

АНАЛИЗАТОР МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ "ОНИКС"

АНАЛОГОВ В РОССИИ НЕТ

Увеличение потребления чистых газов – тенденция не новая. Старые производства, использующие химические, пищевые и перерабатывающие технологии, совершенствуются, новые – развиваются. Вот почему необходимы надежные средства газового анализа для определения, измерения и контроля микропримесей.

Микропримеси кислорода, водорода и воды – основные компоненты, содержание которых нужно контролировать в чистых инертных газах и азоте. Для решения этой задачи в ООО "Ангарское ОКБА" разработан анализатор "Оникс".

Принцип действия анализатора (рис. 1) основан на комбинированном применении электролитических кулонометрических ячеек (ЭКЯ) и кулонометрической твердоэлектролитной ячейки (КТЭЯ) [1]. Диапазон измеряемых концентраций лежит в пределах от 0 до 500 ppm. Основная приведенная погрешность по влаге и кислороду 4%, по водороду 6%. Время стабилизации показаний в зависимости от концентрации – от 1 до 5 минут.

Анализируемый газ, содержащий примеси кислорода, водорода и воды, разделяется на два потока. Каждый поток движется с известным постоянным расходом. Первый поток поступает в электролитическую кулонометрическую ячейку 6 (ЭКЯ-1) [2] в виде стеклянной трубки. Во внутреннем канале трубки расположены рабочий, контрольный и общий электроды, к которым подсоединены источник постоянного напряжения 7 и измеритель тока 8. Электроды выполнены в виде геликоидальных несоприкасающихся спиралей из платиновой проволоки. Между ними нанесена пленка сорбента на основе пятиоксида фосфора. Если в газе имеется вода, в ЭКЯ-1 сорбент непрерывно поглощает ее. Одновременно происходит электролитическое разложение на кислород и водород. По току электролиза I_1 узнают о концентрации воды в анализируемом газе. Точность измерения определяет степень поглощения воды. Для качественного поглощения конструкция ЭКЯ усовершенствована: введено 4-ступенчатое изменение шага намотки электродов.

Второй поток анализируемого газа последовательно проходит через осушитель 1, электролитическую кулонометрическую ячейку 2 (ЭКЯ-2), реактор 3, электролитическую кулонометри-

В. Пирог, Г. Мурзин, А. Семчевский,
А. Габа, В. Иващенко
okba@irmail.ru

ческую ячейку 4 (ЭКЯ-3) и кулонометрическую твердоэлектролитную ячейку 5 (КТЭЯ).

Принцип действия и конструкция ячеек ЭКЯ-2 и ЭКЯ-3 аналогичны ЭКЯ-1. К ячейкам подключены источники постоянного тока 9 и 11, измерители тока 10 и 12. В осушителе, содержащем пятиокись фосфора, вода поглощается сорбентом, остаток непоглощенной воды определяют в ЭКЯ-2 по величине тока I_2 . В реакторе 3 благодаря высокой температуре ($> 700^\circ\text{C}$) и наличию катализатора (платиновой черни) кислород взаимодействует с водородом в стехиометрическом соотношении. В результате реакции образуется эквивалентное количество воды, фиксируемое по току I_3 в ячейке ЭКЯ-3.

Затем анализируемый газ поступает в КТЭЯ, где определяется избыточный кислород или водород. КТЭЯ (рис. 2) включает пробирку 1 из твердого электролита, состав которого 90 мол. % $\text{ZrO}_2 + 10$ мол. % Y_2O_3 . На доньшко и стенки пробирки с обеих сторон нанесены газопроницаемые платиновые электроды 2 и 3 длиной 40 мм. Электроды расположены в наиболее горячей зоне температур нагревателя 4. Рабочий диапазон температур – от 750 до 850°C . Внутренний электрод контактирует с анализи-

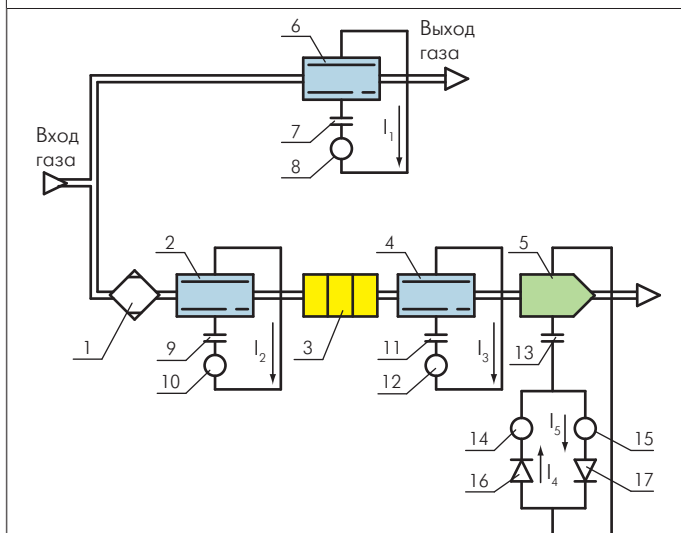


Рис. 1. Принципиальная схема анализатора

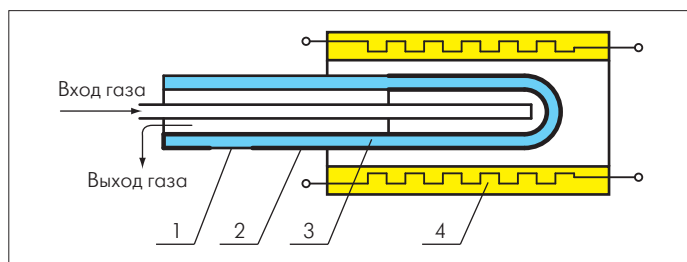


Рис.2. Кулонометрическая твердоэлектролитная ячейка

руемым газом, наружный – с атмосферным воздухом.

