

Применение кулонометрических электролитических ячеек в гигрометрах абсолютной влажности

В. П. ПИРОГ, А. М. ГАБА, И. А. РУДЫХ, А. К. СЕМЧЕВСКИЙ

ООО "НПП ОКБА", Ангарск, Россия, e-mail: mail@okba.ru

Представлены материалы исследований кулонометрических электролитических ячеек с платиновыми, родиевыми и платино-иридиевыми электродами. Описаны экспериментальная установка, методика и результаты исследования зависимости погрешности измерений при анализе инертных газов, азота, водорода и кислорода при температурах 20 и 50 °С. Даны рекомендации по использованию кулонометрических электролитических ячеек в гигрометрах с диапазоном измерений 0 – 1000 млн⁻¹.

Ключевые слова: гигрометр, инертные газы, азот, водород, кислород.

In article are presented materials of researches coulomb metric electrolytic cells with platinum, rhodium and platinum-iridium electrodes. Experimental installation, a method and results of research of dependence of an error of measurements are described at the analysis of inert gases, nitrogen, hydrogen and oxygen with temperatures 20 and 50 °C. Recommendations about use coulomb metric electrolytic cells in hygrometers with a range of measurements from 0 to 1000 ppm are made.

Key words: hygrometer, inert gases, nitrogen, hydrogen, oxygen.

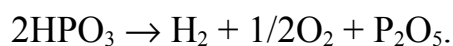
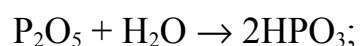
Влажность инертных газов, азота, кислорода и водорода – один из главных параметров технологии производства продуктов разделения воздуха, криогенной техники и научных исследований. Этот параметр играет существенную роль при обеспечении качества и технических характе-

ристик научно-исследовательских, технических и промышленных процессов. При анализе влажности технологических, чистых и особоцистых газов абсолютная влажность, наряду с другими характеристиками, определяет потребительские свойства газов. Для измерения массовой концентрации или объемной доли влаги используют кулонометрические гигрометры [1], основными достоинствами которых являются измерение малых и ультрамалых значений абсолютной влажности, возможность измерения влажности в различных газовых смесях, малые расходы анализируемого газа, простота использования.

Кулонометрический метод измерения. В качестве первичного преобразователя используют кулонометрическую электролитическую ячейку (КЭЯ), состоящую из двух частей – рабочей и контрольной, расположенных во внутреннем канале стеклянного корпуса, трех проволочных геликоидальных электродов, один из которых является общим, а два других расположены между витками общего электрода с зазором между витками.

Пленкой сорбента служит пленка частично гидратированного фосфорного ангидрида P_2O_5 . К электродам через выводы на наружной поверхности корпуса подводится электрическое напряжение постоянного тока.

Анализируемый газ пропускается по внутреннему каналу корпуса со стороны рабочей части. В ячейке непрерывно происходят два процесса: практически полное поглощение влаги пленкой гигроскопического вещества с образованием метафосфорной кислоты и электролиз воды с образованием водорода, кислорода и регенерацией фосфорного ангидрида



При постоянном расходе газа согласно закону Фарадея сила тока

электролиза определяет массовую концентрацию влаги в анализируемом газе.

В стационарном режиме и при условии полного извлечения влаги из анализируемого газа между током электролиза и влагосодержанием устанавливается следующая зависимость:

$$I = C_{\text{H}_2\text{O}} Q n F / M_{\text{H}_2\text{O}},$$

где I – сила тока электролиза влаги, А; $C_{\text{H}_2\text{O}}$ – массовая концентрация влаги на входе электролитической ячейки (КЭЯ), г/см³; Q – расход газа через КЭЯ, см³/с; n – число элементарных зарядов, необходимых для электролиза одной молекулы воды; F – число Фарадея, Кл/моль; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды, г/моль.

Объемную долю влаги (ОДВ) определяют по следующей формуле:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 7,4794 \cdot 10^6 (I/Q).$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объемная доля влаги, млн⁻¹; $7,4794 \cdot 10^6$ – коэффициент, обусловленный выбором единиц физических

величин, $\frac{\text{млн}^{-1} \cdot \text{ч} \cdot \text{см}^3}{\text{А} \cdot \text{ч} \cdot \text{мин}}$.

