выход газа, а газовые тракты соединены с первичным преобразователем.

Схема блока подготовки газа газоанализатора ГТМК-16 представлена на рис. 27. Блок состоит из фильтра 1, предназначенного для контроля чистоты пробы АГС; сопротивления — вентилля (60ЭЗ) 2 для регулирования количества поступающей на анализ пробы АГС; стабилизатора абсолютного давления (САД-305) 3 для поддержания постоянного, заранее установленного давления газа в газовом тракте газоанализатора; индикатора расхода газа (ИР-200) для визуального контроля и установки с помощью вентилля 2 общего расхода газа; стабили-



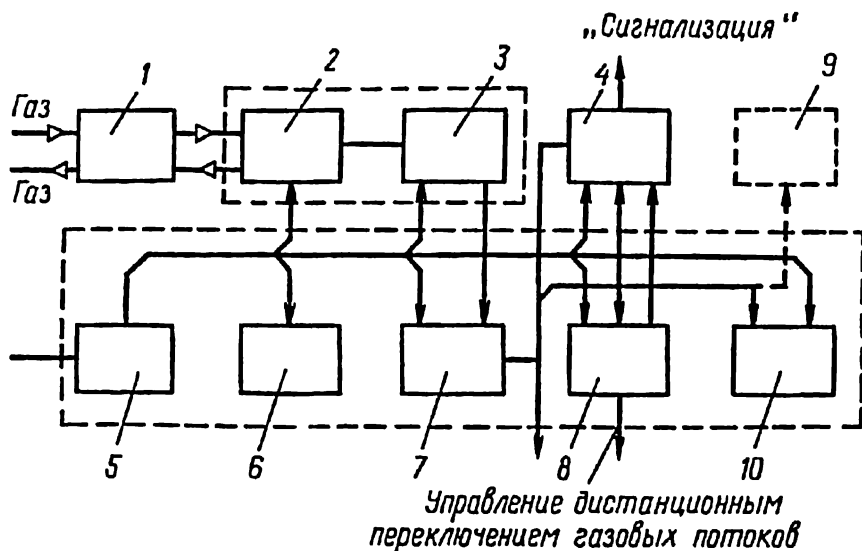


Рис. 28. Блок-схема газоанализатора ГТМК-16:

1 — блок подготовки газа; 2 — датчик; 3 — преобразователь напряжения в ток; 4 — блок цифровой индикации и сигнализации; 5 — источник стабилизированного напряжения; 6 — устройство для термостатирования; 7 — преобразователь тока в напряжение; 8 — устройство коррекции, контроля и управления; 9 — преобразователь; 10 — преобразователь напряжения в ток

затора расхода газа (СРГ-23И) 5 для поддержания постоянного расхода через первичный преобразователь; индикатора расхода газа (ИР-030) 6 через первичный преобразователь.

Фильтр, индикаторы расхода газа и клапан расположены на передней панели блока подготовки газа. Стабилизатор абсолютного давления и расхода газа, а также коммутирующие элементы находятся в блоке подготовки газа. На задней панели блока расположены штуцера для входа и выхода газа, а также штуцера: к прибору и от прибора.

Промежуточный преобразователь газоанализатора 7 (рис. 28) предназначен для преобразования токового сигнала 0—1 мА в напряжение 0—1 В и для выдачи его на регистрирующее устройство и на блок цифровой индикации и сигнализации 4.

Блок цифровой индикации и сигнализации 4 предназначен для преобразования электрического сигнала в световой сигнал в цифровой форме и для сигнализации об отклонениях концентрации кислорода в пробе АГС.

Автоматический стационарный газоанализатор МН 5106. Предназначен для непрерывного автоматического определения концентрации кислорода в отходящих газах котельных установок. Отходящие газы могут содержать кроме кислорода, в % (об.): 12—18 диоксида углерода; до 2,0 монооксида углерода; до 0,5 водорода; до 0,1 метана; до 0,5 диоксида серы; остальное — азот. Концентрация летучей золы — до 20 г/м³.

Принцип действия газоанализатора основан на термомагнитном методе. В качестве измерительной схемы используется компенсационная двухмостовая схема.

В комплект газоанализатора входят: датчик, вторичный прибор, дублирующий самопишущий прибор, стабилизатор напряжения, керамический фильтр, блок очистки, насос, блок манометра

и два силовых трансформатора. К дублирующему прибору могут быть подключены показывающие приборы шести газоанализаторов, контролирующих концентрацию кислорода в шести точках отбора.

Газоанализатор устанавливают в невзрывоопасном помещении с температурой воздуха 5—50 °С и относительной влажностью до 80 %. Газоанализатором определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 10 % (об.) с погрешностью, приведенной к верхнему пределу измерения, не более $\pm 2,5$ %.

Автоматический газоанализатор МН 5106-2. Предназначен для непрерывного определения концентрации кислорода в дымовых газах котельных установок на объектах теплоэнергетики.

Система отбора и транспортировки пробы АГС газоанализатора обеспечивает: непрерывный отбор пробы АГС (дымового газа) из газоотхода котельных установок; эффективную очистку пробы АГС от механических частиц и агрессивных примесей; приведение параметров пробы АГС к значениям, нормированным для входа датчика газоанализатора. Пробу АГС из шунтового устройства или газохода котла отбирают через газозаборный фильтр за счет разрешения в газопроводной линии, создаваемого водоструйным побудителем расхода газа.

Газоанализатор состоит из щита, на котором смонтирована система отбора и транспортировки пробы и датчик; вторичного прибора на базе потенциометра типа КСП 2-005, устанавливаемого на рабочем месте оператора; газозаборного фильтра, монтируемого в месте отбора пробы АГС.

Для сокращения времени запаздывания показаний газозаборный фильтр монтируют по центру в шунтовой трубе в потоке отходящих газов. При этом защитный экран фильтра должен быть направлен навстречу потоку газа. Для стока конденсата, образующегося при охлаждении пробы АГС, газозаборный фильтр устанавливают с наклоном в сторону газопроводной линии.

Для питания водоструйного побудителя расхода газа применяют турбинный конденсат или техническую воду с температурой не более 45 °С и концентрацией растворенного кислорода не более 200 мкг/л.

Газоанализатором МН 5106-2 определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 10 % (об.). В этих пределах газоанализатор имеет четыре диапазона измерения: 0—1; 0—2; 0—5 и 0—10. Погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, для первых двух диапазонов не превышает ± 5 %, а для последних двух $\pm 2,0$ %.

Автоматический газоанализатор МН 5106 М. Предназначен для непрерывного определения концентрации кислорода в газоходе парогенератора.

Система отбора и транспортировки пробы АГС такая же, как и у газоанализатора МН 5106-2. Питание водоструйного побудителя расхода газа осуществляется от линии турбинного конденсата с давлением 300 ± 100 кПа.



Газоанализатор выполнен в блочном исполнении и состоит из щита, на котором смонтированы система отбора и транспортировка пробы АГС, датчик и стабилизатор напряжения; вторичного прибора на базе уравновешенного моста типа КСМ 2, устанавливаемого на рабочем месте оператора; газозаборного фильтра, монтируемого в месте отбора пробы АГС.

Газоанализатором определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 10 % (об.). В этих пределах газоанализатор имеет три диапазона измерения: 0—2; 0—5 и 0—10. Погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, для диапазона 0—2 составляет $\pm 5,0$; для остальных двух диапазонов $\pm 2,0$ %.

Автоматический газоанализатор МН 5122-1. Предназначен для определения концентрации кислорода в воздухе или газовой смеси, содержащей кроме кислорода азот концентрацией 70—85 % (об.), а также диоксид углерода.

Газоанализатором определяют концентрацию кислорода в пределах от 15 до 30 % (об.) с абсолютной погрешностью $\pm 0,6$ %.

Газоанализатор применяют в макроклиматических районах с умеренным климатом, в невзрывоопасной среде при температуре окружающего воздуха 5—50 °С.

Газоанализатор МН 5122-1 выпускается в щитовом исполнении. К газоанализатору может быть подключено последовательно до четырех точек измерения. Блок газоанализатора монтируется в вертикальном положении.

Автоматические стационарные газоанализаторы МН 5121—МН 5126. Предназначены для непрерывного определения концентрации кислорода в воздухе закрытых помещений и сигнализации о достижении его предельных значений. Проба АГС может содержать кроме кислорода следующие компоненты, в % (об.): водород — до 3,0, диоксид углерода — до 0,1, следы агрессивных примесей (аммиак, сероводород и др.).

Принцип действия газоанализатора основан на термомагнитном методе. В качестве измерительной схемы используется двухмостовая компенсационная схема.

Газоанализатором МН 5121 определяют концентрацию кислорода в воздухе производственных или других помещений; дублирование показаний обеспечивается двумя выносными показывающими приборами и срабатыванием сигнального устройства при достижении одного из двух значений концентрации кислорода в пределах шкалы.

Газоанализатором МН 5122 определяют концентрацию кислорода в воздухе попеременно в четырех помещениях (точках); дублирование показаний электронного прибора обеспечивается двумя выносными показывающими приборами, а дублирование световых сигналов точек отбора — выносным четырехламповым табло и срабатыванием сигнального устройства при достижении одного из двух значений концентрации кислорода в пределах шкалы. Продолжительность отбора пробы АГС из каждой точки составляет 3 мин при автоматическом переключении точек отбора.



Газоанализатор МН 5123 используют в системе защиты и сигнализации с регулятором. Газоанализатором определяют концентрацию кислорода в воздухе помещений, дублирование показаний обеспечивается двумя выносными показывающими приборами.

Газоанализатором МН 5124 (с усилительным блоком-приставкой УБ-1 в системе защиты и сигнализации с регулятором) определяют концентрацию кислорода; замыкание и размыкание пяти автономных цепей обеспечивается звуковой, световой и исполнительной сигнализацией, а дублирование показаний — выносными показывающими приборами.

Газоанализатором МН 5125 определяют концентрацию кислорода в воздухе помещений. Сигнализация о подаче кислорода при нижнем заданном пределе его концентрации в воздухе и прекращении подачи на верхнем — поступает на автоматическое дозирующее устройство. Дублирование показаний электронного прибора обеспечивается выносным показывающим прибором и срабатыванием сигнального устройства при достижении одного из двух значений концентрации кислорода, устанавливаемых в пределах шкалы.

Газоанализатор МН 5126 отличается от газоанализатора МН 5125 тем, что в его комплекте есть блок распределения газа для попеременного автоматического отбора пробы АГС из четырех точек (помещений) и выносное четырехламповое табло для дублирования световых сигналов точек отбора. При отборе пробы АГС из четырех точек кислород подается только в одну, заранее установленную точку отбора.

Газоанализаторы МН 5121 — МН 5126 могут быть удалены от точки отбора на расстояние до 25 м. Выносные дублирующие приборы могут находиться от газоанализаторов на расстоянии до 100 м. Приборы работают в условиях длительных наклонов на угол до 20° и сохраняют работоспособность после кратковременных наклонов на угол до 45° .

Газоанализаторы МН 5121, МН 5122, МН 5125 и МН 5126 выпускаются в щитовом исполнении, а газоанализаторы МН 5123 и МН 5124 — отдельными блоками.

Газоанализаторами МН 5121 — МН 5126 определяют концентрацию кислорода в пределах от 15 до 30 % (об.) с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,5$ %.

Автоматический газоанализатор МН 5130. Предназначен для непрерывного определения концентрации кислорода в многокомпонентных невзрывоопасных газовых смесях, содержащих кроме кислорода монооксид и диоксид углерода, метан, водород, аргон и азот.

В газоанализаторе использована компенсационная схема, состоящая из двух мостов: рабочего I и сравнительного II (рис. 29). Двумя смежными плечами рабочего моста являются чувствительные элементы R_2 и R_3 , находящиеся в ячейках рабочей камеры, через которые протекает проба АГС. Двумя другими



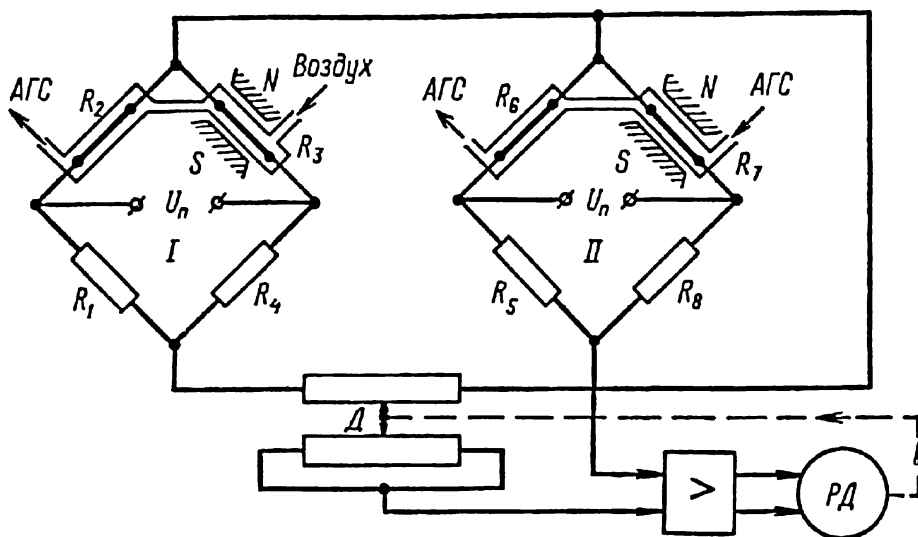


Рис. 29. Схема газоанализатора МН 5130:

I, II — рабочий и сравнительный мосты; *Д* — поводок реохорда; РД — реверсивный двигатель; *R₂, R₃* — рабочие ЧЭ; *R₆, R₇* — сравнительные ЧЭ; *R₁, R₄, R₅ и R₈* — резисторы с постоянными значениями сопротивлений

плечами рабочего моста служат постоянные манганиновые резисторы R_1 и R_4 .

Плечи сравнительного моста — чувствительные элементы R_6 и R_7 , находящиеся в ячейках сравнительной камеры, сообщаемой с воздухом, и постоянные манганиновые резисторы R_5 и R_8 . Ячейки с чувствительными элементами R_3 и R_7 находятся в неоднородном магнитном поле.

В диагональ съема сравнительного моста включен реохорд, по которому скользит поводок реохорда $Д$, подключенный с вершиной рабочего моста к входу электронного усилителя ЭУ, управляющего реверсивным двигателем РД. При наличии в пробе АГС кислорода в диагонали съема рабочего моста появляется напряжение, пропорциональное концентрации кислорода. При равновесии схемы напряжение в диагонали съема рабочего моста уравнивается напряжением, снимаемым с реохорда, и напряжение на входе усилителя становится равным нулю.

При изменении концентрации кислорода в пробе АГС напряжение в диагонали съема рабочего моста изменяется, и на входе усилителя появляется напряжение, которое управляет работой реверсивного двигателя РД, перемещающего движок (поводок) реохорда. Поводок реохорда будет перемещаться до тех пор, пока напряжение в диагонали съема рабочего моста не уравнивается напряжением на соответствующем участке реохорда, т. е. до нового положения равновесия. С поводком реохорда кинематически связан указатель, показывающий концентрацию кислорода в пробе АГС.

