

Справочник

А. АМАННАЗАРОВ
Г. Л. РОЗИНОВ
Н. М. ЧУБУКОВА

Методы и приборы для определения водорода (газовый анализ)



Справочник

А. АМАННАЗАРОВ
Г. Л. РОЗИНОВ
Н. М. ЧУБУКОВА

Методы и приборы для определения водорода (газовый анализ)



МОСКВА «ХИМИЯ»
1987

6П5.8

А 61

УДК 389.14 : 543.272.2; 543.843

Рецензент: д. т. н., профессор И. В. Кораблев

УДК 389.14 : 543.272.2; 543.843

Аманназаров А., Розинов Г. Л., Чубукова Н. М.
Методы и приборы для определения водорода
(газовый анализ): Справочник.— М., Химия, 1987,
128 с.

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

Книга представляет собой справочное пособие для рабочих цехов КИП и А предприятий, научно-исследовательских и проектных организаций химической и смежных с ней отраслей промышленности.

Табл 15; ил. 32. Библиогр. список; 150 назв.

А $\frac{1804000000-015}{050(01)-87}$ 15-87

© Издательство «Химия», 1987 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Определение концентрации водорода	5
1.1. Термины и определения, используемые в книге	5
1.2. Физико-химические свойства водорода	8
1.3. Методы определения концентрации водорода	11
1.3.1. Химические методы	11
1.3.2. Электрохимические методы	16
1.3.3. Пневматический метод	18
1.3.4. Ионизационный метод	19
1.3.5. Масс-спектрометрический метод	19
1.3.6. Оптические методы	20
1.3.7. Диффузионный метод	22
1.3.8. Электрокондуктометрический метод	24
1.3.9. Термокондуктометрический метод	24
1.3.10. Сорбционный метод	35
1.3.11. Хроматографические методы	36
1.4. Контроль за концентрацией молекулярного водорода в отдельных производствах	36
Глава 2. Промышленные приборы для определения концентрации молекулярного водорода	39
2.1. Объемные (волюмометрические) приборы	39
2.2. Электрохимические приборы	41
2.3. Термокондуктометрические приборы	42
2.4. Термохимические приборы	66
2.5. Оптические приборы	71
2.6. Хроматографические приборы	73
2.7. Масс-спектрометрические приборы	79
Глава 3. Метрологическое обеспечение приборов для определения концентрации водорода	81
Библиографический список	93
<i>Приложение 1. Перечень термокондуктометрических газоанализаторов для определения концентрации водорода, эксплуатируемых на предприятиях химической промышленности</i>	<i>100</i>
<i>Приложение 2. Технические и метрологические характеристики серийно выпускаемых отечественных газоанализаторов и систем для определения концентрации водорода</i>	<i>102</i>
<i>Приложение 3. Технические и метрологические характеристики серийно выпускаемых зарубежных газоанализаторов для определения концентрации водорода</i>	<i>118</i>

ПРЕДИСЛОВИЕ

На современном этапе экономического и социального развития СССР огромное значение партия придает техническому перевооружению отраслей народного хозяйства на основе внедрения новейших достижений науки и передового опыта. В техническом перевооружении отраслей народного хозяйства важнейшая роль принадлежит автоматизации технологических процессов на базе применения вычислительной техники, робототехнических систем, автоматизированных машин и аппаратов различного назначения, в том числе автоматическим и автоматизированным приборам и системам аналитического контроля, номенклатура которых постоянно расширяется.

Без объективной техники измерений невозможны автоматизация производства, совершенствование технологических процессов, их безаварийность и экологическая безопасность.

С метрологическим обеспечением производства неразрывно связаны качество и надежность продукции.

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

Для обеспечения соответствия квалификации рабочих постоянно возрастающему уровню техники и технологии возникает необходимость в специальных изданиях.

Цель настоящей серии книг — ознакомить рабочих химических производств с особенностями эксплуатации измерительной техники, применяемой для автоматического определения концентрации наиболее распространенных в химической промышленности веществ в различных агрегатных состояниях, в том числе таких газов как: водород, кислород, озон, хлор, аммиак, оксиды азота, серы и углерода, суммы углеводородов и др.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НПО «Химавтоматика» Набатовой Т. С., Бариновой Н. Н., Райсфельд Л. Е. и Черкасовой И. Ф. за помощь при подготовке книги к изданию.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА

1.1. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КНИГЕ

Агрессивная анализируемая смесь — способность анализируемой смеси разрушать путем химического воздействия различные материалы.

Анализ свойств — определение свойств веществ, смесей веществ и материалов.

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, осуществляемый с целью определения числа и вида компонентов, из которых он состоит.

Анализ состава количественный — анализ состава, осуществляемый с целью 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 в водозащищенном исполнении — анализатор, конструктивное исполнение которого позволяет защитить его в целом или его узлы и (или) блоки от попадания внутрь воды при обливании их волной или струей воды под давлением.

Анализатор в герметическом исполнении — анализатор, конструктивное исполнение которого позволяет защитить его в целом или его узлы и (или) блоки от попадания внутрь них воды при полном их погружении в воду.

Анализатор исходный образцовый — образцовый анализатор, соответствующий высшей ступени поверочной схемы органа метрологической службы.

Анализатор лабораторный — анализатор, конструктивное исполнение которого допускает использование его только в условиях лабораторий.

Анализатор многодиапазонный — анализатор, имеющий более двух диапазонов измерений.

Анализатор многоканальный — анализатор, имеющий более двух оптических каналов.

Анализатор многокомпонентный — анализатор, предназначенный для

последовательного или одновременного определения более двух компонентов анализируемой смеси или анализируемого материала.

Анализатор многолучевой — анализатор, имеющий более двух оптических трактов.

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

Анализатор образцовый — анализатор служащий для проверки по нему других анализаторов и утвержденный в качестве образцового.

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

Анализатор переносной — 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 построена на сравнении двух и более одноименных (однородных) свойств непосредственно или после их преобразования, в котором значение результирующего свойства равно разности значений сравниваемых свойств.

Анализатор, построенный по нулевой схеме — анализатор, построенный по дифференциальной схеме, в котором значение результирующего свойства доводят до нуля.

Анализатор, построенный по схеме непосредственной оценки — анализатор, измерительная схема которого построена 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, конструкция которого выполнена с расчетом на длительную эксплуатацию на одном месте.

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

Анализируемая газовая смесь (АГС) — газовая смесь, подлежащая анализу.

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 начала изменения его показаний.

Время непрерывной работы анализатора — время, в течение которого анализатор выполняет предписанные ему функции, сохраняя 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 пятипроцентную 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, имеющее соответствующие условия для нормальной эксплуатации газоанализаторов.

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

Градуировка анализатора — определение градуировочной характеристики анализатора.

Градуировочная характеристика анализатора — зависимость между значениями выходного сигнала анализатора и концентрацией определяемого компонента анализируемой смеси, составленная в виде таблицы, графика или формулы.

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

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

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

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

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

Поверка анализатора — определение метрологическим органом погрешностей анализатора и установление его пригодности к применению.

Поверка анализатора ведомственная — поверка анализатора, производимая ведомственными органами метрологической службы.

Поверка анализатора государственная — поверка анализатора, производимая органами Государственной метрологической службы.

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

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

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

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

Погрешность анализатора относительная — отношение абсолютной погрешности анализатора к истинному (действительному) значению измеряемой им величины.

Погрешность анализатора приведенная — отношение абсолютной погрешности анализатора к нормирующему значению.

Предел допускаемой погрешности анализатора — наибольшая (без учета знака) погрешность анализатора, при которой он может быть признан годным и допущен к применению.

Преобразователь «состав — свойство» — измерительный преобразователь, предназначенный для выработки сигнала измерительной информации, являющегося функцией концентрации определяемого компонента анализируемой смеси.

Проба — наиболее представительная часть анализируемого вещества или смеси веществ в жидком или в газовом агрегатном состоянии.

Ремонт анализатора — комплекс операций по восстановлению исправности или работоспособности анализатора и восстановлению ресурса анализатора или его составной части.

Ремонт анализатора плановый — ремонт анализатора, который осуществляется в соответствии с требованиями нормативно-технической документации.

Ремонт анализатора регламентированный — плановый ремонт анализатора, выполняемый с периодичностью и в объеме, установленными в эксплуатационной документации независимо от технического состояния анализатора в момент начала ремонта.

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

Сигнализатор — анализатор, предназначенный для подачи сигнала предупреждения при достижении определенного значения концентрации контролируемого компонента (компонентов) анализируемой смеси.

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

1.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

Водород, имея один электрон, образует лишь двухатомные молекулы. Для него характерен особый случай аллотропии (аллотропия — это способность некоторых химических элементов существовать в виде двух или нескольких простых веществ, различных по строению и свойствам), связанный с различной ориентацией ядерных спинов в молекуле водорода. Особенность этого свойства водорода заключается в том, что в молекулярном состоянии он состоит из находящейся в равновесии смеси двух изомеров — орто- и параводорода. У ортоводорода магнитные моменты ядер имеют одинаковую ориентацию (спины параллельны), а у параводорода — противополож-

ную (спины антипараллельны). Обе эти формы имеют практически одинаковые химические свойства, но различаются по некоторым физическим свойствам, измерением которых можно определить относительную долю каждой из этих форм в их смеси. При комнатной температуре равновесная смесь состоит примерно из 75 % ортоводорода и 25 % параводорода. Такой водород принято называть нормальным. В дальнейшем все свойства относятся к нормальному водороду.

Так как переход одной формы в другую сопровождается выделением тепла (4187 Дж/моль), то при низких температурах изменение состава смеси сопровождается увеличением параводорода (при минус 253 °С его доля достигает 99,7 %) [1].

При нормальных условиях (температура 0 °С, давление 101,325 кПа при 760 мм рт. ст.) водород представляет собой газ без цвета, запаха и вкуса. Атомная масса его колеблется в пределах $1,00797 \pm 0,00001$, что обусловлено изменением его изотопного состава. Молекулярная масса — 2,016.

Молекулярный водород — самый легкий из всех газов (в 14,5 раза легче воздуха). При нормальных условиях масса 1 л равна 0,0899 г.

Будучи самым легким газом, водород обладает наибольшей скоростью диффузии: его молекулы быстрее молекул всех других газов распространяются в среде другого вещества или в смеси веществ, а также проходят через пористые перегородки и даже через нагретую металлическую перегородку. При одной и той же температуре водород распространяется в пространстве значительно быстрее, чем другие газы [2]. Этим же обусловлены и его высокая теплопроводность и малая вязкость. Так, при прочих равных условиях водород охлаждается в шесть раз быстрее, чем воздух (на этом свойстве основано применение водорода для охлаждения турбоэлектрогенераторов) [3].

Водород слабо растворим в воде и органических растворителях: в 100 объемах воды растворяется 2 объема водорода [4]. При повышенных температуре и давлении водород диффундирует в металлы. Наибольшее количество водорода поглощает палладий, который не только адсорбирует, но и растворяет водород (850 объемов водорода на 1 объем палладия) [1]. В связи с большой подвижностью молекулярный водород имеет очень низкие температуры плавления (—259,1 °С) и кипения (—252,6 °С).

Водород легко воспламеняется. Минимальная энергия воспламенения, необходимая для смеси (при комнатных условиях) водорода с воздухом или с кислородом, составляет сотые доли миллиджоуля (0,02 мДж) [5]. Для водорода характерны широкие концентрационные пределы воспламенения: с воздухом 4—75 % объемной доли, с кислородом 4,1—96 % объемной доли. Чем меньше нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) и шире область воспламенения, тем опаснее горючий газ [6]. Вне области воспламенения смеси газов являются негорючими.

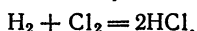
Горючие смеси газов и паров жидкости способны самовоспламеняться. Способность к самовоспламенению определяется температурой самовоспламенения — самой низкой температурой вещества (смеси), при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермической реакции, заканчивающееся возникновением пламенного горения. Температура самовоспламе-

нения зависит от химического состава и строения вещества, его концентрации в смеси с окислителем, давления и других условий. Температура самовоспламенения водорода в смеси с воздухом 510°C, в смеси с кислородом 490°C.

По температуре самовоспламенения можно оценить пламенное горение веществ (смеси) при контакте с нагретыми поверхностями, а также определить группу взрывоопасных смесей.

Водород физиологически инертен.

При нормальных условиях молекулярный водород сравнительно малоактивен, непосредственно он реагирует лишь с наиболее активными из металлоидов — с фтором водород взаимодействует всегда со взрывом: $H_2 + F_2 = 2 \cdot HF$, а на свету — и с хлором согласно уравнению



Химические свойства водорода определяются способностью его атомов отдавать единственный имеющийся у них электрон и превращаться в положительно заряженный ион-протон. Особенностью атома водорода является отсутствие у него промежуточного электронного слоя.

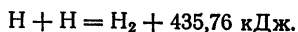
Способность атомов отдавать электроны характеризуется потенциалами ионизации. Потенциал ионизации определяется наименьшей энергией, которая необходима для отрыва электрона от свободного невозбужденного нейтрального атома (или второго электрона от ионизованного атома).

Потенциал ионизации атома водорода 13,595 эВ, а молекулы — 15,427 эВ.

Атом водорода не только отдает, но и присоединяет один электрон. При этом образуется отрицательно заряженный ион водорода с электронной оболочкой атома гелия. Способность атомов присоединять электроны характеризуется сродством к электрону, т. е. энергией, выделяющейся при образовании отрицательно заряженного иона. Сродство к электрону атомов водорода равно 0,754 эВ.

Таким образом, водород имеет двойственную химическую природу, проявляя как окислительную, так и восстановительную способности: отдавая один электрон, он сходен с металлами первой группы периодической системы, а присоединяя электрон, — с неметаллами седьмой группы. Поэтому в периодической системе водород помещают в первой группе и в скобках в седьмой, либо в седьмой группе и в скобках в первой.

Вследствие высокой энергии диссоциации (~ 435 кДж/моль) молекулы водорода распадаются на атомы в заметной степени лишь при температуре выше 2000°C. Атомы водорода — очень активные частицы, они живут в течение тысячных долей секунды. Этого времени вполне достаточно, чтобы они вступили в реакцию с молекулами, а при отсутствии таковых — друг с другом, в последнем случае образуется молекулярный водород H_2 . Образование молекулы водорода из атомов — экзотермическая реакция:



Основные физико-химические свойства водорода приведены ниже [7—10]:

Атомный номер
Атомная масса

1
 $1,00797 \pm 0,00001$

Молекулярная масса	2,016
Число электронов в молекуле	2
Электронное строение	1S ¹
Основной терм	² S _{1/2}
Атомный радиус, нм	0,046; 0,053
Ионный радиус для иона, нм:	
положительного	0,00
отрицательного	0,136; 0,202
Радиус межмолекулярного взаимодействия, нм	0,125—0,150
Диаметр молекулы, нм	0,250—0,277
Число известных изотопов	5
Массовые числа изотопов	1; 2; 3; 4; 5
Поляризуемость $\alpha \cdot 10^{24}$, см ³	0,79
Магнитная восприимчивость $\lambda \cdot 10^6$	—3,99
Потенциал ионизации, эВ:	
атома	13,595
молекулы	15,427
Сродство атомов, эВ:	
к электрону	0,754
к протону	2,75
Сродство молекулы к протону, эВ	3,00
Энергия диссоциации, эВ:	
молекулы	4,48
молекулярных ионов:	
H ₂ ⁺	2,65
H ₂ ⁻	0,18
Температура (при нормальных условиях), °C:	
кипения	—252,8
плавления	—259,19
Свойства в критической точке:	
температура, °C	—239,9
давление, кПа	1296,96
плотность, г/см ³	0,031
объем, см ³ /моль	64,99

Как и все симметричные двухатомные молекулы, водород не имеет дипольного колебательно-вращательного спектра.

1.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА

Известны следующие методы определения концентрации молекулярного водорода: химические; электрохимические; пневматический; ионизационный; масс-спектрометрический; оптические; диффузионный; электрокондуктометрический; термокондуктометрический; сорбционный (с использованием полупроводниковых чувствительных элементов); хроматографические.

1.3.1. Химические методы

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

Качественные методы определения концентрации молекулярного водорода основаны на использовании его свойств при пропускании:

пробы АГС, содержащей водород, над нагретым до 260—270 °С монооксидом меди появляется его покраснение; если в пробе АГС содержится водород с концентрацией 0,05 объемных долей, %, то монооксид меди приобретает светло-красный цвет; при концентрации водорода 0,02 объемных долей, % — появляется коричневое окрашивание оксида меди(I);

пробы АГС, содержащей водород с концентрацией 0,03 объемных долей, %, через нагретую, окрашенную в желтый цвет, вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , происходит ее зеленое окрашивание;

пробы АГС, содержащей водород с концентрацией более 0,025 объемных долей, %, над нагретым до 600 °С вольфрамвоокислым натрием получается его зеленое окрашивание и на холодных стенках трубки появляется зеркальный налет;

пробы АГС, содержащей водород с концентрацией до 0,015 объемных долей, %, над нагретым до 40—50 °С хлористым палладием происходит образование хлористого водорода; действием последнего на раствор нитрата серебра вызывает помутнение раствора или выпадение осадка. Так как хлористый палладий восстанавливается монооксидом углерода и углеводородами этиленового ряда, то этот метод применим лишь к качественному определению молекулярного водорода в газовых смесях, которые не содержат указанных компонентов.

Количественные химические методы основаны на химическом преобразовании пробы АГС и использовании физических методов для регистрации окончания химических реакций, определения реагирующих масс, объемов или количеств поглощенных веществ. Для определения концентрации молекулярного водорода существуют следующие химические методы:

- объемный;
- гравиметрический;
- линейноколористический;
- термохимический;
- искусственного воспламенения горючей смеси.

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

Газы сжигают следующими способами: взрывом, фракционным сжиганием с помощью палладия, сжиганием над платиной, сжиганием над гранулированным монооксидом меди или другими твердыми окислителями.

Определение концентрации водорода путем взрыва заключается в том, что к пробе АГС добавляют чистый кислород или воздух, затем газовую смесь воспламеняют электрической искрой. Взрыв газовой смеси производят в специальных камерах с последующим измерением объема газовой смеси.

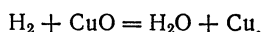
При фракционированном сжигании водорода рекомендуется применять палладиевую чернь. При пропускании смеси водорода, этилена, метана и его гомологов и воздуха с избытком кислорода над палладиевой чернью при температуре не выше 100 °С сгорает один водород. По разности объемов до и после поглощения его палладиевой чернью и определяют объем водорода в пробе АГС. Объемный метод определения концентрации водорода фракционированным сжиганием водорода применим только в том

случае, если в пробе АГС не содержится монооксида углерода и хлористого водорода.

При сжигании водорода над платиной пробу АГС с воздухом или кислородом хранят в бюретке, а сжигание производят в специальной камере. Платиновый капилляр нагревают до светло-красного каления электрическим током. Через накаленный капилляр пропускают несколько раз пробу АГС из бюретки в камеру и обратно до тех пор, пока не прекратится уменьшение объема пробы АГС. Такой способ сжигания водорода над платиной сопряжен с опасностью взрыва, поэтому при проведении анализа необходимо соблюдать меры предосторожности. При разбавлении пробы АГС кислородом или воздухом надо обеспечить такое соотношение составных частей, чтобы смесь была взрывобезопасна.

При определении концентрации водорода сжиганием можно и не добавлять кислород или воздух, а применять легко восстанавливаемые оксиды металлов (меди, серебра, кобальта, марганца).

Наиболее распространенным способом определения концентрации водорода является сжигание водорода на гранулированном монооксиде меди при 280—285 °С с последующим измерением уменьшения объема взятой для анализа пробы АГС. Сжигание водорода над гранулированным монооксидом меди описывается реакцией:



Вода, образующаяся в процессе реакции, конденсируется и, следовательно, уменьшение объема газа равно объему сгоревшего водорода.

Концентрацию водорода в пробе АГС вычисляют по формуле:

$$C_{\text{H}_2} = V_2/V_1 \cdot 100, \quad (1)$$

где C_{H_2} — концентрация водорода в пробе АГС, объемные доли, %; V_2 — уменьшение объема пробы АГС, мл; V_1 — объем пробы АГС, взятой для анализа, мл.

Возможность проведения анализа без добавления кислорода, простота приготовления и регенерации катализатора позволяют считать сжигание над монооксидом меди наиболее перспективным способом при объемном определении концентрации водорода в углеводородных газах. Водород сгорает с большей скоростью и при более низкой температуре, чем предельные углеводороды. Эта разница в температуре сгорания и используется в газовом анализе для раздельного определения концентраций водорода и предельных углеводородов, при совместном присутствии их в пробе АГС.

Определение концентрации водорода в газовых смесях путем его прямого поглощения каким-либо жидким поглотителем в практике газового анализа применяется редко. Но в отдельных случаях, как, например, в случае наличия в пробе АГС гомологов метана, способы абсорбции водорода являются наиболее удобными и точными.

Наиболее известными жидкими поглотителями водорода являются: коллоидный раствор палладия и органические соединения хиноидной структуры, например, дисульфат антрахинона натрия дает вполне удовлетворительные результаты.

100 мл коллоидного раствора палладия поглощают около 4000 мл водорода. Определению мешают диоксид углерода, ненасыщенные углеводороды, кислород и монооксид углерода. Эти газы должны быть удалены из пробы АГС до поглощения водорода.

Сравнительное исследование сорбционной способности различных поглотителей по отношению к водороду показало, что лучше всего действует дисульфонат антрахинона натрия: в течение 1 мин он поглощает 30 мл водорода, а коллоидный раствор палладия поглощает то же количество водорода за 4 минуты.

Объемный метод определения концентрации водорода путем сжигания, взрыва и поглощения пригоден лишь для определения концентраций водорода выше 0,05 объемных долей, %.

Гравиметрический (весовой) метод. Метод основан на реакции взаимодействия водорода и кислорода на платиновом катализаторе с образованием воды, массу которой определяют после поглощения ее безводным хлорноокислым магнием — $Mg(ClO_4)_2$, помещенным в сорбционные ячейки. Измеряют массу ячеек до и после поглощения, а концентрацию водорода C_{H_2} (в объемных долях, %) в АГС определяют по формуле [11]:

$$C_{H_2} = \frac{200,104}{0,004334 \cdot \frac{V_n P_n}{G_{H_2O} T_n} + 3,00032}, \quad (2)$$

где V_n — объем пробы АГС, измеренный газовым счетчиком 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.

Комбинируя вариант поглощения одного определенного компонента пробы АГС в соответствующих растворах и вариант сжигания, определяют суммарную концентрацию водорода и оксида углерода в дымовых газах. При этом проводят измерения в два этапа. На первом этапе определяют концентрацию диоксида углерода по уменьшению объема пробы АГС, вызванного сорбцией CO_2 в поглотительном растворе, например гидроксида калия или натрия. На втором этапе определяют суммарную концентрацию $CO_2 + CO + H_2$. В результате сжигания пробы АГС CO окисляется до CO_2 , а H_2 до H_2O . После сжигания смесь вводят в поглотительный сосуд, где поглощается все количество CO_2 , т. е. CO_2 , присутствовавший в исходной пробе АГС до сжигания, и CO_2 , образовавшийся при сжигании CO . В процессе охлаждения в поглотительной жидкости одновременно происходит конденсация воды, которая образуется при сгорании водорода.

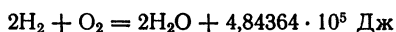
По разности результатов измерений определяют суммарную концентрацию $CO + H_2$ в исходной АГС.

Линейноколористический метод. Метод представляет собой разновидность химического метода. Он основан на реакции, возникающей между определяемым компонентом АГС, пропускаемым через индикаторную трубку, и реактивом индикаторного порошка. При реакции окрашивается столбик индикаторного порошка, длина которого находится в зависимости от концентрации определяемого компонента.

Он является одним из самых простых и эффективных средств газового анализа.

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

Для определения концентрации водорода этим методом используют реакцию взаимодействия водорода с кислородом:



Выделяющееся при этом тепло повышает температуру чувствительного элемента (ЧЭ), которая и является функцией концентрации водорода в пробе АГС.

При объемной доле водорода в АГС 1 % повышение температуры составляет 125 °С (при постоянном давлении) и 85 °С (при постоянном объеме), что обеспечивает хорошую чувствительность газоанализаторов, основанных на термохимическом методе [12].

Различают два варианта термохимического метода анализа состава.

В первом варианте определяемый компонент сгорает непосредственно на ЧЭ, в качестве которого, как правило, применяют терморезистор, который сам является одновременно катализатором или покрыт слоем катализатора; повышение температуры Δt терморезистора является функцией концентрации определяемого компонента АГС [13]:

$$\Delta t \approx K\beta qC, \quad (3)$$

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

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

$$\Delta t \approx Kq(1 - aQ^b)C, \quad (4)$$

где C , K и q — те же обозначения, что и в формуле (3); Q — расход АГС; a и b — коэффициенты, учитывающие характер теплообмена в реакционной зоне.

Повышение температуры катализатора можно измерить, например, термомпарой, сравнительный спай которой помещается в потоке АГС до катализатора, а измерительный спай — непосредственно в катализаторе.

Многочисленные модификации термохимических сигнализаторов и газоанализаторов обоих типов успешно используются для определений концентраций не только водорода, но и других горючих веществ.

Метод искусственного воспламенения горючей смеси. Метод основан на том, что проба АГС, обогащенная определенным количеством горючего вещества (горючей смеси), поступает через ротаметр в камеру сгорания, где происходит взрыв при ее поджигании. Количество добавляемого горючего вещества (горючей смеси) выбирают с тем расчетом, чтобы обеспечить заданную сигнальную концентрацию.

Если концентрация водорода в пробе АГС соответствует сигнальной концентрации, то в сумме с добавленным горючим веществом (горючей смесью) получается смесь оптимального состава, которая взрывается в камере сгорания при ее поджигании. Давление взрыва, возникающее в камере, воспринимается мембраной приемника взрывной волны и зависит от концентрации водорода в пробе АГС.

В настоящее время существуют и серийно выпускаются несколько типов сигнализаторов, работающих по принципу искусственного воспламенения горючей смеси.

1.3.2. Электрохимические методы

Электрохимический метод анализа состава основан на зависимости между электрическими параметрами электрохимической ячейки и концентрацией определяемого компонента в результате взаимодействия анализируемой смеси с электролитом.

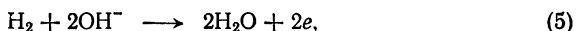
Существуют следующие электрохимические методы определения концентрации молекулярного водорода [14]: кондуктометрический; полярографический; кулонометрический; метод топливных элементов.

Кондуктометрический метод. Метод основан на свойстве молекулярного водорода при сгорании образовывать воду и поглощением ее концентрированной серной кислотой, электропроводность которой является функцией концентрации молекулярного водорода в пробе АГС.

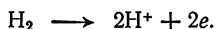
Этот метод определения концентрации молекулярного водорода можно осуществить, используя реакцию между парами воды и карбидом кальция. В результате такой реакции образуется ацетилен, который сжигается до диоксида углерода и затем поглощается 0,02 н раствором гидроксида натрия. Электропроводность поглотителя является функцией концентрации молекулярного водорода в пробе АГС.

Полярографический метод. Метод основан на электроокислении молекулярного водорода. При этом протекает реакция [15—17]:

в щелочных растворах



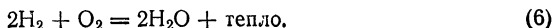
в кислых растворах:



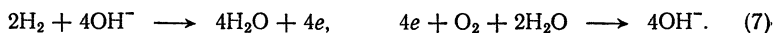
Ток электроокисления водорода является функцией концентрации молекулярного водорода в пробе АГС.

Кулонометрический метод. При этом методе определения концентрации молекулярного водорода также используется электроокисление водорода. Электролитом служит водный раствор $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, хорошо растворяющий водород. Количество электричества прошедшее при электролизе через электролит, является функцией количества поглощенного водорода, а при известном объеме пробы АГС — его концентрации.

Метод топливных элементов. Известно, что две молекулы водорода, соединившись с одной молекулой кислорода образуют две молекулы воды. Эта реакция сопровождается с выделением тепла [18—21]:



Однако возможна реакция, в результате которой получался бы электрический ток, т.е. направленное движение электронов. Чтобы получить такую реакцию, создают замкнутую электрическую цепь, состоящую из электролита (источника ионов) и двух электродов к одному из которых подводится определяемый компонент пробы АГС (водород), а к другому — окислитель, например кислород. В такой электрохимической ячейке происходит реакция:



Очевидно, что в сумме эти две реакции дают первую реакцию.