Продукты электролиза (водород и кислород) выносятся с потоком анализируемого газа



Как видно из (1), первоначально при электролизе образуется атомарный водород, который затем превращается в молекулярный водород H_2 с выделением теплоты, составляющей 105 ккал·г/моль.

В последние годы проведены работы по усовершенствованию конструкций [2, 3] и технологии изготовления КЭЯ. Вместо традиционных платиновых электродов используют родий, сплавы Rh+Pt, Rh+Ir. Применение этих материалов обусловлено тем, что платина является ка-

тализатором, ускоряющим многие химические процессы. Она может адсорбировать некоторое количество водорода и кислорода, которые становятся очень активными в адсорбированном состоянии. Это явление проявляется при измерении влагосодержания кислорода и водорода и практически не сказывается при измерении влаги в азоте и инертных газах.

При рекомбинации водорода выделившийся при электролизе кислород соединяется с водородом, образуя добавочную воду. Аналогично при рекомбинации кислорода также образуется добавочная вода. Очевидно, эта реакция была ускорена платиной электродов, выступавшей в роли катализатора. Образовавшуюся таким образом добавочную воду в дальнейшем будем называть “вторичной водой”.

Экспериментальная часть. Для подтверждения изложенного предположения были проведены испытания КЭЯ с платиновыми и родиевыми электродами с целью оценки погрешности измерений объемной доли влаги в азоте и водороде при температурах 20 и 50 °С.

Для испытаний были взяты три ячейки с платиновыми, две с родиевыми электродами и два гигрометра “Байкал-3” с КЭЯ с родиевыми электродами. К генератору влажного газа ячейки и гигрометры подсоединены параллельно и помещены в термокамеру. Анализируемый газ с заданной влажностью подается от генератора влажного газа. В термокамере поддерживается постоянная температура, колебания которой не более $\pm 2,0$ °С. Анализируемый газ – азот и водород.

Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Относительную погрешность измерений δ_0 рассчитывали по формуле

$$\delta_0 = \frac{V_{\text{КЭЯ}} - V_{\text{ген}}}{V_{\text{ген}}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $V_{\text{КЭЯ}}$, $V_{\text{ген}}$ – измеренная и задаваемая ОДВ, млн^{-1} , соответственно.

**Результаты измерений и оценка погрешности измерений ОДВ при
использовании платиновых и родиевых электродов**

ОДВ, зада- ваемая ге- нератором, $V_{ген}, \text{млн}^{-1}$	Измеренная ОДВ, млн^{-1} и погрешность $\delta_0, \%$							Анализи- руемый газ и тем- пература
	КЭЯ 1 Pt	КЭЯ 2 Pt	КЭЯ 3 Pt	КЭЯ 4 Rh	КЭЯ 5 Rh	Байкал-3 № 1 Rh	Байкал-3 № 2 Rh	
14,22	14,62	14,52	14,65	14,35	13,81	14,21	14,24	Азот, 21,5°C
	2,78	2,14	3,03	0,94	-2,87	-0,07	0,17	
17,22	35,26	35,72	42,65	19,87	18,75	19,00	19,20	Водород, 22,5 °C
	104,78	107,44	147,67	15,39	8,88	10,34	11,48	
14,26	18,43	16,80	17,24	18,29	16,12	16,94	16,65	Азот, 50,7 °C
	29,22	17,79	20,91	28,28	13,06	18,77	16,77	
14,56	53,55	48,67	75,87	25,01	21,87	22,70	23,02	Водород, 50,7 °C
	267,8	234,3	421,1	71,8	50,2	55,9	58,1	

Из данных табл. 1 следует, что погрешность измерения содержания влаги в потоке водорода при использовании родиевых электродов меньше, чем при использовании платины. Это обусловлено меньшей каталитической активностью родия, чем платины.

При изучении влияния рекомбинации радикалов кислорода и водорода рассматривали и другие материалы для изготовления электродов. К проведению экспериментов были изготовлены КЭЯ, в которых вместо платиновых и родиевых электродов в конструкции использовали электроды из платино-иридиевого сплава.