Газоанализатором МН 5130 определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 100 % (об.). В этих пределах газоанализатор имеет десять диапазонов измерения: 0—0,5; 0—1; 0—2; 0—5; 0—10; 0—21; 0—50; 50—100; 20—80 и 80—100. Погрешность, приведенная к диапазону измерения, не превышает ± 10

для первых двух, ± 5 для диапазона 0—2 и $\pm 2,5 \%$ — для остальных диапазонов измерения.

Газоанализатор МН 5130 выпускается в обыкновенном, экспортном и тропическом исполнениях.

Газоанализатор МН 5130 имеет три модификации: с показывающим прибором и электрическим позиционным двухконтактным регулятором; с самопишущим прибором и электрическим позиционным трехконтактным регулятором; с самопишущим прибором и пневматическим регулятором. Самопишущие приборы выполнены в виде компараторов напряжения на базе мостов КСМ2-005 и КСМ2-024.

Газоанализатор МН 5130М. Предназначен для определения концентрации кислорода в газовых смесях, содержащих кроме кислорода аргон и азот.

Схема газоанализатора МН 5130М приведена на рис. 30.

Основная его часть состоит из трех измерительных четырехплечих электрических мостов I — III.

Мост I включает в себя чувствительные элементы R_2, R_4 рабочей камеры и чувствительные элементы R_1, R_5 сравнительной камеры терромагнитного первичного преобразователя, расположенного так, что тепловая конвекция направлена навстречу терромагнитной. Камеры ЧЭ R_2, R_4 идентичны камерам ЧЭ R_1, R_5 , и при одновременной продувке через них пробы АГС напряжение в диагонали съема моста I равно нулю.

Мост II служит в качестве газоаналитического блока по теплопроводности и содержит четыре ЧЭ — терморезистора

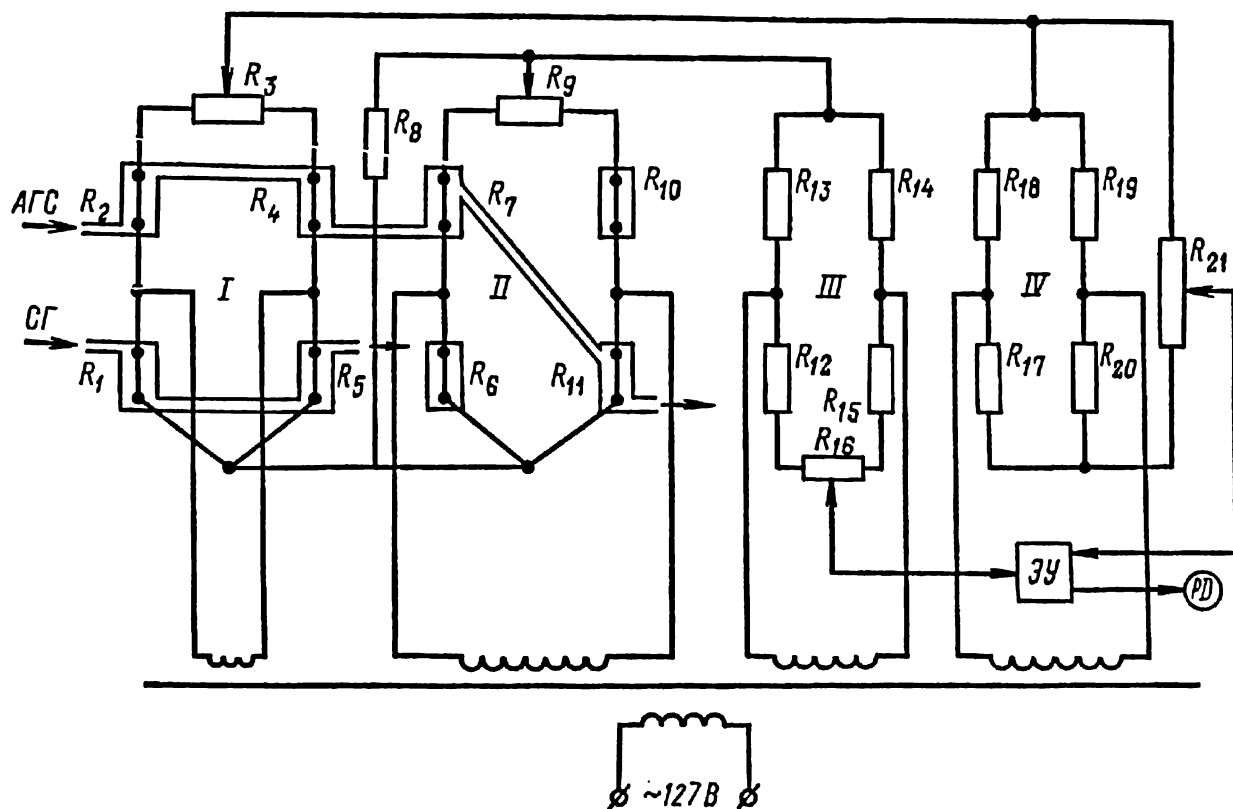


Рис. 30. Схема газоанализатора МН 5130М:

I—IV — мосты; ЭУ — электронный усилитель; РД — реверсивный двигатель

(платиновые спирали, вплавленные в стеклянные капилляры). Два ЧЭ R_6 , R_{10} находятся в запаянных стеклянных ампулах, заполненных кислородом, а R_7 , R_{11} омываются пробой АГС. Таким образом, напряжение в диагонали схема моста *II* является функцией от теплопроводности $\lambda_{см}$ пробы АГС, зависящей от концентрации неопределяемых компонентов [119]. При концентрации кислорода 100 % (об.) напряжение равно нулю.

Если мост *II* предназначен для уменьшения влияния на показания газоанализатора неопределяемых компонентов, то мост *III* — для уменьшения влияния температуры на начальном значении шкалы. Он содержит три резистора R_{12} — R_{14} с постоянными значениями сопротивления и терморезистор R_{15} . Сопротивления плеч моста *III* рассчитывают в зависимости от влияния температуры на начальные показания суммарных изменений мостов *I* и *II*.

Суммарное изменение чувствительности этих мостов, обусловленное изменением температуры, компенсируется мостом *IV*, состоящим из резисторов R_{17} — R_{20} и включающим в себя, как и мост *III*, терморезистор.

Мосты *I* — *III* соединены между собой последовательно и вместе с мостом *IV* подключены по схеме компаратора напряжения переменного тока таким образом, что показания газоанализатора являются функцией отношения суммы напряжений с диагоналей съема мостов *I* — *III* к напряжению в диагонали съема моста *IV*.

Газоанализатор рассчитан для работы при температуре окружающего воздуха 5—50 °С и относительной влажности в месте установки датчика и ротаметра не более 95 % (при температуре 35 °С), а в месте установки вторичного прибора и стабилизатора напряжения — от 30 до 80 % (при температуре до 50 °С).

Блоки газоанализатора МН 5130М устанавливаются вертикально на щитах или кронштейнах. Установку датчика проверяют уровнем, смонтированным на корпусе датчика.

В качестве вторичного прибора используют самопишущие уравновешенные мосты типов КСМ2-005, КСМ2-079 или КСМ2-024 с измерительной схемой для определения отношения двух напряжений.

Газоанализатором МН 5130М определяют концентрацию молекулярного кислорода в пределах от 90 до 100 и от 98 до 100 % (об.). Погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, для диапазона 90—100 составляет $\pm 2,5$ %, а для диапазона 98—100 $\pm 5,0$ %.

Газоанализатор МН 5130-1. Предназначен для непрерывного определения концентрации молекулярного кислорода в двухкомпонентных газовых смесях кислород — азот и выдачи стандартных электрических выходных сигналов.

Газоанализатор применяют в качестве автономного средства измерения, но можно также использовать как звено в системах газового контроля.



Таблица 14. Характеристика газоанализатора МН 5130-1

Газоанализатор (код ОКП)	Пределы измерений, % (об.)	Основная погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, %
42 1511 8544	0—0,5	± 10
42 1511 8545	0—1	$\pm 5,0$
42 1511 8546	0—2	$\pm 5,0$
42 1511 8547	0—5	$\pm 2,0$
42 1511 8548	0—10	$\pm 2,0$
42 1511 8549	0—21	$\pm 2,0$
42 1511 8550	0—50	$\pm 2,0$
42 1511 8551	0—80	$\pm 2,0$
42 1511 8552	50—100	$\pm 2,0$
42 1511 8553	80—100	$\pm 2,5$

Газоанализатор состоит из блока, размещенного в сварном корпусе, разделенного на два отсека. Корпус рассчитан для утопленного монтажа.

Техническая характеристика газоанализатора приведена в табл. 14.

Газоанализатор должен быть защищен от перегревов, сильных потоков воздуха, электромагнитных полей и механических вибраций. Газоанализатор устанавливают на специальном щите или крепят к капитальной стене с амплитудой вибрации не более 0,1 мм и отклонением от вертикали не более 1°.

Параметры пробы АГС, соответствующие нормальным условиям, приводятся с помощью элементов формирования газового потока.

Автоматические газоанализаторы МН 5134 и МН 5136. Предназначены для непрерывного определения концентрации кислорода в воздухе.

В качестве измерительной схемы применена одностовая схема со стабилизацией напряжения питания моста и автоматической компенсацией температурной зависимости.

Унифицированный выходной сигнал постоянного тока газоанализаторов изменяется в пределах напряжения 0—10 В пропорционально объемной доли кислорода в пробе АГС и рассчитан на нагрузку не менее 10 кОм.

В комплект газоанализатора входят: датчик с искробезопасным входом, устанавливаемый в месте отбора пробы АГС в помещениях классов В-1, В-1а и В-1б [120], и промежуточный преобразователь с искробезопасным выходом, устанавливаемый в невзрывоопасном помещении. Датчик и промежуточный преобразователь соединены искробезопасным экранированным кабелем длиной до 10 м, поставляемым в комплекте с прибором.

Газоанализаторы МН 5134 и МН 5136 выпускаются в брызгозащищенном, вибростойком и ударопрочном исполнении и могут работать в условиях длительных наклонов под углом до 45°.

Газоанализаторами определяют концентрацию кислорода в пределах от 15 до 30 % (об.) с абсолютной погрешностью $\pm 0,5$ %.



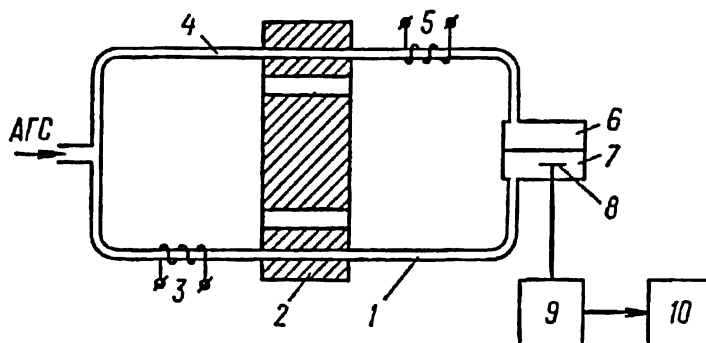


Рис. 31. Схема газоанализатора «Оскар»:

1, 4 — трубки; 2 — электромагнит; 3, 5 — нагревательные элементы; 6, 7 — камеры; 8 — мембранный конденсатор; 9 — электронный преобразователь; 10 — отсчетное устройство

Газоанализатор «Оскар». Предназначен для непрерывного определения концентрации кислорода в газовых смесях, в том числе в системах автоматического контроля и регулирования технологических процессов.

Схема газоанализатора «Оскар» представлена на рис. 31.

Проба АГС с помощью трубок 1 и 4, находящихся в воздушном зазоре электромагнита 2, разделяется на два потока. Магнитное поле моделируется с частотой 30 Гц. В отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность кислорода в трубках 1 и 4 равна нулю. При наличии внешнего магнитного поля намагниченность пропорциональна произведению магнитной восприимчивости на напряженность магнитного поля. В этом случае колебания давления пробы АГС, поступающей по трубкам 1 и 4 в камеры 6 и 7, равны, поэтому емкость мембранного конденсатора 8 не изменяется. Так как магнитная восприимчивость кислорода зависит от температуры, то с помощью нагревательных элементов 3 и 5 создается ее асимметрия. Возникает разность давлений на мембранном конденсаторе 8, а следовательно, изменяется его емкость, которая с помощью электронного преобразователя 9 преобразуется в электрический сигнал, регистрируемый отсчетным устройством 10. Положение последнего является функцией концентрации кислорода в пробе АГС.

Газоанализатор применяют в макроклиматических районах с умеренным климатом.

Все узлы газоанализатора смонтированы в корпусе из листовой стали.

Газоанализатором «Оскар» определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 100 % (об.). В этих пределах газоанализатор имеет 27 диапазонов измерения.

Автоматический переносный сигнализатор «Искра». Предназначен для непрерывного контроля за концентрацией кислорода в шахтной атмосфере при горных и горноспасательных работах, обследовании старых выработок, а также при работах в непроветриваемых тупиковых забоях [121].

Прибор обеспечивает непрерывную световую и звуковую сигнализацию при снижении концентрации кислорода ниже $19 \pm 0,4$ % (об.) и прерывистую сигнализацию при снижении

напряжения автономного источника питания (трех встроенных аккумуляторов КНГ-3,5Д) ниже $3,0 \pm 0,05$ В.

Сигнализатор состоит из корпуса, в котором смонтированы первичный преобразователь (датчик) и электронный блок. На лицевой панели расположены кнопка для проверки срабатывания сигнализации, смотровое окно для световой индикации, измерительный прибор, жалюзи для отбора пробы АГС и звуковой сирены, планка переключателя. Для удобства переноски прибор снабжен специальной ручкой-ремнем.

Принцип действия сигнализатора основан на термомагнитном методе. На этом же принципе основана работа газоанализатора кислорода АКД и термомагнитного первичного преобразователя.

Анализатор кислорода АКД. Предназначен для дистанционного автоматического непрерывного определения концентрации кислорода в пределах от 0 до 21 % (об.) в атмосфере пожарных участков шахт при ликвидации подземных пожаров. Абсолютная погрешность анализатора не более $\pm 0,2$ %.

Термомагнитный первичный преобразователь. Представляет собой магнитную систему, образованную двумя постоянными магнитами, замыкающей пластиной и двумя полюсными наконечниками, впаянными в латунный корпус. Рабочие камеры преобразователя образованы зазором между полюсными наконечниками и полостью цилиндрической формы в теле корпуса преобразователя.

По оси воздушного зазора магнитной системы и рабочих камер в корпусе находятся две сравнительные камеры, геометрически подобные рабочим.

В качестве измерительной схемы использована мостовая схема. Чувствительные элементы рабочих и сравнительных камер находятся на противоположных плечах моста.