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

Экспериментальные и теоретические работы показывают перспективность использования топливных элементов в газовом анализе (малые габаритные размеры и масса, незначительное потребление энергии, а также возможность их работы в автономном режиме и др.) [22—37]. В настоящее время в СССР имеются законченные разработки газоанализаторов и газосигнализаторов на водород с использованием топливных элементов.

В топливных элементах электролитом может служить как жидкая среда [26—30], так и твердая, например синтетическая полимерная ионообменная мембрана [34—37]. При использовании твердого носителя ионов 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 (ионы H^+ или OH^-) способствуют тому, что концентрация ионов в отмытой мембране и ее проводимость не изменяются в процессе работы ячейки длительное время; упрощается также проблема электродов, так как роль последних могут выполнять металлические сетчатые электроды, прижатые к боковым поверхностям мембраны с обеих ее сторон.

Принципиальная схема топливного элемента (применительно к газовому анализу) с ионообменной мембраной показана на рис. 1. Ионообменную 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 водород, а в сравнительную — окислитель (воздух или кислород).

При одновременной подаче с постоянными скоростями окислителя, с одной стороны, и АГС, с другой, на границе раздела мембрана — активированные электроды возникает электрохимическая реакция «холодного

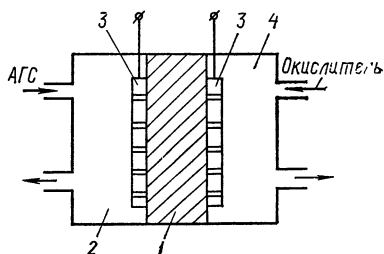


Рис. 1. Схема топливного элемента с ионообменной мембраной:

1 — ионообменная мембрана; 2, 4 — рабочая и сравнительная камеры; 3 — электроды

горения» водорода, сопровождаемая появлением разности потенциалов между электродами. Разность потенциалов или электрический ток зависит от концентрации определяемого компонента АГС.

Возможна также схема, в которой АГС подается в виде дозы, впрыскиваемой в поток инертного газа, например, азота. Однако более стабильной и приемлемой с практической точки зрения оказывается схема, при которой в обе камеры подается воздух и в один из потоков воздуха впрыскивается проба АГС.

Указанная электрохимическая реакция водорода протекает при 20—40 °С. При этой температуре в ячейке не происходит существенных электрохимических превращений углеводородов и оксида углерода, которые могут быть в смеси с водородом, в результате чего выходной сигнал ячейки практически не зависит от концентрации других компонентов АГС, а определяется только концентрацией водорода.

Топливные элементы можно использовать в качестве детекторов газовых хроматографов [36].

Принцип работы детектора позволяет включать его по двум различным схемам. В первом случае в качестве газа-носителя используется водород. Водород, выходящий из колонки хроматографа в смеси с каким-либо компонентом, поступает в одну из камер детектора. При этом в смежную камеру подается воздух или кислород. На границе раздела фаз мембрана — электрод — АГС возникает электрохимическая реакция холодного горения водорода, сопровождаемая появлением электрического напряжения между электродами ячейки.

Во втором случае в качестве газа-носителя используется воздух, который поступает в одну из камер детектора, а в другую камеру подают водород.

В обоих случаях выходной сигнал детектора не зависит от состава АГС и пропорционален объемной концентрации определяемого компонента.

Минимальная концентрация молекулярного водорода, которую удалось определить указанным методом, составила 10^{-5} объемных долей, %.

1.3.3. Пневматический метод

При определении концентрации молекулярного водорода этим методом в качестве преобразователей «состав-свойство» используют пневматические элементы (сопротивления) ламинарного и турбулентного типов. Известно, что при прохождении потока газа через такие элементы, при условии постоянства геометрических размеров последних, перепад давлений определяется значением физико-химических параметров проходящего газа [40—50]. Так, если чувствительным элементом преобразователя «состав-свойство» служит струйный элемент «сопло-приемный тракт» или как его часто называют «трубка-трубка», в котором в качестве сопла используется ламинарный дроссель то давление, воспринимаемое приемной трубкой такого типа, расположенной в свободной затопленной ламинарной струе, выражается формулой

$$P_{\text{вых}} = b\rho/\mu^2 P_{\text{вх}}, \quad (8)$$

где b — коэффициент, зависящий от геометрии чувствительного элемента и числа Рейнольдса; ρ , μ — соответственно плотность и динамическая вязкость пробы АГС, $P_{вх}$ — избыточное давление пробы АГС на входе дросселя.

Таким образом, давление, воспринимаемое приемной трубкой преобразователя «состав-свойство», пропорционально отношению ρ/μ^2 , которое является функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС.

1.3.4. Ионизационный метод

Этот метод основан на использовании ионизирующих свойств радиоактивных излучений α - или β -лучей (γ -лучи не применяются из-за малой ионизирующей и большой проникающей способности).

Сущность ионизационного метода анализа состава при любом способе ионизации пробы АГС состоит в функциональной зависимости силы ионного тока от концентрации определяемого компонента пробы АГС [51—55].

Для определения концентрации молекулярного водорода наиболее распространенным является способ ионизации пробы АГС возбужденными (метастабильными) атомами, сущность которого заключается в следующем. В ионизационную камеру вместе с гелием или неоном (ионизирующими веществами) подается проба АГС. При облучении такой газовой смеси β -лучами в сильном электрическом поле вначале происходит ионизация ионизирующего вещества, молекулы которого переходят в метастабильное состояние и при взаимодействии (столкновении) с молекулами определяемого компонента пробы АГС возвращаются в устойчивое состояние, испуская электромагнитное излучение, а молекулы определяемого компонента пробы АГС ионизируются. Ток ионизации является функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС.

1.3.5. Масс-спектрометрический метод

Метод основан на ионизации атомов и молекул вещества с последующим разделением их по значениям отношения m/e (m — масса, e — заряд иона). Из полученного масс-спектра определяют значения масс и доли компонентов в анализируемой газовой смеси.

Количественный молекулярный масс-спектральный анализ основан на зависимости интенсивности всех линий масс-спектра каждого из веществ от парциального давления в области ионизации:

$$J_{ij} = K_{ij}P_i, \quad (9)$$

где J_{ij} — значение пика тока ионов j -той массы, образовавшихся в результате ионизации данного компонента i пробы АГС; P_i — парциальное давление i -го компонента пробы АГС в области ионизации; K_{ij} — коэффициент пропорциональности, определяемый градуировкой масс-спектрометра по целевым компонентам

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

$$J_j = \sum_i J_{ij} = \sum_i K_{ij}P_i, \quad (10)$$

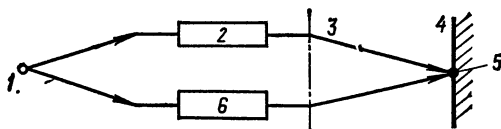


Рис. 2. Схема для пояснения интерференционного метода определения концентрации водорода:

1 — узкая щель, освещаемая монохроматическим светом; 2, 6 — рабочая и сравнительная кюветы; 3 — диафрагма; 4 — экран; 5 — точка на экране

т. е. имеем j уравнений с i неизвестными и с $i \cdot j$ коэффициентами, которые определяются, как было сказано ранее, 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.

1.3.6. Оптические методы

Интерферометрический метод. Принцип действия всех интерферометров одинаков. Они различаются лишь способами получения когерентных волн и измеряемой физической величиной.

Сущность интерферометрического метода, используемого в газовом анализе, можно представить схемой, представленной на рис. 2.

Согласно принципу Гюйгенса две щели в освещаемой диафрагме можно рассматривать как вторичные источники световых волн. Так как при этом на диафрагму падает свет от одного источника, то обе щели являются когерентными источниками, а когерентные волны интерферируют — их совокупное действие в местах встречи определяется некоторым сложением амплитуд. При этом в одних точках энергия возрастает, поэтому освещенность в них больше, в других — энергия уменьшается, поэтому уменьшается освещенность этих точек. Происходит перераспределение энергии в пространстве.

Результат интерференции света в какой-либо точке 5 (см. рис. 2) экрана определяется из соотношения

$$\Delta = \pm m (\lambda/2), \quad (11)$$

где $\Delta = L_2 - L_1$ — оптическая разность хода лучей; источник 1 — кювета 6 — точка 5 на экране 4, источник 1 — кювета 2 — точка 5 на экране 4; m — целое число. Четному m ($m = 2k$, где $k = 0, 1, 2, 3 \dots$) соответствует максимальная интенсивность света (интерференционный максимум), нечетному m ($m = 2k + 1$) — минимальная (интерференционный минимум).

Когда обе кюветы 2 и 6 заполнены одним и тем же газообразным веществом или смесью веществ с показателем преломления n_1 , например, воздухом, то $L_2 = L_1$. Заменим в кювете 2 воздух анализируемой газовой смесью с показателем преломления n_2 . Это вызовет изменение оптической длины пути L_2 светового луча источник 1 — кювета 2 — точка 5 на экране 4. На столько же изменится оптическая разность хода $\Delta = L_2 - L_1$. При этом согласно формуле (15) изменится и условие интерференции света в точке 5 на экране 4.

В процессе замены воздуха анализируемой газовой смесью, значение Δ непрерывно изменяется: в точке 5 экрана 4 постепенно сменяют друг друга светлые и темные интерференционные полосы — интерференционная картина перемещается по экрану 4. Так, для светлых интерференционных полос ее смещению на одну полосу соответствует изменение числа k на единицу, и, следовательно, изменение Δ на $\pm\lambda$. Значит, при смещении интерференционной картины на N полос оптическая разность хода изменится на $\pm N\lambda$. Таким образом, можем написать:

$$n_2 l_2 - n_1 l_6 = \pm N\lambda, \quad (12)$$

где l_i — толщина слоя газообразного вещества в кювете.

Знак в правой части формулы (12) определяется направлением смещения интерференционной картины на экране.

Так как толщина слоя газообразного вещества в кюветах 2 и 6 равны между собой, т. е. $l_2 = l_6 = l$, то

$$n_2 - n_1 = N\lambda/l, \quad (13)$$

откуда можно определить либо разность $n_2 - n_1$, либо непосредственно n_2 , значения которых являются функциями концентрации определяемого компонента АГС.

Приборы, основанные на интерферометрическом методе используют в качестве лабораторных и переносных газоанализаторов. Они нашли применение не только для определения концентрации молекулярного водорода, но и для определения концентрации других веществ, например, метана и диоксида углерода.

Метод комбинационного рассеяния света. У симметричных двухатомных молекул, в том числе у водорода, дипольный момент отсутствует. Для таких молекул эффективный заряд равен нулю, и они не излучают и не поглощают свет в ИК-области спектра. В то же время при пропускании света через газовую смесь, содержащую, например, водород, небольшая часть светового потока подвергается рассеянию.

Энергия почти всех рассеянных фотонов равна энергии фотонов падающего света, и лишь незначительная доля рассеянных фотонов характеризуется другими значениями энергии, обусловленными их взаимодействием с молекулами рассеивающей смеси и переходом компонентов этой смеси на другие энергетические колебательные и вращательные уровни. Поэтому в спектре рассеянного газовой смесью света обнаруживаются новые линии, частоты которых представляют собой комбинации частот падающего света и частот колебательного и вращательного переходов рассеивающих молекул.

Каждое вещество имеет свой набор колебательных частот, его спектр содержит определенные линии комбинационного рассеяния. Число и расположение линий тесно связано с молекулярным строением вещества, что позволяет методом комбинационного рассеяния света анализировать газовые смеси разного состава [56—62].

Спектр комбинационного рассеяния света образуется около возбуждающей линии в виде двух групп, симметрично расположенных «красных» или «стоксовских» и «фиолетовых» или «антистоксовских» сателлитов.

Красные сателлиты расположены с длинноволновой стороны от возбуждающей линии, а фиолетовые — с коротковолновой.

В основе количественного анализа по спектрам комбинационного рассеяния света лежит зависимость между интенсивностью комбинационных линий красного и фиолетового сателлитов и числом молекул в единице объема [59]:

$$\begin{aligned} I_{кр} &= \frac{2^7 \pi^5}{3c^4} (\nu_0 - \nu)^4 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=q_0}^2 A_0^2 I_0 N, \\ I_{ф} &= \frac{2^7 \pi^5}{3c^4} (\nu_0 + \nu)^4 \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=q_0}^2 A_0^2 I_0 N, \end{aligned} \quad (14)$$

где $I_{кр}$, $I_{ф}$ — соответственно интенсивности красного и фиолетового сателлитов при рассеянии света в единице объема определяемого компонента АГС; N — число молекул в единице объема; I_0 — интенсивность падающего (возбуждающего) света; c — скорость света; $\frac{d\alpha}{dq}$ — производная поляризуемости молекулы по колебательной координате; A_0 — амплитуде основного колебания.

При наличии смеси веществ интенсивность линий каждого из компонентов, как правило, прямо пропорциональна его концентрации.

Наибольшую чувствительность определения концентрации молекулярного водорода с использованием комбинационного рассеяния света можно достичь при возбуждении вращательного перехода водорода S (I).

Спектрально-изотопный метод. Сущность метода основана на использовании меченых атомов. Этот метод заключается во введении в пробу АГС дозированного количества редкого изотопа водорода, например, дейтерия, и в последующем спектральном анализе, в результате которого по относительной концентрации редкого изотопа рассчитывается концентрация молекулярного водорода, и успешно применяется в практике научных лабораторий [63—70].

1.3.7. Диффузионный метод

Для определения концентрации газов, в том числе концентрации молекулярного водорода можно использовать различие коэффициентов диффузии газов через мембраны.

Водородопроницаемость металлических мембран была впервые обнаружена в 1863 г. Кайльте [71] и Девилом совместно с Тростом [72].

Многими специальными исследованиями показано взаимодействие водорода с различными металлами и их сплавами, а также с полимерными мембранами [73—83]. Процесс взаимодействия водорода с металлами включает в себя ряд стадий, роль которых в различных условиях может существенно изменяться. При проникновении газообразных веществ в объем металла без образования химического соединения принято учитывать следующие этапы [75]:

диффузию или конвекцию молекул газа к поверхности металла;

адсорбцию молекул на металлической поверхности и их диссоциацию с последующей хемосорбцией;

переход атомов из хемосорбированного слоя в кристаллическую решетку;

миграцию атомов в решетке металла.

Массу m газообразного вещества, перенесенного за время t в результате диффузии через площадку S в направлении x определяют по формуле [84]:

$$m = -D \, d\rho/dx \, St, \quad (15)$$

где $d\rho/dx$ — градиент плотности; D — коэффициент диффузии.

Так как плотность уменьшается в направлении диффузионного потока, то коэффициент диффузии взят со знаком минус.

Из уравнения (15)

$$D = - \frac{m}{(d\rho/dx) St}. \quad (16)$$

Зависимость коэффициента диффузии от природы газообразного вещества используют для определения их концентрации, так и при получении чистых веществ.

При одинаковых температурах и давлениях отношение скоростей проникновения двух газообразных веществ через пористую перегородку определяют следующим образом:

$$V_1/V_2 = \sqrt{\rho_2/\rho_1}, \quad (17)$$

где V_1, V_2 — скорости проникновения газообразных веществ через пористую перегородку; ρ_1, ρ_2 — плотности газообразных веществ.

Поскольку плотность идеальных газообразных веществ прямо пропорциональна их молекулярной массе, то соотношение (17) можно переписать в следующем виде:

$$V_1/V_2 = \sqrt{M_2/M_1}. \quad (18)$$

Соотношение [18] можно использовать при анализе состава газовых смесей содержащих водород: молекулы водорода имеют наименьшую массу и самую высокую скорость, которая достигает 700 м/с уже при 0 °С.

В качестве водородопроницаемых мембран широко применяют палладий и его сплавы, а также никель [85—88]. Но наиболее подходящими оказываются сплавы палладия с серебром [89—90].

В одном из вариантов диффузионного метода концентрацию водорода в газовых смесях определяют следующим образом. В термостатируемую камеру, через которую продувается проба АГС, помещают тщательно вакуумированную и присоединенную к измерителю абсолютного давления трубку из водородопроницаемого материала. Водород, содержащийся в пробе АГС, диффундирует через трубку до тех пор, пока давление водорода в трубке не выравняется с парциальным давлением водорода в пробе АГС. Так как давление пробы АГС поддерживается на постоянном уровне, то по показаниям измерителя абсолютного давления можно судить о концентрации молекулярного водорода в пробе АГС.

1.3.8. Электрокондуктометрический метод

Для определения концентрации молекулярного водорода используется не только его проницаемость через различные материалы, но и растворимость его в металлах [91—93]. При взаимодействии газообразных веществ с металлами под термином «растворение» принято понимать проникновение газообразных веществ в массу металла [74].

В воде и других жидкостях водород практически не растворяется, но он хорошо растворяется в некоторых металлах, например в железе, и наиболее полно, в палладии (1850 частей по объему водорода в одном объеме палладия). Поглощение водорода приводит к повышению электрического сопротивления палладия или проволок из сплава палладия, которое является функцией концентрации молекулярного водорода в пробе АГС. Анализаторы с чувствительными элементами, в которых использован эффект растворения водорода, получили название электрокондуктометров.

1.3.9. Термокондуктометрический метод

Этот метод проведения анализа состава основан на зависимости между коэффициентом теплопроводности определяемого компонента анализируемой смеси и его концентрацией.

Термокондуктометрический метод при определении концентрации молекулярного водорода занимает особое место: количество тепла, которое нагретые тела отдают окружающей газовой среде, зависит от ее состава. Водород отличается самой высокой теплопроводностью (см. табл. 1) [94—95].

Теплопроводность газовых смесей, содержащих водород, в большинстве случаев с достаточной для практических целей точностью описыва-

Таблица 1. Теплопроводность $\lambda \cdot 10^3$ Вт/(м·град) при различных температурах и атмосферном давлении

Газ	Молекулярная формула	Температура, К			
		250	300	400	450
Водород	H ₂	157	183	204	226
Гелий	He	134	151	166	184
Неон	Ne	42,9	48,9	54,6	60,1
Кислород	O ₂	22,6	26,6	29,8	33,0
Метан	CH ₄	42,9	48,9	54,6	60,1
Азот	N ₂	22,2	25,9	29,3	32,7
Воздух	—	22,1	26,2	30,0	33,8
Оксид углерода	CO	21,4	25,2	28,8	32,3
Аммиак	NH ₃	19,6	24,7	30,4	37,0
Аргон	Ar	15,2	17,7	20,0	22,2
Диоксид углерода	CO ₂	13,0	16,6	20,4	24,3
Хлороводород	HCl	11,9	14,5	17,0	19,5
Диоксид серы	SO ₂	7,8	9,6	11,8	14,3
Хлор	Cl ₂	7,1	8,9	10,7	12,4

ется уравнением Васильевой [95]

$$\lambda = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12}(X_2/X_1)} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{21}(X_1/X_2)} \quad (19)$$

где X_1 — мольная доля водорода в АГС; X_2 — мольная доля второго компонента в АГС; λ_1 — теплопроводность водорода; λ_2 — теплопроводность второго компонента.

Коэффициенты A_{12} , A_{21} для смесей водорода с некоторыми газами приведены ниже:

Смесь	A_{12}	A_{21}	Смесь	A_{12}	A_{21}
H_2-N_2	2,14	0,46	H_2-CO_2	2,68	0,37
H_2-NH_3	1,76	0,37	H_2-O_2	2,17	0,48
H_2-Ar	2,25	0,34	H_2-CO	2,28	0,44

Монотонный характер зависимости теплопроводности АГС от концентрации водорода, имеющий место для подавляющего большинства смесей, позволяет использовать теплопроводность в качестве их физического свойства, однозначно связанного с ее составом. Естественно, что однозначность проявляется только для бинарных смесей. Для многокомпонентных систем (рис. 3) одно и то же значение теплопроводности может соответствовать разным составам смесей.

В соответствии с уравнением (19) зависимость теплопроводности смеси от концентрации водорода в ней монотонно возрастает (рис. 4). Исключением является смесь H_2-He , теплопроводность которой имеет минимум при концентрации водорода, приблизительно равной 13 объемных долей, % (рис. 5) [95]

В основе термокондуктометрического метода лежит изменение интенсивности теплообмена в системе нагреватель — анализируемая газовая смесь в результате изменения состава и теплопроводности АГС.

Перенос тепла происходит в соответствии с законом Фурье [96], согласно которому плотность теплового потока через сечение F пропорциональна градиенту температуры в направлении потока, а теплопроводность среды λ является коэффициентом пропорциональности:

$$\frac{1}{F} \frac{dQ}{d\tau} = -\lambda \text{ grad } T \quad (20)$$

При заданном тепловом потоке функцией теплопроводности среды является градиент температуры:

$$\text{grad } T = -\frac{1}{F} \frac{1}{\lambda} \frac{dQ}{d\tau}. \quad (21)$$

Физический смысл коэффициента теплопроводности λ , Вт/м·град, вытекает из соотношения [84]:

$$\lambda = \frac{Q}{dT/dxSt}, \quad (22)$$

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.

Подставляя в (22): $Q = 1$ Дж, $S = 1$ м², $dT/dx = 1$ К/м, $t = 1$ с, получим единицу теплопроводности в СИ, равную 1 Вт/м·градус.

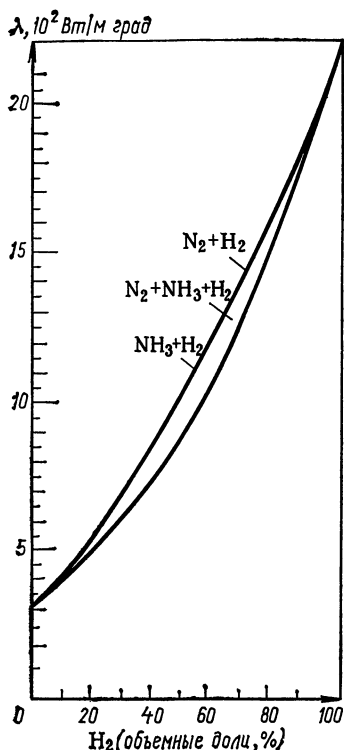


Рис. 3. Зависимость теплопроводности от концентрации водорода в различных газовых смесях

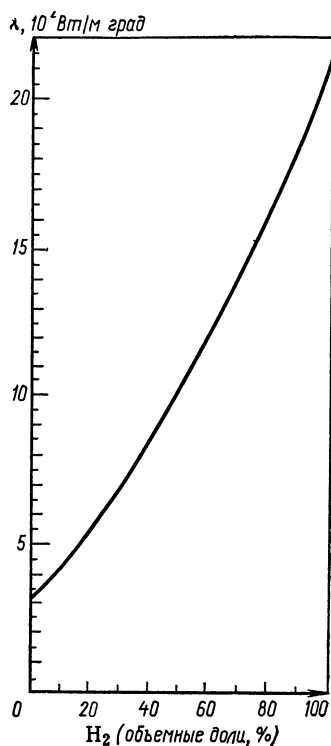


Рис. 4. Зависимость теплопроводности от концентрации водорода в азоте

Таким образом, 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.

Для практической реализации метода необходимо выполнить ряд условий, основными из которых являются следующие: к минимуму должны быть сведены или исключены все виды теплообмена (конвекция, тепловое излучение), кроме теплопроводности.

Тепловой поток должен быть одномерным (тепло должно распространяться в одном направлении) или максимально приближен к одномерному.

Поскольку полностью эти условия реализовать не удастся, баланс энергии для размещенного в газовой среде нагревателя можно представить как

$$Q_{\Pi} = Q + Q_{\text{вк}} + Q_{\text{ек}} + Q_{\text{н}} + Q_{\text{кп}}, \quad (23)$$

где Q_{Π} — тепловой поток, выделяемый на нагревателе; Q — тепловой поток, обусловленный теплопроводностью газа в соответствии с уравнением (20);

$Q_{\text{вк}}$ — тепловой поток за счет вынужденной конвекции газа; $Q_{\text{ек}}$ — тепловой поток в результате естественной конвекции; $Q_{\text{и}}$ — тепловой поток вследствие излучения; $Q_{\text{к}}$ — потери тепла за счет оттока тепла через конструктивные элементы нагревателя.

Наличие в правой части уравнения (23) четырех последних слагаемых является причиной отклонения действительного процесса теплообмена от закона Фурье, что приводит к погрешностям при определении параметров среды по ее теплопроводности.

Тепловой поток вследствие вынужденной и естественной конвекции подчиняется закону Ньютона [96]

$$Q_{\text{вк}} = \alpha_1 F \Delta T, \quad (24) \quad Q_{\text{ек}} = \alpha_2 F \Delta T, \quad (25)$$

где F — поверхность теплообмена; ΔT — перепад температур (температурный напор) между нагревателем и средой; α_1, α_2 — коэффициенты теплоотдачи соответственно для вынужденной и естественной конвекции.

В свою очередь, коэффициенты теплоотдачи α_1, α_2 определяются уравнениями [96]

$$\alpha_1 = K_1 W^{m_1}, \quad (26) \quad \alpha_2 = K_2 (\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{m_2}, \quad (27)$$

где W — скорость потока газа; Gr, Pr — критерии Грасгофа и Прандтля.

При $\text{GrPr} < 10^3$ [96] естественная конвекция отсутствует и $Q_{\text{ек}} = 0$, но при $\text{GrPr} > 10^3$ она проявляется, причем наиболее интенсивно для газов большой плотности, поскольку

$$\text{GrPr} = \beta g \frac{C}{\mu \lambda} \rho_0^2 P^2 \delta^3 \Delta T, \quad (28)$$

где β — коэффициент объемного расширения газа; g — ускорение свободного падения; C, μ, λ — соответственно теплоемкость, динамическая вязкость и теплопроводность газа; ρ_0 — плотность газа при барометрическом давлении; P — давление газа; δ — характерный линейный размер измерительной камеры; ΔT — разность температур между нагревателем и средой.

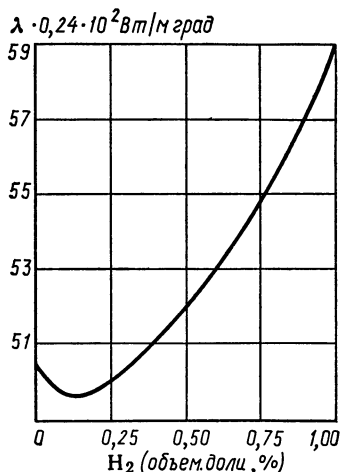
Анализ уравнений (26), (28) совместно с уравнениями (24) и (23) показывает, что изменение скорости движения газа, а также изменение его давления приводит к погрешностям при измерении теплопроводности, для устранения которых необходимо стабилизировать скорости движения газа и исключить естественную конвекцию. Последнее можно достигнуть уменьшением ΔT или линейных размеров измерительной камеры.

Тепловой поток вследствие излучения определяется законом Стефана-Больцмана [96]:

$$Q_{\text{и}} = K_3 F \varepsilon [(T_{\text{н}}/100)^4 - (T_{\text{с}}/100)^4], \quad (29)$$

где $T_{\text{н}}, T_{\text{с}}$ — температуры нагревателя и среды; F — поверхность излучения; ε — степень черноты поверхности; K_3 — коэффициент пропорциональности.

Рис. 5. Зависимость теплопроводности от концентрации водорода в гелии



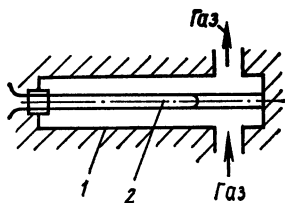


Рис. 6. Типовая схема измерительной камеры:
1 — цилиндрическая камера; 2 — терморезистор

Уменьшение погрешности от потерь излучением достигается ограничением температуры T_n . При $T_n \leq 450$ К Q_n не превышает 2 % от Q_n .

Потери за счет оттока тепла через конструктивные элементы определяются в каждом случае отдельно для конкретных конструкций нагревателя и измерительной камеры и составляет в известных газоаналитических устройствах от 5 до 50 % от Q_n . Наличие этих потерь вносит два принципиально важных момента в метод анализа состава по теплопроводности:

во-первых, распределение температуры по нагревателю не является равномерным, и задача определения теплопроводности не сводится к одномерной, что значительно осложняет ее аналитическое решение;

во-вторых, точное определение $Q_{кп}$ сопряжено со значительными трудностями математического и экспериментального характера, вследствие чего даже при $Q_{вк} = 0$, $Q_{ек} = 0$ и $Q_n = 0$ уравнение (23) содержит два слагаемых:

$$Q_n = Q + Q_{кп}. \quad (30)$$

В связи с этим метод газового анализа по теплопроводности является не абсолютным, а относительным [94], и для определения истинных значений теплопроводности и состава газовых смесей не пригоден без предварительной градуировки по их составу.

Типовая схема измерительной камеры, в которой реализуется метод по теплопроводности, показана на рис. 6.