Кислород и водород с помощью КТЭЯ определяют только благодаря кислородо-ионной проводимости твердого электролита. Для измерения кислорода [3] к электродам КТЭЯ прикладывают постоянное напряжение $> 0,5$ В, под действием которого кислород переносится из анализируемого газа в атмосферу. Содержание водорода [4] измеряют путем электролитического переноса через ячейку необходимого для титрования количества кислорода. Кислород поступает в поток анализируемого газа через газопроницаемые стенки электродов КТЭЯ из атмосферного воздуха. Чтобы обеспечить данный процесс, к электродам прикладывают напряжение в полярности, противоположной режиму измерения кислорода. После КТЭЯ по ходу газового потока устанавливают потенциометрическую твердоэлектролитную ячейку (ПТЭЯ). Признаком конца титрования служит установившийся ток переноса и резкое изменение ЭДС ПТЭЯ, по которым и определяется концентрация кислорода и водорода. Типичная кривая титрования показана на рис.3. ЭДС ПТЭЯ рассчитывается по формуле Нернста:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_0}{P_{O_2}},$$

где E – ЭДС ПТЭЯ; R – газовая постоянная; F – число Фарадея; P_0 – парциальное давление кислорода в атмосферном воздухе; P_{O_2} – равновесное парциальное давление кислорода в ПТЭЯ.

Подобные методы не позволяют достичь нужной точности измерений при одновременном содержании кислорода и водорода в анализируемом газе. Причина в том, что из-за неконтролируемой убыли компонентов в результате реакции между ними растет погрешность измерений. Решить эту проблему позволяет метод определения концентрации кислорода и водорода по количеству воды, которая образуется при их взаимодействии (см. рис.1). Чтобы выявить избыточный кислород или водород, к электродам КТЭЯ от источника постоянного напряжения 13 прикладывают напряжение вблизи точки эквивалентности кривой титрования (рис.3). Если по сравнению со стехиометрическим соотношением избыточен кислород, то под действием приложенного напряжения он переносится через твердый электролит из анализируемого газа в атмосферу. При этом через КТЭЯ, вентиль 16 и измеритель тока 14 протекает ток I_4 . Если же в избытке водород, то под действием собственной ЭДС КТЭЯ кислород переносится из атмосферного воздуха в анализируемый газ. Причем поступление кислорода, ток КТЭЯ

I_5 , измеритель тока 15 и вентиль 17 ограничены напряжением. Напряжение, равное $0,5 \pm 0,05$ В, выбиралось опытным путем, чтобы относительная погрешность измерений, вызванная "проскоком" измеряемого компонента, не превышала 0,5%.

Концентрация воды, кислорода и водорода в анализируемом газе определяется по формулам:

$$C_{H_2O} = \frac{\Theta_{H_2O}}{Q} \cdot I_1,$$

$$C_{O_2} = \frac{\Theta_{O_2}}{Q} \cdot (I_3 - I_2 + I_4),$$

$$C_{H_2} = \frac{\Theta_{H_2}}{Q} \cdot (I_3 - I_2 + I_5),$$

где C_{H_2O} , C_{O_2} , C_{H_2} – концентрации воды, кислорода и водорода; Θ_{H_2O} , Θ_{O_2} , Θ_{H_2} – электрохимические эквиваленты воды, кислорода и водорода; Q – расход анализируемого газа; I_1 , I_2 , I_3 – токи ЭКЯ-1, ЭКЯ-2 и ЭКЯ-3; I_4 , I_5 – ток КТЭЯ при избытке кислорода и водорода, соответственно.

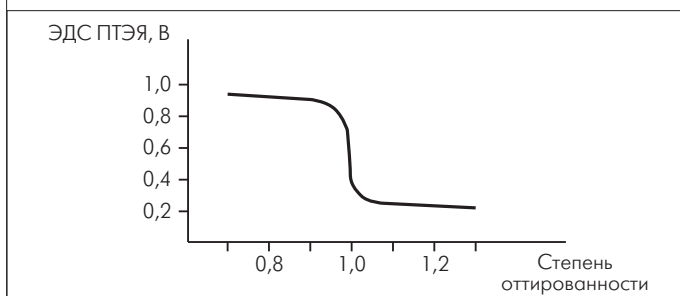


Рис.3. Кривая титрования

В заключение отметим: точность результатов и новые методы определения концентрации микропримесей характеризуют анализатор как уникальное средство анализа состава газов. Технические характеристики "Оникса" делают его удобным в использовании. Они включают: одновременное измерения концентрации кислорода, водорода и влаги при выборочном считывании показаний и выводе их на цифровое табло; автоматический выбор области измерений каждого компонента; возможность одновременной записи значений измеряемых компонентов многоточечным регистрирующим прибором.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2234696. Устройство для измерения концентрации компонентов газовой смеси. – Бюллетень патентов, 2004. № 23.
2. Патент РФ 2228520. Кулонометрическая ячейка. – Бюллетень патентов, 2004, № 13.
3. А.с. СССР 321743. Способ определения состава газа. – Бюллетень изобретений, 1971, № 35.
4. А.с. СССР 519624. Способ измерения примесей восстановителей в инертных газах и азоте. – Бюллетень изобретений, 1976, № 24.