Проба АГС поступает в преобразователь снизу и диффундирует вверх в камеры. Кислородсодержащая проба АГС, проходя вблизи ЧЭ, расположенных в неоднородном магнитном поле, нагревается, возникает термомагнитная конвекция, что ведет к изменению электрических сопротивлений чувствительных элементов и, следовательно, к разбалансу мостовой схемы. Значение разбаланса в диагонали съема моста является функцией концентрации кислорода в пробе АГС.

Высокие метрологические и эксплуатационные характеристики газоанализаторов для определения концентрации кислорода, принцип действия которых основан на магнитомеханическом методе, явились причиной их широкого использования в качестве приборов для исследования органов дыхания [122].

Газоанализатор ММГ-7. Предназначен для дискретного определения концентрации кислорода в газовых смесях и непрерывного определения в лабораториях, клиниках, больницах при анализе выдыхаемого и альвеолярного воздуха, в системах закрытого типа, во время кислородной терапии, в наркозо-кислородных смесях, при искусственном дыхании и т. д.



Ротор газоанализатора ММГ-7 подвешен на растяжках между полюсными наконечниками магнита таким образом, что при взаимодействии ротора с кислородом пробы АГС создается крутящий момент, поворачивающий ротор вокруг оси подвеса. При этом крутящий момент пропорционален магнитной восприимчивости окружающей ротор пробы АГС, а угол поворота ротора — объемной концентрации или парциальному давлению кислорода в пробе АГС.

В газоанализаторе применена магнитоэлектрическая компенсация крутящего момента ротора. Для этого на роторе сделана обмотка, по которой проходит ток; возникает момент, препятствующий дальнейшему повороту ротора и стремящийся удерживать его в первоначальном положении. Поворот ротора фиксируется высокочувствительным фотоэлектрическим индикатором, для этой цели на роторе закреплено зеркальце. Луч света, отражаясь от него, падает на фотодиоды, сигнал с которых усиливается электронным усилителем и поступает на обмотку ротора.

Таким образом, сила тока зависит от положения ротора, т. е. от состава пробы АГС, и является функцией концентрации кислорода.

Газоанализатор состоит из металлического корпуса, в котором находится шасси. На плите корпуса установлены датчик, насос, трансформатор и электрические элементы. На шасси установлены показывающий прибор, сигнальная лампа насоса и резистор с переменным сопротивлением для регулирования чувствительности измерительной схемы. На кронштейне шасси закреплен фильтр, снизу плиты — плата печатной схемы.

Газоанализатором определяют парциальное давление кислорода в пределах в мм рт. ст. (1 мм рт. ст. = 133 Па): 70—170; 0—200; 0—400; 0—800 или в % (об.) кислорода в пределах 0—100. Погрешность, приведенная к диапазону измерения, не более $\pm 2,0$ %; расход пробы АГС 95—155 см³/мин; время установления T_{95} не более 45 с при расходе пробы АГС не менее 75 см³/мин; масса 6,5 кг. Переход с одного диапазона измерений на другой в газоанализаторе осуществляется клавишным переключателем.

Газоанализатор ОКСИД-1. Предназначен для непрерывного контроля за концентрацией молекулярного кислорода в многокомпонентных газовых смесях технологического процесса на следующих стадиях: синтеза дихлорэтана окислительным хлорированием этилена, пиролиза дихлорэтана, сжигания кубовых остатков, синтеза дихлорэтана прямым хлорированием этилена.

Газоанализатором определяют концентрацию кислорода в пределах от 0 до 10 и от 0 до 25 % (об.) с приведенной к диапазону измерения погрешностью, не превышающей ± 2 %.

Принцип действия газоанализатора основан на магнитомеханическом методе. Его измерительная схема построена на компенсационном методе измерения.

Газоанализатор состоит из блока подготовки газа, первичного измерительного преобразователя и выходного устройства.



Газоанализатор применяют при следующих параметрах окружающей среды: температуре воздуха 5—50 °С; относительной влажности до 80 % при 35 °С и более низких температурах без конденсации влаги; атмосферном давлении 84—106,7 кПа. Наличие агрессивных газов и паров в воздухе помещения не должно превышать ПДК по санитарным нормам по хлору, хлороводороду и дихлорэтану, а значения внешних магнитных полей и производственных вибраций должны соответствовать требованиям ГОСТа.

Перегрузка, вызванная изменением концентрации кислорода в пробе АГС, не должна превышать диапазон измерения на 40 %, время перегрузки — не более 120 с. Время восстановления выходного сигнала после снятия перегрузки — не более 120 с.

Питание газоанализатора осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В (50 Гц). Масса газоанализатора — не более 30 кг.

Анализатор кислорода АКЦ-16 (ММГ-16). Предназначен для определения концентраций кислорода в пределах от 0 до 100 % (об.) в газовых смесях, а также для использования в системе здравоохранения и научных исследований.

Газоанализатор состоит из двух диамагнитных тел (шариков), закрепленных на растяжке между полюсными наконечниками и заключенных в камеру, омываемую пробой АГС.

В газоанализатор входят: датчик, цифровой вольтметр, осушитель, корпус и побудитель расхода.

Сигнал от ЧЭ датчика в виде напряжения передается на цифровой вольтметр, регистрирующий парциальное давление кислорода в пределах (в мм рт. ст.) 0—200 и 0—1000.

Погрешность, приведенная к диапазону измерения, не превышает $\pm 1,0$ %; расход газовой смеси 150 см³/мин; масса 12 кг.

Газоанализатор «Permolyt» («Permolyt-2» и «Permolyt-Ex»). Предназначен для непрерывного определения концентрации кислорода в различных газовых смесях. Газоанализатор применяют для контроля концентрации кислорода в отходящих газах котельных установок; для контроля воздуха в помещениях; для определения концентрации кислорода в газогенераторных установках, а также для определения степени чистоты кислорода; для контроля защитного газа при упаковке продовольствия; для контроля концентрации кислорода в складских помещениях; для функционального исследования органов дыхания и др.

Показания газоанализатора «Permolyt-2» в отличие от показаний «Permolyt-Ex» благодаря специальной конструкции измерительной камеры не зависят от его пространственного положения. «Permolyt-2», так же как и «Permolyt-Ex», выпускается в двух исполнениях: нормальном и коррозионно-устойчивом. Преимуществом «Permolyt-Ex» перед «Permolyt-2» является его взрывозащищенное исполнение.

Газоанализаторы «Permolyt» имеют шкалы, нижний предел которых начинается с нуля: 0—0,6; 0—1; 0—2,5; 0—6; 0—10;



0—25; 0—40; 0—60; 0—100 — и шкалы с подавленным нулем: 20—21; 18,5—21; 15—21; 11—21; 15—25; 20—30; 20—45; 20—60; 40—100; 60—100; 75—100; 90—100; 94—100; 97,5—100. Шкалы отградуированы в % (об.) кислорода. Погрешность, приведенная к пределу измерения, не превышает $\pm 4,0$ %.

Газоанализатор «Magnos» («Magnos 2» и «Magnos 5»). Предназначен для определения концентрации кислорода в различных газовых смесях в пределах от 0 до 100 % (об.) [123].

Газоанализатор «Magnos 2» применяют в тех случаях, когда проба АГС содержит водород, дейтерий или гелий в любых концентрациях. Наименьший диапазон измерения этого газоанализатора составляет 0—1 % (об.). Датчик газоанализатора имеет форму кольцевой камеры, что позволяет поворачивать термоанемометр из горизонтального положения в вертикальное и иметь шкалы с подавленным нулем. При концентрации кислорода 97—100 % (об.) термоанемометр расположен вертикально. Положение нуля газоанализатора контролируют с помощью пробы АГС, из которой поглощением удален кислород. Реперной точкой (концентрацией) является концентрация 21 % (об.) кислорода, которую проверяют чистым воздухом.

Газоанализатор «Magnos 5» двухкамерный. Рабочая и сравнительная камеры отличаются только тем, что в одной из них (в рабочей) создано сильное неоднородное магнитное поле. В каждой камере имеется один чувствительный элемент (как правило, платиновая нить, защищенная стеклянной пленкой), который образует плечо измерительного моста. Проба АГС проходит через обе камеры, и если она содержит кислород или другой парамагнитный газ, то в камере с магнитным полем увеличивается циркуляция газа, поэтому рабочий ЧЭ охлаждается больше, чем сравнительный ЧЭ.

Это приводит к разности потенциалов в диагонали съема моста, значение которой является функцией концентрации кислорода (парамагнитного газа) в пробе АГС.

Для полной симметрии обеих камер наклон анализатора на 20° не приводит к дополнительным погрешностям в измерении.

Наименьший диапазон измерения газоанализатора «Magnos 5» составляет 0—1 % (об.) кислорода.

2.8. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Портативный хроматограф «Газохром-3101». Предназначен для анализа продуктов сгорания различного топлива в топливно-сжигающих установках. Хроматограф состоит из блоков питания, комбинированного детектора и газовой системы, смонтированных в одном корпусе.

Комбинированный детектор состоит из двух камер: в одной определение концентраций горючих компонентов проводится по термохимическому методу, а в другой определение концентраций негорючих газов — по методу теплопроводности.



В хроматографе применена двухпоточная газовая схема с параллельным и последовательным включением заполненных различными сорбентами хроматографических колонок, обеспечивающих одновременную работу хроматографа на одном из двух различных газов-носителей.

Пробу АГС объемом 10 см^3 вводят газовым шприцем в каждую колонку отдельно, что обеспечивает выбор оптимального объема вводимой пробы АГС в зависимости от концентраций определяемых компонентов.

Хроматограф имеет устройство для градуировки по всем определяемым компонентам, в том числе по кислороду, во всем диапазоне концентраций. В качестве такого устройства используют ручной вращающийся газовый дозатор типа Д-47, содержащий дозы восьми типоразмеров. Объемы доз последовательно увеличиваются от $0,32 \cdot 10^{-3}$ до $46,8 \cdot 10^{-3}\text{ см}^3$. Объем дозы аттестуют оптическим методом с относительной погрешностью не более $\pm 4,0\%$.

Минимальная концентрация кислорода, которую определяют хроматографом, составляет $2 \cdot 10^{-2}\%$ (об.). Хроматограф «Газохром-3101» выпускается серийно.

Портативный хроматограф «Поиск-1». Предназначен для оперативного контроля атмосферы в шахтах. Его применяют для определения концентраций кислорода, водорода, азота, метана, монооксида и диоксида углерода с погрешностью, приведенной к диапазону измерения, не превышающей $\pm 10\%$.

С помощью хроматографа получают информацию о составе атмосферы в шахтах через каждые 5—10 мин. Кроме того, его используют для контроля состава атмосферы пожарного участка в четырех точках с дистанционным отбором проб с расстояния 130—2220 м и интервалом времени между пробами из одной и той же точки 0,5—2 ч; для получения достоверной информации благодаря быстрому повторному анализу пробы; для определения концентрации кислорода в пределах 0—5,5 и 0—22 % (об.).

Длина хроматографической колонки, заполненной молекулярными ситами, равна 1,5 м, внутренний диаметр — 2 мм; детектором служит катарометр.

Глава 3

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИБОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Техническими основами метрологического обеспечения являются: система государственных эталонов единиц физических величин, обеспечивающая воспроизведение единиц с наивысшей точностью;



система передачи размеров единиц физических величин от эталонов всем средствам измерений с помощью образцовых средств измерений и других средств поверки;

система разработки, постановки на производство и выпуска в обращение рабочих средств измерений, обеспечивающих определение с требуемой точностью характеристик продукции, технологических процессов и других объектов в сфере материального производства, при научных исследованиях и в других видах деятельности;

система обязательных государственных испытаний средств измерений, предназначенных для серийного или массового производства и ввоза их из-за границы партиями, обеспечивающая единообразие средств измерений при разработке и выпуске в обращение;

система обязательной государственной и ведомственной поверки или метрологической аттестации средств измерений, обеспечивающая единообразие средств измерений при их изготовлении, эксплуатации и ремонте;

система стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, обеспечивающая воспроизведение единиц величин, характеризующих состав и свойства вещества и материалов;

система стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов, обеспечивающая достоверными данными научные исследования, разработку технологических процессов и конструкций изделий, процессов получения и использования материалов.

В применении к газоаналитическим измерениям, в том числе к определению концентрации кислорода в газовых смесях, технические основы метрологического обеспечения имеют ряд особенностей.

Исходными образцовыми средствами измерения, воспроизводящими единицу концентрации компонентов в газовых смесях, являются газовые смеси высшей точности, приготовляемые на основе аттестованных чистых газов по аттестованным методикам, выполняющим функции стандартных образцов состава.

Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений — сложная задача. Основные трудности заключаются в необходимости охватить чрезвычайное многообразие объектов измерений в пределах концентрации от 100 до 10^{-6} и менее % (об.). Применяется большое число методов анализа состава веществ, смесей веществ и материалов, основанных на использовании многих химических, физических и физико-химических явлений. В настоящее время находится в эксплуатации около 2 млн. газоанализаторов примерно 400 типов [124].

Особенностью аналитических приборов вообще и газоаналитических в частности является то, что измеряется не состав газовой смеси (состав нельзя измерить, его можно только анализировать), а некоторое ее свойство, являющееся функцией концентрации определяемого компонента этой газовой смеси. Если функцио-



нальная связь между этим свойством и концентрацией определяемого компонента заранее неизвестна, то такая связь реализуется при построении градуировочной характеристики конкретного анализатора. Для воспроизведения единиц массовой и объемной долей концентрации некоторых веществ (в том числе кислорода) в газовых смесях и передачи размера единиц образцовым аналитическим средствам разработан комплекс аппаратуры высшей точности [125, 126].

Смеси высшей точности служат для метрологического обеспечения комплекса образцовых средств, предназначенных для оснащения газосмесительных станций и обеспечивающих необходимые метрологические качества поверочных газовых смесей (ПГС) и высокое качество их аттестации.

Для обеспечения правильной передачи размеров единиц от исходных газовых смесей высшей точности к рабочим газоаналитическим приборам должен быть установлен определенный порядок, который реализуется утверждением поверочных схем (государственных, ведомственных или локальных). Требования к содержанию и построению поверочных схем установлены ГОСТ 8.061—80.

В принятых в СССР и странах — членах СЭВ поверочных схемах проверка образцовых и рабочих газоанализаторов в пределах от 1 до 99 % (об.) и поверочных установок выполняется сравнением аттестованных и неаттестованных газовых смесей в пределах от 1 до 99 % (мол.) [125, 127].

Нижней ступенью поверочной схемы являются рабочие газоанализаторы, применяемые для измерений, не связанных с передачей размера единиц. Принцип действия этих газоанализаторов основан на различных методах анализа состава и свойств веществ, смесей веществ и материалов.

В зависимости от значений допускаемых погрешностей рабочих газоанализаторов, представленных классами их точности, для градуировки и поверки используют газовые смеси с различной погрешностью приготовления, но с соблюдением следующего условия: погрешность приготовления ПГС должна быть в 2,5—3 раза меньше, чем погрешность рабочего газоанализатора.