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

Уравнение баланса энергии для терморезистора при отсутствии конвективных и радиационной составляющих имеет вид:

$$i^2 R = C_{тр} \frac{dT}{d\tau} + A\lambda (T - T_{ст}), \quad (31)$$

где i — ток через терморезистор; R — активное сопротивление терморезистора при температуре T ; $T_{ст}$ — температура стенки измерительной камеры; $C_{тр}$ — теплоемкость терморезистора; A — коэффициент, учитывающий конфигурацию камеры и концевые (торцевые) потери тепла терморезистора.

Для установившегося режима $\frac{dT}{d\tau} = 0$ и

$$i^2 R = A\lambda (T - T_{ст}). \quad (32)$$

Для небольших приращений ΔT справедливо соотношение

$$\Delta R = R\alpha \Delta T. \quad (33)$$

Рассмотрим теплообмен в измерительной камере при изменении теплопроводности газа на $\Delta\lambda$ при различных граничных условиях.

При заданном и постоянном значении теплового потока $i = \text{const}$ с изменением теплопроводности газа на $\Delta\lambda$ уравнение (32) изменится сле-

дующим образом:

$$i^2 (R + \Delta R) = A (\lambda + \Delta \lambda) (T + \Delta T - T_{\text{ст}}), \quad (34)$$

а совместное решение (34) и (33) с учетом (32) дает

$$\Delta R = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \frac{R}{1 + 1/\alpha (T - T_{\text{ст}})}. \quad (35)$$

Для проволочного резистора с сопротивлением R_0 при 0°C

$$R = R_0 (1 + \alpha T), \quad (36) \quad R_{\text{ст}} = R_0 (1 + \alpha T_{\text{ст}}) \quad (37)$$

и

$$\Delta R = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \frac{R}{1 + R_0/(R - R_{\text{ст}})}, \quad (38)$$

При заданном и постоянном значении температуры терморезистора ($T = \text{const}$, $\Delta T = 0$ и $\Delta R = 0$) изменение теплопроводности газа на $\Delta \lambda$ даст уравнение баланса в следующем виде:

$$(i + \Delta i)^2 R = A (\lambda + \Delta \lambda) (T - T_0). \quad (39)$$

что при совместном решении с (32) дает

$$\Delta i = \frac{i}{2} \frac{\Delta \lambda}{\lambda}. \quad (40)$$

Таким образом, задача сводится к измерению изменения активного сопротивления терморезистора при постоянном токе через него или к измерению изменения силы тока через терморезистор при постоянной температуре терморезистора.

Классическими схемами для измерения как ΔR , так и Δi являются мост Уитстона и его усложненные варианты. В схеме неравновесного моста (рис. 7) реализуется постоянство теплового потока. Питание моста осуществляется с помощью стабилизатора тока. Выходное напряжение

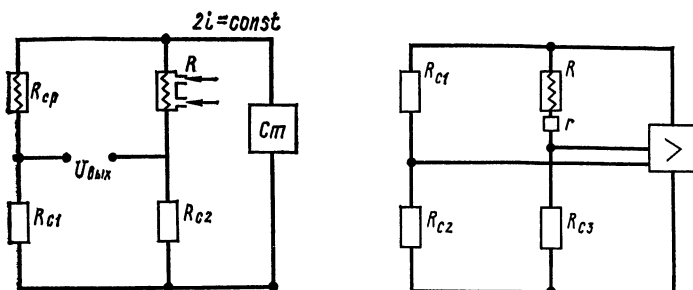


Рис. 7. Схема неравновесного моста:

R — рабочий чувствительный элемент; $R_{\text{ср}}$ — сравнительный чувствительный элемент; R_{C1} , R_{C2} — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; Ст — стабилизатор тока; $U_{\text{вых}}$ — выходное напряжение

Рис. 8. Схема равновесного моста:

R — рабочий терморезистор; R_{C1} , R_{C2} и R_{C3} — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; r — добавочный резистор

$U_{\text{вых н}}$, измеряемое в диагонали съема моста, пропорционально $\Delta\lambda$ [97—100]:

$$U_{\text{вых н}} = \frac{1}{2} R \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right) \frac{\Delta\lambda}{\lambda}. \quad (41)$$

В схеме равновесного моста (рис. 8) 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 моста. Выходное напряжение $U_{\text{вых р}}$, измеряемое в диагонали съема моста пропорционально $\Delta\lambda$ [101]:

$$U_{\text{вых р}} = \frac{U_0}{2} \frac{\Delta\lambda}{\lambda}, \quad (42)$$

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

Статическая погрешность регулирования δU определяется в основном значением коэффициента усиления K [101]

$$\delta U_{\text{вых р}} = \frac{2(1 + \alpha T)}{\alpha T K}. \quad (43)$$

При $K > 800$ $\frac{\delta U_{\text{вых р}}}{U_0} < 1\%$, а при $K \rightarrow \infty$ $\delta U_{\text{вых р}} \rightarrow 0$. Уравнения (41), (42) представляют собой номинальные статические характеристики газоанализаторов по теплопроводности для схем с постоянными значениями тока и температуры терморезистора.

Сопоставление уравнений (41) и (42) 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:

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 (41) необходимо располагать характеристикой $R(i)$ терморезистора;

выходной сигнал равновесного моста не зависит от типа терморезистора, поскольку и его характеристики не входят в уравнение (42);

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, в схеме рис. 8 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, потери на излучение, естественную и вынужденную конвекцию в измерительной камере. По-

сколькx вследствие постоянства температуры терморезистора эти потери остаются постоянными при любых значениях теплопроводности и состава газовой смеси, появляется возможность анализа состава при незначительных дополнительных погрешностях от переменной скорости (расхода) и давления АГС.

Рассматриваемые схемы значительно различаются также по зависимости от напряжения и температуры.

Зависимость выходного сигнала от напряжения

$$\delta U = \frac{dU_{\text{вых}}}{dU} \frac{1}{U_{\text{вых}}} \quad (44)$$

В соответствии с уравнениями (41), (42) дополнительная погрешность для неравновесной схемы:

$$\delta U_n = \frac{2}{U} \frac{1}{1 - (R - R_0)/2R}, \quad (45)$$

для равновесной схемы:

$$\delta U_p = 1/U. \quad (46)$$

Следовательно, при одинаковых требованиях к дополнительной погрешности от напряжения коэффициент стабилизации напряжения (тока) питания для неравновесной схемы должен быть по крайней мере в два раза больше, чем для равновесной схемы, т. е. $\delta U_n > 2\delta U_p$.

Зависимость выходного сигнала от температуры

$$\delta t = \frac{dU_{\text{вых}}}{dT_{\text{ст}}} \frac{1}{U_{\text{вых}}}. \quad (47)$$

Расчеты, проведенные по уравнению (47) показывают [102], что для схем обоих типов температурная погрешность чувствительности не превышает 1 % от диапазона измерения на каждый 1 °С, а температурная погрешность нулевых показаний значительно (в 5—100 раз) больше и зависит от диапазона измерения $\Delta\lambda/\lambda$ и температурного напора $T - T_{\text{ст}}$ (табл. 2).

В неравновесных схемах (рис. 6) уменьшение температурной погрешности достигается включением в измерительный мост второго сравнительного терморезистора $R_{\text{ср}}$, измерительная камера которого заполнена или продувается сравнительным газом постоянного состава. Дополнительное уменьшение температурной погрешности достигается термокомпенсацией и термостатированием.

Равновесные мостовые схемы не могут быть использованы без систем термокомпенсации или термостатирования, а при $\Delta\lambda/\lambda < 0,01$ ими вообще пользоваться не рекомендуется.

Например, для диапазона $\Delta\lambda/\lambda = 0,2$ и $T - T_{\text{ст}} = 100$ °С (см. табл. 2) необходимо поддерживать температуру термостата с относительной погрешностью в $\pm 1\%$, при этом температурная погрешность составит 3,2 % шкалы/град. Для уменьшения этой погрешности до 1 % шкалы/град необходимо погрешность (абсолютную) термостатирования довести до $\pm 0,3$ °С.

Известно [100, 102, 103], что для диапазона изменения концентрации водорода, больше 10 объемных долей, %, номинальная статическая характеристика нелинейна, поскольку нелинейна, в соответствии с (19) зависи-

Таблица 2. Температурная погрешность нулевых показаний δ_{t_0} ,
 % шкалы/град

$\Delta\lambda/\lambda$	$T - T_{ст}$, град						
	20	40	60	80	100	120	150
0,001	2690	1420	990	760	640	550	460
0,01	269	142	99	78	64	55	46
0,10	26,9	14,2	9,9	7,8	6,4	5,5	4,6
0,20	13,3	7,1	5,0	3,9	3,2	2,8	2,3
0,50	5,4	2,8	2,0	1,6	1,3	1,1	0,9
1,00	2,7	1,4	1,0	0,8	0,6	0,5	0,4
1,50	1,8	0,9	0,7	0,5	0,4	0,4	0,3
2,00	1,4	0,7	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2

мость теплопроводности от концентрации водорода. В неравновесных измерительных схемах единственной возможностью линейаризации номинальной статической характеристики является установка активного или пассивного линейаризатора вне измерительного моста. Линейаризаторы являются, как правило, сложными устройствами, требуют индивидуальной наладки и используются поэтому редко.

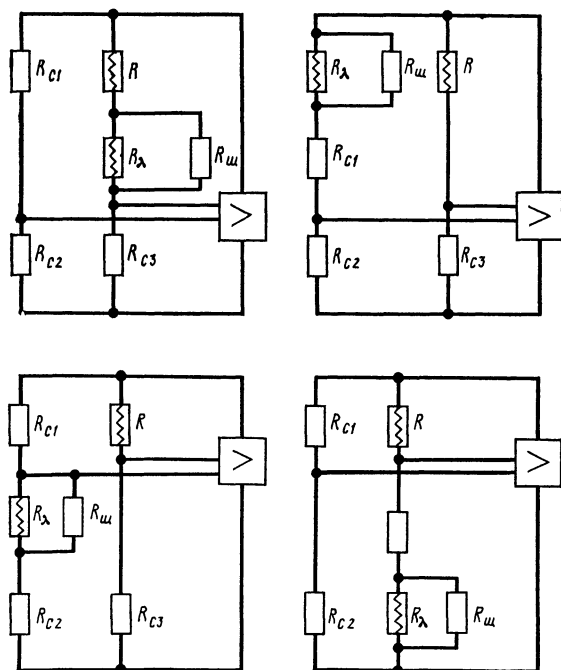


Рис. 9. Различные варианты включения шунтирующего резистора $R_{ш}$ в схемах неравновесного моста,

Равновесные схемы позволяют линеаризовать номинальную статическую характеристику введением линеаризующих элементов непосредственно в измерительный мост. Хорошие результаты могут быть достигнуты при использовании терморезистора R_x , помещенного в измерительную камеру, заполненную газом постоянного состава (азот, воздух) и зашунтированного резистором $R_{ш}$ (рис. 9), имеющим постоянное сопротивление. Место установки этой цепочки определяется направлением кривизны исходной характеристики при $R_{ш} = 0$, а линеаризация достигается при некотором значении сопротивления шунта: $0 < R_{ш} < \infty$.

В качестве примера на рис. 10 показаны номинальные статические характеристики для пределов 0—100 объемных долей, % гелия в азоте [101] газоанализатора по схеме рис. 9, при $R_{ш} = 0$ (исходная характеристика), $R_{ш} = \infty$ и $R_{ш} = 480$ Ом.

В мостовых схемах, в которых реализуется постоянство температуры терморезистора, уменьшать постоянную времени измерения пропорционально $1/K$ [104, 105], в результате чего значительно улучшаются динамические характеристики анализаторов состава, основанных на термокондуктометрическом методе.

В табл. 3 представлена информационная модель термокондуктометрического метода анализа состава.

Информационная модель термокондуктометрического метода — это модель, в которой указаны реально достигнутые значения технических и метрологических характеристик существующих в мировой практике аналитического приборостроения анализаторов, основанных на термокондуктометрическом методе и предназначенных для определения различных веществ.

В связи с тем, что термокондуктометрический метод анализа является не избирательным, то в отличие от избирательных методов для него определяющим является состав анализируемой газовой смеси. Поэтому при составлении информационной модели метода анализируемая газовая смесь была разбита на три группы:

группа А — смеси, содержащие компоненты с низкой теплопроводностью $\lambda < 0,5$ Вт/м·К;

группа В — смеси, содержащие компоненты со средней теплопроводностью $0,5$ Вт/м·К $< \lambda < 7,0$ Вт/м·К;

группа С — смеси, содержащие компоненты с высокой теплопроводностью $\lambda \geq 7$ Вт/м·К;

к группе А относится АГС, содержащая кроме определяемого компонента еще и следующие неопределяемые вещества: диоксид серы, сероуглерод, хлор,

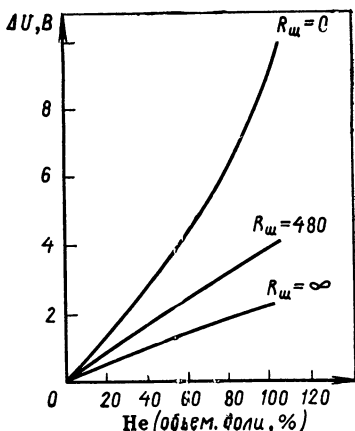


Рис. 10. Номинальные статические характеристики для газовой смеси гелий в азоте при различных значениях сопротивления шунтирующего резистора

Таблица 3. Информационная модель термокондуктометрического метода анализа состава

Определяемый компонент		Анализируемая газовая смесь	Пределы измерения, объемные доли, %	
молекулярная формула	название		наименьший	наибольший
H ₂	Водород	A	0—0,5	0—50
		B	0—0,05	0—100
		C	100—99,5	100—50
CO ₂	Диоксид углерода	A	—	—
		B	0—1	0—100
		C	0—0,2	0—100
CH ₄	Метан	A	—	—
		B	0—0,02	0—100
		C	—	—
CO	Моноксид углерода	A	—	—
		B	0—0,01	0—100
		C	—	—
N ₂	Азот	A	—	—
		B	0—0,05	0—50
		C	0—20	0—100
O ₂	Кислород	A	—	—
		B	0—1	0—20
		C	0—0,2	0—100
He	Гелий	A	—	—
		B	0—0,5	0—100
		C	—	—
Ar	Аргон	A	—	—
		B	0—0,1	0—100
		C	—	—
NH ₃	Аммиак	A	—	—
		B	0—0,1	0—90
		C	0—15	0—25
SO ₂	Диоксид серы	A	—	—
		B	0—0,2	0—100
		C	—	—
Cl ₂	Хлор	A	0—5	0—100
		B	0—0,05	0—100
		C	—	—
HCl	Хлороводород	A	0—2	0—100
		B	0—5	0—100
		C	—	—
H ₂ S	Сероводород	A	—	—
		B	0—0,33	—
		C	—	—
CS ₂	Сероуглерод	A	—	—
		B	0—0,2	—
		C	—	—

хлороформ, хлороводород, метилацетат, бромметил, дихлорметан, ксенон и другие вещества, теплопроводность которых меньше $0,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$;

к группе В относится АГС, содержащая: азот, аммиак, ацетилен, ацетон, воздух, кислород, метан, монооксид и диоксид углерода, сероводород, этилен, аргон, монооксид азота и другие вещества, теплопроводность которых находится в пределах: $0,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К} — 7,0 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$;

к группе С относится АГС, содержащая: дейтерий, дихлордифторметан, неон, гелий и водород, теплопроводность которых больше или равно $7,0 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$.

Анализируемая газовая смесь может быть как бинарной, так и многокомпонентной.

В приложении 1 приводится перечень термокондуктометрических газоанализаторов для определения концентрации водорода, эксплуатируемых на предприятиях химической промышленности.

1.3.10. Сорбционный метод

Метод основан на использовании полупроводниковых чувствительных элементов (ППЧЭ) в газовом анализе. Электрофизические свойства ППЧЭ изменяются вследствие адсорбции определяемого компонента пробы АГС. Последние зависят от количества молекул и химических свойств определяемого компонента пробы АГС, адсорбированного на поверхности ППЧЭ. Кроме того, малая масса и небольшие размеры, высокая чувствительность и быстрое действие, небольшая потребляемая мощность делают экономически выгодным массовое производство таких чувствительных элементов.

Различают полупроводниковые чувствительные элементы с p (дырочной) — проводимостью и n (электронной) проводимостью.

К ППЧЭ с p -проводимостью относятся: NiO , CoO , Cr_2O_3 , MoO_2 , а с n -проводимостью — SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , MnO .

Газы-окислители — кислород, хлор, бром — являющиеся акцепторами электронов, взаимодействуют с центрами примесной электропроводности полупроводника n -типа и вызывают тем самым уменьшение электропроводности этого оксидного полупроводника.

При адсорбции газов-восстановителей (водород, монооксид углерода), являющихся донорами электронов, происходит увеличение электропроводности полупроводниковых оксидов n -типа.

Электропроводность полупроводниковых оксидов p -типа при адсорбции тех же компонентов изменяется противоположным образом.

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

Керамические ППЧЭ представляют собой агломерат окислов металлов — керамика: порошок окисла металла смешивают со связующим материалом (целлюлоза, алкиды) до образования пасты, затем наносят между двумя электродами и обжигают на воздухе при температуре $1073—1273 \text{ К}$.

Электропроводность керамических газочувствительных элементов зависит как от парциального давления определяемого компонента, так и от температуры, при которой работают сами чувствительные элементы.

В зависимости от толщины пленки чувствительного материала различают: толстопленочные ППЧЭ (толщина пленки чувствительного материала 20 и более мкм) и тонкопленочные — менее 20 мкм.

Толстопленочные ППЧЭ состоят из диэлектрической подложки, пленки чувствительного материала и электродов. В принципе, газочувствительные элементы, изготовленные по толстопленочной технологии, в качестве исходных содержат те же материалы, что и керамические. Изменяется в основном технология формирования пленки чувствительного материала и электродов. В качестве материала электродов часто используется система серебро — палладий; могут также применяться системы с платиной, золотом, серебром, медью, никелем и оксидом рутения. Все эти материалы используются в виде паст.

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

Толстопленочная технология позволяет совместить процессы изготовления газочувствительного элемента и электрической схемы.

При создании тонкопленочных ППЧЭ в полной мере могут быть использованы способы и приемы технологии микроэлектроники: вакуумное напыление, фотолитография, осаждение пленок оксидов металлов различными способами. Тонкопленочные ППЧЭ наиболее перспективны с точки зрения повышения производительности при изготовлении, уменьшения габаритных размеров и потребляемой мощности.

В настоящее время основным материалом при изготовлении ППЧЭ считается диоксид олова и монооксид цинка.

1.3.11. Хроматографические методы

В аналитической хроматографии [106] пробу анализируемой газовой смеси вносят в поток газа-носителя перед входом в хроматографическую колонку. При прохождении через слой сорбента, заполняющего колонку, проба разделяется на компоненты. Разделенная проба поступает на вход детектора — первичный измерительный преобразователь состава в хроматографии, который преобразует концентрацию компонентов в пропорциональный электрический сигнал. О концентрациях компонентов судят по высотам «пиков», либо по их площадям.

1.4. КОНТРОЛЬ ЗА КОНЦЕНТРАЦИЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА В ОТДЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Производство водорода. Концентрацию молекулярного водорода необходимо контролировать как при получении конечного продукта, так и при его хранении и транспортировке.

В СССР в зависимости от способов получения выпускают технический водород в сжатом и несжатом виде трех марок [ГОСТ 3022—80. Водород технический]: А — (из азотоводородной смеси), Б — (электролизом воды), В — (другими способами).

Объемная доля водорода в пересчете на сухой газ в процентах должна соответствовать следующим нормам:

Марка	Сорт	Норма	Марка	Сорт	Норма
А		99,99	В	Высший	98,5
Б	Высший	99,95		Первый	97,5
	Первый	99,8		Второй	95,0

Наряду с контролем за концентрацией молекулярного водорода как конечного продукта весьма важно, с точки зрения техники безопасности, контролировать утечки водорода при его производстве, транспортировке и хранении [107].

Для определения утечки водорода наиболее чувствителен масс-спектрометрический метод. Менее чувствительны термокондуктометрические течеискатели, которые позволяют обнаруживать утечку водорода, равную 250 см³/год. Крупные течи обнаруживают при опрессовке резервуаров инертным газом.

Производство метанола. При синтезе метанола [108] сперва получают технологическую газовую смесь, затем проводят ее очистку от пыли. Перед входом в блок очистки определяют концентрацию водорода (40—80 объемных долей, %). Концентрация водорода контролируется также и после выхода из блока очистки (40—80 объемных долей, %).

Производство хлора. При электрохимическом способе производства хлора одновременно с хлором получают также каустическую соду и водород.

В электролитическом производстве хлора водород образует взрывоопасные смеси с воздухом или хлором. Из производств, перерабатывающих хлор, взрывоопасным является производство синтетического HCl, при условии, что трубопровод водорода проложен в закрытых помещениях [109].

Нижние и верхние пределы взрываемости (по водороду) смесей хлора, водорода и воздуха приведены в табл. 4 [110].

Взрываемость смесей водорода с хлором или с воздухом возможно, в первую очередь, при выполнении ремонтных работ. Поэтому перед

Таблица 4. Пределы взрываемости некоторых газов (по водороду)

Концентрация компонентов, объемные доли, %					
хлор	водород	воздух	хлор	водород	воздух
Нижние пределы					
94,2	5,8	0,0	65,4	4,6	30,0
90,0	5,0	5,0	44,5	5,5	50,0
85,7	4,3	10,0	24,1	5,9	70,0
80,8	4,2	15,0	5,0	5,0	90,0
75,5	4,5	20,0	0,0	4,2	95,8
Верхние пределы					
11,5	88,5	0,0	5,0	75,0	20,0
9,4	80,6	10,0	0,0	72,7	27,3

ремонтom все аппараты и трубопроводы должны быть освобождены от газообразных продуктов электролиза тщательной продувкой воздухом или азотом до полного удаления хлора и водорода. При проведении ремонтных работ в отделении охлаждения и перекачки водорода отсутствие газа в ремонтируемом оборудовании следует проверять путем проведения химико-аналитических измерений не только перед началом ремонтных работ, но и во время их выполнения.

Качество хлора оценивается не только по концентрации его в хлор-газе, но и по концентрации в нем водорода и диоксида углерода.

Для безопасного ведения процесса получения хлора концентрация водорода в хлоре должна быть минимальной как при электролизе, так и при переработке газа (особенно при сжижении хлора). При правильном ведении технологического процесса и строгом контроле концентрация водорода в хлоре редко превышает 0,4—0,5 объемных долей, %. Меры предотвращения роста концентрации водорода в хлоре предусматриваются специальными правилами эксплуатации. Одним из мероприятий, которое предотвращает возможные взрывы — это контроль за концентрацией водорода в хлоргазе с помощью аналитических приборов.

Концентрация водорода в хлоргазе в общеходовом хлоропроводе не должна превышать 1,0 объемной доли, % [111].

Проникновение водорода в хлор наиболее вероятно при пуске группы электролизеров, остановке компрессоров и выключении постоянного тока. Поэтому в указанные периоды необходим строгий аналитический контроль состава в хлорных и водородных коллекторах до тех пор, пока концентрации хлора и водорода в коллекторах не стабилизируются и не достигнут установленных норм

Увеличение концентрации водорода в хлоре недопустимо, так как при повышении концентрации водорода в хлоре (более 4,5 объемных долей, %) возможно образование взрывоопасных смесей, а также ускоряется износ графитовых анодов [112].

Производство аммиака. При производстве аммиака из природного газа контроль за концентрацией водорода осуществляют перед колонной отмывки (70—80 объемных долей водорода, %), после нее (70—80 объемных долей, %), под кожухом блока отмывки (0—25 объемных долей, %), а также на входе в колонну синтеза аммиака (100—50 объемных долей, %).

При других способах получения синтетического аммиака концентрацию водорода контролируют: в циркуляционном газе (100—50 объемных долей, %), в циркуляционном газе на входе в колонну синтеза (0—15 и 50—80 объемных долей, %) и на выходе из колонны синтеза, а также на выходе из сепаратора (0—25 объемных долей, %), в процессе отладки производства, при регенерации калибратора для низкотемпературного катализа (0—4 и 0—20 объемных долей, %), а также в газообразном аммиаке на выходе из аммиачных испарителей (0—1 объемных долей, %).

Производство серной кислоты. При производстве серной кислоты концентрацию водорода определяют на выходе из отделения отжига и отделения промывки, а также на входе в контактный узел (0—20 объемных долей, %).

Таблица 5. Статистические данные по пределам измерения газоанализаторов водорода, используемых на предприятиях химической промышленности

Диапазон измерения, объемные доли, %	Распространенность, %	Пределы измерения, объемные доли, %	Распространенность, %
50—80	21,5	0—2,0	3,2
0—5,0	16,4	0—10	2,5
0—1,0	11,4	0—0,5	2,5
50—100	5,7	0—50	1,9
80—100	5,1	0—100	1,9
0—4,0	4,4	40—80	1,9
0—20	3,8	70—80	1,9

Потребность предприятий химической промышленности в газоанализаторах для определения концентрации молекулярного водорода в основном удовлетворяется за счет термокондуктометрических газоанализаторов.

По статистическим данным в последнее время для предприятий химической промышленности требуются газоанализаторы водорода со следующими пределами измерения (в объемных долях, %):

1. 0—0,2	10. 0—6,0	19. 0,5—1,0	28. 60—80
2. 0—0,5	11. 0—10	20. 0,6—3,7	29. 60—100
3. 0—0,6	12. 0—20	21. 15—30	30. 70—80
4. 0—1,0	13. 0—25	22. 20—60	31. 80—100
5. 0—2,0	14. 0—30	23. 40—80	32. 90—99
6. 0—2,5	15. 0—50	24. 40—100	33. 90—100
7. 0—3,7	16. 0—60	25. 50—80	34. 95—98
8. 0—4,0	17. 0—80	26. 50—100	35. 95—100
9. 0—5,0	18. 0—100	27. 55—70	36. 98—100

Практика эксплуатации газоанализаторов показывает, что значительно чаще используются газоанализаторы только с некоторыми пределами измерения [113]. В табл. 5 приведены пределы измерения (по водороду) с указанием примерной их распространенности на предприятиях химической промышленности.

Глава 2

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

2.1. ОБЪЕМНЫЕ (ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЕ) ПРИБОРЫ

Для анализа горючих газов с отдельным определением концентрации газовых компонентов, в том числе водорода, в лабораторной практике широко используют лабораторный газоанализатор ВТИ-2. Определение концентрации компонентов осуществляется измерением сокращения объема пробы АГС при последовательно проводимых стадиях поглощения или сжигания углеводородов общих формул C_nH_m и C_nH_{2n+2} .

Для измерения объемов газа служит измерительная бюретка, состоящая из двух градуированных вертикальных трубок, спаянных в верхних концах в один общий капилляр. Трубка для сжигания изготовлена из жаростойкой, кислотоупорной стали марки IX18H9T и заполнена гранулированным монооксидом меди. Трубка помещается в цилиндрическую электропечь. Сжигание водорода происходит при температуре 280—295 °С.

Пробу АГС, содержащую кроме водорода и другие компоненты, предварительно прокачивают через сосуды, в которых происходит поглощение кислорода, диоксида углерода и углеводородов C_2H_4 , измеряют оставшийся объем газа, затем медленно пропускают газ через предварительно нагретую до 280 °С трубку и сжигают водород.

Концентрацию молекулярного водорода в пробе АГС, выраженную в объемных долях %, определяют по уменьшению объема пробы АГС.

Особенность газоанализатора типа ВТИ-2 — сжигание водорода над монооксидом меди без разбавления пробы АГС воздухом.

Газоанализаторы ГХЛ-1 и ГХЛ-2 предназначены для общего анализа природных и промышленных газов и определения объемной концентрации в газовой смеси отдельных компонентов и в том числе для определения концентрации молекулярного водорода. Принцип действия их такой же, как и газоанализаторов ВТИ-2.

В газоанализаторе ГХЛ-1 водород сжигают при температуре 950 °С на монооксиде меди; в газоанализаторе ГХЛ-2 — при температуре 110 °С на палладиевом катализаторе.

В газоанализаторе ГХЛ-1 можно использовать сжатый воздух, в газоанализаторе ГХЛ-2 — пробу АГС прокачивают вручную. Концентрацию водорода определяют по изменению объема пробы АГС при быстром сжигании.

По сравнению с ВТИ-2 новые модели модифицированных газоанализаторов более удобны в эксплуатации, обеспечивают высокую точность анализа, позволяют сократить продолжительность анализа.