Для сравнения метрологических характеристик КЭЯ с электродами из родия и экспериментальных с электродами из платино-иридиевого сплава с содержанием иридия 30 % были проведены сравнительные испытания.

Испытуемые КЭЯ устанавливали в гигрометры “Байкал-5Ц” третьего исполнения, после чего проводили приемо-сдаточные испытания гигрометров в соответствии с техническими условиями на прибор.

После установления соответствия гигрометров требованиям технических условий определяли фоновые токи КЭЯ с использованием азота, кислорода и водорода и неполноты извлечения влаги в ячейке.

Для определения фоновых показаний и токов КЭЯ в гигрометры через осушитель, заполненный фосфорным ангидридом, подавали анализируемые газы, которыми продували их в течение трех суток, при этом периодически измеряли показания гигрометров и токи КЭЯ. Измерения проводили до установления неизменных показаний гигрометров и фоновых токов КЭЯ.

Чтобы определить неполноту извлечения влаги КЭЯ, на вход гигрометров из генератора влажного газа РОДНИК-4 (азот и кислород) подавали анализируемые газы с ОДВ более 100 млн⁻¹.

После установления показаний гигрометров рассчитывали относительную погрешность δ_n , вызванную неполнотой извлечения влаги, по формуле

$$\delta_n = (B_k / B_r) \cdot 100, \quad (3)$$

где B_r , B_k – показания гигрометра до и при нажатой кнопке “Контроль”, млн⁻¹, соответственно.

При исследовании вторичных явлений (“вторичной воды”), возникших в испытанных ранее КЭЯ с электродами из чистой платины с использованием водорода, определяли неполноту извлечения влаги чувствительными элементами при температурах 20 и 50 °С. Для этого гигрометры устанавливали в термовлагокамеру “FEUTRON” 3524/58. Анализируемый газ (водород) подавали в гигрометры из баллона через стабилизатор давления, и после установления показаний гигрометров записывали ежечасно результаты измерений в течение 4 ч при температуре

(20 ± 4) °С и вычисляли погрешности гигрометров, вызванные неполнотой извлечения влаги δ_n по (3).

Аналогично в течение 4-5 ч определяли погрешности δ_n при температуре в термовлагокамере 50 °С.

Для увеличения статистического материала в гигрометрах с заводскими номерами 868 и 932 были заменены КЭЯ на ячейки с электродами из платино-иридиевого сплава и проведены дополнительные испытания этих гигрометров с использованием водорода при нормальной и повышенной температурах.

В табл. 2 приведены результаты определения фоновых показаний (токов) испытуемых гигрометров с использованием азота, кислорода и водорода, в табл. 3 – результаты определения погрешности гигрометров, вызванной неполнотой извлечения влаги в КЭЯ с использованием азота и кислорода, в табл. 4 – с использованием водорода при 20 и 50 °С.

Т а б л и ц а 2

Результаты измерений фоновых показаний и токов гигрометров с родиевыми и платино-иридиевыми электродами при температуре (20 ± 2) °С

Время продувки гигрометров сухим газом, сут	Гигрометры Байкал-5Ц								Анализируемый газ
	№ 860 (КЭЯ Rh)		№ 869 (КЭЯ Rh)		№ 868 (КЭЯ Pt-Ir)		№ 932 (КЭЯ Pt-Ir)		
	V_r , млн ⁻¹	I , мкА	V_r , млн ⁻¹	I , мкА	V_r , млн ⁻¹	I , мкА	V_r , млн ⁻¹	I , мкА	
1	1,4	19	1,51	20,0	1,04	13,8	0,3	3,5	Азот
2	0,99	13,5	0,78	10,4	0,56	17,5	0,21	2,5	
3	0,31	4,0	0,2	2,7	0,15	2,0	0,12	1,5	
1	1,3	17,3	1,4	18,7	0,9	12,0	0,32	4,3	Кислород
2	0,85	11,3	0,71	9,5	0,45	6,0	0,18	2,4	
3	0,3	4,0	0,18	2,4	0,12	1,6	0,1	1,3	
1	1,5	20,0	1,4	18,7	1,02	13,6	0,25	3,6	Водород
2	0,9	12,0	0,75	10,0	0,52	6,9	0,15	2,0	
3	0,32	4,3	0,2	2,7	0,14	1,9	0,12	1,6	