Организация и порядок проведения государственных испытаний средств измерений, в том числе газоанализаторов, изложены в ГОСТ 8.001—80 и 13320—81.

Нестандартизованные газоанализаторы, т. е. газоанализаторы, не предназначенные для серийного или массового производства, не подвергаемые государственным испытаниям в соответствии с ГОСТ 8.001—80, и единичные экземпляры газоанализаторов серийного выпуска, применяемые в условиях, отличающихся от условий, для которых нормированы их метрологические характеристики, а также ввозимые из-за границы единичные экземпляры газоанализаторов подвергаются метрологической аттестации в соответствии с требованиями ГОСТ 8.326—78.

Все газоанализаторы, выпускаемые или вышедшие из ремонта, а также в процессе их эксплуатации и хранения, поверяют. Пе-



риодичность поверок и применяемые для этого способы и средства указываются в сопроводительной документации на газоанализаторы (в методических указаниях по поверке) или дается ссылка на другие нормативно-технические документы, методы и средства поверки данного типа приборов.

Организация и проведение поверки средств измерений, в том числе газоанализаторов, изложены в ГОСТ 8.002—71 и 13320—81.

В настоящее время для поверки рабочих газоанализаторов наиболее эффективными считаются ПГС, приготовленные в баллонах под давлением, что обусловлено возможностью сосредоточения в баллонах большого количества смеси, удобствами при хранении и транспортировании, простотой подачи смеси к поверяемому газоанализатору (отпадает необходимость в перекачивающих устройствах).

По принятой в СССР государственной поверочной схеме средств измерений концентрации газов ПГС подразделяют на три разряда:

ПГС I разряда, аттестованные на аппаратуре, закупленной по импорту (служат для поверки аппаратуры, предназначенной для аттестации ПГС II разряда);

ПГС II разряда, аттестованные на аппаратуре республиканских метрологических центров Госстандарта СССР (служат для поверки образцовых газоанализаторов и установок, используемых на газосмесительных станциях);

ПГС III разряда, аттестованные на образцовых газоанализаторах (служат для поверки рабочих газоанализаторов).

ПГС I и II разрядов выпускают в необходимых количествах, ПГС III разряда — массового производства.

Основным средством метрологического обеспечения газоанализаторов на кислород являются ПГС, серийно выпускаемые заводами страны по ТУ 6-21-14—79 и ТУ 6-21-36—80.

Таблица 15. Характеристики двухкомпонентных ПГС на основе кислорода

Концентрация кислорода, % (об.)	Допустимая относительная погрешность приготовления, ± %			Относительная погрешность анализа, ± %	Неопределяемые компоненты смеси (один из перечисленных)
	марка А	марка Б	марка В		
0,001—0,01	10	20	40	4,0—25,0	Азот, аргон, диоксид углерода, метан, водород, гелий
0,01—0,1	10	15	20	4,0—15,0	То же
0,1—1,0	5,0	10	20	4,0—15,0	»
1,0—2,0	2,0	5,0	15	1,0—10,0	»
2,0—10,0	2,0	5,0	15	1,0—10,0	Азот, аргон, диоксид углерода, гелий
10,0—50,0	2,0	5,0	10	1,0—5,0	То же
50,0—90,0	2,0	5,0	10	0,5—5,0	»
90,0—99,0	0,2	0,5	2,0	0,1—2,0	»
99,0—99,9	0,2	1,0	2,0	0,05—2,0	»



Таблица 16. Характеристики трехкомпонентных ПГС на основе кислорода

Определяе- мый компо- нент смеси	Концентра- ция опреде- ляемого ком- понента сме- си, % (об.)	Допустимая относительная погрешность приготовления, ± %			Относитель- ная погреш- ность анали- за, ± %	Неопределяе- мые компо- ненты смеси (один из пе- речислен- ных)
		марка А	марка Б	марка В		
Кислород	0,1—1,0	5,0	10,0	20,0	4,0—15,0	Азот
Диоксид уг- лерода	1,0—10,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	То же
Кислород	1,0—2,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Диоксид уг- лерода	1,0—10,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	2,0—10,0	2,0	5,0	15,0	1,0—10,0	»
Диоксид уг- лерода	1,0—10,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	2,0—10,0	2,0	5,0	15,0	1,0—10,0	»
Диоксид уг- лерода	10,0—50,0	3,0	5,0	10,0	0,4—5,0	»
Кислород	10,0—50,0	2,0	5,0	10,0	0,4—5,0	»
Диоксид уг- лерода	1,0—10,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	10,0—50,0	2,0	5,0	10,0	0,4—5,0	»
Диоксид уг- лерода	10,0—50,0	3,0	5,0	10,0	0,4—5,0	»
Кислород	50,0—90,0	1,0	5,0	10,0	0,2—5,0	»
Диоксид уг- лерода	1,0—10,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	50,0—90,0	1,0	5,0	10,0	0,2—5,0	»
Диоксид уг- лерода	10,0—90,0	3,0	5,0	10,0	0,4—5,0	»
Кислород	90,0—99,0	1,0	2,0	5,0	0,1—2,0	»
Диоксид уг- лерода	1,0—10,0	5,0	10,0	15,0	0,1—10,0	»
Кислород	90,0—99,0	1,0	2,0	5,0	0,1—2,0	»
Диоксид уг- лерода	10,0—50,0	3,0	5,0	10,0	0,4—5,0	Азот
Кислород	0,1—1,0	5,0	10,0	20,0	4,0—15,0	Азот, диок- сид углеро- да
Водород	1,0—2,0	5,0	10,0	20,0	2,0—10,0	То же
Кислород	0,1—1,0	5,0	10,0	20,0	4,0—15,0	»
Водород	2,0—10,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	0,1—1,0	5,0	10,0	20,0	4,0—15,0	»
Водород	10,0—65,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	1,0—2,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	Азот
Водород	10,0—50,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	1,0—2,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Водород	50,0—80,0	2,0	5,0	10,0	0,5—5,0	»
Кислород	2,0—4,5	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Водород	10,0—40,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	0,1—1,0	5,0	10,0	20,0	4,0—15,0	»
Метан	1,0—11,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Кислород	1,0—5,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»
Метан	1,0—21,0	5,0	10,0	15,0	1,0—10,0	»

ПГС, выпускаемые по ТУ 6-21-14—79, представляют собой двухкомпонентные смеси кислорода с азотом, аргонem, диоксидом углерода, водородом, метаном или гелием.



ПГС, выпускаемые по ТУ 6-21-36—80, представляют собой трехкомпонентные смеси кислород — водород — азот, кислород — метан — азот, кислород — диоксид углерода — азот или кислород — водород — диоксид углерода.

Основные характеристики двухкомпонентных ПГС на основе кислорода приведены в табл. 15, а трехкомпонентных ПГС на основе кислорода — в табл. 16.

В табл. 17 приведены основные характеристики ПГС: кислород в азоте, кислород в водороде и кислород в гелии — для конкретных типов газоанализаторов.

Для приготовления ПГС используют следующие газы: кислород газообразный технический, 99,5 % (об.); азот газообразный особой чистоты или технический, 99,997 % (об.); диоксид углерода газообразный сварочный; аргон газообразный высший сорт, 99,995 % (об.); водород газообразный марки А; метан чистый, 99,5 % (об.); гелий газообразный особой чистоты.

ПГС готовят и поставляют в стальных баллонах малой и средней вместимости по ГОСТ 949—79, оборудованных вентилями типа ВВ-55 или ВВ-73 для горючих смесей и типа КВ-1М или КВБ-53 для всех остальных смесей. Давление смеси в баллоне не должно превышать $5 \pm 0,5$ и $10 \pm 0,5$ МПа. Баллоны, предназначенные для ПГС, окрашены в серый цвет. На цилиндрической части баллона по всей окружности наносят отличительные полосы: черную — для негорючих и нетоксичных смесей; голубую — для смесей, поддерживающих горение; красную — для горючих смесей.

На каждый баллон, наполненный ПГС, имеется паспорт, удостоверяющий характеристики смеси.

Поверочные газовые смеси — кислород в азоте, кислород в аргоне, кислород в диоксиде углерода и кислород в гелии, — содержащие до 21 % (об.) кислорода, негорючи, нетоксичны и невзрывоопасны; кислород в водороде, кислород в метане горючи, нетоксичны, невзрывоопасны; а смеси, содержащие свыше 21 % (об.) кислорода, поддерживают горение.

Поверочные газовые смеси готовят на основе технических газов или на основе чистых газов. Существуют два способа приготовления ПГС: динамический и статический.

Динамический способ основан на смешении газов, расход которых определяется измерителями скорости, или на смешении газов, расход которых определяется непрерывной подачей отмеренных постоянных объемов газов.

Основным назначением динамических дозаторов, принцип действия которых основан на смешении газов, является поддержание постоянства режима работы измерительных устройств (ротаметров и других измерителей скорости потока газа), а также соблюдение точности измерения расхода газа.

Статический способ основан на том, что к определенному измеренному объему газа разбавителя примешивается определенное и измеренное количество основного компонента.



Статическим способом ПГС можно приготовить следующим образом:

введением компонентов газа в определенные градуированные объемы с последующим соединением порций газа в общем смесителе;

введением компонентов газа в один и тот же объем с измерением давления после введения каждого компонента;

введением компонентов газа в один и тот же градуированный переменный объем с измерением изменения объема после введения каждого компонента;

отмериванием количеств компонентов газа в одном и том же объеме с измерением изменения давления газа в этом объеме и с последующим смешением компонентов в другом общем объеме;

смешением взвешенных порций газа [128].

Таблица 17

Газоанализатор	Номер ПГС	Концентрация компонентов ПГС		Абсолютная погрешность аттестации, ± %
		номинальная, % (об.)	допустимая, ± % (об.)	
А. Характеристики ПГС кислород в азоте				
ГТМК и МГК всех типов	14.1.10	0,2	0,1	0,02
	14.1.15	0,5	0,05	0,02
	14.1.17	0,5	0,05	0,02
	14.1.18	0,5	0,5	0,10
	14.1.19	0,5	0,5	0,05
	14.1.21	0,95	0,05	0,02
	14.1.28	1,0	0,10	0,03
	14.1.29	1,0	0,10	0,03
	14.1.32	1,90	0,10	0,03
	14.1.33	1,90	0,10	0,03
	14.1.35	0,50	0,05	0,02
	14.1.38	2,50	0,25	0,05
	14.1.39	2,50	0,25	0,05
	14.1.43	4,75	0,25	0,05
	14.1.44	4,75	0,25	0,05
	14.1.47	5,0	0,50	0,10
	14.1.48	5,0	0,50	0,10
	14.1.52	8,0	0,48	0,133
	14.1.56	9,5	0,50	0,10
	14.1.57	9,5	0,50	0,10
	14.1.61	10,0	1,0	0,10
	14.1.62	10,0	1,0	0,10
	14.1.71	16,0	2,40	0,133
	14.1.73	16,5	0,50	0,10
	14.1.84	18,5	0,50	0,10
	14.1.85	20,0	0,10	0,10
	14.1.88	18,0	2,0	0,20
	14.1.89	20,0	1,0	0,10
	14.1.92	20,5	0,50	0,10
	14.1.106	25,0	2,50	0,20
	14.1.107	22,0	2,0	0,20
	14.1.117	35,0	2,0	0,20
	14.1.118	35,0	2,0	0,20
	14.1.122	48,0	2,0	0,20



Газоанализатор	Номер ПГС	Концентрация компонентов ПГС		Абсолютная погрешность аттестации, \pm %
		номинальная, % (об.)	допустимая, \pm % (об.)	
	14.1.123	47,5	2,5	0,20
	14.1.124	48,0	2,0	0,20
	14.1.125	50,0	2,0	0,20
	14.1.128	50,0	5,0	0,20
	14.1.129	50,0	2,0	0,20
	14.1.132	52,0	2,0	0,20
	14.1.133	52,0	2,0	0,20
	14.1.135	75,0	2,0	0,20
	14.1.136	75,0	2,0	0,20
	14.1.139	78,0	2,0	0,20
	14.1.140	78,0	2,0	0,20
	14.1.141	81,0	1,0	0,10
	14.1.142	81,0	1,0	0,10
	14.1.144	90,0	1,0	0,10
	14.1.145	90,0	1,0	0,10
	14.1.147	90,5	0,50	0,10
	14.1.148	90,5	0,50	0,10
	14.1.150	95,0	0,50	0,10
	14.1.151	95,0	0,50	0,10
	14.1.154	95,5	0,50	0,10
	14.1.155	95,5	0,50	0,10
	14.1.156	97,5	0,50	0,10
	14.1.157	97,5	0,50	0,10
	14.1.162	99,5	0,50	0,10
	14.1.163	99,5	0,50	0,10
МН всех типов	14.1.5	0,10	0,05	0,03
	14.1.4	0,10	0,05	0,02
	14.1.7	0,20	0,05	0,03
	14.1.9	0,25	0,05	0,02
	14.1.13	0,50	0,05	0,03
	14.1.14	0,50	0,10	0,05
	14.1.16	0,45	0,05	0,02
	14.1.20	0,90	0,05	0,03
	14.1.26	1,0	0,10	0,03
	14.1.27	1,0	0,20	0,05
	14.1.31	1,8	1,10	0,03
	14.1.36	2,0	0,50	0,10
	14.1.38	2,5	0,10	0,05
	14.1.42	4,5	0,10	0,05
	14.1.45	5,0	0,50	0,05
	14.1.46	5,0	1,0	0,20
	14.1.55	9,0	0,50	0,10
	14.1.58	10,0	0,50	0,10
	14.1.75	17,0	0,50	0,20
	14.1.76	17,0	0,50	0,10
	14.1.77	17,0	0,50	0,20
	14.1.90	20,0	0,50	0,10
	14.1.99	21,0	1,0	0,20
	14.1.100	21,0	0,50	0,20
	14.1.101	21,0	0,50	0,20
	14.1.102	21,0	0,50	0,20
	14.1.108	25,0	1,0	0,20
	14.1.112	28,0	0,50	0,20