Индикаторные трубки. Фирма DRAGERWERR AG (ФРГ) выпускает индикаторные трубки для более чем 100 различных газов и паров и в том числе для определения концентрации водорода.

Индикаторные трубки этой фирмы состоят собственно из трубки и сильфонного насоса, обеспечивающего прокачку пробы АГС через трубку. Трубка «Водород 0,5 %» состоит из первичного индикатора — гопкалита (смесь окислов марганца, меди и серебра) и желто-зеленого индикаторного порошка; реагент — диоксид селена и серная кислота.

Реакция в индикаторной трубке происходит в два этапа. Сначала проба АГС прокачивается через первичный индикатор, где в слое палладиевого катализатора происходит реакция водорода с кислородом с образованием воды. Затем вода вступает в реакцию с диоксидом селена и серной кислотой в результате которой происходит изменение окраски индикаторного порошка в розовый цвет. Длина окрашенного столбика индикаторной трубки является функцией концентрации молекулярного водорода.

2.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Газоанализатор «Лазурит» предназначен для определения объемной доли влаги, кислорода и водорода в азоте и инертных газах.

Принцип определения концентрации водорода (в пределах от 0 до 1000 млн.⁻¹) основан на электролитическом переносе необходимого количества кислорода (титранта) из окружающего воздуха в пробу АГС, содержащей водород. Титрование осуществляется твердоэлектролитной ячейкой, работающей в кулонометрическом режиме. На электродах кулонометрической ТЭЯ поддерживается постоянное напряжение.

Установившееся значение тока переноса характеризует окончание процесса титрования водорода. Окончание процесса титрования водорода также одновременно сопровождается резким изменением ЭДС ТЭЯ.

Газоанализатор «Лазурит» состоит из измерительного блока и регистрирующего прибора типа КСП-4. В свою очередь измерительный блок состоит из преобразователя и блока управления.

На рис. 11 приведена схема, поясняющая работу ТЭЯ. Схема состоит из двух камер рабочей 3 и сравнительной 4, разделенных твердым электролитом 1. На поверхность твердого электролита способом выжигания нанесены электроды 2, соединенные с источником постоянного тока 5. Камеры 3, 4 имеют соответственно вход и выход для пробы АГС и сравнительного газа (в данном случае атмосферный воздух). В исходном состоянии, когда в пробе АГС отсутствует водород, ЭДС ТЭЯ зависит от парциальных давлений кислорода в камерах 3, 4 и описывается уравнением Нернста. При появлении в пробе АГС водорода, последний взаимодействуя с кислородом, уменьшает парциальное давление кислорода в рабочей камере 3, нарушая тем самым равновесие электрохимической реакции. Это приводит к возникновению тока во внешней цепи, который способствует переносу кислорода через твердый электролит из сравнительной камеры 4 в рабочую камеру 3. Когда отношение парциальных давлений кислорода в камерах примет первоначальное значение, система снова придет в равновесие. Формула для определения концентрации водорода C_{H_2} в соответствии с законом Фарадея имеет вид [39]:

$$C_{H_2} = \frac{44\,800 \cdot \mathcal{E} \cdot I}{F \cdot M_{O_2} \cdot Q}, \quad (48)$$

где $\mathcal{E}$ — эквивалент кислорода; I — ток, протекающий через твердый электролит; F — число Фарадея; Q — расход пробы АГС через рабочую камеру; M_{O_2} — моль молекул кислорода.

При постоянном Q концентрация водорода может быть найдена по измеренному значению силы тока ТЭЯ.

Приборная реализация рассмотренной схемы включения ТЭЯ позволяет определить концентрацию водорода в том случае, если в пробе АГС не содержится кислород.

В приборе «Лазурит» совместное определение концентрации кислорода и водорода достигается следующим образом [114]. Пробу АГС пропускают через высокотемпературный реактор, в котором сжигают водород на платиновом катализаторе. В качестве реактора используют твердоэлектролит-

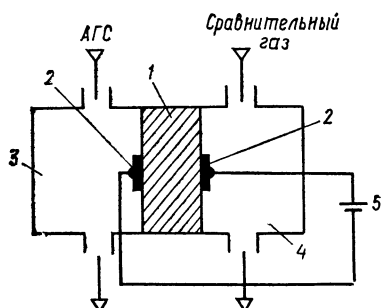


Рис. 11. Схема ТЭЯ:

1 — твердый электролит; 2 — электроды; 3, 4 — рабочая и сравнительная камеры; 5 — источник постоянного тока

ную 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.

Чтобы влага, содержащаяся в пробе АГС, не вносила погрешность в определение концентрации кислорода и водорода, перед реактором устанавливается осушитель. В качестве поглотителя влаги используется оксид фосфора P_2O_5 .

Режим работы ТЭЯ в газоанализаторе «Лазурит» автоматический.

2.3. ТЕРМОКОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Основным элементом термокондуктометрического анализатора является терморезистор. Терморезисторы, используемые в газоаналитических приборах, должны обеспечивать:

высокую стабильность характеристик во времени; старение терморезисторов должно быть закончено до их установки в газоанализатор;

воспроизводимость характеристик однотипных терморезисторов, которая должна быть не более $\pm 1,0\%$;

устойчивость к воздействию агрессивных сред, а также к механическим вибрациям и ударным нагрузкам;

работоспособность и сохранность характеристик при температурах до $250-300^\circ\text{C}$;

минимальную инерционность при максимальном отношении длины терморезистора к его диаметру, что очень важно с точки зрения уменьшения концевых потерь;

возможность герметичной установки в измерительную камеру (уплотнение элемента должно исключать возможность утечки пробы АГС в окружающую среду).

Полупроводниковые терморезисторы обладают хорошими динамическими характеристиками, но не в полной мере удовлетворяют указанным требованиям, особенно в части воспроизводимости характеристик и их стабильности во времени.

В серийных газоанализаторах, выпускаемых как в СССР, так и зарубежными фирмами, используются проволочные терморезисторы на основе платины, вольфрама или никеля, армированные, как правило, стеклом, с целью обеспечения их устойчивости к агрессивным средам и механическим воздействиям.

Терморезисторы выполняются, как правило, в виде заключенной в мо-

Таблица 6. Характеристики отечественных терморезисторов, используемых в газоанализаторах по теплопроводности

Тип терморезистора	Характеристики			
	$\alpha \cdot 10^{-3}$, 1/град	$R(0^\circ \text{C})$, Ом	$T_{\text{пред}}$, $^\circ \text{C}$	l/d
ЭЧ-0	3,88	100	300	25
ЭЧ-3	3,88	100	300	25
ЭЧ-М1	3,88	100	300	25
ЭЧ-М2	3,88	50	300	15
Тип 1	3,88	20	300	17
	3,88	40	300	24
Тип 2	3,88	20	300	17
	3,88	40	300	24
Тип 3	3,88	20	300	22
	3,88	40	300	31

нолитную стеклянную оболочку нити или спирали из материала, имеющего значение температурного коэффициента сопротивления от $3,9 \cdot 10^{-3}$ до $5,6 \cdot 10^{-3}$ 1/градус.

Характеристики терморезисторов, используемых в отечественных серийно выпускаемых газоанализаторах, приведены в табл. 6, а способ их установки на рис. 12.

При необходимости достижения высоких динамических характеристик газоаналитических приборов, например, в детекторах хроматографов, проволочные терморезисторы используются либо без остекловки с диаметром провода от 20 до 50 мкм, либо в виде остеклованного микропровода [115].

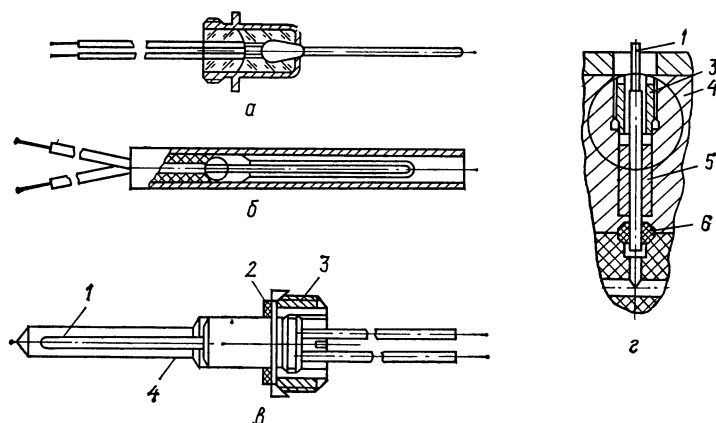


Рис. 12. Внешний вид и способ установки терморезисторов в измерительной камере:

а — терморезистор 5Б4.012.026; *б* — терморезистор 5Б4.012.019; *в* — крепление терморезистора 5Б4.012.026 в корпусе блока; *г* — крепление терморезистора 5Б4.012.019 в корпусе блока; 1 — терморезистор; 2 — прокладка; 3 — гайка; 4 — корпус блока; 5 — втулка; 6 — сальник

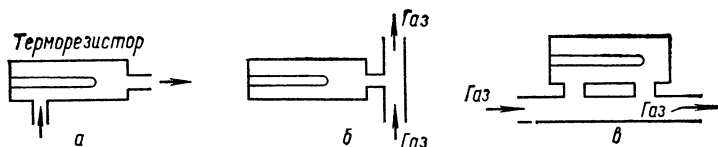


Рис. 13. Различные схемы измерительных камер газоанализаторов по теплопроводности:

а — проточная; *б* — диффузионная; *в* — полудиффузионная

Способ транспортировки АГС к измерительной камере определяется требованиями к динамическим характеристикам анализатора (инерционности) и возможностью стабилизации расхода АГС. При проточной измерительной камере (рис. 13, *а*) инерционность анализатора минимальна, однако для уменьшения (исключения) погрешности прибора от изменения расхода необходимо поддерживать его постоянным, что требует обязательного применения стабилизаторов расхода.

Терморезисторы типов ЭЧ-0, ЭЧ-3, ЭЧ-М1 (тип 1, 2, 3) используются без ограничений по агрессивности среды, а типы ЭЧ-М1 и ЭЧ-М2 могут применяться в газоанализаторах с ограничениями (кроме Cl_2 и HCl).

В диффузионной измерительной камере (рис. 13, *б*) изменение расхода АГС на работу анализатора не влияет, однако инерционность таких анализаторов максимальна, поскольку смена газа в измерительной камере происходит только в результате диффузии.

В полудиффузионной измерительной камере (рис. 13, *в*) оптимизацией отношения d_2/d_1 можно обеспечить удовлетворительную инерционность анализатора при значительных (до 50 %) колебаниях расхода.

Для уменьшения погрешности анализатора от непостоянства расхода его проточных измерительных камер используют также предварительный нагрев газа перед его поступлением в измерительную камеру [116], либо нагрев газа непосредственно в камере с помощью нагревателя, размещенного в камере перед терморезистором [117], рис. 14.

Обычным способом снижения температурной погрешности является размещение измерительных камер в термостате. Хотя этот прием приводит к усложнению схемы и конструкции анализатора, он остается самым распространенным в аналитических приборах. Различные способы термокомпенсации, сводящиеся к включению в измерительную цепь терморезисторов, требует индивидуальной наладки для каждого прибора и используются значительно реже.

Логометрическая двухмостовая схема отношений (рис. 15) [118] формирует выходной сигнал анализатора как отношение выходных сигналов двух измерительных мостов, вследствие чего изменение температуры,

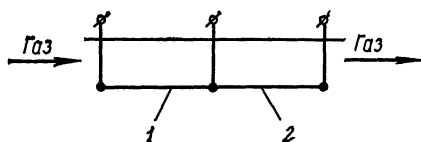


Рис. 14. Схема нагрева пробы АГС непосредственно в измерительной камере:

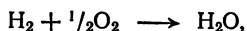
1 — нагреватель; *2* — терморезистор

влияющее на каждый из измерительных мостов на выходной сигнал анализатора, влияния не оказывает. Логометрическая схема, реализованная на электромеханическом или электронном преобразователях [118], решает также задачу уменьшения погрешности от изменения напряжения сети и позволяет уменьшить коэффициент стабилизации до 10—20, в то время как для обычных неравновесных схем он должен быть не менее 100.

В измерительной схеме газоанализатора Hydros (рис. 16) уменьшение температурной погрешности достигнуто за счет того, что один из рабочих 4 и один из сравнительных 1 терморезисторов дополнительно нагревается через слой соответствующего газа нагревателем 5 постоянной мощности, в то время как второй рабочий 3 и второй сравнительный 2 терморезисторы выполняют роль компенсаторов изменения температуры окружающей среды.

Особое место в конструктивных решениях анализаторов по теплопроводности занимают вопросы повышения избирательности. Самым известным из них является использование дифференциальных схем [119], в которых сравнительный газ получают из АГС удалением из нее определяемого компонента.

При определении концентрации водорода в смесях, содержащих кислород, пользуются реакцией:



которую ведут с использованием платинового или палладиевого катализатора при последующей осушке газа.

При определении концентрации водорода в сложных смесях хлорного производства (H_2 до 4 %, Cl_2 от 45 до 98 %, CO_2 до 20 %, остальное

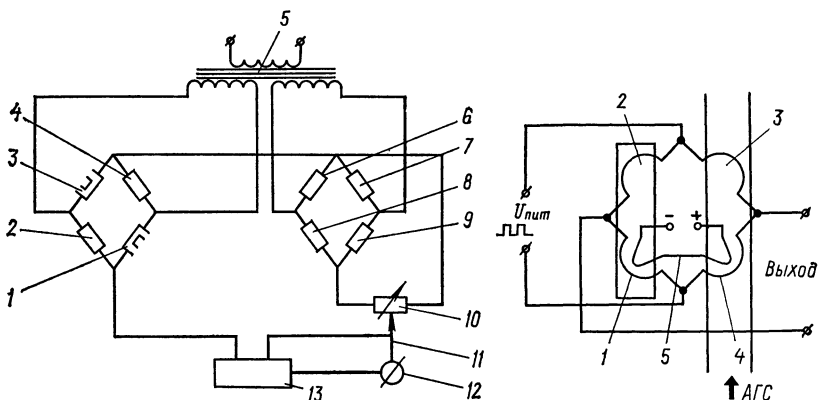


Рис. 15. Двухмостовая логометрическая схема:

1, 3 — проточные измерительные камеры с рабочими ЧЭ; 2, 4 — герметичные (сравнительные) камеры с сравнительными ЧЭ; 5 — трансформатор; 6, 9 — камеры, заполненные газовой смесью, соответствующей концу шкалы; 7, 8 — камеры, заполненные газовой смесью, соответствующей началу шкалы; 10 — реохорд; 11 — поводок (подвижной контакт) реохорда; 12 — реверсивный двигатель; 13 — усилитель

Рис. 16. Измерительная схема газоанализатора Hydros:

1, 2 — сравнительные терморезисторы; 3, 4 — рабочие терморезисторы; 5 — нагреватель

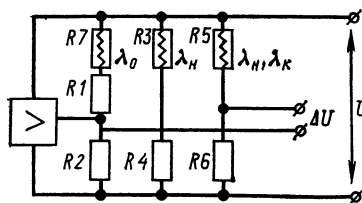


Рис. 17. Двухмостовая дифференциальная схема, используемая при $\lambda_k/\lambda_n > 1$. R_1, R_2, R_4, R_6 — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; R_3, R_5 — U_k сравнительный и рабочий чувствительные элементы соответственно; R_7 — терморезистор, устанавливаемый в измерительной камере, заполненной воздухом

азот) водород заменяют на HCl по реакции:



которую проводят в кварцевом реакторе при ультрафиолетовом облучении.

Бесьма эффективным является также способ удаления водорода из АГС на разделительных мембранах из палладия и палладиевых сплавов, однако использование этого способа затруднено тем, что мембрана должна быть нагрета до 250—500 °С, что для ряда смесей с водородом является небезопасным [120].

Двухмостовые дифференциальные схемы [101, 121, 122], построенные на базе компенсационного моста с постоянной температурой терморезистора (рис. 8), позволяют не только уменьшить погрешность анализатора от присутствия в АГС неопределяемых компонентов, но и обеспечить одновременное определение концентрации двух компонентов в многокомпонентной газовой смеси. Такие типовые схемы приведены на рис. 17 и 18. Первая из этих схем используется при

$$\lambda_k/\lambda_n > 1,$$

а вторая — при

$$\lambda_k/\lambda_n < 1,$$

где λ_k — теплопроводность определяемого компонента; λ_n — теплопроводность АГС, из которой удален определяемый компонент.

Дифференциальный неравновесный измерительный мост (рис. 16) содержит рабочий терморезистор R_5 , сравнительный терморезистор R_3 и два резистора с постоянными сопротивлениями R_4, R_6 . При $\lambda_k/\lambda_n > 1$ сигнал U_1 , снимаемый с диагонали съема этого моста, является функцией концентрации определяемого компонента АГС. Сравнительный терморезистор R_3 одновременно является составной частью компенсационного моста, состоящего из R_1, R_2, R_3, R_4, R_7 , напряжение которого изменяется автоматически при изменении концентрации неопределенных компонентов в сравнительном газе и изменяет чувствительность дифференциального моста, компенсируя таким образом влияние неопределяемых компонентов. Терморезистор R_7 , установленный в измерительной камере, заполненной воздухом, позволяет регулировать уровень компенсации выбором значений сопротивлений резисторов R_1 и R_2 .

При $\lambda_k/\lambda_n < 1$ компенсация влияния неопределенных компонентов достигается в схеме рис. 18, в которой измерительный неравновесный мост R_1, R_2, R_5, R_7 (R_2 — рабочий, R_6 — сравнительный терморезисторы) питается разностью между стабилизированным напряжением, снимаемым со стабилизатора СН и напряжением U_2 , формируемым компенсационным из-

Таблица 7. Характеристика газоанализаторов ТКГ

Газоанализаторы	Анализируемая газовая смесь	Пределы измерения, объемные доли, %	Основная погрешность, % (от диапазона измерения)
ТКГ-4Б	Азотоводородная смесь в производстве синтетического аммиака	50—80	± 2
ТКГ-4В	Газ гибридных печей в производстве синтетического каучука	0—20	± 5
ТКГ-4И	Водородокислородные смеси	0—10	± 5
ТКГ-4Н	Газообразный аммиак	0—1	± 10
ТКГ-5Б	Сырой аргон	0—5	± 5

мерительным мостом R_3, R_4, R_7, R_8 , содержащим сравнительный терморезистор R_7 . Выходные сигналы U_1 и U_2 являются функциями концентрации определяемого и фонового компонента соответственно.

Для повышения избирательности используются также терморезисторы, нагретые до различных температур, измерительные камеры с развитой конвекцией и с конвекцией в электрическом поле [123].

Термокондуктометрические газоанализаторы ТКГ. Эти газоанализаторы широко применяются в различных отраслях промышленности (табл. 7). В газоанализаторах использована измерительная схема неравновесного моста; причем в приборах серии ТКГ-4 сравнительная камера заполнена воздухом, а в приборах ТКГ-5 — сравнительным газом, из которого удален определяемый компонент.

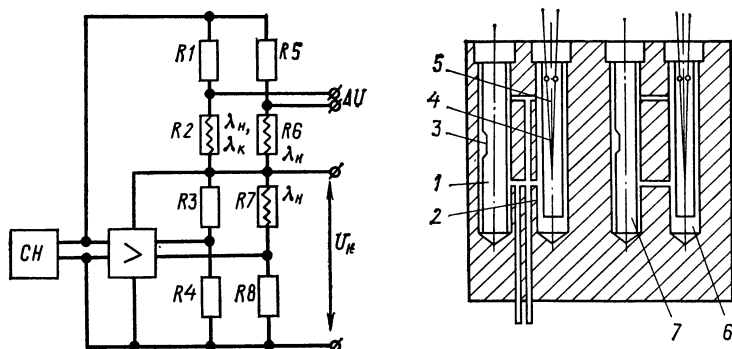


Рис. 18. Двухмостовая дифференциальная схема, используемая при $\lambda_k \lambda_n < 1$. R_1, R_3, R_4, R_5, R_8 — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; R_2, R_6 — рабочий и сравнительный чувствительные элементы соответственно; СН — стабилизатор напряжения; R_7 — то же, что и на рис. 17

Рис. 19. Измерительная камера прибора ТКГ:

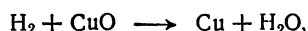
1 — гильза терморезистора; 2, 6 — сравнительные камеры; 3, 7 — рабочие камеры; 4, 5 — нити терморезистора

Таблица 8. Характеристика преобразователей ДТ для определения концентрации водорода

Преобразователи	Анализируемая газовая смесь	Пределы измерения, объемные доли, %	Основная погрешность, % (от диапазона измерения)
ДТ 1121-V4	Аммиак	0—1	± 10
ДТ 2122-IV4	Аргон с азотом (азот 0—15 объемные доли, %)	0—5	± 4,0
ДТ 4121	Азот	50—80	± 2,0

Питание измерительного моста осуществляется от стабилизатора тока, а измерительная камера (рис. 19) термостатирована, причем датчиком системы термостатирования служит контактный термометр.

В комплекте прибора ТКГ-4 использованы устройства для отбора, очистки и ручного регулирования расхода АГС. В комплекте ТКГ-5, кроме того, использованы устройства для удаления определяемого компонента из АГС. Для определения концентрации водорода в сыром аргоне используется реакция восстановления оксида меди водородом при температуре 800 °С:



с последующим удалением влаги.

Выходной сигнал газоанализаторов 0—10 мВ постоянного тока регистрируется автоматически потенциометром, входящим в комплект прибора.

Преобразователи ДТ. Эти преобразователи эксплуатируются в химической и других отраслях промышленности наряду с газоанализаторами ТКГ-4 и ТКГ-5 (табл. 8).

Измерительная схема преобразователя ДТ, так же как и аналогичные схемы приборов ТКГ-4 и ТКГ-5 выполнена с использованием неравновесного моста с термостатированным измерительным блоком. По сравнению с приборами ТКГ-4 и ТКГ-5 улучшены следующие конструктивные и технические характеристики:

использованы остекленные терморезисторы, исключающие возможность разрушения терморезистора вследствие воздействия агрессивных сред;

улучшен и доведен до 200 коэффициент стабилизации тока, питающего измерительный мост;

предусмотрена автоматическая защита терморезисторов от перегрева, отключающая питание измерительного моста при повышении температуры терморезистора выше заданного предельного значения.

В соответствии с проведенными и конструктивными улучшениями увеличено до 15 суток (вместо 1 суток у ТКГ-4 и ТКГ-5) время работы преобразователя без ручной корректировки.

В отличие от преобразователей ДТ 1121-V4 и ДТ 4121 измерительная схема преобразователя ДТ 2122-IV4 построена по дифференциальной схеме.

Выходной сигнал преобразователя 0—10 мВ постоянного тока.

Преобразователи ДИСК. В основу преобразователей ДИСК положена схема измерительного моста с постоянной температурой терморезистора [101].

Они представляют собой унифицированные многоблочные стационарные непрерывнодействующие автоматические средства измерения промышленного типа.

Преобразователи ДИСК-101, ДИСК-201, ДИСК-301 и ДИСК-302 (табл. 9) имеют три базовых модели: ДИСК-10, ДИСК-20, ДИСК-30.

Первая из них — ДИСК-10 (для определения концентрации водорода ДИСК-101) — однотрактная и предназначена для определения концентраций одного из компонентов АГС. Две другие — ДИСК-20 (для определения концентраций водорода и аргона ДИСК-201) и ДИСК-30 (для определения концентраций водорода и аммиака ДИСК-301 и ДИСК-302) выполнены по двухмостовой дифференциальной измерительной схеме, и являются двухтрактными. Эти две модели обеспечивают одновременное определение концентраций двух компонентов в многокомпонентной АГС.

Схемные и конструктивные решения по всем моделям и исполнениям преобразователей унифицированы и обеспечивают следующие технические характеристики:

линейную номинальную статическую характеристику по всем диапазонам измерения;

выходной сигнал 0—5 мА или 0—10 В постоянного тока;

время работы без ручной корректировки не менее 30 суток;

автоматическую компенсацию влияния неопределенных компонентов для моделей ДИСК-20 и ДИСК-30.

Функциональная схема преобразователя ДИСК-10 представлена на рис. 20. Преобразователь состоит из двух блоков — измерительного 9 и электронного 5. В блоке 9 размещен измерительный мост, состоящий из терморезистора 15, двух резисторов с постоянными сопротивлениями 12, 13, линейризирующей цепи, состоящей из резисторов с постоянными сопротивлениями 14, 17 и терморезистора 16, размещенного в закрытой камере,

Таблица 9. Характеристика преобразователя ДИСК

Модификации	Анализируемая газовая смесь	Пределы измерения, объемные доли, %	Основная погрешность, % (от диапазона измерения)
ДИСК-101	Смесь водорода с аммиаком	0—1	±10
ДИСК-201	Смесь водорода, аргона и азота	0—5	±4,0
ДИСК-301	Смесь аммиака, водорода и азота	50—80	±2,0
ДИСК-302	Смесь аммиака, водорода и азота	50—80	±2,0

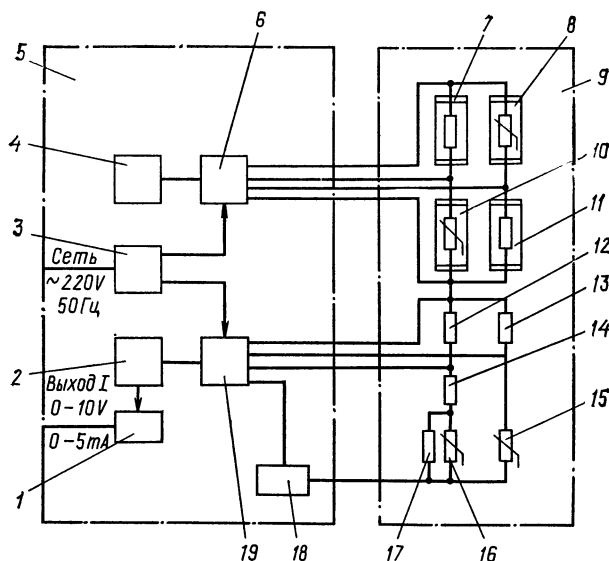


Рис. 20. Функциональная схема преобразователя ДИСК-10:

1 — усилитель нормирующий; 2 — блок регулировок; 3 — стабилизатор; 4 — устройство сигнализации; 5 — электронный блок; 6, 19 — регуляторы напряжения; 7, 11 — нагреватели термостата; 8, 10 — нагреватели термостата медные; 9 — измерительный блок; 12, 13, 14, 17 — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; 15 — рабочий терморезистор; 16 — терморезистор линеаризатора; 18 — согласующий делитель.

заполненной воздухом. Линейность номинальной статической характеристики каждого исполнения преобразователя обеспечивается соответствующим выбором значений сопротивлений резисторов 14 и 17.

В измерительном блоке размещены также нагревательные элементы термостата: манганиновые нагреватели 7, 11 и медные нагреватели 8, 10, объединенные в мостовую схему. При комнатных температурах активное сопротивление медных обмоток меньше, чем манганиновых; равенство значений сопротивлений наступает при температуре термостатирования $60 \pm 2^\circ\text{C}$.

Расположенные в электронном блоке 5 регуляторы напряжения 6 и 19 поддерживают мост термостата и измерительный мост в равновесии, обеспечивая постоянную температуру медных обмоток термостата и за счет этого температуры термостатирования и терморезистора 15 имеют строго определенное значение. Напряжение питания моста термостата может изменяться от температуры окружающей среды (при увеличении температуры окружающей среды напряжение уменьшается). Напряжение измерительного моста также изменяется в зависимости от состава и теплопроводности АГС (при увеличении теплопроводности напряжение увеличивается) и является функцией концентрации определяемого компонента АГС.

Разностный сигнал между этим напряжением и опорным, соответствующий нулевой концентрации определяемого компонента, поступает в

блок регулировок 2, подается на вход нормирующего усилителя 1, который формирует выходные сигналы 0—5 мА и 0—10 В.

Устройство сигнализации 4 предназначено для визуального контроля нормального функционирования термостата; согласующий усилитель 18 используется для компенсации активного сопротивления кабельной трассы, соединяющей между собой измерительный и электронный блоки. Стабилизатор 3 обеспечивает питание функциональных блоков преобразователя.