Т а б л и ц а 3

**Результаты оценки погрешности, вызванной неполнотой
извлечения влаги при температуре (20±2)°С**

Время продувки КЭЯ анализируемым газом, ч	Гигрометры Байкал-5Ц												Анализируемый газ
	№ 860 (КЭЯ Rh)			№ 869 (КЭЯ Rh)			№ 868 (КЭЯ Pt-Ir)			№ 932 (КЭЯ Pt-Ir)			
	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	
1	870	27,5	3,2	875	17,2	2,0	868	12,0	1,4	860	35,0	4,1	Азот
2	873	27,4	3,1	878	18,4	2,1	871	12,2	1,4	870	27,0	3,1	
3	893	26,8	3,0	883	18,5	2,1	882	12,8	1,5	875	22,0	2,5	
4	900	26,4	2,9	895	17,2	1,9	824	12,4	1,4	878	21,0	2,4	
1	857	27,5	3,2	862	18,2	2,1	858	12,9	1,5	852	19,6	2,3	Кислород
2	854	34,5	4,0	867	27,7	3,2	856	14,1	1,7	850	18,7	2,2	
3	854	38,5	4,5	865	31,6	3,7	855	13,7	1,6	851	17,8	2,1	
4	852	42,5	5,0	870	34,8	4,0	851	14,0	1,6	848	17,8	2,1	
5	856	49,6	5,8	872	37,9	4,4	855	13,8	1,6	854	17,9	2,1	
6	862	53,4	6,2	875	41,1	4,7	858	12,9	1,5	861	18,1	2,1	
7	865	58,8	6,6	872	42,7	4,9	861	11,2	1,3	865	18,2	2,1	
8	867	59,0	6,8	878	46,5	5,3	863	11,2	1,3	868	17,4	2,0	
9	869	69	7,1	881	48,5	5,5	865	11,7	1,4	870	17,4	2,0	
10	871	63,5	7,3	883	53,8	6,1	868	11,3	1,3	871	16,5	1,9	

Т а б л и ц а 4

**Результаты оценки погрешности, вызванной неполнотой
извлечения влаги при анализе водорода
при температурах 20 и 50 °С**

Время продувки КЭЯ анализируемым газом, ч	Гигрометры Байкал-5Ц												Температура, °С
	№ 860 (КЭЯ Rh)			№ 869 (КЭЯ Rh)			№ 868 (КЭЯ Pt-Ir №1)			№ 932 (КЭЯ Pt-Ir №2)			
	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	B_r , млн ⁻¹	B_k , млн ⁻¹	$\delta_{нв}$, %	
1	221	38,4	17,3	233	15,0	6,4	234	0,42	0,2	221	0,81	0,4	20
2	234	50,0	21,6	235	16,2	6,9	238	0,95	0,4	227	0,91	0,4	
3	241	61,0	25,3	238	17,6	7,4	239	1,01	0,4	228	0,97	0,4	
4	242	69,0	28,5	245	19,7	8,1	243	0,98	0,4	232	1,07	0,5	
1	240	45,6	19,0	245	31,4	12,8	242	3,6	1,5	238	3,3	1,4	50
2	245	61,2	25,0	248	41,0	16,5	246	4,7	1,9	240	4,3	1,8	
3	246	71,2	28,9	249	56,2	22,6	251	0,53	2,1	242	4,6	1,9	
4	251	82,2	32,7	253	67,0	26,5	249	4,5	1,8	245	4,9	2,0	
1	218	37,3	17,1	238	14,3	6,0	231	1,0	0,4	231	1,94	0,8	20
2	231	49,0	21,2	249	15,9	6,4	241	0,97	0,4	241	2,21	0,9	
3	252	63,0	25,0	257	18,0	7,0	250	1,23	0,5	250	2,28	0,9	
4	252	68,5	27,2	259	20,7	8,0	250	1,23	0,5	251	2,31	0,9	
1	236	42,5	18,0	242	29,0	12,0	238	3,3	1,4	235	6,9	2,9	50
2	239	57,6	24,1	246	39,4	16,0	240	3,14	1,3	238	7,4	3,1	
3	240	64,8	27,0	247	54,3	22,0	243	4,16	1,7	241	7,2	3,0	
4	242	77,4	32,0	249	62,3	25,0	240	4,3	1,8	236	7,3	3,1	
5	244	78,3	32,1	250	65,0	26,0	242	4,1	1,7	238	6,7	2,8	