Газоанализатор	Номер ПГС	Концентрация компонентов ПГС		Абсолютная погрешность аттестации, \pm %
		номинальная, % (об.)	допустимая, \pm % (об.)	
ГДРП	14.1.113	28,0	0,50	0,20
	14.1.114	28,0	0,50	0,10
	14.1.121	45,0	1,0	0,20
	14.1.130	50,0	1,0	0,20
	14.1.134	55,0	1,0	0,20
	14.1.137	75,0	1,0	0,20
	14.1.138	78,0	1,0	0,20
	14.1.143	81,0	1,0	0,20
	14.1.146	90,0	1,0	0,20
	14.1.149	91,0	0,30	0,08
	14.1.152	95,0	0,50	0,08
	14.1.153	95,0	1,0	0,20
	14.1.158	98,0	1,0	0,20
	14.1.159	98,2	0,10	0,04
	14.1.160	99,0	0,10	0,04
	14.1.161	99,0	0,30	0,04
	14.1.164	99,8	0,10	0,04
	14.1.1	0,05	0,06	0,002
	14.1.2	0,10	0,012	0,004
	14.1.3	0,10	0,012	0,004
	14.1.6	0,20	0,024	0,008
	14.1.8	0,25	0,03	0,01
	14.1.11	0,50	0,06	0,02
	14.1.12	0,50	0,06	0,02
	14.1.22	1,0	0,07	0,0125
	14.1.23	1,0	0,12	0,04
	14.1.34	2,0	0,14	0,025
	«Циркон» 14.1.127	50,0	2,0	0,50
	«Флюорит» 14.1.126	50,0	2,5	0,50
	«Лазурит» 14.1.30	1,50	0,30	0,05
	14.1.40	3,0	0,05	0,05
	14.1.41	4,5	0,30	0,05
	14.1.49	6,0	0,05	0,05
	14.1.51	7,5	0,30	0,05
	14.1.54	9,0	0,05	0,05
	14.1.63	10,0	0,03	0,05
	14.1.64	12,0	0,05	0,05
	14.1.66	13,5	0,05	0,05
	14.1.67	15,0	0,20	0,10
	14.1.72	16,5	0,30	0,05
	14.1.80	18,0	0,05	0,05
	14.1.87	19,5	0,30	0,05
	14.1.94	20,95	0,05	0,05
ГХ-6	14.1.53	5,0	0,20	0,10
	14.1.60	10,0	0,50	0,10
	14.1.70	15,0	0,50	0,10
	14.1.86	20,0	0,50	0,10
ММГ	14.1.59	10,0	0,50	0,10
	14.1.79	17,5	0,50	0,10
	14.1.93	20,93	0,50	0,10
	14.1.105	25,0	0,50	0,10
АКША	14.1.131	50,5	0,10	0,20
	14.1.68	15,0	0,20	0,10

Газоанализатор	Номер ПГС	Концентрация компонентов ПГС		Абсолютная погрешность аттестации, \pm %
		номинальная, % (об.)	допустимая, \pm % (об.)	
Искра	14.1.81	18,0	0,20	0,10
	14.1.96	21,0	0,90	0,10
	14.1.69	15,0	0,50	0,10
	14.1.82	18,0	0,50	0,10
	14.1.95	21,0	0,50	0,10
Агат	14.1.97	21,0	1,0	0,20
ПГА-КМ	14.1.98	21,0	0,50	0,10
	14.1.111	28,0	0,50	0,10
ТП	14.1.103	21,0	1,0	0,20
	14.1.104	21,0	0,50	0,20
АСГА (система)	14.1.50	6,0	2,0	0,10
	14.1.78	17,0	По приготовлению	0,10
	14.1.84	19,0		0,10
	14.1.91	20,0	0,60	0,20
	14.1.109	25,0	2,0	0,10
	14.1.110	27,0	0,60	0,20
	14.1.115	30,0	0,60	0,20
	14.1.116	34,0	0,60	0,20
	14.1.119	40,0	3,0	0,20
	14.1.120	32,0	1,0	0,20
Б. Характеристики ПГС кислород в водороде				
ТП 5005	14.2.1	0,20	0,10	0,02
	14.2.2	0,50	0,10	0,04
	14.2.3	0,50	0,10	0,02
	14.2.4	0,90	0,10	0,04
	14.2.5	0,50	0,025	0,017
	14.2.6	0,90	0,05	0,017
В. Характеристики ПГС кислород в гелии				
ТП 5004	14.3.1	0,20	0,10	0,02
	14.3.2	0,50	0,10	0,02
	14.3.3	0,50	0,10	0,04
	14.3.4	0,90	0,10	0,04
	14.3.5	0,50	0,15	0,04
	14.3.6	4,60	0,40	0,04
	14.3.7	5,0	0,30	0,08
	14.3.8	9,20	0,80	0,08

Статический способ, основанный на смешении газов, дозируемых по объему, давлению и массе, используют для приготовления ПГС в баллонах под давлением. Приготовление смесей в баллонах под давлением дает существенное увеличение объема приготовленной ПГС. Однако он имеет и недостатки: в баллонах не должно создаваться давление, при котором возможна конденсация; на стабильность состава смеси может сильно влиять взаимодействие дозируемых компонентов со стенками баллона.

В настоящее время наиболее известны два способа аттестации ПГС: расчетным путем (по процедуре приготовления) и по контрольному химическому анализу.



Аттестация ПГС кислород в азоте, кислород в азоте и аргоне осуществляется с помощью образцовых газоанализаторов на заводе-изготовителе (табл. 18).

Схема газосмесительной установки «Смесь 1» (рис. 32) предназначена для приготовления и аттестации бинарных ПГС по составу. Установка состоит из четырех основных блоков: блока баллонов с исходными газами, блока приемных баллонов, блока калиброванных емкостей и блока вакуумных насосов.

Исходные чистые газы вводят в отдельные калиброванные емкости и после установления термического равновесия и измерения давлений и температуры последовательно дозируют в приемный баллон. Количество молей газа n , введенного в баллон для ПГС, определяется как разность между количеством молей газа, введенного в калиброванную емкость до дозирования n' , и количеством молей газа, оставшегося в емкости после дозирования n'' . Если дозирование производится в изотермических условиях, то количество молей газа n , перешедшего в баллон для ПГС, определяют по формуле:

$$n = n' - n'' = \left(\frac{p_1}{Z_1} - \frac{p_2}{Z_2} \right) \frac{V}{RT}, \quad (61)$$

где p_1 и p_2 — соответственно начальное и конечное давление газа в емкости; Z_1 и Z_2 — коэффициенты сжимаемости газа при T , p_1 и p_2 соответственно; V — объем дозирочной емкости, м^3 ; R — газовая постоянная.

Относительная погрешность приготовления ПГС составляет 1,0—1,1 % для концентрации в пределах кислорода от 1 до 99 % (об.).

Установка «Смесь 2» отличается наличием в термостате дозирочных емкостей высокого давления с магнитными мешалками и мембранными отсекающими. Относительная погрешность приготовления ПГС составляет $\pm 0,1$ —0,3 %.

Схема газосмесительной установки «Смесь 2» для получения ПГС способом парциальных давлений представлена на рис. 33.

Основными элементами установки являются баллоны с исходными газами 1 и приготовляемой ПГС 6, образцовый манометр 3 и вакуумный насос 5. Баллон для ПГС и газовые коммуникации

Таблица 18. Образцовые газоанализаторы для аттестации ГПС

Образцовый газоанализатор	Аттестуемая ПГС	Пределы измерения, % (об.)	Класс точности газоанализатора	Абсолютная погрешность аттестации, \pm %
ОА-250	Кислород в азоте	0—10	0,8	0,08
		0—100	0,8	0,8
		0—25	0,8	0,2
ОА-184	То же	98—100	0,8	0,016
„Лазурит“	»	0—21	—	0,1
ВТИ-2	Кислород в аргоне и азоте	1—99	—	0—1, 0—2

вакуумируются, после чего баллон 4 заполняется первым компонентом до достижения давления p_1 . Давление контролируется манометром 3. Затем коммуникации вновь вакуумируются, и в баллон 4 подается второй компонент до расчетного давления p .

Для уменьшения погрешностей, вызываемых разностью температур в моменты измерения давления первого компонента, давления смеси и погрешностей манометров, газосмесительная установка оснащена задатчиком отношения давлений исходных компонентов, который имеет выход на чувствительный элемент в виде неуплотненного поршня. По отношению площадей поршней определяют отношение давлений первого компонента и смеси в соответствующих камерах при равновесном положении поршневой системы.

На газосмесительной установке готовят бинарные смеси под давлением до 7,85 МПа с относительной погрешностью $\pm 0,6\%$.

Приготовление и аттестация ПГС гравиметрическим способом включает дозировку газа в баллоне, расчет молярной концентрации, определение погрешности аттестации смеси. Перед дозированием пустой баллон взвешивают. Компоненты газов дозируют манометром. Массу газа определяют по разности результатов

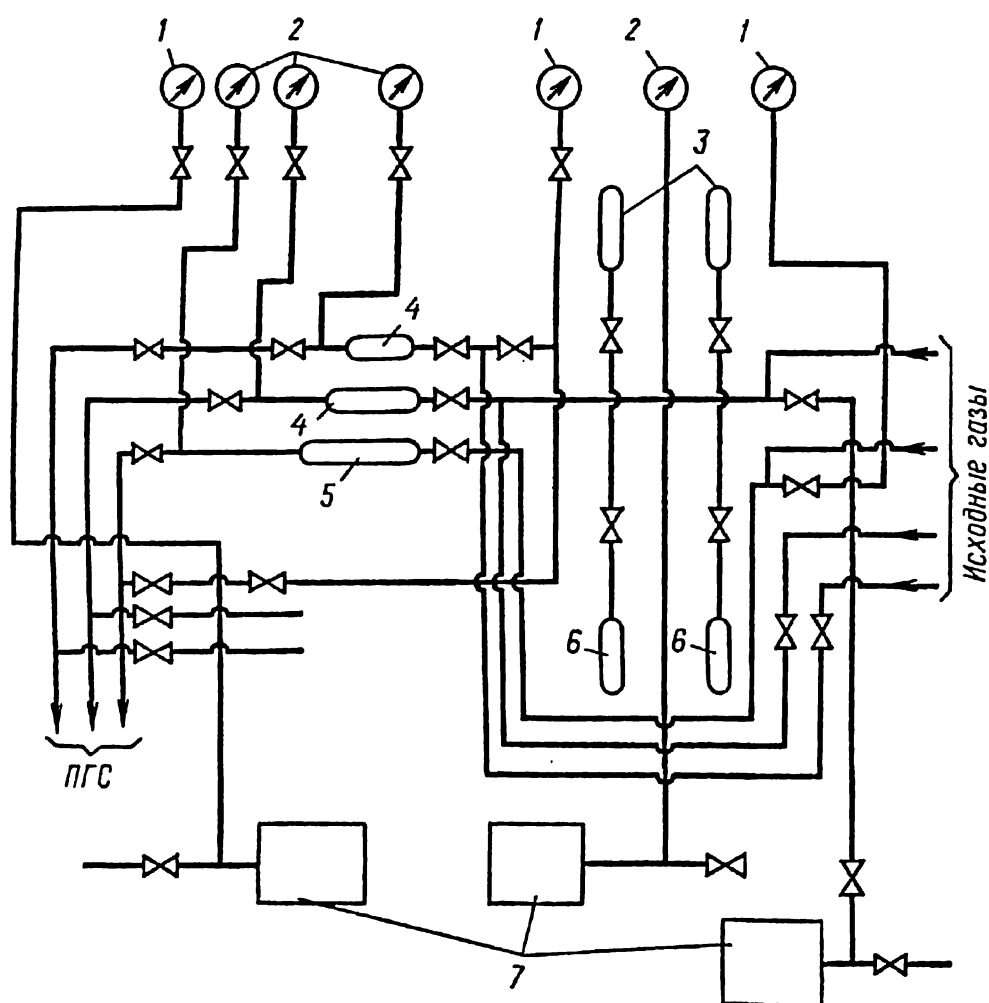
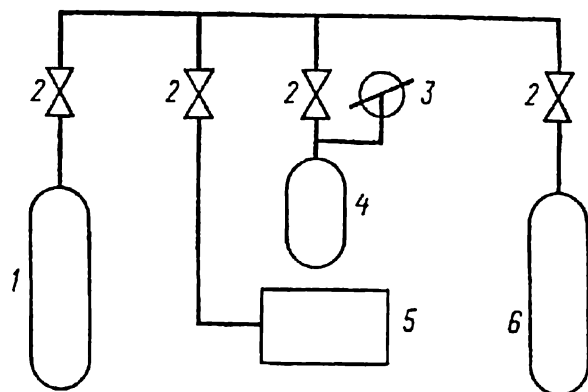


Рис. 32. Схема газосмесительной установки «Смесь 1»:

1 — вакуумметры; 2 — манометры; 3 — емкости на 5,0 л; 4—6 — емкости соответственно на 0,03; 2,0 и 10,0 л; 7 — вакуумные насосы

Рис. 33. Схема газосмесительной установки «Смесь 2»:

1, 6 — баллоны с исходными газами; 2 — вентили; 3 — образцовый манометр; 4 — баллон для ПГС; 5 — вакуумный насос



взвешивания пустого и заполненного газом баллона. Молярную концентрацию компонентов ПГС определяют по формуле:

$$C = a_1 M_1 M_p / (M_1 M_p + M_2 \bar{M}_1), \quad (62)$$

где $\bar{M}_1 = aM_a + bM_b + \dots + nM_n$ — средняя молярная масса исходного газа, имеющего примеси; a_1, a, b, \dots, n — мольные доли компонентов исходного газа и примесей; M_p — молярная масса исходного газа-разбавителя; M_1 и M_2 — массы исходных газов.

Погрешность аттестации ПГС зависит не только от инструментальной погрешности весов, гирь и методики взвешивания, но и от параметров окружающей среды: температуры, вибрации и т. д.

С помощью гравиметрического способа аттестуют двухкомпонентные ПГС с погрешностью $\pm 0,1—0,3 \%$. Эта погрешность возрастает при наличии в исходных газах даже небольших примесей. Поэтому гравиметрический способ аттестации предъявляет высокие требования к чистоте исходных газов.

ПГС, содержащие большие концентрации кислорода и приготовленные в баллонах под давлением, аттестуют газообъемными способами по разработанным методикам типов М-10 и М-48, преимущество которых является высокая избирательность определения.

Методика М-10 предназначена для аттестации ПГС кислорода с азотом или инертными газами в пределах концентраций от 1 до 99 % (об.) и чистого кислорода с концентрацией, близкой к 100 % (об.). В составе ПГС допускается наличие диоксида углерода до 20 % (об.), метана и монооксида углерода не более половины взрывоопасных концентраций. ПГС аттестуют на приборе ВТИ-2 с абсолютной погрешностью $\pm 0,1$ и $\pm 0,2 \%$. Определение концентрации кислорода на газоанализаторе ВТИ-2 состоит в измерении первоначального объема пробы АГС после избирательного поглощения из нее кислорода.

Методика М-48 предназначена для аттестации двух- и трехкомпонентных ПГС, содержащих до 5 % (об.) кислорода, в присутствии таких компонентов, как азот, водород, диоксид углерода, аргон и предельные углеводороды.

Методика основана на определении изменения концентрации раствора хрома (II) в результате его окисления кислородом при барботировании ПГС известного объема через раствор. Изме-

нения концентрации хлорида хрома определяют прибавлением этого раствора к раствору железоаммонийных квасцов и титрованием образовавшегося двухвалентного железа раствором двуххромовокислого калия в присутствии дефиниламиносульфоната натрия в качестве индикатора. Концентрацию кислорода в ПГС определяют по результатам измерения двух величин — количества титрующего раствора, израсходованного на титрование проб абсорбента до прохождения через него ПГС (холостая проба), и после ее прохождения (рабочая проба).

Абсолютная погрешность аттестации ПГС для диапазона измерения кислорода 2,0 % (об.) составляет $\pm 0,019$ %, а для диапазона 5 % (об.) достигает $\pm 0,039$ %.