В преобразователе ДИСК-201 (см. рис. 21) равновесный измерительный мост содержит терморезистор 17, омываемый сравнительным газом (смесь аргона и азота), компенсационный резистор 16, помещенный в закрытую камеру, заполненную воздухом, а также резисторы с постоянным значением сопротивлений 12, 13, 15 и 19. Регулятор 22 поддерживает равновесное состояние этого моста и изменяет его напряжение в соответствии со значением концентрации аргона в сравнительном газе, формируя через блок регулировок 21 и нормирующий усилитель 1 выходной сигнал, пропорциональный концентрации аргона. Рабочий терморезистор 18 размещен в камере, омываемой трехкомпонентной смесью (водород, аргон и азот) и образует с терморезистором 17 и резисторами 13 и 14 второй мост

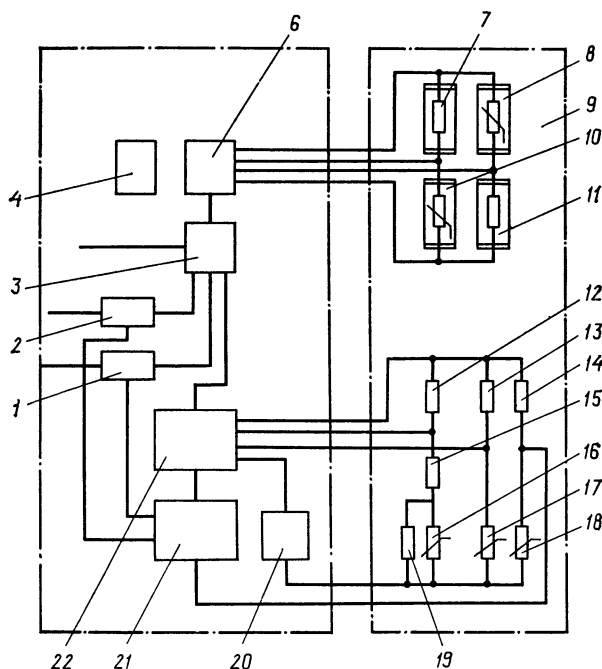


Рис. 21. Функциональная схема преобразователя ДИСК-201:

1, 2 — усилители нормирующие; 3 — стабилизатор; 4 — устройство сигнализации; 5 — электронный блок; 6, 22 — регуляторы напряжения; 7, 11 — нагреватели термостата манганиновые; 8, 10 — нагреватели термостата медные; 9 — измерительный блок; 12, 13, 14, 15, 19 — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; 16, 17 — терморезисторы компенсационный и сравнительный соответственно; 18 — терморезистор рабочий; 20 — согласующий делитель; 21 — блок регулировок

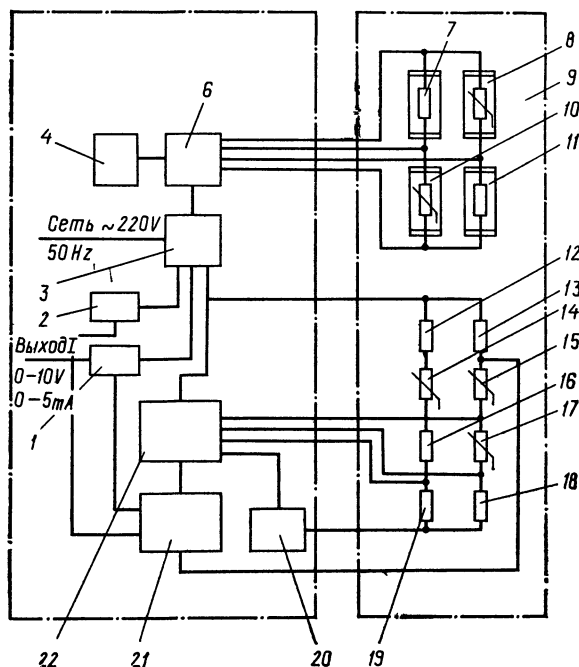


Рис. 22 Функциональная схема преобразователя ДИСК-30:

1, 2 — усилители нормирующие; 3 — стабилизатор; 4 — устройство сигнализации; 5 — электронный блок; 6 — регулятор напряжения; 7, 11 — нагреватели термостата манганиновые, 8, 10 — нагреватели термостата медные; 9 — измерительный блок; 12, 13, 16, 19 — резисторы с постоянными значениями сопротивлений, 14, 17 — терморезисторы сравнительные; 15 — терморезистор рабочий; 20 — согласующий делитель; 21 — блок регулировок

(неравновесный) напряжение в диагонали съема которого пропорционально концентрации водорода в АГС. Формирование выходного сигнала по водороду идет через блок регулировок 21 и нормирующий усилитель 2. Поскольку неравновесный мост питается напряжением, формируемым регулятором 22, то при увеличении концентрации аргона чувствительность неравновесного моста к водороду возрастает, а напряжение питания моста падает, автоматически компенсируя зависимость результатов определения концентрации водорода от изменения концентрации аргона.

Регулирование компенсационного воздействия обеспечивается выбором значений сопротивлений резисторов 15 и 19, установленных в одном плече моста с компенсационным терморезистором 16.

Назначение, схема и конструкция остальных функциональных блоков преобразователя ДИСК-201 аналогичны преобразователю ДИСК-10.

В двухтактном преобразователе ДИСК-30 (см. рис. 22) функциональные узлы электронного блока те же, что и в ДИСК-101. Равновесный мост этого преобразователя содержит сравнительный терморезистор 17, омываемый сравнительным газом (водород, азот) и резисторы с постоянными значениями сопротивлений 16, 18, 19, а неравновесный мост содер-

жит второй сравнительный терморезистор 14, рабочий терморезистор 15, омываемый трехкомпонентным АГС (водород, азот, аммиак) и резисторы с постоянными значениями сопротивлений 12, 13, причем неравновесный мост питается разностью напряжений между выходным напряжением стабилизатора 3 и напряжением с выхода регулятора 22, изменяющейся от значений концентрации водорода в АГС и сравнительном газе, чем достигается независимость определения концентрации аммиака от изменения концентрации водорода. Выходной сигнал по аммиаку формируется с диагонали съема неравновесного моста через блок регулировок 21 и нормирующий усилитель 2, а выходной сигнал по водороду — с выхода регулятора 22 через блок регулировок 21 и нормирующий усилитель 1.

Система ВХЛ-1 представляет собой комплекс технических средств, используемых при определении концентрации водорода в технологической многокомпонентной газовой смеси с концентрацией хлора 45 объемных долей, %.

Система состоит из измерительного устройства — преобразователя ДИСК-11 и комплекта изделий и монтажных частей, предназначенных для поддержания заданных параметров давления и расхода пробы АГС.

Система имеет различные модификации в зависимости от применяемых преобразователей и диапазона измерений (табл. 10).

Функциональная схема системы изображена на рис. 23. Для приведения параметров смеси к условиям, необходимым для нормального функционирования преобразователя, в систему входят элементы подготовки пробы АГС.

Регулирование расхода байпасного и прошедшего через преобразователь хлор-газа осуществляется дросселями 3 и 4. Запорные вентили 1 и 13 и панель дистанционного управления 12 представляют собой общепромышленные устройства и предназначены для отключения хлора и продувочного воздуха от технологических линий.

Все детали, входящие в состав системы, предназначены для длительной эксплуатации в условиях хлорного производства, поэтому узлы подготовки газа и преобразователь ДИСК-11 по газовому тракту выполнены из материалов, стойких к воздействию хлора.

Анализируемый хлор-газ из точки отбора пробы под избыточным давлением $(0,5 \div 3) \cdot 9,8 \cdot 10^4$ Па проходит через запорный вентиль 1, очищается фильтром 2 и поступает в дроссель 3, где он разделяется на два потока.

Таблица 10. Характеристика системы ВХЛ-1 и преобразователя ДИСК-11

Системы	Преобразователи	Пределы измерения, объемные доли, %	Основная погрешность, % (от диапазона измерения)
ВХЛ-1-1	ДИСК-11-1	0—1	± 10
ВХЛ-1-2	ДИСК-11-2	0—2	$\pm 6,0$
ВХЛ-1-3	ДИСК-11-3	0—4	$\pm 4,0$

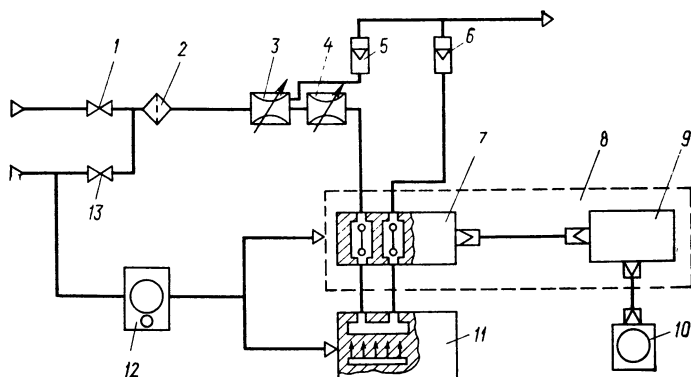


Рис. 23. Функциональная схема системы ВХЛ-1:

1, 13 — запорные вентили; 2 — фильтр; 3, 4 — дроссели; 5, 6 — ротаметры; 7 — измерительный блок; 8 — газоанализатор ДИСК-11; 9 — электронный блок; 10 — регистрирующий прибор; 11 — блок выжигания; 12 — панель дистанционного управления

Один поток с расходом от $11,1 \cdot 10^{-3}$ до $25,0 \cdot 10^{-3}$ л/с, пройдя через ротаметр 5, сбрасывается через штуцер «Сброс» в технологическую линию.

Второй поток с расходом от $1,39 \cdot 10^{-3}$ до $4,17 \cdot 10^{-3}$ л/с, пройдя через дроссель 4, рабочую камеру измерительного блока 7, блок выжигания водорода 11, сравнительную камеру измерительного блока 7, ротаметр 6, также сбрасывается в технологическую линию.

Удаление водорода из пробы АГС происходит в блоке выжигания 11, которое происходит за счет реакции водорода с хлором с образованием хлороводорода. После анализа систему ВХЛ-1 необходимо продуть сухим и очищенным воздухом.

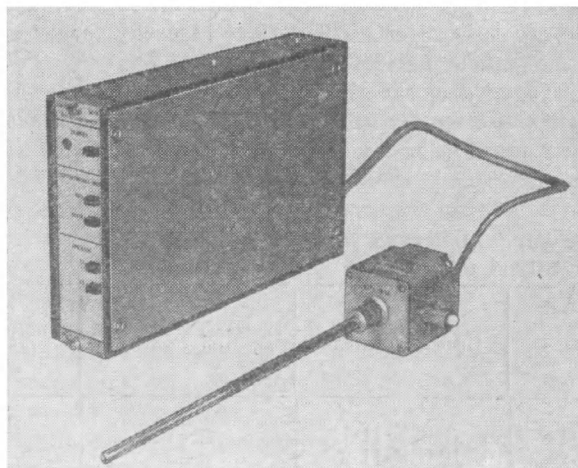


Рис. 24. Внешний вид преобразователя ТЕМП

Воздух для продувки — сухой и очищенный воздух КИП — поступает в систему через входной штуцер и запорный вентиль 13.

Контроль и регулировка расхода продувочного газа через блоки 7 и 11 осуществляется на панели дистанционного управления 12.

Преобразователь ДИСК-11 устроен аналогично ДИСК-201 (рис. 24). Двухмостовая измерительная схема этого преобразователя обеспечивает значительное уменьшение влияния изменяющейся концентрации хлора на результаты определения концентрации водорода. Особенности ДИСК-11 по сравнению с ДИСК-201 являются:

применение остеклованных терморезисторов Э4-0, Э4-3 вместо Э4-М в преобразователе ДИСК-201 с целью обеспечения коррозионной устойчивости к сухому и влажному хлору;

формирование выходного сигнала только по тракту определения концентрации водорода; выходной сигнал составляет 0—10 мВ постоянного тока;

конструктивное исполнение измерительного блока обеспечивает его коррозионную устойчивость к сухому и влажному хлору, так как все поверхности, соприкасающиеся с пробой АГС, выполнены из стекла или фторопласта;

корпус электронного блока герметичен.

Преобразователь ТЕМП предназначен для определения концентрации метана в газовой смеси азота с метаном при экспериментальных исследованиях среды в псевдоожиженном и барботажном слоях в составе автоматизированной системы исследований АСИ-СИГМА [124—132].

Преобразователь представляет собой стационарное автоматическое многооблачное средство измерения циклического действия.

Преобразователь имеет два диапазона измерений 1:1 и 1:5.

Преобразователь ТЕМП отградуирован на метан, но его можно использовать и для определения концентрации других веществ, в том числе водорода в бинарных газовых смесях в двух диапазонах измерения (объемные доли, %): 0—1,3 и 0—6,6.

При подаче на вход преобразователя ТЕМП, например, азотоводородной смеси для определения концентрации водорода необходимо сделать пересчет по следующей формуле:

$$C_{H_2} = (0,133 \pm 0,003) C_{CH_4} \quad (49)$$

где C_{H_2} — концентрация водорода в пробе АГС, об. доли %; C_{CH_4} — значение концентрации метана в азоте, соответствующее выходному сигналу по номинальной статической характеристике, объемные доли, %.

Преобразователь имеет унифицированный выходной сигнал от 0 до 10 В постоянного тока.

Время непрерывной работы преобразователя (цикл) не более 10 минут. Время между двумя последовательными циклами не более 1 мин.

Время стабильности выходного сигнала без корректировки 10 мин.

Преобразователь отличается высоким быстродействием — постоянная времени не превышает 0,05 с.

Он снабжен системой автоматической корректировки, срабатывающей перед каждым циклом измерения при поступлении в преобразователь азота (воздуха).

Принцип работы преобразователя основан на изменении температуры (а следовательно, и сопротивления) резистора в зависимости от изменения концентрации определяемого компонента.

Преобразователь состоит из блоков Б1-ТК и Б2-ТК (см. рис. 24).

Рабочий терморезистор в блоке Б1-ТК выполнен из вольфрамовой нити диаметром 40 мкм и работает в режиме постоянной температуры.

Уменьшение погрешности от изменения температуры обеспечивается компенсационным медным терморезистором, намотанным на корпус блока Б1-ТК, а уменьшение расхода газа включением в измерительный мост нихромовой нити, расположенной по газовому тракту перед рабочим терморезистором.

Стационарный газоанализатор ТП 1120. Предназначен для непрерывного автоматического определения концентрации молекулярного водорода в многокомпонентных газовых смесях при условии постоянного соотношения между неопределяемыми компонентами.

Проба анализируемой газовой смеси кроме водорода может содержать оксид и диоксид углерода, азот, метан (в любых концентрациях) и кислород в концентрации, исключающей возможность образования взрывоопасных смесей.

Подробные данные о технических и метрологических характеристиках этого газоанализатора приведены в «Приложении».

Газоанализатор может быть использован как для технологического контроля производственных процессов в химической, нефтеперерабатывающей, энергетической и других отраслях промышленности, так и в системах автоматического регулирования, контроля или в системах сигнализации.

Измерительная схема газоанализатора представляет собой мостовую схему, состоящую из двух мостов — рабочего и сравнительного (рис. 15). Мосты питаются от двух вторичных обмоток одного и того же трансформатора 5. Чувствительные элементы (платиновая нить) рабочего моста 3 и 1 находятся в открытых стеклянных ампулах и омываются пробой АГС, а чувствительные элементы 2 и 4 в запаянных стеклянных ампулах, заполненных газовой смесью, соответствующей нижнему пределу измерения. Чувствительные элементы сравнительного моста находятся в запаянных стеклянных ампулах, заполненных : 6 и 9 — газовой смесью, соответствующей верхнему пределу измерения, 7 и 8 — смесью, соответствующей нижнему пределу измерения.

В измерительную диагональ сравнительного моста включен реохорд 10 с подвижным контактом 11. Измерительная диагональ рабочего моста одной точкой подключена к началу реохорда, другой точкой, через управляющий реверсивный двигатель 12 и усилитель 13 — к подвижному контакту реохорда.

При наличии водорода в пробе АГС в измерительной диагонали рабочего моста появляется напряжение, пропорциональное концентрации водорода. При равновесии схемы напряжение в измерительной диагонали

рабочего моста уравнивается частью напряжения, снимаемого с реохорда, и напряжение на входе усилителя равно нулю.

При изменении концентрации водорода в пробе АГС напряжение в измерительной диагонали рабочего моста меняется, и на входе усилителя создается напряжение, которое приводит в действие реверсивный двигатель, перемещающий движок реохорда.

Движок перемещается по реохорду до тех пор, пока напряжение в измерительной диагонали рабочего моста не уравнивается напряжением на соответствующем участке реохорда. С движком реохорда кинематически связан указатель, показывающий концентрацию водорода по шкале.

Стационарный автоматический газоанализатор ГАК-1. Предназначен для непрерывного определения концентрации оксида и диоксида углерода, а также водорода в колошниковом газе доменных печей.

В газоанализаторе реализованы два метода анализа состава: оптико-абсорбционный в ИК-области спектра (для определения концентрации оксида и диоксида углерода) и термокондуктометрический (для определения концентрации молекулярного водорода на базе вышеописанного газоанализатора ТП 1120).

Газоанализаторы ТП 1116М и ТП 1116У4 автоматические, показывающие. Предназначены для непрерывного определения концентрации молекулярного водорода в воздухе производственных помещений.

Газоанализаторы обеспечивают:

автоматический непрерывный отбор газовой смеси для анализа поочередно из четырех точек. Полный цикл отбора проб со всех четырех точек составляет 8 мин (по 2 мин от каждой точки). При выключенном механизме автоматического отбора проб анализ производится от одной из подключенных вручную точек;

размыкание I группы контактов и замыкание II и III групп контактов сигнальной системы электронного показывающего прибора при достижении в пробе АГС трех установленных значений концентраций водорода;

дублирование показаний на расстоянии до 100 м и с одновременной световой сигнализацией отбора проб АГС.

В газоанализаторах ТП 1116М и 1116У4 применена измерительная схема, аналогичная схеме ТП 1120.

В качестве чувствительного элемента в газоанализаторах применена платиновая нить, нагреваемая электрическим током.

Газоанализаторы выпускают в щитовом исполнении.

На лицевой стороне щита размещены приемник, распределительный блок газа, ротаметр. В нижней задней части щита установлены ротаметр, стабилизатор напряжения и дроссель.

Ротаметр с фильтром и запорно-регулирующий клапан, установленные между распределительным блоком и приемником, обеспечивают расход газа через приемник (1,5 л/мин) и контроль за его расходом.

Избыточная часть пробы АГС проходит по байпасному трубопроводу с дросселем и сбрасывается через ротаметр в газоотводный трубопровод.

Клапан-переключитель можно использовать для переключения прибора с пробы АГС на чистый воздух при проверке нуля газоанализатора,

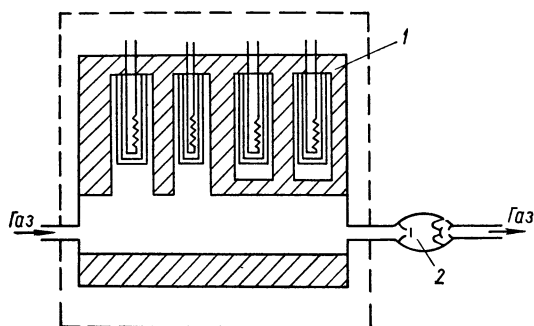


Рис. 25. Газовая схема газоанализатора ТП 1123:
1 — блок чувствительных элементов; 2 — ручной насос

Проба АГС подается в приемник через входной штуцер, проходит блок плечевых элементов, омывая все открытые и запаянные ампулы с чувствительными элементами, затем протекает через выходной штуцер, газопровод, ротаметр, выходной клапан распределительного блока, огнепреградители, установленные на выходной линии, и попадает обратно в точку отбора.

Стационарный автоматический газоанализатор ТП 1117 предназначен для определения концентрации молекулярного водорода в невзрывоопасной газовой среде кислородного коллектора электролизных установок. Пределы измерения от 0 до 3 об. долей, %.

Принципиальная электрическая схема газоанализатора аналогична схеме ТП 1116М.

Переносной газоанализатор ТП 1123 периодического действия. Предназначен для определения концентрации молекулярного водорода во влажных газовых средах.

Питание газоанализатора осуществляется от автономного источника постоянного тока или от сети переменного тока.

Газовая схема прибора изображена на рис. 25, а принципиальная электрическая схема — на рис. 26.

Рабочий мост образован чувствительными элементами (ЧЭ) 12, 13, резисторами 6, 8 и реостатом 16 с шунтом 15.

Сравнительный мост образован чувствительными элементами 4, 5 и резисторами 6, 8 (общими с рабочим мостом).

В измерительную диагональ сравнительного моста включены реохорд 2 и градуировочный резистор 3. Резисторы 14 и 7 служат для компенсации влияния напряжения питания. Резистор 14 может быть включен параллельно ЧЭ 12 или 13, а резистор 7 — последовательно с ЧЭ 4 или 5.

Резисторы 10 и 9 предназначены для компенсации влияния колебаний температуры окружающей среды.

ЧЭ 13 рабочего моста находится в запаянной ампуле, заполненной воздухом нормального состава, ЧЭ 12 помещен в открытую ампулу, в которую при измерениях поступает проба АГС.

Чувствительные элементы сравнительного моста находятся в запаянных ампулах, одна из которых заполнена атмосферным воздухом (ампула с элементом 4), другая — газовой смесью, содержащей водород с концен-

трацией, соответствующей верхнему пределу измерения (ампула с элементом 5).

Напряжение в диагонали рабочего моста уравнивается напряжением, снимаемым с движка реохорда 2. Каждому значению концентрации водорода в пробе АГС соответствует определенное равновесное положение схемы.

Таким образом, определение концентрации водорода в пробе АГС (воздуха) сводится к сравнению напряжения в диагонали рабочего моста с напряжением в диагонали сравнительного моста.

Момент равновесия фиксируется по гальванометру 1 типа М-118. С движком реохорда кинематически связана шкала, отградуированная в объемных долях водорода, %.

Батареи или блок питания подключается к контактам А и Б схемы. Подача питающего напряжения на измерительные мосты осуществляется выключателем 11, размыкающим одновременно цепь, шунтирующую гальванометр 1.

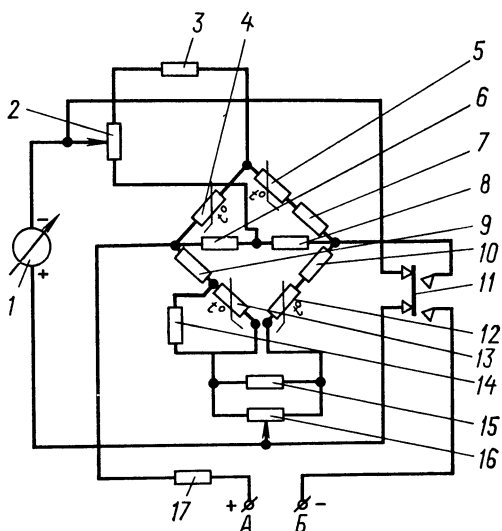
Искробезопасное исполнение обеспечивается установкой гасящего резистора 17 на входе питания и экранировкой трансформатора.

Газоанализатор ТП 1133-1. Предназначен для непрерывного определения объемной доли водорода в составе средств взрывобезопасных аккумуляторных электровозов, а также в качестве сигнализатора при достижении двух заданных значений концентрации водорода ($2,5 \pm 0,2$ и $1,3 \pm 0,2$ объемных долей, %). Может быть использован для управления системой принудительного удаления водорода или другими исполнительными устройствами.

Газоанализатор содержит первичный преобразователь, устанавливаемый непосредственно внутри батарейного ящика электровоза, блок измерения, устанавливаемый во взрывонепроницаемом отсеке батарейного ящика, блок с дублирующим показывающим прибором.

Рис. 26. Принципиальная электрическая схема газоанализатора ТП 1123:

1 — гальванометр; 2 — реохорд; 3 — градуировочный резистор; 4, 5 — чувствительные элементы сравнительного моста; 6, 7, 8, 9, 10, 14, 17 — резисторы с постоянными значениями сопротивлений; 11 — выключатель; 12, 13 — чувствительные элементы рабочего моста; 15 — шунт; 16 — реостат



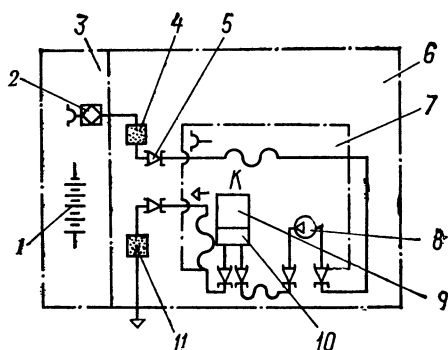


Рис. 27. Пневматическая схема газоанализатора ТП 1133-1:

1 — аккумуляторная батарея; 2 — фильтр; 3 — электровоз; 4, 11 — огнепреградители; 5 — дроссель; 6 — взрывонепроницаемый приборный отсек; 7 — газоанализатор; 8 — побудитель расхода; 9 — камера; 10 — первичный преобразователь; К — камера

Первичный преобразователь представляет собой мостовую схему, составленную из четырех платиновых терморезисторов — чувствительных элементов.

Сигнал первичного преобразователя, изменяющийся от 0 до

15 мВ при изменении концентрации водорода от 0 до 6 объемных долей, %, поступает на усилитель переменного тока и регистрируется фазовым детектором и окончательно усиливается по постоянному току до выходного напряжения 0—5 В операционным усилителем.

Это напряжение передается:

на измерительный показывающий прибор, проградуированный в объемных долях водорода, %;

на клеммы сигнала информационной связи (унифицированный выход);

на вход порогового устройства, выполненного на операционном усилителе.

Пневматическая схема газоанализатора с элементами, обеспечивающими взрывозащиту его газового тракта, представлена на рис. 27.

Из взрывонепроницаемой оболочки аккумуляторной батареи 1 электровоза 3 проба АГС через фильтр 2, огнепреградитель 4, смонтированный во взрывонепроницаемый приборный отсек (оболочку) 6 и гибкий резиновый трубопровод поступает в газоанализатор 7. Движение пробы АГС обеспечивается ротаметром 8, из которого она поступает в камеру К. На камере смонтирован первичный преобразователь 9 диффузионного типа. Прошедшая через камеру К проба АГС выводится из газоанализатора и через огнепреградитель 11, смонтированный также как и огнепреградитель 4 в приборный отсек 6, сбрасывается в атмосферу.

Для периодической проверки метрологических характеристик газоанализатора в его комплект включен блок контроля с поверочными газовыми смесями.

Стационарный автоматический газоанализатор ТП 5501-1. Предназначен для определения концентрации молекулярного водорода, диоксида углерода или метана во взрывобезопасных бинарных газовых смесях.

Измерительная схема газоанализатора выполнена по блочно-модульному принципу.

В качестве чувствительного элемента в газоанализаторе применена платиновая спираль, покрытая стеклом.

Конструкция газоанализатора ТП 5501-1 позволяет производить его настенный или утопленный монтаж.

В газоанализаторе ТП 5501-1 реализованы те же схемы и конструктивные решения, что и в рассмотренных выше.

Технические и метрологические характеристики газоанализатора:

Пределы измерения по водороду, объемные доли, %	0—1; 0—2; 0—3; 0—5; 0—10; 0—20; 0—60; 0—100; 60—100; 80—100; 90—100; 95—100
Основная погрешность, приведенная к верхнему пределу измерения, %:	
для пределов:	
0—1	± 10
0—2 и 0—3	$\pm 4,0$
для остальных	$\pm 2,5$
Время начала реагирования, с	3,0
Постоянная времени, с	9,0
Время переходного процесса, с	20,0
Полное время установления показаний, с	30,0
Масса газоанализатора (со вторичным прибором) кг	40
Мощность потребления (со вторичным прибором), Вт	105
Вероятность безотказной работы, за 2000 ч	0,86

Газоанализаторы Caldos 4T (ФРГ). Предназначены для определения концентраций различных веществ в бинарных и квазибинарных газовых смесях, в том числе водорода (табл. 11).

Газоанализатор выпускают отградуированным на определенный компонент (кроме водорода и на аргон, диоксид углерода и серы, а также на аммиак); максимальное количество диапазонов на каждом приборе — 2, а максимальный динамический диапазон 1 : 5.

Возможны диапазоны с подавленным нулем (отличным от нуля нижним пределом измерения).

Измерительная схема газоанализатора представляет собой неравновесный мост Уитстона с четырьмя платиновыми терморезисторами.

Для уменьшения влияния температуры блок чувствительных элементов термостатирован. В качестве датчика температуры применяется ртутно-контактный термометр, который коммутирует ток нагрева через газоразрядную лампу.

Все элементы газоанализатора размещены в жестком литом корпусе. На передней панели размещен миллиамперметр для контроля тока питания моста.