Результаты определения фоновых показаний гигрометров и токов КЭЯ показывают, что фоновые токи КЭЯ различаются по значениям (в среднем фоновые токи экспериментальных ячеек в 2 раза ниже ячеек с родиевыми электродами). Этот факт можно объяснить более тщательным изготовлением экспериментальных КЭЯ. Что же касается природы газа, то фоновые токи серийных и экспериментальных КЭЯ практически не зависят от природы газа (см. табл. 5).

Т а б л и ц а 5

Средние значения фоновых токов КЭЯ при анализе различных газов

Время продувки КЭЯ анализируемым газом, сут	$I_{\text{ф ср}}$, мкА					
	КЭЯ Rh			КЭЯ Pt-Ir		
	Азот	Кислород	Водород	Азот	Кислород	Водород
1	19,4	18,0	19,5	8,65	6,15	8,6
2	12,0	10,4	11,0	5,0	4,45	4,0
3	3,35	3,2	3,5	1,75	1,75	1,75

Данные, полученные при определении полноты извлечения влаги (см. табл. 3) при подаче в гигрометры влажного азота с ОДВ 800 – 900 млн⁻¹, свидетельствуют о том, что погрешности гигрометров с серийными и экспериментальными КЭЯ, вызванные неполнотой извлечения влаги, близки по значениям и не изменяются во времени.

При переходе на влажный кислород и продувке гигрометров в течение 10 ч погрешность гигрометров, в которые установлены КЭЯ с родиевыми электродами, заметно увеличивается во времени: у гигрометра № 860 за 10 ч погрешность увеличилась в 2,3 раза, а у гигрометра № 869 – в 2,9 раза.

При тех же условиях у гигрометров с КЭЯ с платино-иридиевыми электродами δ_n изменяется незначительно в сторону уменьшения. Этот факт свидетельствует о том, что явления типа “вторичной воды” у экспериментальных КЭЯ при анализе кислорода отсутствуют, а у родиевых

признаки вторичных явлений имеются, хотя и в меньшей степени, чем при анализе водорода.

При использовании в качестве анализируемого газа водорода (см. табл. 4) при температурах 20 и 50 °С погрешности гигрометров, вызванные неполнотой извлечения влаги в родиевых КЭЯ, больше, чем у гигрометров с экспериментальными КЭЯ (в 10-25 раз), при этом погрешности гигрометров с родиевыми чувствительными элементами непрерывно возрастают во времени.

Таким образом, по результатам исследований можно сделать следующие выводы.

Фоновые токи КЭЯ с электродами из платино-иридиевого сплава и родия не зависят от природы анализируемых газов. Погрешности, вызванные неполнотой извлечения влаги гигрометров с КЭЯ из платино-иридиевого сплава с использованием в качестве анализируемого газа азота, кислорода и водорода, значительно меньше, чем у гигрометров с родиевыми ячейками и не изменяются во времени. Применение этих КЭЯ позволит улучшить метрологические характеристики кулонометрических гигрометров. Вторичные явления, вызванные рекомбинацией радикалов кислорода и водорода, так называемой “вторичной воды”, в КЭЯ с электродами из платино-иридиевого сплава не обнаружены.

Л и т е р а т у р а

1. **Габа А. М., Семчевский А. К., Пирог В. П.** Приборы аналитического контроля компонентов продуктов разделения воздуха. // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2007. № 2. С. 34–36.
2. **Пат. 2228520 РФ/А.К.** Семчевский и др.//Изобретения. Полезные модели. 2004. № 13.
3. **Пат. 59257 РФ/А.К.** Семчевский и др.//Изобретения. Полезные модели. 2006. № 34.

Дата принятия 06.04.2010 г.