

Анализатор микроконцентраций кислорода, водорода и воды в газах

Микропримеси кислорода, водорода и воды являются основными компонентами, контроль за содержанием которых необходим в чистых инертных газах и азоте, используемых в промышленности. Для решения этой задачи в ООО “Ангарское ОКБА” разработан анализатор “Оникс”.

Принцип действия газоанализатора основан на комбинированном применении электролитических кулонометрических ячеек (ЭКЯ) и кулонометрической твердоэлектролитной ячейки (КТЭЯ) [1]. Принципиальная схема анализатора представлена на рис. 1.

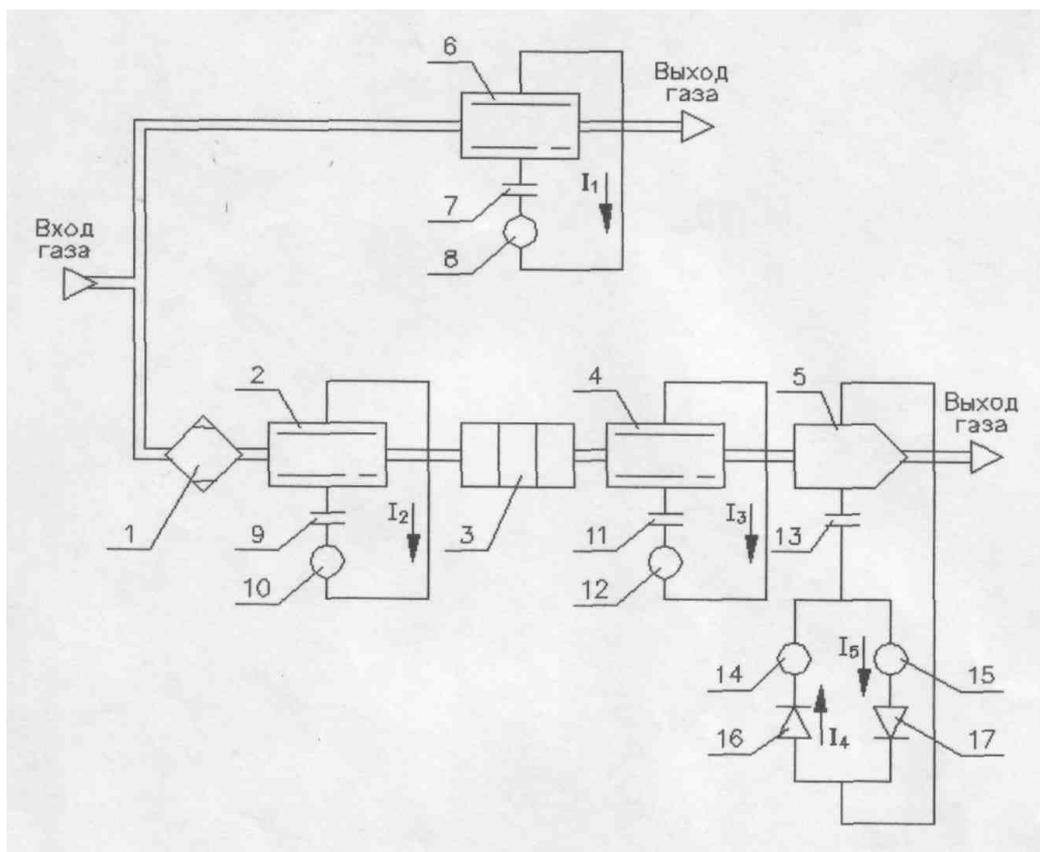


Рис. 1. Принципиальная схема анализатора.

Анализируемый газ, содержащий в общем случае примеси кислорода, водорода и воды, разделяется на два потока, каждый из которых движется с известным постоянным расходом. Первый поток поступает в электролитическую кулонометрическую ячейку 6 (ЭКЯ-1). ЭКЯ-1 [2] представляет собой стеклянную трубку, во внутреннем канале которой расположены рабочий, контрольный и общий электроды, выполненные в виде геликоидальных несоприкасающихся спиралей из платиновой проволоки. Между электродами нанесена пленка сорбента на основе пятиоксида фосфора. К электродам подсоединен источник постоянного напряжения 7 и измеритель тока 8. При поступлении в ЭКЯ-1 анализируемого газа, содержащего воду, происходит непрерывное количественное поглощение воды пленкой сорбента и одновременное электролитическое разложение поглощенной воды на кислород и водород. По току электролиза I_1 судят о концентрации воды в анализируемом газе. Для увеличения степени поглощения воды нами введены усовершенствования в конструкцию ЭКЯ, связанные со ступенчатым изменением шага намотки электродов.

Второй поток анализируемого газа последовательно проходит через осушитель 1, электролитическую кулонометрическую ячейку 2 (ЭКЯ-2), реактор 3, электролитическую кулонометрическую ячейку 4 (ЭКЯ-3) и кулонометрическую твердоэлектролитную ячейку 5 (КТЭЯ). ЭКЯ-2 и ЭКЯ-3 аналогично по принципу действия и конструкции описанной выше

ЭКЯ-1. К ячейкам подключены источники постоянного тока 9 и 11, а также измерители тока 10 и 12. В осушителе, содержащем пятиокись фосфора, происходит поглощение воды сорбентом, а непоглощенная вода ("проскок") определяется ЭКЯ-2 для внесения поправки в результаты измерений по току I_2 . В реакторе, благодаря высокой температуре ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) и наличию катализатора (платиновой черни), кислород взаимодействует с водородом в стехиометрическом соотношении, образуя эквивалентное количество воды. По току I_3 электролиза судят о концентрациях кислорода и водорода, перешедших в воду. В КТЭЯ поступает газ, содержащий избыточный по сравнению со стехиометрическим соотношением либо кислород, либо водород, которые и определяются с помощью этой ячейки.