Таблица 11. Характеристики газоанализатора Caldos 4T

Анализируемая газовая смесь	Минимальный диапазон измерения, объемные доли, %	Сравнительный газ
Аргон + водород	0—1	Аргон
Азот или воздух + водород	0—0,5	Воздух
Колошниковый газ + водород	0—0,5	Воздух

В зависимости от конструкции прибора — с замкнутыми или проточными сравнительными камерами — предусматриваются два или четыре штуцера для подвода газа.

Блок измерительных ячеек состоит из измерительной и сравнительной камер, в которых установлены нагреваемые током проволоочные элементы, вплавленные в стекло.

Достоинство газоанализатора — конструкция чувствительных элементов и материалы газопроводов обеспечивают коррозионностойкость.

Проба АГС должна поступать в газоанализатор высушенная и очищенная от пыли. Температура пробы АГС составляет 0—35 °С. АГС, содержащие агрессивные газы, например, Cl_2 или SO_2 , должны быть предварительно осушены.

При колебаниях концентрации отдельных компонентов в АГС целесообразно применять дифференциальный способ. При этом пробу АГС сначала пропускают через измерительную камеру, а затем через поглотительную склянку, заполненную адсорбирующим материалом, пригодным для поглощения определяемого компонента, или через печь для сжигания. После этого пробу АГС подают в сравнительную камеру.

В комплект газоанализатора входят блок питания; индикаторный и (или) регистрирующий прибор; реометр с игольчатым вентилем, фильтр и холодильник; газовый нагнетательный насос; зонд для отбора пробы АГС (при контроле дымовых газов); редуктор давления (при использовании давлений АГС более $9,81 \cdot 10^4$ Па); трехполюсный сетевой переключатель.

Реометр следует размещать непосредственно на входных патрубках прибора. С помощью игольчатого вентиля скорость потока АГС устанавливают на уровне 30 л/ч (или 60 л/ч для целей регулирования).

Для тонкой фильтрации пробы АГС непосредственно перед игольчатым вентилем помещают мембранный фильтр.

Для безупречного функционирования газоанализатора решающее значение имеют очистка пробы АГС и удаление сконденсированной влаги.

Насос для подачи газа выбирают в соответствии с производственными условиями. Для чистых и неагрессивных проб АГС можно рекомендовать мембранный насос, для агрессивных — стеклянный инжектор.

Выбор зонда для отбора пробы АГС зависит в первую очередь от температуры мест отбора пробы.

При высоких температурах (400—1300 °С) применяют зонды с керамической трубкой или с паровой рубашкой.

Газоанализатор Caldos 4T выпускают в обычном и взрывозащищенном исполнении (Caldos 4T-Ex).

Имеются модификации газоанализатора настольного и настенного монтажа.

Газоанализатор Warneleitgerdt (ФРГ). Предназначен для определения концентрации водорода в газовых смесях при производстве гидроксил-амина, содержащих кроме водорода еще и азот, оксиды азота и метан.

Газоанализатор позволяет определять концентрацию водорода в пределах от 0 до 100 объемных долей, % и имеет четыре диапазона: 0—1; 55—70; 40—100; 95—100.

Конструктивно газоанализатор выполнен в двух корпусах. В меньшем

корпусе находится измерительный блок, включающий две камеры — рабочую и сравнительную, в которые установлены чувствительные элементы.

Для осушки воздуха, которым заполняется сравнительная камера, используются патроны, наполненные P_2O_5 или $NaOH$.

В случае определения высоких концентраций водорода применяется модификация газоанализатора, содержащего измерительный блок с четырьмя камерами — двумя рабочими и двумя сравнительными.

В качестве чувствительных элементов используют платиновые нити, нагреваемые электрическим током. Каждая платиновая нить натянута в направлении оси цилиндрической полый ячейки, укрепленной в металлическом блоке с газоподводящими и газоотводящими штуцерами.

Питание моста осуществляется стабилизатором с напряжением 10 В.

Выходное напряжение с диагонали съема моста подается на усилитель и его величина является функцией концентрации водорода в пробе АГС.

В большем корпусе расположены стабилизатор напряжения, измерительный и разделительный усилители и другие электрические устройства измерительного прибора.

Блок чувствительных элементов не термостатирован.

До поступления в прибор проба АГС проходит через холодильник с каплесборником, установленный в линии отбора. Перед газоанализатором установлены керамические фильтры, фильтры для очистки от механических примесей, ротаметр, а также гидрозатвор, чтобы обеспечить необходимый перепад давления на газоанализаторе.

Осушенная проба АГС (расход 12 л/ч) поступает в рабочие камеры измерительного блока.

В процессе текущего обслуживания контролируют ток питания моста и скорость подачи газа.

Один раз в 1—2 недели, с помощью поверочных газовых смесей (ПГС), следует проверять и регулировать нуль и чувствительность газоанализатора.

Газоанализатор WLF модель M52008 (ФРГ). Предназначен для определения концентрации как отдельных компонентов, так и суммы компонентов различных веществ в бинарных или псевдобинарных смесях.

С помощью газоанализатора WLF можно определить концентрацию водорода в азоте в диапазонах: 0—0,5; 0—1; 0—2; 0—3; 0—5 0—10; 0—20 и 0—30 объемных долей, %, а также в топочных, генераторных и других аналогичных газах в диапазонах: 0—5; 0—10; 0—20 и 0—30 объемных долей, %.

Измерительный блок имеет две измерительные и две сравнительные камеры, в которых находятся платиновые проволочные чувствительные элементы, нагреваемые постоянным током и включенные в мост Уитстона.

Для компенсации влияния температуры в измерительную диагональ съема моста включен терморезистор.

Чтобы уменьшить влияние изменяющейся влажности пробу АГС перед поступлением в измерительный блок осушают. В зависимости от состава АГС фильтры заполняют силикагелем, хлористым кальцием, негашеной известью, серной кислотой или фосфорным ангидридом.

При определении общей концентрации водорода и оксида углерода используют комбинацию термокондуктометрического и термохимического методов. В этом случае смесь пробы АГС и воздуха проходит через термохимическую ячейку с платиново-иридиевыми чувствительными элементами, нагретыми до 500 °С. Сравнительные ЧЭ омываются воздухом. Содержащиеся в смеси водород и оксид углерода в рабочей камере каталитически окисляются, изменяя при этом температуру и сопротивление ЧЭ, что приводит к разбалансу мостовой схемы. Сигнал, снимаемый с диагонали сьема моста, является функцией общей концентрации водорода и оксида углерода.

Газоанализатор монтируют на щитовых панелях. Для работы во взрывоопасной среде используется модель С74211 во взрывозащищенном исполнении.

Газоанализатор МНУ-12 (Япония). Предназначен для определения концентраций различных веществ в бинарных газовых смесях.

С помощью газоанализатора МНУ-12 можно определить концентрацию водорода в азоте (0—5 и 0—100 объемных долей, %) и в аргоне (0—5 и 0—100 объемных долей, %).

В качестве ЧЭ служит нагреваемая током вольфрамовая нить, имеющая большой срок службы (2—3 года).

Для уменьшения влияния температуры окружающей среды измерительная камера термостатирована.

Проба АГС до поступления в прибор должна быть приведена к следующим условиям: давление — атмосферное 1962 Па, температура — нормальная, запыленность — отсутствие.

Расход газа через прибор — постоянный в пределах от 50 до 2000 мл/мин (0,08—3,2 л/ч).

Проверка нуля и чувствительности прибора осуществляются с помощью ПГС, подаваемых в рабочую камеру.

При непрерывном определении концентрации одного и того же компонента проверку нуля и чувствительности проводят ежедневно.

Газоанализатор Hydros (ФРГ). Предназначен для определения концентраций различных компонентов в бинарных и квазибинарных смесях различных производств, а также в воздухе.

Достоинства газоанализатора Hydros:

устойчивое по отношению к высоким температурам измерительная камера, рассчитанная на длительную эксплуатацию при температуре до 210 °С;

высокая коррозионная стойкость в газоподводящем участке, за счет применения керамики;

высокое быстродействие ($T_{90} < 1,5$ с);

встроенный микропроцессор для компенсации влияния примесей;

измерительный блок и блок электроники могут быть разнесены на значительное расстояние, а измерительный блок можно даже поместить, например, в печь, где необходимо анализировать газовую смесь, или в очень агрессивную атмосферу.

В отличие от традиционных термокондуктометрических газоанализаторов, где в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) применяют нагреваем-

мую током проволоку из благородного металла, в газоанализаторе Hydros используют ЧЭ, в котором нагреватель и измеритель температуры разделены в пространстве. Такой прием практически устраняет зависимость показаний анализатора от мешающих компонентов (см. рис. 16).

Плечи моста содержат четыре платиновые проволоки, выполненные в виде петель и служащие в качестве чувствительных элементов. Резисторы 3 и 4 омываются пробой АГС, а резисторы 1 и 2 заключены в герметичный корпус, заполненный воздухом. Резисторы 1 и 4 нагреваются косвенно напряжением постоянного тока и постоянной мощности. Питание моста осуществляется импульсным напряжением частоты 450 Гц.

Конструктивно ЧЭ представляет собой проволоку, которая соответствующим образом и с постоянным зазором обвивает также волокнообразный нагревательный элемент. Вся конструкция миниатюрна (общий объем измерительной ячейки составляет менее 1 мм³) и заполняется газом посредством диффузии.

Такая конструкция обеспечивает большую надежность чувствительного элемента, так как отсутствуют какие-либо термические перегрузки измерительного элемента и измерение практически свободно от влияния газового потока.

Газоанализатор АНСА-2 (Япония). Предназначен для определения концентрации водорода в хлор-газе в электролитических ваннах. Он состоит из блока анализатора и блока регулирования, размещенных в отдельных корпусах, соединенных кабелем длиной не более 150 м.

В качестве ЧЭ служит нагреваемая током остеклованная платиновая проволока, включенная в мостовую измерительную схему. Компактная конструкция анализатора обеспечивает небольшую длину газоподводящих линий и хорошее быстроедействие.

Проба АГС поступает в анализатор, проходит через первую реакционную трубку, поступает в рабочую камеру с ЧЭ, выйдя из нее, проходит через вторую реакционную трубку, сравнительную камеру с сравнительным ЧЭ и выходит из анализатора.

В реакционной трубке под действием УФ-излучения происходит реакция



В режиме «измерение» УФ-лампа в первой реакционной трубке выключена; в рабочую камеру поступает проба АГС, состоящая из водорода, хлора и других компонентов, в сравнительную — смесь хлороводорода и других компонентов, т. е. без водорода. Оба ЧЭ — рабочий и сравнительный — включены в смежные плечи моста, два других — резисторы с постоянными значениями сопротивлений.

Питание моста осуществляется от источника постоянного тока.

Возникающий в диагонали съема моста разбаланс, пропорциональный концентрации водорода в пробе АГС, преобразуется и регистрируется измерительным прибором.

В режиме «проверка нуля» включается лампа в первой реакционной трубке и в обе камеры поступает одинаковая по составу смесь, не содержащая водорода.

Чтобы привести параметры пробы АГС к условиям, необходимым для нормальной работы газоанализатора, применяют фильтры, холодильники, каплеотбойники, осушители, измерители и регуляторы расхода.

Газоанализаторы ТСА-31 и ТСА-31F (Япония). Предназначены для определения концентрации водорода в различных технологических смесях, в том числе во взрывоопасных.

Приборы выпускают со следующими диапазонами измерения (в объемных долях, %): 0—1; 0—3; 0—5; 0—10, 0—20; 0—30; 0—50; 0—100; 100—90; 100—80 и 100—50.

Измерительная схема — неравновесный четырехплечий мост.

Газоанализаторы состоят из блока анализатора и блока управления. Для устранения влияния изменения температуры окружающей среды блок анализаторов термостатирован.

Газоанализаторы выпускаются во взрывозащищенном исполнении.

Выходной сигнал в цифровой форме высвечивается на дисплее, расположенном на передней панели газоанализатора. Одновременно показания поступают на измеритель, расположенный на расстоянии до 1000 м от газоанализатора.

Термокондуктометрический газоанализатор модель 6540-203 (Великобритания). Предназначен для определения концентрации водорода, применяемого в системах охлаждения турбогенераторов, а также в процессе очистки водорода в диапазонах: 100—85 (водород в воздухе) и 0—100 (водород в диоксиде углерода) объемных долей, %.

Измерительная схема — четырехплечий неравновесный мост Уитстона.

Прибор выполнен в корпусе навесного монтажа, на передней панели которого расположены два показывающих прибора — водород в воздухе и водород в диоксиде углерода.

Газоанализатор 7866 (Италия). Предназначен для определения концентраций таких чистых веществ, как водород, кислород, хлор, в различных производствах химической и других отраслях промышленности.

Газоанализатор имеет следующие диапазоны (в объемных долях, %): 0—1; 0—2; 0—5; 0—7,5; 0—10; 0—15; 0—20; 0—30, 20—50 и 95—100.

Особенность газоанализатора — применение стабильных терморезисторов в качестве ЧЭ.

Газоанализатор выполнен в виде двух блоков:

анализатора во взрывозащищенном исполнении,

усилителя с встроенным показывающим прибором

2.4. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

2.4.1. Газоанализаторы

Переносный газоанализатор ПГФ2М1-У4. Предназначен для периодического контроля концентрации водорода в воздухе взрывоопасных помещений всех классов.

Измерительная схема прибора — четырехплечий мост. Два плеча мостовой схемы представляют собой платиновые спирали (измерительная и

сравнительная), а два других — резисторы с постоянным значением сопротивлений.

Пробу АГС отбирают пробоотборным устройством через штуцер. Из штуцера проба АГС через взрывозащищенную втулку проходит в измерительную камеру. При наличии водорода в пробе АГС водород сгорает на платиновой спирали — на рабочем ЧЭ, температура спирали повышается, увеличивается ее сопротивление, что приводит к разбалансу мостовой схемы. Ток в диагонали съема моста, соответствующий этому разбалансу, зависит от концентрации водорода в пробе АГС.

Источником питания служат две батареи из сухих гальванических элементов напряжением 4,5 В каждая.

Прибором можно определять концентрацию водорода в двух диапазонах: 0,2—0,6 и 0,6—3,7 объемных долей, % с абсолютной погрешностью $\pm 0,1$ и $\pm 0,5$ % соответственно.

Переносной сигнализатор СТХ-5А. Предназначен для периодического контроля концентраций горючих газов, паров и их смесей (всего 12 веществ, в том числе и водорода) в воздухе производственных помещений. Диапазон сигнальных концентраций составляет 5—50 % от НКПВ.

Применение точечных трегерных ЧЭ позволяет в значительной степени повысить надежность прибора и снизить энергоемкость.

К достоинствам сигнализатора следует отнести универсальность питания. Конструкция прибора позволяет осуществлять питание его от двух аккумуляторов или от одной батареи 3336-У. Использование в сигнализаторе стабилизатора напряжения и узла контроля напряжения питания позволяет повысить удобство эксплуатации сигнализатора по сравнению с газоанализатором ПГФ, не требуется перед каждым измерением контролировать напряжение питания, устанавливать ток питания моста и производить балансировку измерительного моста, в СТХ-5А это делается автоматически.

Сигнализатор имеет одноблочную конструкцию, габаритные размеры $144 \times 75 \times 235$ мм, массу не более 1,6 кг.

Для зарядки батареи аккумуляторов разработано зарядное устройство. Его габаритные размеры $170 \times 100 \times 78$ мм, масса не более 1 кг.

Стационарный сигнализатор СТХ-3У4. Прибор непрерывного действия, предназначен для контроля дозрывных концентраций горючих газов, в том числе водорода, и выдачи сигнализации в диапазоне концентраций 5—50 % от НКПВ.

Сигнализатор СТХ-3У4 с трегерными точечными ЧЭ. Применение таких ЧЭ позволяет упростить регламент технического обслуживания и проводить его раз в месяц, повысить надежность прибора до 0,85, увеличить срок службы датчика.

Сигнализатор выпускают в двух модификациях:

комплектующийся датчиком ДТХ-107У4 с конвекционной подачей пробы АГС;

комплектующийся датчиком ДТХ-108У4 с принудительной подачей пробы АГС;

сигнализатор состоит из двух блоков: датчика и блока питания и сигнализации.

Датчики ДТХ-107У4 и ДТХ-108У4 выполнены взрывонепроницаемыми с искробезопасными элементами, имеют взрывобезопасный уровень взрывозащиты, маркировку по взрывозащите В4Т5-ИБ и могут применяться во взрывоопасных помещениях классов В-1, В-1а, В-1б, в которых могут образоваться взрывоопасные смеси паров и газов с воздухом 1, 2, 3, 4 категорий групп Т1, Т2, Т3, Т4 и Т5 согласно действующих ГОСТов.

В качестве элементов взрывозащиты в сигнализаторе применены металллокерамические огнепреградители, использование которых позволяет упростить датчики приборов, уменьшить металлоемкость, габаритные размеры и другие параметры.

Сигнализатор СТХ-6. Предназначен для контроля дозрывных концентраций горючих газов, в том числе водорода, и паров в воздухе производственных помещений и выдачи сигнализации в диапазоне концентраций 5—50 % от НКПВ.

Работа сигнализатора основана на термохимическом методе, заключающемся в определении теплового эффекта окисления горючего вещества на каталитически активном ЧЭ, входящем в состав измерительного моста.

Сигнализатор комплектуется датчиками с принудительной или с конвекционно-диффузионной подачей пробы АГС.

Блок питания и сигнализации имеет стандартное исполнение с искробезопасным выходом к датчику.

Использование интегрирующей ячейки в цепи обратной связи усилителя позволило увеличить быстродействие прибора и получить время срабатывания — 10 с, что соответствует малонерционнй группе сигнализаторов.

В сигнализаторе вместо релейной схемы используется ключевая на тиристорах и диодах, что позволяет коммутировать по цепям внешней сигнализации сигналы мощностью до 220 В А.

Газоанализатор ГТХ 1. Предназначен для непрерывного определения концентраций водорода в кислороде и кислорода в водороде. Он состоит из датчика ДТХ-120, блока питания и сигнализации и потенциометра КСП1-012.

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, термоизолятор.

Чувствительный элемент представляет собой платиновый терморезистор, выполненный в виде спирали, запеченной внутри пористого материала, являющегося носителем катализатора. Рабочий ЧЭ содержит носитель с платино-палладиевым катализатором, а сравнительный ЧЭ не содержит катализатора.

При появлении водорода в кислороде происходит каталитическое окисление на поверхности рабочего ЧЭ, температура его повышается, что приводит к увеличению сопротивления ЧЭ. Появляется сигнал разбаланса в

диагонали съема моста, значение которого пропорционально концентрации водорода в кислороде.

Сигнализатор СВК-3М1. Автоматический, стационарный, непрерывнодействующий прибор промышленного типа. Предназначен для определения и автоматической сигнализации наличия в воздухе закрытых помещений дозрывных концентраций горючих газов, паров и их смесей (в том числе и водорода) в пределах от 5 до 50 % от НКПВ.

Измерительная схема представляет собой неравновесный четырехплечий мост. В качестве чувствительного элемента используется цилиндр из γ -оксида алюминия (Al_2O_3) с резьбой, по которой уложена платиновая нить диаметром 0,05 мм, выполняющая роль нагревателя и терморезистора. Мост питается от стабилизированного источника постоянного тока $0,35 \pm 0,007$ А.

Сигнализатор состоит из двух блоков: блока датчика и блока электропитания.

Сигнализатор «Щит-IV4». Стационарный, непрерывнодействующий шеститрактный прибор, предназначенный для определения и автоматической сигнализации наличия в воздухе производственных помещений дозрывных концентраций горючих веществ и смесей, в том числе и водорода в пределах от 5 до 50 % от НКПВ. Он состоит из блока питания и сигнализации в стандартном исполнении и шести термохимических датчиков ДТХ-102 или ДТХ-114 во взрывозащищенном исполнении, относящихся к взрывоопасному электрооборудованию с видом взрывозащиты «взрывонепроницаемая оболочка».

По сравнению с датчиком сигнализатора СВК-3М1 термохимический датчик сигнализатора «Щит-IV4» имеет повышенный уровень взрывозащиты, уменьшенные габаритные размеры.

Длина кабеля, соединяющего термохимический датчик с блоком питания и сигнализации достигает 500 м.

Измерительная схема — неравновесный четырехплечий мост, в одно из плеч которого включен трегерный точечный ЧЭ, а в смежном с ним плече расположен каталитически неактивный сравнительный ЧЭ, обладающий идентичными электрическими и тепловыми характеристиками, что компенсирует влияние изменения температуры окружающей среды. Двумя другими плечами моста являются резисторы с постоянными значениями сопротивлений.

Конструкция сигнализатора позволяет набирать из нескольких сигнализаторов (шести или восьми) [133] целую систему, для которой можно использовать стандартные стойки $26\ 500 \times 1800 \times 550$ мм. Одна стойка может содержать 36 или 48 трактов, каждый из которых сигнализирует о появлении дозрывных концентраций горючих веществ в соответствующих точках, где установлены термохимические датчики. Конструкция обуславливает взаимозаменяемость термохимических датчиков, блоков питания и сигнализации, что позволило снизить себестоимость сигнализатора.

Переносной индикатор взрывоопасности ИВП-IV1.1. Предназначен для определения дозрывных концентраций горючих газов, в том числе водорода, паров и их смесей в воздухе производственных помещений и емкостях.

Принцип работы индикатора основан на определении теплового эффекта сгорания горючих газов, паров и их смесей на каталитически активной окиси алюминия, пропитанной палладием.

Измерительная схема — неравновесный четырехплечий мост.

Сигнализатор СВИ-4. Стационарное автоматическое промышленное сигнализирующее устройство периодического действия. Предназначен для сигнализации довзрывных концентраций 20 % от НКПВ горючих газов, паров и их смесей, в том числе водорода в воздухе производственных помещений.

Работа сигнализатора основана на принципе искусственного воспламенения пробы АГС, обогащенной определенным количеством подпитывающего горючего газа. Если концентрация водорода или другого горючего газа в пробе АГС находится на уровне, соответствующем сигнальной точке прибора, то в сумме с обогащающим газом получается горючая смесь предельного состава, соответствующего нижнему концентрационному пределу воспламенения ГОСТ 12.1.004—76. Пожарная безопасность. Общие требования.

Принцип искусственного воспламенения обеспечивает высокую универсальность в результате аддитивности горючих свойств компонентов сложной газовой смеси и полноты прохождения реакции сгорания при взрыве.

Проба АГС, обогащенная горючим продуктом, поступает в камеру датчика взрыва, где происходит ее полное сгорание. Давление, возникающее в камере датчика взрыва, воспринимается индикатором, например мембраной, и является функцией концентрации определяемого (сигнализируемого) компонента пробы АГС.

Сигнализатор состоит из блока подготовки смеси, блока управления и проверки и электропневматического клапана типа Р50А-1.

Блок подготовки смеси, включающий датчик взрыва ДВ-10 взрывозащищенного исполнения с маркировкой по взрывозащите В4Т5-В. С., может устанавливаться во взрывоопасных помещениях классов В-1, В-1а, В-1б, В-1г, в которых по условиям работы возможно образование взрывоопасных смесей, отнесенных к 1, 2, 3 и 4 категориям групп Т1 Т2, Т3, Т4 и Т5.

Блок подготовки устанавливают во взрывоопасных помещениях непосредственно у места отбора пробы АГС.

Блок управления и проверки имеет искробезопасный вход с уровнем взрывозащиты 0, предназначенный для подключения детектора взрыва, размещенного в блоке подготовки смеси и представляющего собой дифференциальное контактное реле давления.

Блок подготовки выполнен в корпусе системы типовых конструктивов СТК с размерами 520 × 282 × 200 мм, на котором размещена панель. На панели смонтированы: датчик взрыва, пневматический стабилизатор, редуктор давления, манометр, ротаметр, эжектор, детектор взрыва и смеситель.

Сигнализатор СВИ-4 выпускается серийно взамен сигнализатора СВИ-3.

Сигнализатор СВИП-1. Промышленный стационарный автоматический пневматический прибор постоянного циклического действия с длительностью цикла 25 ± 5 с.

Назначение и сигнальная точка СВИП-1 такие же, что и у сигнализатора СВИ-4.

Сигнализатор функционально состоит из следующих узлов: командного, смещения, индикации, контроля работоспособности сигнализатора, вспомогательного и датчика взрыва.

Командный узел предназначен для управления остальными узлами сигнализатора.

Узел смещения предназначен для циклического перемешивания заданных объемов пробы АГС и подпитывающего газов в камере датчика взрыва.

Узел индикации служит для формирования пневматического сигнала при взрыве пробы АГС в камере.

Узел контроля сигнализатора предназначен для автоматической и ручной проверки работоспособности сигнализатора и включения звуковой сигнализации в случае его неисправности. Принцип работы этого узла заключается в искусственном создании в камере взрыва взрывоопасной концентрации обогащающего газа.

Вспомогательный узел предназначен для формирования давлений подпора, давления обогащающего газа, контроля давления воздуха питания, индикации взрыва в камере датчика, звуковой сигнализации о неисправности сигнализатора и наличия сигнальной концентрации.

Датчик взрыва является взрывобезопасным по уровню взрывозащиты, имеет виды взрывозащиты «специальный» и «взрывонепроницаемая оболочка». Он состоит из мембранного блока и корпуса, в котором установлены пьезокерамические элементы, высоковольтный выпрямитель, конденсатор и огнепреградители.

Сигнализатор состоит из двух плат и датчика взрыва. На платах установлены и скоммутированы пневматические и газовые элементы. Детали газовых элементов, контактирующие с пробой АГС, выполнены из титана, мембраны защищены фторопластовыми пленками толщиной 40 мкм.

2.5. ОПТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Интерференционный газоанализатор ГИК-1. Предназначен для определения концентрации метана, диоксида углерода и водорода в воздухе, как при раздельном, так и при одновременном присутствии этих веществ в пробе АГС.

Газоанализатор представляет собой оптический переносной показывающий прибор периодического действия в пылезащищенном, брызгозащищенном и взрывозащищенном исполнении и может применяться во всех подземных выработках шахт, опасных по газу или пыли, а также в помещениях и наружных установках, имеющих взрывоопасность по смесям всех категорий группы ТТ.

Действие прибора основано на измерении смещения интерференционной картины, происходящей вследствие изменения состава пробы АГС, находящейся на пути одного из двух лучей, способных интерферировать. Смещение интерференционной картины относительно ее нулевого положения пропорционально разности между показателями преломления пробы

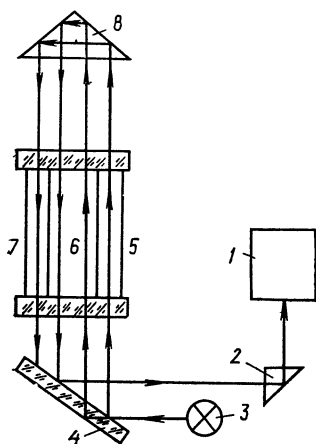


Рис. 28. Оптическая схема газоанализатора ГИК-1:

1 — устройство для наблюдения интерференционной картины; 2, 8 — призмы полного внутреннего отражения; 3 — лампа накаливания; 4 — зеркало; 5, 7 — сравнительные камеры; 6 — рабочая камера

АГС и сравнительного газа (атмосферный воздух). Разность между показателями является функцией концентрации определяемого компонента.

На рис. 28 представлена оптическая схема, поясняющая работу газоанализатора ГИК-1.

Свет миниатюрной лампы накаливания 3 (типа МН1-0,068), проходя через конденсорную линзу (на рисунке не показанную), параллельным пучком падает на зеркало 4, где пучок света разделяется на два когерентных луча.

Первый луч света, отразившись от верхней грани зеркала 4, проходит через одну из сравнительных камер 5 и попадает на призму полного внутреннего отражения 8. Далее, отразившись от катетных граней призмы 8, этот луч проходит через вторую сравнительную камеру 7 и вновь попадает на зеркало 4.

Второй луч света, отразившись от нижней посеребренной грани зеркала 4, проходит через рабочую камеру 6, размещенную между сравнительными камерами 5 и 7, и попадает также на призму 8. Далее, отразившись от катетных граней последней, второй луч вновь проходит через рабочую камеру 6 и попадает на зеркало 4.

Таким образом, оба луча света, выйдя из соответствующих камер, вновь попадают на зеркало 4, а отразившись от его верхней и нижней граней, сходятся в один световой луч, который, пройдя через вторую призму полного внутреннего отражения 2, отклоняется под прямым углом и далее попадает на устройство для наблюдения интерференционной картины 1. Призма 2 выполнена подвижной, что дает возможность перемещать интерференционную картину вдоль отсчетной шкалы и устанавливать ее в нулевое положение.