Установка «Бирюза» (лабораторная автоматическая). Предназначена для приготовления газовых смесей с заданной концентрацией кислорода. С помощью установки могут быть приготовлены газовые смеси с концентрацией кислорода в инертном газе от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1 % (об.) при расходе 50—1000 см³/мин. Основная абсолютная погрешность не превышает $\pm 10^{-4}$ % при концентрациях кислорода до $5 \cdot 10^{-3}$ % (об.), а основная относительная погрешность не превышает ± 2 % при концентрациях кислорода от $5 \cdot 10^{-3}$ до 1 % (об.).

Газовая смесь с заданной концентрацией кислорода создается электролитическим дозированием кислорода из атмосферного воздуха в поток газа с помощью регулирующей ячейки при одновременном определении создаваемой концентрации чувствительным элементом. Регулирующая ячейка и чувствительный элемент выполнены из твердоэлектролитной циркониевой керамики, обладающей кислородо-ионной проводимостью при температуре 600—1000 °С; электроды изготовлены из пористой платины.

Рабочий газ с заданной скоростью проходит через ячейку, электроды которой находятся под постоянным напряжением. Молекулы кислорода диффундируют в слой внешнего отрицательного электрода и, сорбируясь на нем, диссоциируют на атомы, которые затем ионизируются платиновым электродом. Под действием напряжения ионы кислорода перемещаются через электролит по вакансиям кристаллической решетки к внутреннему электроду, соединенному с положительным полюсом источника, в результате чего образуется молекулярный кислород.

Электроны, выделяемые на внутреннем электроде, обуславливают появление тока во внешней цепи, а молекулярный кислород переходит в рабочий газ из атмосферного воздуха, которым омывается наружная поверхность ячейки. Создаваемая таким образом концентрация кислорода в газе определяется значением тока дозирования и расхода газа.

Вследствие различия концентраций кислорода в сравнительной и приготовленной газовой смесях, разделенных твердым электролитом, обладающим кислородо-ионной проводимостью, в ЧЭ возникает э. д. с., пропорциональная концентрации кислорода. Электродвижущая сила чувствительного элемента по-



дается на вход регулятора тока электролиза регулирующей ячейки, который построен по нулевой компенсационной схеме. Одновременно э. д. с. чувствительного элемента усиливается, преобразуется в унифицированный электрический сигнал и подается на регистрирующий прибор, показания которого переводятся в значения концентрации кислорода по специальной таблице, содержащейся в паспорте на прибор.

Установка состоит из двух блоков — преобразователя и блока управления, смонтированных на одном шасси и размещенных в общем корпусе.

В качестве рабочего газа применяют азот особой чистоты, аргон газообразный чистый или гелий высокой чистоты.

Для поверки рабочих газоанализаторов кроме ПГС используют также и образцовые газоанализаторы. Одним из таких газоанализаторов является образцовый газоанализатор «Агат».

Газоанализатор «Агат» предназначен для поверки рабочих газоанализаторов, определяющих концентрацию кислорода в аргоне или азоте. Представляет собой стационарный прибор периодического действия.

Принцип действия газоанализатора основан на измерении тока переноса кислорода из дозируемого потока АГС с помощью кулонометрической ячейки, обладающей при высоких температурах (более 400 °С) кислородо-ионной проводимостью.

Электродные реакции устанавливают ток в цепи, значение которого связано с концентрацией молекулярного кислорода C_{O_2} в пробе АГС соотношением:

$$C_{O_2} = KI_{O_2} (T + 273,16) / (pQ), \quad (63)$$

где K — коэффициент, обусловленный выбором единиц измерения; I_{O_2} — ток переноса; T — температура окружающей среды (воздуха); p — атмосферное давление; Q — расход пробы АГС.

В газоанализаторе предусмотрены два датчика Д1 и Д2, определяющие концентрации кислорода соответственно в пределах от $0-10^{-3}$ до $0-10^{-1}$ и от $0-2 \cdot 10^{-1}$ до $0-100\%$ (об.).

На рис. 34, а показана схема датчика Д1. Проба АГС под давлением 10—15 МПа проходит через фильтр 1, предназначенный для очистки газа от механических примесей, и поступает на стабилизатор давления 2, стабилизирующий выходное давление 0,3—0,5 МПа.

После стабилизатора давления газ разделяется на два потока. Один поток проходит постоянный дроссель 6, далее сбрасывается в атмосферу и выполняет роль байпасного потока для повышения оперативности измерения. На байпасной линии установлен манометр 7 для контроля входного давления. Другой газовый поток проходит через постоянный дроссель 3 и поступает на первый чувствительный элемент 5. Далее газ поступает в рабочую кулонометрическую ячейку (РКЯ) 4 и после нее — на второй чувствительный элемент 5'. Расход пробы в этой газовой линии устанавливают с помощью стабилизатора давления и определяют по сечению дросселя 3.



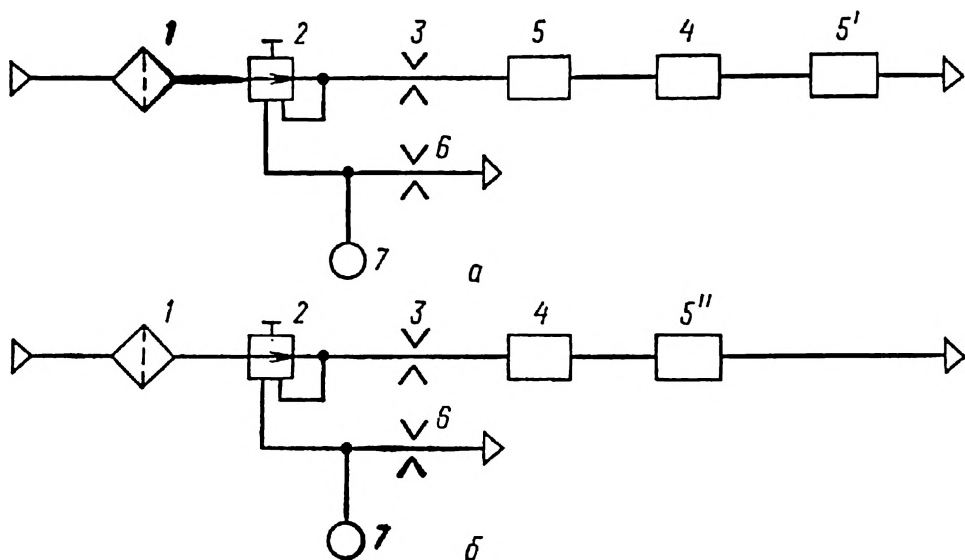


Рис. 34. Схемы датчиков газоанализатора «Агат»:

a — датчика Д1; *б* — датчика Д2; 1 — фильтр; 2 — стабилизатор давления; 3, 6 — постоянные дроссели; 4 — рабочая кулонометрическая ячейка; 5, 5' — чувствительные элементы; 5'' — контрольная кулонометрическая ячейка; 7 — манометр

На рис. 34, *б* приведена схема датчика Д2. Принцип его работы аналогичен датчику Д1. Различие состоит в количестве кулонометрических ячеек и значении расхода газа, проходящего через них.

Кулонометрическая ячейка 4 — рабочая, а ячейка 5'' — контрольная. Контрольная кулонометрическая ячейка, аналогичная по конструкции и принципу действия рабочей, контролирует неполноту переноса кислорода ячейкой 4. Контрольная кулонометрическая ячейка устанавливается по газовому тракту за рабочей, она определяет % (об.) кислорода в пробе АГС на ее выходе.

В датчике Д1 устройством контроля неполноты переноса кислорода рабочей кулонометрической ячейки служат две ячейки с твердым электролитом, работающие в потенциометрическом режиме. Одна из ячеек установлена до рабочей кулонометрической ячейки 4, другая — после.

Неполноту переноса кислорода определяют по разности э. д. с., возникающей на электродах ячеек. На электродах ячейки, установленной до РКЯ, возникает э. д. с., определяемая объемной долей кислорода в пробе АГС, а на электродах ячейки, установленной после РКЯ — э. д. с., определяемая объемной долей кислорода в газе на выходе рабочей кулонометрической ячейки.

Температура рабочей зоны чувствительных элементов равна $735 \pm 5^\circ\text{C}$; кулонометрической ячейки датчика Д1 — $735 \pm 5^\circ\text{C}$, датчика Д2 $750\text{—}800^\circ\text{C}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аверьянов А. А. // Химия и жизнь. 1982. № 4. С. 31—37.
2. Бгатов В. И. История кислорода земной атмосферы. М.: Недра, 1985. 87 с.
3. Бродянский В. М., Меерзон Ф. И. Производство кислорода. М.: Металлургия, 1970. 384 с.

4. Шинкаренко Н. В., Алесковский В. Б.//Успехи химии. 1981. Т. 50. № 3. С. 406—428; 1982. Т. 51. № 5. С. 713—735.
5. Бытева И. М., Гуринович Г. П., Избавителей С. П.//Журнал прикладной спектроскопии. 1978. Т. 29. Вып. 1. С. 156—158.
6. Разумовский С. Д. Кислород — элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 304 с.
7. Свойства элементов: Справочник/Под ред. М. Е. Дрипа. М.: Metallurgy, 1985. 672 с.
8. Пилипенко А. Т., Починок В. Я., Середа И. П., Шевченко Ф. Д. Справочник по элементарной химии. 2-е изд., доп. и перераб. Киев: Наукова думка, 1977. 544 с.
9. Баратов А. Н.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976. Т. 21. № 4. С. 369—379.
10. Стрижевский И. И.//ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19, № 5. С. 500—508.
11. Дунькина В. В. и др.//Очистка промышленных выбросов и техника безопасности на химических предприятиях: Реф. сб. 1977, № 9. С. 21—22.
12. Таблица физических величин: Справочник/Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
13. Термодинамические свойства кислорода. М.: Стандарты, 1981. 240 с.
14. Синяевский Ю. В., Боярский М. Ю. Оптимизация систем хранения кислорода. М.: МЭИ, 1972. 48 с.
15. Клушин Д. Н., Резник И. Д., Соболев С. И. Применение кислорода в цветной металлургии. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Metallurgy, 1983. 264 с.
16. Отечественные и зарубежные стандарты на продукты разделения воздуха: Каталог: Черкасское отделение НИИТЭХИМа. 1980. 21 с.
17. Крылов Н. В. Организация и планирование кислородного производства. Л.: ЛГУ, 1974. 368 с.
18. Шульгина Л. М., Бондаренко С. А.//Картофель и овощи. 1981. № 3. С. 26.
19. Родин Г. Ф. и др.//Кислородная промышленность: Реф. сб. 1981. Вып. 4. С. 1—4.
20. Стромберг А. Г., Жихарев Ю. Н.//Заводская лаборатория. 1965. № 10. С. 1185—1187.
21. Багоцкий В. С., Некрасов Л. Н., Шумилова Н. А.//Успехи химии. 1965. Т. 34. № 10. С. 1697—1720.
22. Захарова О. М. и др.//Вестник МГУ. Сер. 11. 1977. Т. 18. Вып. 6. С. 660—663.
23. Алексеев Д.//Химия и жизнь. 1981. № 4. С. 31—33.
24. Тейс Р. В.//Успехи химии. 1955. Т. 24. № 2. С. 163—180.
25. Шевченко Ю. А. и др.//Техника безопасности, охрана труда и горноспасательное дело: Реф. сб., 1981. № 6. С. 14—15.
26. Виноградов А. П. и др.//Космические исследования. 1970. Т. 8. Вып. 4. С. 578—587.
27. Власенко Л. С. и др.//Автоматизация химических производств. 1976. Вып. 6. С. 51—53.
28. Ляшенко К. И.//Безопасность труда в промышленности. 1975. № 1. С. 38.
29. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа, 1975. 295 с.
30. Аманназаров А.//Приборы и системы управления. 1986. № 3. С. 43—45.
31. Роскошный В. Г. и др.//Приборы и системы управления. 1983. № 10. С. 25—26.
32. Ваня Я. Анализаторы газов и жидкостей: Пер. с чешск./Под ред. О. С. Арутюнова. М.: Энергия, 1970. 552 с.
33. Аманназаров А.//Приборы и системы управления. 1976. № 11. С. 58—60.
34. Аманназаров А. Там же. 1983. № 5. С. 42—46.
35. Агасян П. К., Хамракулов Т. К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия, 1984. 168 с.
36. Пинхусович Р. Л., Патрушев Ю. Н.//Автоматизация химических производств. 1973. Вып. 1. С. 36—43.
37. Лопатин Б. А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа, 1975. 295 с.
38. Аманназаров А.//Твердые электролиты и их аналитическое применение: Тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Ангарск. 1981. С. 5—6.
39. Аманназаров А.//Приборы и системы управления. 1982. № 4. С. 47—48.
40. Пинхусович Р. Л. и др. Там же. 1976. № 11. С. 32—33.



41. Kinkkola K., Wagner C.//J. Electrochem. Soc. 1957. V. 104. P. 308—379.
42. Сауткин В. В., Хесин М. Я. Измерение концентрации кислорода в газовых смесях при помощи твердых электролитов. М.: Всесоюзный институт повышения квалификации руководящих работников и специалистов Министерства энергетики и электрификации СССР, 1979. 76 с.
43. Аманназаров А.//Приборы и системы управления. 1973. № 6. С. 60—64.
44. Топливные элементы: Сб. статей/Под ред. В. Митчела. Л.: Судостроение, 1968. 376 с.
45. Фильштин В. Топливные элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 420 с.
46. Топливные элементы. Кинетика электродных процессов. М.: Наука, 1968. 374 с.
47. Чизмаджев Ю. А. и др. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 363 с.
48. Чирков Ю. Г. Любимое дитя электрохимии. М.: Знание, 1985. 176 с.
49. Попов А. А., Клейнерман Э. Д.//Автоматизация химических и нефтехимических производств. 1965. Вып. 3. С. 92—100.
50. Пат. 3005757 США.
51. Быков С. И. и др.//ЖАХ. 1969. Т. 24. № 4. С. 626—628.
52. Попов А. А. и др. Электрохимический анализ газов. М.: НИИТЭХИМ, 1970. Вып. 18. 80 с.
53. А. с. 285331 СССР. Б. И. 1970. № 39.
54. Теплопроводность газов и жидкостей. М.: Госстандарт, 1970. 155 с.
55. Шапков А. Г., Абраменко Т. Н. Теплопроводность газовых смесей. М.: Энергия, 1970. 288 с.
56. Тхоржевский В. П. Автоматический анализ газов и жидкостей на химических предприятиях. М.: Химия, 1976. 272 с.
57. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. М.; Л.: Машгиз, 1962. 456 с.
58. Чертов А. Г. Единицы физических величин. М.: Высшая школа, 1977. 287 с.
59. Кочеров Л. Е. и др.//Приборы и системы управления, 1976. № 11. С. 28—29.
60. Давыдов Н. А. и др. Там же. С. 29—31.
61. Давыдов Н. А. и др.//Измерительная техника. 1974. № 3. С. 67—69.
62. Певзнер Х. И. и др.//Автоматизация химических производств. М.: ОКБА, 1970. С. 110—115.
63. Розинов Г. Л., Скрупский С. В. Термокондуктометрические преобразователи состава и свойств газа с постоянной температурой терморезистора. М.: НИИТЭХИМ, ОКБА, 1978. 23 с.
64. Аманназаров А., Розинов Г. Л., Чубукова Н. М. Методы и приборы для определения концентрации водорода: Справ. изд. М.: Химия, 1987. 128 с.
65. Холов Ф. М.//Автоматические газоанализаторы. М., ЦИНТИ электротехнической промышленности и приборостроения, 1961. С. 33—51.
66. Кучмин О. И. и др.//Заводская лаборатория. 1962. № 6. С. 742—743.
67. Перловский Р. Ш., Рыжнёв В. Ю. Пневматические газоанализаторы. М.: НИИТЭХИМ, 1975. 31 с. (Системы и средства автоматизации химических производств).
68. Ветров В. В., Долгов Е. Н. Электронно-технические измерения при физико-химических исследованиях. Л.: ЛГУ, 1979. 178 с.
69. Симин В. Б., Маркевич А. В., Добычин С. Л.//Журнал прикладной химии. 1967. Т. 40. № 6. С. 1303—1309.
70. Маркевич А. В., Добычин С. Л., Мельник А. П.//Газовая хроматография. 1964. № 1. С. 41—48.
71. Кутыркин В. Н., Побегайло Т. А.//Заводская лаборатория. 1974. № 8. С. 964—965.
72. Майданник В. П. и др.//Химическая промышленность Украины. 1978. № 2. С. 43—46.
73. Коренман И. М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970. 342 с.
74. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: Химия, 1974. 360 с.
75. Малкова Э. М. и др.//Измерительная техника. 1963. № 5. С. 54—57.
76. Bhatti M. K., Townshend A.//Anal. Lett. 1971. V. 4. P. 357.
77. Kaye S., Koensy J. E.//Anal. chem. 1969. V. 41. P. 1491—1493.