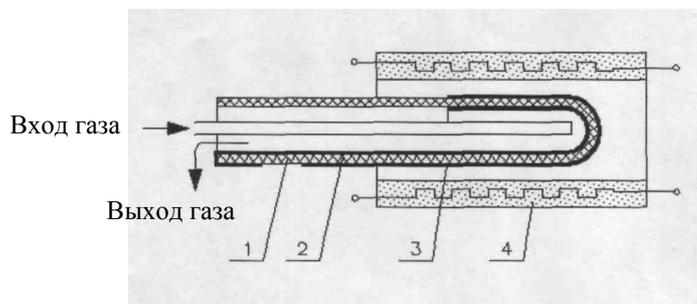


Рис. 2. Кулонометрическая твердоэлектролитная ячейка

Схема КТЭЯ показана на рис. 2. Она включает пробирку 1 из твердого электролита, на доньшко и стенки которой с обеих сторон нанесены газопроницаемые платиновые электроды 2 и 3 длиной 40 мм. Состав твердого электролита $90\text{ мол. \% ZrO}_2 + 10\text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3$. Электроды расположены в наиболее горячей зоне температур нагревателя 4. Диапазон рабочих температур от 750 до $850\text{ }^\circ\text{C}$. Стрелками на рис. 2 показаны вход и выход анализируемого газа, поступающего из ЭКЯ-3 (рис. 1). Внутренний электрод контактирует с анализируемым газом, наружный – с атмосферным воздухом.

Измерения кислорода и водорода с помощью КТЭЯ возможно благодаря практически только кислородоионной проводимости твердого электролита. Для измерения кислорода [3] к электродам КТЭЯ прикладывают постоянное напряжение $> 0,5\text{ В}$, под действием которого происходит перенос кислорода из анализируемого газа в атмосферу. Измерение содержания водорода [4] осуществляется за счет электролитического переноса через ячейку необходимого для титрования водорода количества кислорода из атмосферного воздуха. Для подачи титранта - кислорода в поток анализируемого газа необходимо приложить напряжение к электродам КТЭЯ в полярности, противоположной режиму измерения кислорода. Признаком конца титрования служит установившийся ток переноса и резкое изменение электродвижущей силы (ЭДС) потенциометрической твердоэлектролитной ячейки (ПТЭЯ), если ее установить после КТЭЯ по ходу газового потока. Типичная кривая титрования [5] показана на рис. 3. ЭДС ПТЭЯ рассчитывается по формуле Нернста

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}}}{P_{\text{O}_2}}, \quad (1)$$

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

Эти методы недостаточно точны при определении кислорода и водорода при их совместном присутствии в анализируемом газе из-за погрешности вследствие неконтролируемой убыли компонентов в результате реакции между ними.

По предложенному нами методу, как показано выше, эквивалентные количества кислорода и водорода определяются по образовавшейся при их взаимодействии воде. Для определения избыточных по сравнению со стехиометрическим соотношением кислорода или водорода к электродам КТЭЯ от источника постоянного напряжения 13 прикладывают напряжение U вблизи точки эквивалентности кривой титрования (рис. 3). Если в избытке по

сравнению со стехиометрическим соотношением был кислород, то под действием приложенного напряжения он переносится через твердый электролит из анализируемого газа в атмосферу, а через КТЭЯ, вентиль 16 и измеритель тока 14 протекает ток I_4 . Если же в избытке был водород, то под действием собственной ЭДС КТЭЯ происходит перенос кислорода из атмосферного воздуха в анализируемый газ, причем поступление кислорода и, соответственно, ток I_5 через КТЭЯ, вентиль 17 и измеритель тока 15 ограничены напряжением U . Напряжение U было выбрано равным $(0,5 \pm 0,05)$ В опытным путем, исходя из того, чтобы, как при определении кислорода, так и при определении водорода во всем диапазоне измеряемых концентраций относительная погрешность измерений, вызванная “проскоком” измеряемого компонента, не превышала 0,5%.

Расчет концентраций воды, кислорода и водорода в анализируемом газе производится по формулам:

$$C_{H_2O} = \frac{\mathcal{E}_{H_2O}}{Q} \cdot I_1, \quad (2)$$

$$C_{O_2} = \frac{\mathcal{E}_{O_2}}{Q} \cdot (I_3 - I_2 + I_4), \quad (3)$$

$$C_{H_2} = \frac{\mathcal{E}_{H_2}}{Q} \cdot (I_3 - I_2 + I_5). \quad (4)$$

Обозначения в формулах (2-4): C_{H_2O} , C_{O_2} , C_{H_2} - концентрации воды, кислорода и водорода; \mathcal{E}_{H_2O} , \mathcal{E}_{O_2} , \mathcal{E}_{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 – ток КТЭЯ при избытке кислорода по сравнению со стехиометрическим соотношением; I_5 – ток КТЭЯ при избытке водорода по сравнению со стехиометрическим соотношением.

На основе рассмотренного метода измерений микроконцентраций воды, кислорода и водорода разработан **анализатор “Оникс”**.

Анализатор имеет следующие основные технические характеристики:



- диапазон измеряемых концентраций, ppm
по влаге, кислороду и водороду..... от 0 до 500;
- основная приведенная погрешность, %
по влаге и кислороду ± 4 ;
по водороду..... ± 6 ;
- постоянная времени, в зависимости от
измеряемой концентрации, мин..... от 1 до 5.

Список литературы:

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.
5. Г.М. Мурзин, Л.Л. Кунин и Р.Л. Пинхусович. Определение восстановителей в инертных газах с помощью твердоэлектролитной ячейки // Журнал аналитической химии. 1978. № 3.