При заполнении рабочей и сравнительных камер одним и тем же газом (газовой смесью) смещения интерференционной картины не происходит, что фиксируется на отсчетном устройстве как нулевое показание газоанализатора.

При наличии в пробе АГС водорода интерференционная картина сдвигается относительно нулевого показания, так как показатель преломления водорода (1,000141) отличен от показателя преломления сравнительного газа (для атмосферного воздуха показатель преломления равен 1,000295). Величина этого сдвига и является функцией концентрации водорода в пробе АГС.

Конструктивно газоанализатор ГИК-1 представляет собой плоскую

прямоугольную коробку из алюминиевого сплава. Корпус газоанализатора разделен на три отделения.

В первом большом отделении размещены элементы формирования оптического тракта и провода электрической схемы газоанализатора, уложенные по периметру корпуса. Отделение закрывается крышкой с резиновой прокладкой.

Во втором отделении размещен блок электропитания, состоящий из двух элементов типа 332, расположенных во взрывонепроницаемой оболочке. Отделение также закрывается крышкой с прокладкой.

В третьем отделении размещены элементы формирования газового потока, окуляр с сеткой и предохранительным металлическим колпачком.

Лабораторный интерферометр ЛИ-4М. Входит в комплект объемно-оптического газоанализатора ООГ-2, предназначен для определения концентрации метана и водорода в пробе воздуха шахт горных выработок.

Интерферометр позволяет отдельно определять концентрацию метана и водорода при совместном присутствии их в пробе АГС в пределах от 0 до 12 объемных долей, % с абсолютной погрешностью не более $\pm 0,3$ %.

Лабораторный интерферометр ЛИР-1. Предназначен для определения концентрации веществ в жидких растворах и газовых смесях, в том числе водорода в газовых смесях. Значение разности показателей преломления водорода и сравнительного газа (газовой смеси) является функцией концентрации водорода в пробе АГС.

Принцип действия интерферометра основан на явлении дифракции от двойной щели.

Комплект сменных кювет с различными длинами (100, 250, 500 и 1000 мм) позволяет измерить разность показателей преломления для веществ в газовом состоянии в пределах от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ с абсолютной погрешностью $2 \cdot 10^{-8}$ — $2 \cdot 10^{-7}$.

2.6. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Для любого хроматографа необходимым является наличие газа-носителя (существует хроматография и без газа-носителя, которая получила название проявительной [134]), устройства для ввода пробы, хроматографической колонки и детектора. При определении концентрации водорода используют колонки с силикагелем, древесным углем или молекулярными ситами.

При определении концентрации только водорода можно использовать колонку длиной около 2 м, заполненную силикагелем, и проводить разделение при комнатной температуре, используя в качестве газа-носителя аргон или азот [135].

При одновременном определении концентраций водорода и кислорода выбор колонки во многом зависит от соотношения их концентраций.

При необходимости разделить смесь кислорода, водорода и аргона в качестве газа-носителя используют азот, а температуру колонки с насадкой из молекулярного сита устанавливают -78°C . Если разделяемая смесь состоит в основном из водорода, то отделение от нее кислорода

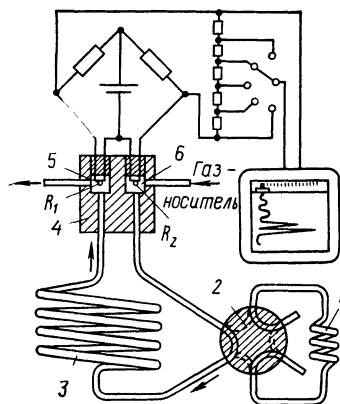


Рис. 29. Принципиальная схема хроматографа с детектором по теплопроводности:

1 — пробоотборный объем; 2 — кран; 3 — хроматографическая колонка; 4 — массивный металлический корпус; 5, 6 — рабочая и сравнительная камера соответственно; R_1 , R_2 — терморезисторы

лучше всего проводить, используя кслонку, заполненную активированным древесным углем.

При необходимости определения концентрации водорода, кислорода и азота в смесях, состоящих в основном из водорода, в качестве газа-носителя используют аргон, а перед колонкой с

древесным углем или после нее устанавливают дополнительную колонку с молекулярным ситом.

При отделении водорода от любых органических газов наиболее эффективно короткая колонка, заполненная молекулярным ситом 5А (в СССР выпускаемые под маркой СА).

Как известно, при нормальных условиях газохроматографическое разделение гелия и неона от водорода не представляется возможным. Разделение этих веществ можно осуществить, используя короткую колонку с молекулярным ситом 5А, работающую при низких температурах.

Детекторы. Из детекторов, применяемых в газовой хроматографии, наибольшее распространение получил детектор по теплопроводности, или катарометр. Катарометр впервые был использован при хроматографических измерениях в 1946 году Классоном [136].

Из-за большого различия в теплопроводностях водорода, аргона или азота детекторы (ДТП) всех конструкций чрезвычайно чувствительны к водороду, когда в качестве газа-носителя применяют аргон или азот. Большие различия в плотностях водорода и аргона обеспечивают столь же высокую чувствительность по отношению к водороду детекторов по плотности (ДП) при использовании аргона в качестве газа-носителя. Чувствительность этих двух детекторов достаточна при их практическом использовании, и, как правило, нет необходимости применять для определения концентрации водорода более сложные детекторы. Так, по данным [137] в газовых хроматографах под общим названием «Цвет», выпускаемых серийно, использование ДТП и ДП обеспечивает минимальную чувствительность $1 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ массовых долей, % соответственно.

Если при определении концентрации водорода приходится работать с газом-носителем высокой теплопроводности (для того, чтобы обеспечить высокую чувствительность детектора по отношению к другим компонентам смеси), то можно использовать смесь, состоящую из 8 % водорода и 92 % гелия, которая обеспечивает линейную характеристику ДТП по отношению к концентрации водорода.

ДТП обычно состоит из массивного металлического корпуса 4 (рис. 29) [138], в котором имеются две камеры сравнительная 6 и рабочая 5. В ка-

мерах расположены проволочные или полупроводниковые терморезисторы $R1$ и $R2$, обладающие большим температурным коэффициентом сопротивления. Эти терморезисторы включены в смежные плечи четырехплечевое моста Уитстона, а два других плеча образованы резисторами с постоянными сопротивлениями.

Газ-носитель поступает в сравнительную камеру 6 с постоянной скоростью, проходит через кран 2 в хроматографическую колонку 3 непосредственно или через пробоотборник 1. Далее он проходит через рабочую камеру 5 и выходит наружу.

Пока через обе камеры проходит газ-носитель, мостовая схема находится в равновесном состоянии, т.е. разность потенциалов на выходе диагонали съема моста равна нулю, что регистрируется самопишущим прибором в виде «нулевой линии». Когда из колонки выделится первый определяемый компонент, отличающийся по теплопроводности от теплопроводности газа-носителя, то нарушается тепловой режим в рабочей камере. Это приводит к изменению сопротивления терморезистора $R2$, что в свою очередь приводит в неравновесное состояние мостовую схему. Разность потенциалов на выходе диагонали съема моста отлична от нуля, что регистрируется самопишущим прибором как отклонение от «нулевой линии».

Существует большое разнообразие конструкций ДТП, изготовленных из разных металлов, с разнообразными способами крепления терморезисторов и с различными конфигурациями газовых трактов.

Наиболее широко применяют ДТП проточного типа (см. рис. 30, а [135]). Терморезисторы в детекторе этого типа размещены так, что через газовый тракт с терморезистором течет весь поток газа из хроматографической колонки. Это обеспечивает наибольшую чувствительность к определяемым компонентам, но в то же время делают детектор слишком чувствительным к незначительным изменениям скорости потока пробы АГС.

Почти нечувствительна к изменению скорости потока пробы АГС, но и менее чувствительна к определяемым компонентам ДТП диффузионного типа (рис. 30, б).

Компромиссным решением является байпасная камера (рис. 30, в).

Применение вместо платиновых спиральных вольфрамовых нитей позволяет значительно уменьшить длину газовых трактов ДТП. Еще больший выигрыш в характеристиках хроматографа можно получить, используя вместо металлических нитей терморезисторы.

Для достижения лучшей стабильности работы ДТП обычно термостатируют.

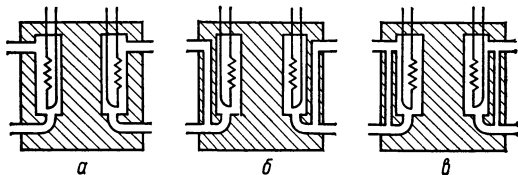


Рис. 30. Типы катарометрических измерительных камер:

а — проточная; б — диффузионная; в — байпасная

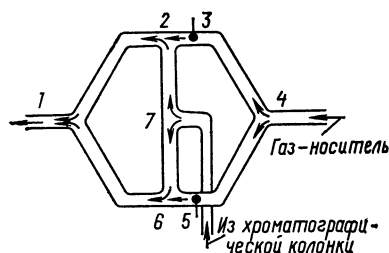


Рис. 31. Схема распределения газового потока в детекторе по плотности

Основной частью детектора по плотности [135] является металлический параллелепипед с просверленными в нем несколькими газовыми трактами. В два из этих трактов смонтированы чувствительные элементы, включенные в электрическую цепь

как два плеча моста Уитстона. Разбаланс мостовой схемы наступает при изменении распределения газового потока по газовым трактам.

Детектор работает следующим образом (рис. 31).

Чистый газ-носитель поступает в детектор в точке 4, а проба АГС из хроматографической колонки — в точке 7. Если в точке 7 в детектор поступает чистый газ-носитель, то в точке 4 поток газа-носителя делится пополам между газовыми трактами 4—2 и 4—6 и затем в точке 1 выходит в атмосферу.

Если же из хроматографической колонки выходит газ, плотность которого больше плотности газа-носителя, то равновесное распределение потока по газовым трактам 4—2 и 4—6 нарушается, так как в вертикальном газовом тракте 2—6 образуется градиент плотности газа и из-за этого в точке 6 из этого газового тракта выходит больше газа, чем из точки 2. Это вызывает соответствующее увеличение потока в газовом тракте 4—2 и уменьшение в газовом тракте 4—6. Такое перераспределение потоков обнаруживается чувствительными элементами 3 и 5, которое и служит основой для выработки сигнала детектора, являющегося функцией концентрации определяемого компонента пробы АГС.

В связи с тем, что проба АГС никогда не контактирует с чувствительными элементами, детектор по плотности может быть использован для определения концентраций корродирующих веществ.

Лабораторные газовые хроматографы серии Цвет-100. Предназначены для качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических веществ с температурами кипения до 450 °С.

Разделение пробы АГС производится на набивных, микронабивных и капиллярных колонках в изотермическом режиме и режиме линейного программирования.

В состав хроматографа входят ДТП (модели 102, 104, 110, 162 и 163) и ДП (модель 110), что позволяет использовать эти модели для определения концентрации водорода в газовых смесях.

В качестве газа-носителя при работе с ДТП применяется азот, аргон, гелий, диоксид углерода, а при работе с ДП рекомендуются инертные газы с плотностью не ниже плотности азота.

В хроматографах используются стальные, стеклянные и фторопластовые набивные колонки длиной от 1 до 3 м, стальные и стеклянные микронабивные колонки длиной 1 и 2 м, капиллярные колонки, стальные или медные длиной 50 м.

Хроматограф выполнен в блочно-модульном исполнении, комплектность — в зависимости от модификации.

Хроматограф серии Цвет-100 выпускается серийно, а с 1985 года будет заменен хроматографом Цвет-500.

Хроматограф Цвет-500. Предназначен для качественного и количественного анализа смесей веществ различных классов с температурами кипения до 400 °С.

Хроматограф снабжен детектором по теплопроводности, аналитическими блоками и блоками управления. Для анализа используются набивные, стеклянные и металлические колонки.

Газовые хроматографы серии Цвет-1000. Предназначены для качественного и количественного анализа смесей веществ с температурами кипения компонентов до 450 °С при выполнении разнообразных исследовательских работ.

В хроматографах используются насадочные (стальные и стеклянные) колонки длиной от 1 до 3 м, а также металлические капиллярные колонки.

Хроматографы этой серии отличаются высокой степенью автоматизации анализа и обработки данных с помощью ЭВМ.

Во всех моделях хроматографов используются детекторы по теплопроводности, а в модели 1621 — ДП.

При работе с ДТП в качестве газа-носителя используется: азот, аргон, гелий или диоксид углерода, а с ДП — азот, аргон или диоксид углерода.

Хроматографы серии Цвет-1000 выпускаются серийно.

Газовый лабораторный хроматограф Биохром 3100. Предназначен для проведения качественного и количественного анализа смесей органических и неорганических соединений различного состава с температурами кипения отдельных компонентов до 500 °С, а также сбора чистых компонентов путем микропрепаративного разделения. Благодаря блочно-модульной конструкции и наличию широкого набора специализированных узлов и устройств он может поставляться в комплектности, максимально соответствующей конкретным задачам использования хроматографа.

Хроматограф Биохром укомплектован четырьмя типами детекторов, в том числе ДТП, что дает возможность использовать его для определения концентрации водорода в газовых смесях.

Хроматограф Биохром 3100 выпускается серийно.

Хроматограф Газохром-3101. Предназначен для экспресс-анализа продуктов сгорания различного топлива в топливо-сжигающих установках. Этот хроматограф был разработан на основе портативного хроматографа ХТ-8, предназначенного для определения концентрации водорода, кислорода, азота, метана, оксида и диоксида углерода в отходящих дымовых газах печей.

Хроматограф Газохром-3101 — малогабаритный лабораторный прибор переносного типа без термостата.

В качестве детектора используется комбинированный детектор с двумя камерами: в одной используется термохимический метод, а в другой — метод по теплопроводности.

Хроматограф Газохром-3101 выпускается серийно.

Лабораторный хроматограф Антрацит. Предназначен для определения концентраций водорода, кислорода, азота, метана, оксида и диоксида углерода, этана, пропана и бутана в шахтной атмосфере.

Хроматограф Антрацит позволяет определять концентрацию водорода в диапазонах 0—3 и 3—10 объемных долей, %, с приведенной к диапазону измерения погрешностью не более $\pm 6,0$ %.

Время анализа не более 25 мин, а объем пробы АГС — 50 мл.

В качестве газа-носителя используется аргон.

Хроматограф Антрацит выпускается серийно.

Промышленный автоматический хроматограф Нефтехим-200. Предназначен для анализа смесей газов, паров и жидкостей непосредственно в потоке на технологических установках. Он снабжен детекторами ДТП и ДП и может быть применен при определении концентрации водорода в газовых смесях.

Хроматограф выпускается серийно.

На базе хроматографа Нефтехим-200 разработан хроматограф Нефтехим-СКЭП. В этом хроматографе, в отличие от хроматографа Нефтехим-200, применено электронное программирование всего процесса анализа.

Промышленный хроматограф Микрохром-К. Предназначен для анализа в потоке многокомпонентных газовых смесей, в том числе содержащих большое количество водорода. Хроматограф может применяться в качестве датчика состава в автоматизированных системах аналитического контроля и управления технологическими процессами в химической и других отраслях промышленности. Он снабжен детектором ДТП, а в качестве газа-носителя используется азот.

Хроматограф Микрохром-Н. Предназначен для автоматического анализа состава многокомпонентных смесей газов и паров при температуре разделения колонок до 200 °С и может применяться в качестве анализатора состава продуктов на выходе контрольных установок и в качестве лабораторного анализатора.

В хроматографе применяется детектор ДТП, чувствительность которого при работе с газом-носителем гелием по пропану 400 мВ·см³/мг.

В различных условиях и на различных предприятиях и лабораториях до сих пор используется выпускавшаяся ранее серия хроматографов: газовый хроматограф ХТ-6, ХТ-7 (с различными модификациями), ХТ-8, ХТ-63, ЛХМ-7А, ЛХМ-8М, ЛХМ-8МД, ЛХМ-72, ХЛ-69, ХП-499 и многие другие, которые с успехом применяются при определении концентрации водорода в газовых смесях. Однако из-за ограниченности объема данной книги мы не можем описать эти хроматографы.

Газовый хроматограф серии 131 (Франция). В этом хроматографе предусмотрен ввод проб АГС с температурой до 300 °С.

Хроматограф серии 131 имеет две колонки и пять детекторов, в том числе ДТП с рабочей температурой 20—450 °С.

В хроматографе предусмотрена возможность его работы с набивными и микронабивными стеклянными или стальными колонками, а также возможность работы с любым видом капиллярных колонок.

Управление работой хроматографа обеспечивается микропроцессором,

ввод параметров осуществляется с помощью клавишного пульта. Основными техническими характеристиками прибора являются: программирование температуры; цифровая индикация времени анализа, температуры, а также скорости ее изменения; запоминание шести аналитических программ; возможность ввода 4 видов проб АГС.

Хромограф позволяет определять концентрацию водорода в чистых газах в пределах от 0,1 до 400 млн⁻¹.

Газовые промышленные хроматографы Р101 и Р300 (ФРГ). Особенность этих приборов — бесклапанное переключение колонок, что увеличивает эксплуатационные возможности хроматографов и повышает их метрологические характеристики. Такая конструкция позволяет уменьшить «мертвый» объем колонок, снизить потери пробы АГС, связанные с нарушением герметичности клапанов, расширить круг анализируемых соединений в различных агрегатных состояниях (появляется возможность анализа жидкостей с высокой температурой кипения) [139].

Промышленный хроматограф типа GBC2 (ГДР). Его применяют для определения концентраций водорода и аргона при получении чистого аргона.

В качестве детектора используется детектор по теплопроводности с максимальной температурой термостатирования 150 °С, газ-носитель — азот.

Хромограф позволяет определить концентрацию водорода в пределах от 0,1 до 100 объемных долей, %.

Наличие магнитного переключателя газовых потоков позволяет анализировать поочередно состав шести газовых потоков

2.7. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

Масс-спектрометр МХ 1215. Предназначен для непрерывного количественного определения концентраций шести компонентов, имеющих молекулярную массу от 2 до 44.

Обработка и регистрация результатов анализов производится ЭВМ. Программа ЭВМ может изменяться и дополняться в зависимости от требований конкретного технологического процесса.

Масс-спектрометр МХ 1215 рассчитан для работы при температуре окружающего воздуха 20 ± 2 °С и относительной влажности от 30 до 80 %.

В программе ЭВМ масс-спектрометра можно предусмотреть:

учет фоновых масс-спектров;

расчет концентраций компонентов взаимоналагающихся масс-спектров, например, азот и оксид углерода;

требуемую периодичность автоматической проверки по ПГС;

требуемую периодичность печати результатов измерений;

расчет погрешности измерений, исключение ложных результатов;

вывод результатов измерений на другую ЭВМ.

Масс-спектрометр МХ 7304. Предназначен для определения концентраций остаточных газов в высоко- и сверхвысоковакуумных системах, используемых в электронной, электровакуумной, радиоэлектронной промышленности, вакуумной металлургии. Кроме того, он может быть использован

в качестве течейскаателя при исследованиях сорбционных явлений, процессов обезгаживания и т. д.

Работа масс-спектрометра основана на разделении ионов по отношению их массы к заряду в поперечном высокочастотном гиперболическом электрическом поле, образованном между стержнем круглого сечения и L-образным электродом.

Масс-спектрометр позволяет определять концентрации веществ, имеющих молекулярную массу в пределах от 2 до 200.

Времяпролетный масс-спектрометр МСХ-5. Предназначен для качественного анализа состава газа в вакууме с регистрацией быстрых изменений состава газа на экране электроннолучевой трубки.

Области применения прибора: вакуумная технология; исследования электрического пробоя в вакууме и в газах низкого давления процессы газовой выделения и газопоглощения в электровакуумных преобразователях при нестационарных режимах; сорбционные и каталитические явления в динамических вакуумных системах.

Прибор является динамическим масс-спектрометром с разделением масс ионов по времени их пролета. Ионизация пробы АГС происходит в ионном источнике. Образовавшиеся под действием выталкивающего импульсного напряжения ионы попадают в пространство дрейфа, формируясь в пакеты с разложением на компоненты m/q , где m — масса иона, q — заряд. Пройдя пространство дрейфа, ионы фокусируются на первом диоде электронного умножителя, выход которого через широкополосный усилитель связан с вертикально отклоняющими пластинами электронно-лучевой трубки. Сущность определения массы сводится к тому, что время пролета ионов от источника до собирающего электронного умножителя зависит от массы ионов и определяется по формуле

$$t = L \sqrt{M/2eU}, \quad (51)$$

где t — время пролета ионов с массой M ; L — длина пространства дрейфа; U — ускоряющее напряжение; e — заряд электрона.

Масс-спектрометр МСХ-5 позволяет измерить массовые числа в пределах от 1 до 1000.

Радиочастотный масс-спектрометр МХ-6407П. Предназначен для автоматического анализа ионного и молекулярного состава верхних слоев атмосферы в диапазонах масс 1—4 и 12—48 атомных единиц.

Положительные ионы компонентов пробы АГС, попадающие в анализатор из атмосферы (в случае анализа ионного состава пробы АГС) или из ионизационной камеры (в случае анализа молекулярного состава пробы АГС), ускоряются в высокочастотном поле и получают в зависимости от своей массы различных прирост энергии.

Максимальный прирост энергии приобретают ионы массы M , называемые синхронными. Масса M связана с ускоряющим напряжением U_p (В), частотой высокочастотного поля f (МГц) и расстоянием между сетками селекционирующего каскада l (см) соотношением

$$M = \frac{0,266}{f^2 l^2} \cdot U_p. \quad (52)$$

Масс-спектрометр МХ-6407П выпускается серийно.

В последние годы в аналитическое приборостроение все шире входят хромато-масс-спектрометры, представляющие собой сочетание газохроматографической колонки, в которой осуществляется высокоэффективное разделение веществ, с масс-спектрометром.

Хромато-масс-спектрометры значительно проще и дешевле аналитических масс-спектрометров, немногим сложнее хроматографов и превосходят по аналитическим возможностям эти широко известные приборы при анализе многокомпонентных смесей.

Хромато-эффузио-масс-спектрометр МХ-1312В. Предназначен для количественного и качественного анализа любых сложных газовых и жидких смесей с температурой кипения до 350 °С. С его помощью определяются молекулярные массы компонентов и проводится автоматическая обработка результатов анализа.

Прибор выполнен в настольном варианте, компактным, простым в обслуживании. Он соответствует по возможностям многодетекторному хроматографу и обладает по сравнению с ним существенными дополнительными преимуществами: высокой чувствительностью к веществам любого класса без замены детектора, возможностью использования различных газов-носителей, умеренной чувствительностью к чистоте газа-носителя и, что особенно важно, способностью достаточно точного и быстрого определения молекулярной массы компонентов пробы при использовании любых колонок, включая микроколонки.

Прибор представляет собой сочетание последовательно соединенных газохроматографической колонки, эффузионной камеры, простого миниатюрного масс-спектрометра, используемого в качестве детектора, и электронного вычислительного комплекса на базе ЭВМ «Искра-1256».

Применение зарубежных масс-спектрометров при определении концентрации молекулярного водорода в разнообразных газовых смесях приведены в [140].

Масс-спектрометры в качестве датчиков систем контроля и регулирования имеют существенные преимущества по сравнению с аналитическими приборами других типов, выражающиеся в возможности одновременного определения значительного числа компонентов и высокой чувствительности.

Глава 3

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИБОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА

В соответствии с ГОСТом 1.25—76 метрологическое обеспечение — установление и применение научных и организационных основ, технических средств, правил и норм, необходимых для достижения единства и требуемой точности измерений

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 водорода 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, приготавливаемые на основе аттестованных чистых газов по аттестованным методикам, выполняющим функции стандартных образцов состава.

Методики аттестации чистых газов и газовых смесей высшей точности подлежат утверждению Госстандартом.

Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений — сложная задача. Основные трудности заключаются в необходимости охватить чрезвычайно многообразие объектов измерений в пределах концентрации от 100 до 10^{-6} и менее объемных долей, %. 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 [141].

Особенностью аналитических приборов вообще, 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 функциональная связь между этим свойством и концентрацией определяемого компонента заранее не известна, то такая связь

Таблица 12. Основные метрологические характеристики ПГС на основе водорода, аттестуемых с помощью образцовой интерферометрической газоаналитической установки

Состав ПГС, объемные доли, %	Определяемый компонент	Абсолютная погрешность аттестации ПГС, объемные доли, %
(1—12) H ₂ , (99—88)	Водород Азот	$\pm(0,03—0,08)$ $\pm(0,1—0,2)$
(12—50) H ₂ , (88—50)	Водород Азот	$\pm(0,08—0,3)$ $\pm(0,2—0,8)$

реализуется при построении градуировочной характеристики конкретного анализатора.

Для воспроизведения единиц массовой и объемной долей концентрации некоторых веществ, в том числе водорода в газовых смесях и передачи размера единиц образцовым аналитическим средствам разработан комплекс аппаратуры высшей точности [142].

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 высокую производительность их аттестации.

Для анализа газовых смесей, содержащих водород, используются: образцовая интерферометрическая газоаналитическая установка для аттестации бинарных смесей, содержащих водород, метан и гелий [143]; образцовая электрохимическая газоаналитическая установка для аттестации бинарных смесей на основе водорода и кислорода. Эта установка рассчитана для концентраций 5—100 объемных долей, % с абсолютной погрешностью аттестации $\pm(0,5—0,8)$ % во всем диапазоне [144].

Кроме перечисленных выше существуют также газосмесительная установка ПГУ для использования в качестве образцового средства измерений при выпуске ПГС на основе аргона, азота, гелия и водорода в бинарных смесях. Эта установка является нестандартизованным средством измерения разового выпуска в лабораторном исполнении, выполненным на базе термокондуктометрического преобразователя ДИСК. Основные метрологические характеристики ПГС на основе водорода, аттестуемых с помощью газосмесительной установки:

Состав ПГС, объемные доли, %	Определяемый компонент	Абсолютная погрешность аттестации ПГС, объемные доли, %
(1,0—10) H ₂ , остальное азот	водород	$\pm 0,04$
(10—50) H ₂ , остальное азот	водород	$\pm 0,5$
(50—100) H ₂ , остальное азот	водород	$\pm 0,2$
(0,5—5) H ₂ , остальное аргон	водород	$\pm 0,08$

Погрешность аттестации ПГС на основе водорода в присутствии азота, кислорода, метана, оксида и диоксида углерода не превышает $\pm(0,1—0,2)$ объемных долей, % в пределах концентраций водорода от 1 до почти 100 объемных долей, %.

Установка УМК предназначена также для аттестации ПГС на основе водорода (многокомпонентная смесь).

Основные метрологические характеристики ПГС на основе водорода, аттестуемых с помощью объемной установки УМК [143]:

Состав ПГС	Объемные доли водорода в ПГС, выраженные в %	Абсолютная погрешность аттестации ПГС, объемные доли, %
Водород в азоте или в инертных газах	0,1—1,3	$\pm 0,01$
	0,1—2,6	$\pm 0,02$
	0,1—3,7	$\pm 0,03$
	2,6—5,2	$\pm 0,04$
	5,2—7,8	$\pm (0,06—0,1)$
	7,8—10	$\pm (0,08—0,1)$
Водород в азоте, кислороде (до 40 объемных долей, %), диоксиде углерода (до 3 объемных долей, %)	0,1—2,5	$\pm 0,03$

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 [142, 145] поверка образцовых и рабочих газоанализаторов в пределах от 1 до 99 объемных долей, % и поверочных установок выполняется сравнением аттестованных и неаттестованных газовых смесей в пределах от 1 до 99 мольных долей, % [146].

Нижней ступенью поверочной схемы являются рабочие газоанализаторы, применяемые для измерений, не связанных с передачей размера единиц, основанные на различных методах анализа состава и свойств веществ, смесей веществ и материалов.

В зависимости от значений допускаемых погрешностей рабочих газоанализаторов, представленных классами их точности, используют для градуировки и поверки 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.

Тенденции развития газоаналитического приборостроения, направленные на повышение точности газоанализаторов, требуют дальнейшего улучшения метрологических характеристик ПГС. Ключевым вопросом при решении этой задачи является промышленный выпуск чистых газов, в том числе водорода специально для нужд метрологического обеспечения газоаналитического приборостроения, т. е. для производства ПГС.

Как известно, за рубежом существует большое число фирм, которые на базе крупнотоннажного производства технологических газов занимаются крупносерийным, мелкосерийным и индивидуальным выпуском как чистых газов, в том числе водорода, так и разнообразных смесей из них в широком диапазоне концентраций, охватывающих самые различные задачи по-

требителей. Градация чистоты выпускаемых газов различна: от 99 до 99,9999 % [147].