78. Данилов А. Д. // Космические исследования. 1966. Т. 4. Вып. 1. С. 47—65.
79. Tolles W. M. et al // Appl. Spectr. 1977. V. 31. P. 253.
80. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М.: Наука, 1981. 543 с.
81. Бункин А. Ф., Коротеев Н. И. // Успехи физических наук. 1981. Т. 134. С. 93—99.
82. Практикум по спектроскопии / Под ред. Л. В. Левшина. М.: МГУ, 1976. 319 с.
83. Сущинский М. М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М.: Наука, 1981. 183 с.
84. Бобров А. В. и др. // Оптика и спектроскопия. 1975. Т. 39. Вып. 5. С. 886—891.
85. Малявкин Л. П., Вайнер Ю. Г., Золотарев В. В. // Журнал прикладной спектроскопии. 1977. Т. 26. Вып. 1. С. 174—179.
86. Бесшапошников А. А. и др. Там же. 1978. Т. 29. Вып. 2. С. 369—370.
87. Бореймагорская Л. А., Ситниченко В. М. // Химическое и нефтяное машиностроение. 1976. № 4. С. 47—48.
88. Кокоулин В. Г. // ЖАХ. 1966. Т. 21. № 2. С. 203—208.
89. Кокоулин В. Г. Там же. № 3. С. 334—337.
90. Храмов Ю. А. Физики. Биографический справочник. 2-е изд., доп. и перераб. М.: Наука, 1983. 400 с.
91. Мучкаев А. А., Немец В. М., Петров А. А. // Заводская лаборатория. 1979. № 4. С. 326—329.
92. Сысоев А. А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1983. 256 с.
93. Коробко И. М., Барановский В. Е., Гескин О. Д. // Измерительная техника. 1976. № 8. С. 80—84.
94. Золотов Ю. А. Очерки аналитической химии. М.: Химия, 1977. 240 с.
95. Агейкин Д. И. Магнитные газоанализаторы. М.; Л.: Госэнергоиздат. 1963. 216 с.
96. Шейнин Д. М., Ершов Б. Б., Ярмак М. К. // Автоматические газоанализаторы. М.: ЦИНТИ электротехнической промышленности и приборостроения, 1961. С. 95—100.
97. Аманназаров А. // Приборы и системы управления. 1977. № 2. С. 55—56.
98. Стахов А. А. // Измерительная техника. 1973. № 7. С. 68—69.
99. Бутурлин А. И. и др. // Зарубежная электронная техника. 1983. № 10 (269). С. 3—39.
100. Шорыгин А. П., Толкачев Ю. В. // Измерения, контроль, автоматизация. 1984. № 3. С. 3—13.
101. Аманназаров А., Каабак М. Я., Кулаков М. В. // Приборы и системы управления, 1975. № 10. С. 15—17.
102. Липавский В. Н., Березкин В. Г. Автоматические потоковые хроматографы, М.: Химия, 1982. 224 с.
103. Мамедова В. М. и др. Методы аналитического контроля полимеризационного сырья. М.: НИИТЭХИМ, 1976. № 9 (34). 69 с. (Современные проблемы химии и химической промышленности).
104. Маркосов П. и др. // Газовая хроматография: Сб. М.: НИИТЭХИМ, 1965. Вып. 3. С. 69—75.
105. А. с. 307337 СССР. Б. И. 1971. № 20.
106. Зверев К. Г. и др. // Кислородная промышленность: Реф. сб. 1980. № 1. С. 4—8.
107. Wills V. // Nature. 1959. V. 184. N. 4690. P. 894.
108. Гельман Б. Г. и др. // Космические исследования. 1979. Т. 17. Вып. 5. С. 708—713.
109. Мухин Л. М. и др. // Космические исследования. 1983. Т. 21. Вып. 2. С. 225—230.
110. Porter K., Volman D. H. // Anal. chem. 1962. V. 34. P. 748—749.
111. Пат. 52—44236 Японии, опубл. 5.11.1977.
112. Иванов Б. А. Безопасность применения материалов в контакте с кислородом. М.: Химия, 1984. 272 с.
113. Пикунов Н. В. // Кислородная промышленность: Реф. сборник. 1978. Вып. 3. С. 12—15.
114. Пинхусович Р. Л. и др. // Отечественный производственный опыт. 1985. Вып. 7. С. 31—35. (Автоматизация химических производств).

115. Аманназаров А.//Приборы и системы управления. 1984. № 7. С. 21—25.
116. Залкинд Л. А., Сидоров Г. В.//Тезисы докладов XV всесоюзного совещания по пневмоавтоматике. Львов, 1985. М., 1985. Ч. 2. С. 90—91.
117. Кудрявцева Т. В.//Приборы и системы управления. 1976. № 6. С. 60—62.
118. Бонь Н. В. и др. Там же. 1980. Вып. 5. С. 25—26.
119. Шейнин Д. М.//Приборы и системы управления. 1976. № 11. С. 31—32.
120. Правила устройства электроустановок. М.: Энергоатомиздат, 1985. 640 с.
121. Бадулин В. Е. и др.//Безопасность труда в промышленности. 1978. № 5. С. 27.
122. Абдрахманов М. И., Стахов А. А., Шапиро М. Г.//Приборы и системы управления. 1968. № 2. С. 53—54.
123. Аманназаров А.//Приборы и системы управления. 1981. № 4. С. 46—47.
124. Рябов В. П.//Пленарные доклады 1-й всесоюзной конференции по анализу неорганических газов. Л.: Наука, 1983. С. 199—207.
125. Горелик Д. О. Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений. М.: Госстандарт. 1976. 73 с.
126. Коллеров Д. К. Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1980. 174 с.
127. Рожнов М. С., Массарская С. М.//Измерительная техника. 1983. № 1. С. 75—77.
128. Коллеров Д. К. Метрологические основы газоаналитических измерений. (Теория и практика получения градуировочных и поверочных газов и газовых смесей). М.: Изд-во стандартов, 1967. 395 с.
129. Шарнопольский А. И.//Автоматизация химических производств. 1977. Вып. 6. С. 32—37.
130. Шарнопольский А. И. Автоматизация химических производств. 1981. Вып. 4. С. 36—40.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ХАРАКТЕРИСТИКА СОВРЕМЕННЫХ ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

При контроле за концентрацией кислорода в различных газовых смесях наиболее распространены и перспективны газоанализаторы, принцип действия которых основан на электрохимических и магнитных методах.

Они представляют особый интерес как для пользователей газоанализаторов, так и для разработчиков.

Электрохимические газоанализаторы. Совершенствование электрохимических газоанализаторов направлено на увеличение их избирательности и чувствительности, упрощение конструкции, уменьшение металлоемкости и энергопотребления, а также улучшение эксплуатационной и метрологической надежности.

В большинстве полярографических газоанализаторах используют измерительные ячейки на твердых электродах и жидких, загущенных и твердых электролитах. Ряд полярографических газоанализаторов работает при постоянном потенциале на рабочем (индикаторном) электроде. Потенциал выбирают в области, соответствующей предельному диффузионному току определяемого компонента пробы анализируемой газовой смеси.

Приэлектродный диффузионный слой стабилизируется полимерными мембранами, что обеспечивает не только избирательную диффузию определяемого компонента пробы АГС к индикаторному



электроду, но и предохраняет электролит и поверхность электродов от загрязнений пробой АГС. На этом принципе основаны газоанализаторы на кислород фирмы «Весктап» (США) моделей 175 и 741 и фирмы «Westinghouse Electric Co.» (США) моделей 209 и 218. В этих моделях катод выполнен из золота, анод — из серебра; электродный блок отделен от пробы АГС фторопластовой мембраной. В качестве электролита используют раствор KCl.

Газоанализаторы моделей FOA-2BP и Gx-777 фирмы «Komyo Rikaguaka Kogyo Co.» (Япония) модели OX 1 фирмы «Riken Keiki Fine Instruments Co.» включает в себя гальваническую электрохимическую ячейку, состоящую из платинового катода, свинцового анода и пастообразного электролита из KOH. Также устроены и карманные газоанализаторы на кислород фирмы COMPUR (ФРГ) типа «Monitox 4100SD».

Большое развитие в СССР и за рубежом получили полярографические системы, основанные на ионизации газов на твердом каталитически активном электроде в присутствии иононосителей — твердых полимерных ионообменных материалов, обеспечивающих в процессе электрохимической реакции высокую эффективность ионного обмена и длительный срок службы газоанализатора.

В СССР широко применяют отечественные промышленные газоанализаторы ГДРП-344, ДПГ-5-52, ГЛ5108, ГЛ5115.

В соответствии с комплексной программой развития газоаналитического приборостроения в СССР разрабатывается электрохимический газоанализатор на кислород полярографического типа для анализа воздуха в замкнутых экологических системах, а также для АСУ ТП. Отличительной особенностью конструкции измерительной ячейки является катодный узел, состоящий из цилиндра, покрытого капроновой тканью, и фторопластовой мембраны, на которую намотан позолоченный катод. Эта конструкция позволяет повышать стабильность и использовать газоанализатор при тряске и вибрации.

В Советском Союзе разработан персональный газоанализатор кислорода (масса 200 г), предназначенный для определения его концентрации в пределах от 0 до 30 % (об.) с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,3$ %. Гальваническая электрохимическая ячейка газоанализатора с электродной системой золото — свинец работает без потребления энергии от внешних источников. По данным разработчиков, принятые конструктивные меры и новые материалы обеспечивают работоспособность газоанализатора в любом положении в широком диапазоне температур и давлений в течение 2—3 лет без замены электрохимической ячейки.

Электроника прибора обеспечивает усиление сигнала, температурную компенсацию, аналого-цифровое преобразование, цифровую индикацию, звуковую и световую сигнализацию уровней предельно допустимых концентраций с регулируемым порогом срабатывания, сигнализацию разряда источника питания и настройку чувствительности при периодических поверках.



Наиболее перспективны электрохимические газоанализаторы и газосигнализаторы на кислород в персональном, портативном и переносном исполнениях. Они обладают высокой избирательностью, чувствительностью, линейной зависимостью выходного сигнала от концентрации кислорода в пробе АГС, значительным быстродействием, простотой и универсальностью исполнения, независимостью показаний от положения в пространстве, вибрации и механических воздействий.

При разработке гальванических газоаналитических приборов на кислород для обеспечения диффузионного режима электрохимической ячейки используют закрытые электродные системы, что достигается применением газодиффузионных мембран.

В выпускаемых фирмой «Neotronics Limited» (Великобритания) электрохимических газоанализаторах на кислород вместо газодиффузионной мембраны используют газовую подушку, что позволяет непосредственно определять объемную долю кислорода, а не его парциальное давление в пробе АГС. Электрохимические ячейки выполнены в виде цилиндра высотой не более 30 мм; ячейки имеют превосходные механические характеристики, позволяющие использовать их в условиях вибрации и тряски.

Фирма выпускает несколько типов персональных и переносных газоаналитических приборов на кислород: «Neotox», „Exoton“, PCO (Portable combustion optimizer), FEM (Fuel efficiency monitor) и др.

Персональный газоопределитель «Neotox» предназначен для определения и сигнализации кислорода в пределах от 0 до 35 % (об.); уровни сигнальных концентраций установлены в соответствии с принятыми международными нормами: 19 % (об.) — нижний уровень и 23 % (об.) — верхний.

Прибор представляет собой параллелепипед, состоящий из двух частей (измерительного устройства и устройства питания), соединенных установочными винтами. Габаритные размеры прибора 27×61×101 мм, масса не более 150 г (без комплекта батарей). Непосредственный отсчет концентрации кислорода осуществляется на трехразрядном табло на жидких кристаллах, смонтированном сверху прибора для лучшей видимости. Звуковая сигнализация осуществляется высокотональным зуммером и не может быть отключена (в период сохранения опасной ситуации) автономно; отключить ее можно, только обесточив прибор в целом. При необходимости (в объектах с высоким уровнем шума) в приборе предусмотрено использование наушника.

При сжигании топлива одной из главных проблем является обеспечение оптимального соотношения между количествами подаваемых в топку топлива и воздуха. Расчеты показывают, что около 90 % экономии топлива достигается за счет контроля за концентрацией кислорода. Еще большую экономию топлива можно получить, если одновременно с концентрацией кислорода контролировать и концентрацию монооксида углерода, который образуется непосредственно в процессе горения. Для этих целей пред-



назначен портативный (полный набор помещается в чемодане размером $110 \times 280 \times 510$ мм) измеритель эффективности сжигания топлива FEM. Этот прибор закуплен нашей страной у фирмы «Neotronics Limited» и представляет собой одно из последних достижений в области аналитического приборостроения.

Прибор FEM позволяет определить концентрацию кислорода, измерять температуру и рассчитывать эффективность горения менее чем за 1 мин; дает возможность оператору-технологу быстро определять состояние работы печи и соответственно эффективность использования топлива, принимать оперативные меры по экономии топливно-энергетических ресурсов и улучшению качества работы печей технологических установок.

На электрохимическом методе основан и принцип действия переносного газоанализатора типа 311-1х фирмы «Teledyne analytical instruments», закупленного нашей страной у США.

В качестве датчика в этом приборе служит топливная ячейка, представляющая собой шайбочку диаметром 31 и высотой 18,4 мм. Такая ячейка обладает избирательностью к кислороду, отсутствием необходимости поверки нуля, устойчивостью к вибрациям и ударам, простотой в обслуживании (ячейка не подлежит ремонту, и по истечении срока службы ее заменяют новой).

Газоанализатор 311-1х предназначен для определения следов кислорода в мономерах в следующих диапазонах (в млн^{-1}): 0—10, 0—100, 0—1000 и 0—10 000.

Фирма «Апасон» (США) выпускает газоанализатор с кулонометрическими ячейками для определения следов кислорода в различных газовых смесях; катод выполнен путем электроосаждения кадмия на никелевой сетке; анод изготовлен из войлочного материала, пропитанного графитом; анод и катод отделены друг от друга диафрагмой. В качестве электролита используют раствор гидроксида калия, количество которого регулируется с помощью запасного резервуара. Газоанализатор имеет 4 диапазона концентраций в пределах от 0 до 1000 млн^{-1} .

Перспективным направлением развития электрохимических газоанализаторов для определения концентрации кислорода является использование электрохимических ячеек с твердыми электролитами. В большинстве случаев в качестве электролита применяют ТЭ на основе диоксида циркония, стабилизированную добавками различных металлов. Газоанализаторы с твердоэлектролитными ячейками отличаются высокой надежностью, быстродействием и широкими пределами измерения. Они просты в эксплуатации и не требуют специальных устройств формирования газовых потоков. Вместе с тем эти газоанализаторы имеют и недостатки: необходимость использования высоких температур (600—700 °С) для создания условий работы прибора, что ограничивает область их применения; невозможность их использования для определения концентрации кислорода во взрывоопасных и полимеризующихся газовых смесях; зависимость

показания прибора от температуры и свойств электродов. Материал электродов должен обладать высокой проводимостью, хорошей адгезионной способностью в отношении материала ТЭ. Кроме того, быстродействие прибора зависит от скорости диффузии молекул кислорода, поэтому электроды должны быть пористыми.

С 1988 г. в СССР будет налажен серийный выпуск твердоэлектrolитных газоанализаторов на кислород «Аметист» и «Родонит». В настоящее время осваивается выпуск газоанализатора 151 ЭХ-01 («Десна-1»), а также разрабатывается газоанализатор «Десна-2».

Газоанализатор «Аметист» предназначен для определения концентрации кислорода в водороде, азотоводородной смеси, а также в смесях водорода с инертными газами. Он имеет 4 диапазона измерения (в % об.): $0-5 \cdot 10^{-4}$, $0-10^{-3}$, $0-5 \cdot 10^{-3}$ и $0-10^{-2}$; погрешность измерения не превышает $\pm 10\%$ от верхнего предела измерения. Газоанализатор выполнен во взрывозащищенном исполнении и состоит из трех блоков: датчика, блока измерения и вторичного прибора КСП-3; масса прибора 54 кг.

Газоанализатор «Родонит» предназначен для определения концентрации кислорода в инертных газах, азоте и диоксиде углерода. Он позволяет определять концентрацию кислорода в пределах (в % об.): от 10^{-6} до 100 в инертных газах и азоте и от 10^{-4} до 100 в диоксиде углерода; погрешность измерения не превышает $\pm 10\%$ от верхнего предела измерения. Газоанализатор имеет выходной сигнал для информационной связи с другими изделиями и устройство сигнализации о достижении в пробе АГС заданной концентрации кислорода.

Газоанализатор «Родонит» выполнен в обыкновенном исполнении и состоит, так же как и газоанализатор «Аметист», из трех блоков общей массой не более 30 кг.

Газоанализаторы 151 ЭХ-01 («Десна-1») и «Десна-2» предназначены для определения концентрации кислорода в дымовых газах, причем первый газоанализатор имеет один диапазон измерения, равный $1-10\%$ (об.), а второй газоанализатор — три диапазона: $0-5$, $0-10$, и $0-25\%$ (об.); погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, не превышает $\pm 4\%$ у газоанализатора «Десна-1» и $\pm 2,5\%$ у газоанализатора «Десна-2».

За рубежом газоанализаторы на кислород с твердоэлектrolитными ячейками получили широкое распространение в конце 70-х годов.

На разработке и выпуске таких газоанализаторов специализируются такие фирмы, как «Leeds and Northrup», «Westinghouse Electric Corporation» (США), «Servomex Ltd», «Kent industrial measurement» (Великобритания) и др.

Модели твердоэлектrolитных газоанализаторов на кислород различаются предельной температурой пробы АГС, длиной погружного зонда, оснащением микропроцессорной техникой,



а также значениями технических и метрологических характеристик.

Твердоэлектродные газоанализаторы на кислород фирмы «Servotex Ltd.» выпускаются семи типов: модели 760 А и 760 М, 770 А, 780 А и 780 М, 790 Е и 790 М; все они предназначены для определения концентрации кислорода в дымовых газах и имеют в зависимости от модели от 1 до 4 диапазонов измерения с временем реагирования T_{90} не более 15 с. Стандартная длина погружного зонда 0,5 м, но возможны и отклонения как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения. Максимальное расстояние между датчиком и измерительным блоком 80 м. Газоанализаторы имеют логарифмическую шкалу. На показания газоанализаторов влияют температура окружающей среды и давление дымовых газов.

Твердоэлектродные газоанализаторы на кислород фирмы «Kent industrial measurement» выпускаются двух типов: модели Z-FG — для низкотемпературных условий работы; модели Z-GP2 — для высокотемпературных условий.

Газоанализатор Z-FG является терморегулируемым; температура его датчика поддерживается на уровне 700 °С. Он выпускается в двух модификациях: с погружным зондом длиной 0,4 м для небольших котлов и 1—2 м. Все датчики этого газоанализатора имеют встроенный пламегаситель и пригодны для использования в паровых котлах, работающих на газе, нефти или твердом топливе.

Датчик газоанализатора Z-GP2 в отличие от датчика газоанализатора Z-FG не является терморегулируемым и поэтому может использоваться лишь для анализа в потоках с температурой выше 600 °С; рабочая температура датчика 1200 °С.

Магнитные газоанализаторы. Поскольку термомагнитному методу присущи зависимости от влияния температуры, давления, неопределяемых компонентов пробы АГС, положения в пространстве и др., в современных приборах используются технические решения, снижающие степень влияния этих факторов.

За рубежом нашли применение двух- и четырехкамерные газоанализаторы, в которых уменьшено влияние положения в пространстве и неопределяемых компонентов пробы АГС, а также увеличена чувствительность.

Американской фирмой «Mine Safety Appliances Co.» разработана четырехкамерная конструкция газоанализатора модели 802. В каждой из четырех камер имеются смежные нагреваемые нити чувствительного элемента, причем одна из них расположена в магнитном поле.

При наличии кислорода в пробе АГС возникает магнитный ветер, направленный в сторону смежных нитей каждой пары, расположенных вне магнитного поля. Вследствие переноса тепла температура нитей, возбуждающих магнитный ветер, уменьшается, а температура смежных нитей пропорционально увеличивается.



Двухкамерные газоанализаторы выпускают фирмы GKER (Англия) модели 6500, «Leeds and Northrup» (США) модели 7803.

В двухкамерном газоанализаторе модели 7803 конструкция датчика предусматривает использование двух дополнительных компенсирующих ячеек различного диаметра, заполненных воздухом. Выбор оптимальных размеров дополнительных ячеек позволил эффективно компенсировать влияние давления пробы АГС на показания прибора.

В последних зарубежных газоанализаторах применяют миниатюрные чувствительные элементы, обеспечивающие высокую чувствительность и быстродействие, а также устойчивую работу в условиях ударов, тряски и вибрации. В газоанализаторе «Permolyt-2» народного предприятия «Junkalor Dessau» (ГДР) применена независимая от наклона камера, отличающаяся от кольцевой тем, что содержит два параллельно расположенных термоанемометра, соединенных между собой газопроводами.

В термомагнитном газоанализаторе ГТМК-14 и в ряде других газоанализаторов на кислород применена О-образная измерительная камера, обеспечивающая независимость показаний от угла наклона [129].

В современных газоанализаторах применяют устройства связи с ЭВМ, цифровой индикации, самоконтроля и самоподстройки. Большей частью эти устройства используют в системах газового контроля. В таких системах осуществляется автоматическая диагностика газоанализаторов, подстройка их параметров, резервирование элементов малой надежности, подготовка и переключение газовых смесей и т. п. Однако существуют и автономные газоанализаторы, в которых также реализуются такого рода функции. Так, в газоанализаторе ГТМК-16 предусмотрена возможность дистанционного переключения датчика с пробы АГС на поверочную газовую смесь для подстройки нуля шкалы газоана-

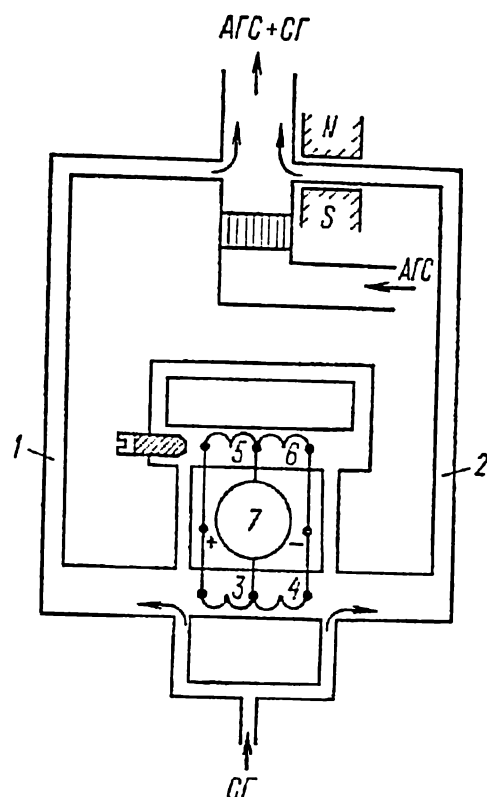
Характеристика современных зарубежных термомагнитных газоанализаторов

Газоанализатор	Фирма	Страна	Пределы измерения, % (об.)		Время установления, T_{90} , с
			нижний	верхний	
«Oxymat-1»	«Siemens»	ФРГ	0	100	28
«Oxymat-2»	»	»	0	100	30
«Magnos 2»	«Hrtmann Braun»	»	0	100	—
«Magnos 5»	»	»	0	100	—
«Permolyt»	«Junkalor Dessau»	ГДР	-0	100	30
TM-3	MSA	Англия	0	100	80
ZAG	«Fuji Electric Co.»	Япония	0	100	10
SH-631	«Mitaka Instrument Co.»	»	0	100	20
«Oscar»	«Schlumberger»	Франция	0	100	10



Рис. 35. Схема магнитопневматического газоанализатора «Охугог»:

1, 2 — газовые тракты; 3—6 — чувствительные элементы; 7 — измерительный прибор; СГ — сравнительный газ



лизатора. Газоанализатор имеет стандартный выход сигнал по току и напряжению для связи с ЭВМ. В газоанализаторах на кислород типов С2М и С4 реализована автоматическая диагностика исправности и автоподстройка первичного измерительного преобразователя [130].

Дальнейшее совершенствование устройств самоконтроля и коррекции позволит повысить точность и надежность газоанализаторов при одновременном снижении затрат на их техническое обслуживание.

Для всех газоанализаторов, указанных в таблице, приведенная к верхнему пределу измерения погрешность не превышает $\pm 3\%$.

Магнитомеханический метод позволяет использовать конструкцию газоанализаторов на кислород, отличающихся, как было показано, высокой точностью, быстродействием и независимостью от влияния состава неопределяемых компонентов пробы АГС.

Традиционно разработкой и выпуском промышленных магнитомеханических газоанализаторов занимаются такие фирмы, как «Taylor Servomex» (Англия) и «Beckman» (США).

Фирма «Taylor Servomex» выпускает ряд моделей ОА-137 для химических производств, ОА-269 для анализа дымовых газов и ОА-292 для определения концентрации кислорода в потоках с высокой температурой конденсации.

Эти модели снабжены пятью диапазонами измерения в пределах от 0 до 100 % кислорода и обеспечивают погрешность определения не более $\pm 1,0\%$ от диапазона измерения.

Фирмой создан и прецизионный анализатор кислорода модели ОА-184, позволяющий осуществлять параллельный анализ двух потоков или разностный анализ. Модель имеет пять стандартных диапазонов при разностном анализе и четыре дополнительных диапазона: 16—21, 20—21, 20—30 и 90—100 % (об.). Погрешность измерения $\pm 1\%$ от диапазона измерения. Время установления T_{90} не более 30 с.

Есть у фирмы и портативные газоанализаторы кислорода. Модель ОА-570 выполнена в виде портативного анализатора с цифровой индикацией. Модель ОА-244, также являющаяся портативной, обладает исключительно высокой точностью (абсолютная погрешность не превышает $\pm 0,02\%$) в пределах от 98 до

100 % (об.). Время установления T_{90} не более 15 с. Еще более быстродействующими являются модели ОА-262 ($T_{90}=7$ с) и ОА-540 ($T_{90}=3-6$ с).

Из магнитопневматических газоанализаторов на кислород типичными являются газоанализаторы МГК-3, МГК-3М (СССР) и «Охугог» (ФРГ).

Схема газоанализатора «Охугог» изображена на рис. 35. В приборе имеются два газовых тракта 1 и 2 с расположенными в них чувствительными элементами, представляющими собой двойные спирали 3, 4 и 5, 6, включенные в плечи электрического моста. Непрерывный поток сравнительного газа (азота) омывает два смежных плеча 3 и 4 электрического моста. На своем пути один из двух потоков (правый поток) сравнительного газа проходит между полюсами постоянного магнита, тогда как другой (левый поток) проходит через отрезок трубы, совершенно аналогичный правому, но не подвергающийся воздействию какого-либо магнитного поля. Проба АГС смешивается с сравнительным газом непосредственно после того, как сравнительный газ выходит из зоны действия магнитного поля.

При одинаковой концентрации кислорода в пробе АГС и сравнительном газе потоки газа в обоих трактах симметричны. При изменении концентрации кислорода в пробе АГС в газовом тракте 2, находящемся в неоднородном магнитном поле, возникает давление. Возникающий поток сравнительного газа вызывает охлаждение спиралей чувствительного элемента 3, 4. Сигнал разбаланса, измеряемый измерительным прибором 7, является функцией концентрации кислорода в пробе АГС.

Магнитопневматические газоанализаторы устраняют некоторые из неудобств, типичных для обычных терромагнитных приборов, поскольку здесь нет прямого контакта между пробой АГС и чувствительным элементом. Однако недостаток их заключается в том, что требуется непрерывная подача сравнительного газа и они являются очень чувствительными к любому изменению вертикального положения поскольку испытывают влияние гравитационных сил.