Водород наивысшей чистоты, выпускаемый за рубежом:

Концентрация водорода, не менее, объемные доли, %	Фирма	Страна
99,9995	Matheson Gas Products	США
99,9995	Erco	США
99,9997	L'air Liquide	Франция
99,999	Messer Griesheim	ФРГ

Практически же водород, чище, чем 99,9 объемных долей, %, требуется лишь в особых случаях, и для проверки серийных промышленных газоанализаторов их применение считается неоправданным ни технически, ни экономически [147].

Все газоанализаторы, предназначенные для серийного производства, ввоза из-за границы партиями и выпуска в обращение в СССР, подвергаются обязательным государственным испытаниям, проведение которых способствует своевременной подготовке метрологической службы страны и обслуживанию газоанализаторов при выпуске их из производства и в эксплуатацию.

Организация и порядок проведения государственных испытаний средств измерений, в том числе газоанализаторов, изложены в ГОСТах 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 при выпуске их из производства или из ремонта, а также в процессе их эксплуатации и хранения подвергаются проверке. Периодичность проверок и применяемые для этого способы и средства указываются в сопроводительной документации на газоанализаторы (в методических указаниях по проверке) или ссылкой на другие нормативно-технические документы, методы и средства проверки данного типа приборов.

Организация и проведение проверки средств измерений, в том числе газоанализаторов изложены в ГОСТах 8.002—71 и 13320—81.

В настоящее время для проверки рабочих газоанализаторов наиболее эффективным считается 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).

Проверка газоанализаторов, предназначенных для определения концентрации водорода в токсичных и агрессивных газах, производится с помощью поверочных смесей — заменителей [148]. Так, для градуировки и

поверки преобразователей ДИСК 11 на водород в хлор-газе используют эквивалентные ПГС на основе водорода с аргоном.

Во всех случаях при использовании поверочных смесей-заменителей коэффициенты пересчета значений концентраций эквивалентных газовых смесей в значения концентраций агрессивных компонентов определяют при испытаниях соответствующих приборов и заносят в документацию на прибор.

ПГС выпускают в стальных баллонах объемом от 12 л до 40 л давлением 5,0 или 10,0 МПа. В зависимости от точности приготовления различают ПГС марок А, Б и В.

Перечень ПГС, которые могут быть приобретены на заводах Союзметанола и использованы для поверки образцовых и рабочих газоанализаторов, а также эквивалентные смеси для поверки преобразователей типа ДТ и ДИСК приведены в табл. 13.

В ряде случаев, когда приходится иметь дело с агрессивными, взрывоопасными и токсичными газами или требуются смеси с низкими концентрациями основных компонентов, т. е. в тех случаях, когда изготовление ПГС в баллонах невозможно или очень сложно, применяют дозаторы и газосмесительные установки для приготовления смесей с непосредственным их использованием на месте. Кроме того, такие установки применяют при исследовательских работах, когда нужно иметь много различных смесей, а применение большого количества баллонов неудобно или экономически невыгодно.

Применяемые дозирующие и смесительные устройства основаны на различных принципах: на смешении двух потоков определенного расхода; на смешении отмеренных объемов газов; на дозировании паров жидкостей в поток газа-носителя; на использовании диффузионных дозаторов и трубок проницаия и прочее.

Приготовленные смеси аттестуют, пользуясь образцовыми средствами измерения или методиками, аттестованными в установленном порядке.

Ниже приведены сведения об образцовых установках подобного типа, которые можно использовать для получения ПГС на основе водорода.

Для приготовления и аттестации по процедуре приготовления ПГС, компоненты которых способны образовывать с воздухом взрывоопасные концентрации, предназначена динамическая установка КАСКАД 1.

Исходные вещества — технические чистые горючие газы с объемной долей основного компонента не менее 99,7 % и воздух технический не менее чем 10-го класса загрязненности по ГОСТ 17433—80.

Техническая характеристика установки КАСКАД 1

Пределы приготавливаемых концентраций, % от НКПВ	5—100
Относительная погрешность аттестации, %	2—6
Производительность установки, м ³ /ч	1,2
Давление смеси на выходе из установки, кПа	113
Габаритные размеры, мм	260×780×530
Масса, кг	50

Для приготовления газовых и газоздушных смесей горючих газов, в том числе на основе водорода, применяют установку ГС. Принцип действия ее основан на дозировании в специальные емкости определенных

Таблица 13. Перечень ПГС на основе водорода, кислорода и диоксида углерода, выпускаемых заводами Союзметанола

Продукция, ТУ	Основные компоненты смеси	Концентрация основного компонента смеси, объемные доли, %	Пределы допустимой относительной погрешности приготовления, %	Относительная погрешность аттестации, %	Неосновные компоненты смеси (один из перечисленных)
Двухкомпонентные ПГС по ТУ 6-21-18-79	Водород	0,01—0,10	10—20	3,0—15	Азот, кислород, аргон, гелий, воздух
	»	0,10—1,0	5,0—20	3,0—15	То же
	»	1,0—2,0	3,0—15	2,0—10	»
	»	2,0—10	3,0—15	1,0—10	Азот, гелий, аргон
	»	10—50	2,0—10	1,0—5,0	То же
	»	50—90	2,0—10	0,5—5,0	»
	»	90—99	0,2—2,0	0,1—2,0	»
Двухкомпонентные ПГС по ТУ 6-21-11-83	Водород	0,10—1,0	0,019—5	0,02	Азот, аргон
	»	1,0—97,5	0,019—2	0,02	» »
	»	97,5—99,9	—2,0; +0,019	0,02	» »
	»	0,10—1,0	0,02—5,0	0,02	Гелий
	»	1,0—97,5	0,02—2,0	0,02	»
	»	97,5—99,9	—2,0; +0,02	0,02	»
	»				
Трехкомпонентные ПГС по ТУ 6-21-36-80	Кислород	0,10—1,0	5,0—20	4,0—15	Азот, диоксид углерода
	Водород	1,0—2,0	5,0—20	2,0—10	То же
	Кислород	0,10—1,0	5,0—20	4,0—15	»
	Водород	2,0—10	5,0—15	1,0—10	»
	Кислород	0,10—1,0	5,0—20	4,0—15	»
	Водород	10,0—65	5,0—15	1,0—10	»
	Кислород	1,0—2,0	5,0—15	1,0—10	Азот
	Водород	10—50	5,0—15	1,0—10	»
	Кислород	1,0—2,0	5,0—15	1,0—10	»
	Водород	50—80	2,0—10	0,50—5,0	»
	Кислород	2,0—4,5	5,0—15	1,0—10	»
	Водород	10—40	5,0—15	1,0—10	»
	Водород	0,5—1,0	5,0—15	3,0—10	»
	Диоксид углерода	0,5—1,0	5,0—15	1,0—10	»
	Водород	0,5—1,0	5,0—15	3,0—10	»
	Диоксид углерода	1,0—10	3,0—15	1,0—10	»
	Водород	1,0—5,0	2,0—15	1,0—10	»
	Диоксид углерода	0,5—1,0	5,0—15	1,0—10	»
	Водород	1,0—5,0	2,0—15	1,0—10	»
	Диоксид углерода	1,0—10	3,0—15	1,0—10	»
	Водород	5,0—20	3,0—10	1,0—5,0	»
	Диоксид углерода	0,50—1,0	5,0—15	1,0—10	»

Продукция, ТУ	Основные компоненты смеси	Концентрация основного компонента смеси, объемные доли, %	Пределы допустимой относительной погрешности приготовления, %	Относительная погрешность аттестации, %	Неосновные компоненты смеси (один из перечисленных)
Трехкомпонентные ПГС по ТУ 6-21-36—80	Водород	5,0—20	3,0—10	1,0—5,0	Азот
	Диоксид углерода	1,0—10	3,0—15	1,0—10	»
	Водород	5,0—20	3,0—10	1,0—5,0	»
	Диоксид углерода	10—50	2,0—10	0,40—10	»
	Водород	0,01—0,15	10—20	3,0—15	»
	Диоксид углерода	0,01—0,15	10—20	3,0—15	»

объемов горючих газов и воздуха. Для дозирования требуемых объемов применяют калиброванные газовые пипетки. Смеси готовят в стеклянных бутылках объемом 20000 см³ или резино-тканевых подушках.

На установке ГС можно готовить различные газо-воздушные смеси, в том числе водород — воздух в пределах: 0,2—0,3; 0,3—0,5; 0,6—0,8; 2,0—3,0 объемных долей, % с относительной погрешностью приготовления не более $\pm 4,0$ %.

Установка лабораторная и предназначена для работы в следующих условиях:

Температура окружающей среды, °С	10—35
Относительная влажность при температуре 25 °С, %	90
Атмосферное давление, кПа	101,3 $\pm$ 3,3
Габаритные размеры установки, мм	876 $\times$ 840 $\times$ 320
Масса, кг	30

Наибольшие сложности связаны с проверкой и градуировкой газоанализаторов, предназначенных для определения малых концентраций, возникающих из-за отсутствия высокоточных способов приготовления и аттестации, а также непостоянства состава смесей при хранении [149, 150].

В этих случаях получение смесей и сохранение заданных значений концентраций возможно посредством дозаторов.

Дозатор, предназначенный для проверки газоанализаторов, должен удовлетворять следующим требованиям: иметь автономное питание, быть переносным, по габаритам и массе пригодным для применения в цеховых условиях; система дозирования должна обеспечивать точность приготовления смеси при наиболее простых операциях настройки; концентрация смеси должна в минимальной степени зависеть от внешних условий и режима работы дозатора.

Ниже описаны операции и применяемые средства проверки некоторых основных типов отечественных газоанализаторов и газосигнализаторов, предназначенных для определения концентрации водорода в газовых смесях.

Преобразователь ДИСК 201 поверяют при выпуске из производства, ремонте и при эксплуатации и хранении с межповерочным интервалом — 12 месяцев. Поверка включает:

- внешний осмотр и проверка комплектности;
- проверка герметичности газовой системы преобразователя;
- проверка значений сопротивления изоляции электрических цепей;
- определение основной приведенной погрешности.

Необходимые технические средства, используемые при поверке преобразователя ДИСК 201, приведены ниже:

Средства поверки	Нормативно-технические характеристики
Манометр образцовый пружинный типа МО	ГОСТ 6521—72
Трубка ПХВ 6Х1,5	ТУ 6-01-1196—79
Заглушка	5Б8.632.223
Мегаомметр М4100/1	ТУ 25-04-2131—78
Секундомер СОПр-2а-221	ГОСТ 5072—79
Психрометр	ГОСТ 6353—52
Ампервольтметр Ц4311	ТУ 25-04-3300—77
ПГС	ТУ 6-21-19—79
Баллон с азотом	ГОСТ 9293—74
Баллон с аргонem	ГОСТ 10157—73
Вентиль регулирующий	5Б4.463.002 Сп
Термометр типа Ч-Б2	ГОСТ 215—73
Ротаметр РМ-0,04 ГУЗ	ТУ 1-01-0249—75

При поверке необходимо соблюдать следующие условия:
 температура окружающей среды при определении основной приведенной погрешности и при проверке герметичности $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
 атмосферное давление от 90,6 до 104,7 кПа;
 относительная влажность окружающей среды — не более 80 %;
 напряжения питания (220 ± 4) В частотой (50 ± 1) Гц;
 объемный расход пробы АГС $(10 \pm 0,5)$ л/ч.

При внешнем осмотре необходимо установить соответствие между комплектностью, указанной в паспорте и имеющейся в наличии. На корпусах блоков преобразователя не должно быть царапин, вмятин и других дефектов, портящих внешний вид.

При проверке на герметичность из баллона с азотом в газовый тракт преобразователя подается азот. Давление в газовом тракте преобразователя измеряют образцовым манометром. По достижении избыточного давления 30 кПа подачу азота прекращают и преобразователь выдерживают 5 мин для выравнивания температуры и давления, после чего фиксируют показания манометра. Далее в течение 30 мин наблюдают за утечкой азота из газового тракта преобразователя. При избыточном давлении азота 30 кПа спад давления не должен превышать 0,3 кПа.

Измерение сопротивления изоляции проводят мегаомметром, причем сопротивление изоляции электрических цепей преобразователя должно быть не менее 40 МОм при температуре окружающей среды $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ и относительной влажности не более $(80 \pm 3) \%$.

При поверке, когда определяют основную приведенную погрешность преобразователя, пользуются поверочными газовыми смесями, характеристики которых приведены в табл. 14.

Таблица 14. Характеристики ПГС, используемых при поверке преобразователя ДИСК 201

Основной компонент и пределы измерения, объемные доли, %	Концентрация компонентов ПГС		Допустимая погрешность аттестации, объемные доли, %	Нормативная документация, марка
	номинальная	допустимая		
Водород: 0—5 начало шкалы середина шкалы	аргон: 100 водород: 2,5 аргон—остальное	водород: $\pm 0,5$	$\pm 0,08$	ГОСТ 10157—73 ТУ 6-21-19—79 смесь № 50
конец шкалы	водород: 4,5 аргон—остальное	водород: $\pm 0,5$	$\pm 0,08$	ТУ 6-21-19—79 смесь № 51
Аргон: 80—100 начало шкалы	аргон: 82,0 азот—остальное	аргон: $\pm 1,0$	$\pm 0,2$	ТУ 6-21-19—79 смесь № 69
середина шкалы	аргон: 88,0 азот—остальное	аргон: $\pm 1,0$	$\pm 0,2$	ТУ 6-21-19—79 смесь № 70
конец шкалы	аргон: 100			ГОСТ 10157—73

Для определения основной приведенной погрешности преобразователя предварительно корректируют начальные выходные сигналы на первом и на втором диапазонах измерения. Для этого собирают схему согласно рис. 32.

Начальный выходной сигнал на втором диапазоне измерений корректируют следующим образом.

К вентилю 3 подключают баллон с ПГС № 69. Вентили 8 и 4 закрыты, а вентиль 7 — открыт. Расход газа контролируется ротаметром 6.

Величину выходного сигнала определяют по формулам:

$$L_{\text{вых}} = 0,25 (C_{\text{Ar}} - 80) \text{ мА.} \quad (53)$$

$$U_{\text{вых}} = 0,50 (C_{\text{Ar}} - 80) \text{ В,} \quad (54)$$

где C_{Ar} — концентрация аргона, указанная в паспорте на ПГС № 69.

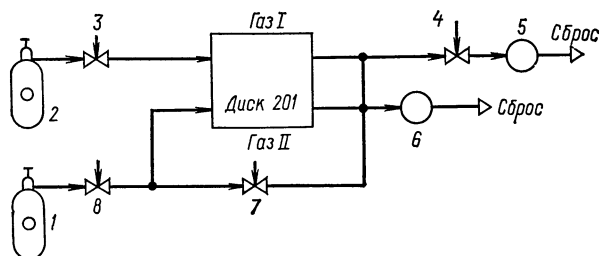


Рис. 32. Пневматическая схема преобразователя ДИСК-201 для определения основной погрешности:

1 — баллон с аргоном; 2 — баллон с поверочной газовой смесью; 3, 4, 7, 8 — вентили; 5, 6 — ротаметры

Подстроечным резистором устанавливают эти расчетные значения выходного сигнала с абсолютной погрешностью $\pm 0,05$ мА.

Начальный выходной сигнал на первом диапазоне измерений корректируют следующим образом.

К вентилю 3 подключают баллон с аргоном (см. табл. 14). Вентили 8 и 4 закрыты, а вентиль 7 открыт. Расход аргона контролируют по ротаметру 6. Далее с помощью подстроечного резистора устанавливают значение выходного сигнала ($0,025 \pm 0,025$) мА и ($0,05 \pm 0,05$) В.

Для получения выходных сигналов второго диапазона измерений преобразователя необходимо через газовые тракты ГАЗ 1 и ГАЗ 2 (см. рис. 33) пропустить ПГС в такой последовательности: ПГС № 69, ПГС № 70, аргон, ПГС № 70, ПГС № 69.

Для получения выходных сигналов третьего диапазона измерений необходимо через газовый тракт ГАЗ П пропустить аргон, а через газовый тракт ГАЗ 1 ПГС следующим образом: аргон, ПГС № 50, ПГС № 51, ПГС № 50, аргон.

Основную погрешность, приведенную к разности между наибольшим и наименьшим значениями диапазона измерений преобразователя определяют по формулам:

для первого диапазона измерений

$$\gamma = \frac{J_i - C_{H_2}}{5} 100 \% = \frac{0,5U_i - C_{H_2}}{5} 100 \% \quad (55)$$

для второго диапазона измерений

$$\gamma = \frac{4J_i - C_{Ar}}{20} 100 \% = \frac{2U_i - C_{Ar}}{20} 100 \% \quad (56)$$

где γ — основная погрешность, приведенная к разности между наибольшим и наименьшим значениями диапазона измерений, %; J_i — выходной сигнал, мА; U_i — выходной сигнал, В; C_{H_2} — концентрация водорода, указанная в паспортах на ПГС № 50, № 51 по ТУ 6-21-19—79; C_{Ar} — концентрация аргона, указанная в паспортах на ПГС № 69, 70 по ТУ 6-21-19—79.

Ни одно из полученных значений предела допускаемой основной приведенной погрешности не должно превышать $\pm 4,0$ %.

Результаты поверки заносят в протокол поверки, форма которого приведена в методических указаниях по методам и средствам поверки на данный преобразователь.

На преобразователь, признанный в результате поверки годным, ставят клеймо. Результат поверки заносят в паспорт преобразователя и заверяют подписью поверителя и клеймом, выдают свидетельство о ведомственной поверке.

Преобразователь, признанный в результате поверки негодным, к применению не допускается, производится гашение клейма.

В протоколе поверки указывают также на непригодность преобразователя.

Термокондуктометрические преобразователи ДТ поверяют так же, как и преобразователи типа ДИСК.

При определении основной приведенной погрешности также используют ПГС по ТУ 6-21-19—79.

Таблица 15. Поверочные газовые смеси, используемые при поверке преобразователей типа ТЕМП

Диапазон измерений	Концентрация компонентов ПГС		Допустимая погрешность аттестации, объемные доли, %	Нормативная документация, марка
	номинальная	допустимая		
1:1	метан: 5 азот — остальное	метан: $\pm 0,3$	$\pm 0,1$	ТУ 6-21-28—79 марка В
	метан: 8,5 азот — остальное	метан: $\pm 0,3$	$\pm 0,1$	ТУ 6-21-28—79 марка В
1:5	метан: 25 азот — остальное	метан: $\pm 2,0$	$\pm 0,5$	ТУ 6-21-28—79 марка В
	метан: 42 азот — остальное	метан: $\pm 2,0$	$\pm 0,5$	ТУ 6-21-28—79 марка В

Примечание. Используют азот газообразный первого сорта по ГОСТ 9293—74.

При поверке преобразователей типа ТЕМП определяют основную погрешность, используя ПГС метан — азот, перечень которых приведен в табл. 15.

Термокондуктометрический преобразователь ТЕМП предназначен для определения концентрации метана в азоте в двух диапазонах 1:1, что соответствует объемной доли метана, выраженных в % от 0 до 10 и 1:5 — от 0 до 50; однако допускается использование его и для определения концентрации водорода в азоте. Диапазону 1:1 соответствует 0—1,3 объемных долей водорода, %, а диапазону 1:5 — 0—6,6 объемных долей водорода, %. В этом случае номинальную характеристику пересчитывают по уравнениям:

$$C_{H_2} = (0,133 \pm 0,003) C_{CH_4}, \quad (57)$$

где C_{H_2} — концентрация водорода в пробе АГС, объемные доли, %; C_{CH_4} — значение концентрации метана в пробе АГС (азоте), соответствующее выходному сигналу по номинальной статической характеристике.

При поверке переносных газоанализаторов типа ПГФ необходимо соблюдать следующие условия:

окружающая среда не должна содержать агрессивных веществ (хлор, сера, фосфор и т. п.), являющихся ядами для катализаторов платиновой группы, в концентрациях, превышающих санитарные нормы;

атмосферное давление и температура окружающего воздуха такие же как и при поверке преобразователя ДИСК 201.

ПГС для поверки газоанализаторов ПГФ 2М1 «Водород» готовят на установке ГС-1, используя водород технический марки А ГОСТ 3022—80 и воздух технический ГОСТ 17433—80, которые дозируют с помощью калиброванных газовых пипеток.

Газоанализаторы «Лазурит» поверяют при выпуске из производства, после ремонта и при эксплуатации (не реже одного раза в два года).

В операции определения метрологических характеристик газоанализатора «Лазурит» входят:

проверка полноты поглощения влаги кулонометрических чувствительных элементов;

определение фонового выходного сигнала газоанализатора;

определение основной приведенной погрешности;

определение динамических характеристик;

поверка самопишущего потенциометра.

Для проверки полноты поглощения влаги кулонометрических чувствительных элементов на вход газоанализатора подают пробу АГС с концентрацией влаги и кислорода от 50 до 100 и водорода не менее 200 млн⁻¹.

Для определения фонового сигнала газоанализатора на его вход через систему очистки газа от влаги, кислорода и водорода подают газовую смесь с концентрацией водяных паров не более 0,05, водорода не более 0,05 и кислорода также не более 0,05 млн⁻¹.

Основную погрешность определяют на диапазонах 0—10 и 0—1000 млн⁻¹ по кислороду и водороду, для чего на вход газоанализатора подают газовую смесь с объемной долей определяемого компонента в пределах поверяемого диапазона измерения.

При определении динамических характеристик газоанализатора на его вход подают газовую смесь с объемной долей определяемого компонента, соответствующей исследуемому диапазону, в котором изучаются динамические характеристики газоанализатора. После установления неизменных показаний изменяют концентрацию определяемого компонента на входе не менее, чем на 20 % от предыдущей концентрации.

Лабораторные газовые хроматографы поверяют в соответствии с ГОСТ 8.485—83.

При всех видах проверок определяют следующие метрологические характеристики:

среднее квадратическое отклонение выходного сигнала;

изменение выходного сигнала за 48 ч непрерывной работы хроматографа;

погрешность коэффициента деления выходного сигнала;

стабильность градуировочной характеристики.

Для проверки хроматографов с детектором по теплопроводности, который чаще всего применяют для определения концентрации молекулярного водорода в газовых смесях, используют контрольную смесь пропана с гелием или азотом с концентрацией пропана от 0,19 до 3,3 объемных долей, %, аттестованную с относительной погрешностью $\pm 10\%$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смольский Б. М., Пашина Н. М. // Водород: основные свойства, производство и хранение. — Минск: АН БССР, Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, препринт № 11, 1981. — 53 с.
2. Вальков Ф. А. Неорганическая химия. М.: Государственное учебно-педагогическое издательство министерства просвещения РСФСР, 1963. — 484 с.

3. Лёгасов В. А. и др.//«Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика», 1976. — вып. 1, — с. 5—34.
4. Филипенко А. Т. и др. Справочник по элементарной химии. Киев: Наукова думка, издание 2-е, 1977. — 544 с.: ил.
5. Дмитриев А. Л., Потехин Г. С.//«Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика», 1977. — вып. 2(3). — с. 181—187.
6. Медведева В. С., Биленкис Л. И. Охрана труда и противопожарная защита в химической промышленности. — М.: Химия, 1982. — с. 296.: ил.
7. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Государственное издательство физико-математической литературы. — изд. 2-е, 1962. — с. 247.
8. Таблицы физических величин. Справочник. Под редакцией Киконина И. К. М.: Атомиздат, 1976. — с. 1008.
9. Семенов К. Н. Водород — основа химической технологии и энергетики будущего. Серия: «Химия». — М.: Знание, 1979, № 10, — 63 с.
10. Охлобыстин Н. И., Торопцева Т. Н.//«Химические и физические источники тока», 1977, — вып. 2(53), — с. 8—11.
11. Власенко Л. С. и др.//Реферативная информация: «Автоматизация химических производств», 1976. — вып. 6, — с. 51—53.
12. Ваня Я. Анализаторы газов и жидкостей. — М.: Энергия, 1970. — 552 с.
13. Павленко В. А. Газоанализаторы. — М. — Л.: Машиностроение, 1965. — 295 с.
14. Альперин В. З. и др. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. — М.: Химия, 1975. — 182 с.
15. La Conti A. B., Maget H. J. R. — J. Electrochem. Soc., 1971, 118, p. 506—510.
16. Патент США, № 3003932, опублик. 1961.
17. Guthke H. — Chem. Ing. Techn., 1965, 5, 587—590.
18. Топливные элементы./Сб. статей под ред. В. Митчела. — Л.: Судостроение, 1968. — 376 с.
19. Фильштин В.//Топливные элементы. — М.: Мир, 1968. — 420 с.
20. Топливные элементы/Кинетика электродных процессов. — М.: Наука, 1968. 350 с.
21. Чизмаджев Ю. А.//Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). — М.: Наука, 1971, — 363 с.
22. Патент ФРГ, № 1153551.
23. Frit G. W. — J. of the Electrochem. Soc., 1963, 110, N 2, p. 152—160.
24. Веселовский В. И.//Журнал физической химии, — 1963—1964. — с. 37—38: ил.
25. Кнастер М. Б. Скорость ионизации водорода на частично погруженных активных электродах в растворах едкого калия. Дис. канд. техн. наук. — М., — 1963, — 91 с.
26. Попов А. А., Клейнман Э. Д.//Реф. сб.: «Автоматизация химических производств». — 1965. — вып. 3, — с. 92—100.
27. Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф.//«Известия АН СССР. Энергетика и транспорт», 1973, № 2. — с. 15—27.
28. Быков С. И.//Журнал аналитической химии, 1969. — т. 24, № 4, — 626—628.
29. Быков С. И. Заводская лаборатория, 1969, т. 35, № 8: — 920—921.
30. Попов А. А.//Электрохимический анализ газов. Составительный обзор. — М.: НИИТЭХИМ. — 1970, — вып. 18. — 80 с.
31. Neuhausser R. — Dragerheft, 1977, N 305, p. 1—5.
32. Schinkmann M. — Dragerheft, 1977, N 308, p. 1—7.
33. Патент США, № 3787308, опублик. 1974.
34. А. с. № 285331 СССР, Б. И. № 39, 1970.

35. *Ибрагимов И. А. и др.*//Известия ВУЗов. Серия: Нефть и газ, 1970, № 7, — с. 93—97.
36. *Ибрагимов И. А.*//Журнал физической химии, — 1970. — т. 44, 5 с.
37. *Фарзана И. Г.*//Известия ВУЗов. Серия: Нефть и газ.— 1979. — № 10.
38. *Аманназаров А.*//«Приборы и системы управления», — 1982, — № 4.
39. *Пинхусович Р. Л.*//Реф. сб. «Автоматизация химических производств». — 1980, вып. 5, с. 26—32.
40. *Фабри Л. П.*//Там же. — 1968. — вып. 4, с. 61—69.
41. *Перловский Р. Ш.*//Там же. — 1969 — вып. 1, с. 111—124.
42. *Лебедев И. В.*//Там же, — с. 102—110.
43. *Перловский Р. Ш., Рыжнев В. Ю.*//Там же. — вып. 2, с. 74—84.
44. *Залкинд Л. А.*//Там же, — с. 85—101.
45. *Бриф А. Д., Перловский Р. Ш.*//Там же, — 1970, — вып. 1, с. 102—109.
46. *Дембовский В. В.*//«Известия ВУЗов. Серия: Приборостроение». 1969. № 10, с. 102—104.
47. А. с. 332453 СССР, Б. И., 1972, № 10.
48. А. с. 395723 СССР, Б. И., 1973, № 35.
49. *Аманназаров А.*//«Приборы и системы управления». — 1978, — № 5, — с. 52—54.
50. *Аманназаров А.*//Там же, — 1979, № 1, — с. 42.
51. *Дробиз А. М.*//Реф. сб.: «Автоматизация химических производств». — 1959. — вып. 1 — с. 3—16.
52. Патент США, № 4047102, опубл. 1978.
53. *Дробиз А. М.*//Реф. сб.: «Автоматизация химических производств», — 1979, — вып. 5, с. 68—69.
54. Патент Венгрии, № 175161, опубл., 1981.
55. Патент США, № 4373375, опубл. 1984.
56. *Tolles W. M. et al.* — Appl. Spectr., 1977, 31, 253.
57. *Ахманов С. А., Коротеев Н. И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. — М.: Наука, 1981, — 543 с.: ил.
58. *Бункин А. Ф., Коротеев Н. И.*//Успехи физических наук. — 1981. — т. 134, — с. 93—99.
59. Практикум по спектроскопии:/Под ред. Левшина Л. В. — М.: МГУ, 1976. — 319 с.
60. *Regnier P. R., Taran J. P.* — Laser Raman Gas Diagn, 1974, p. 87—94.
61. *Striker W., Meinel H.* — Combust. and Flame, 1977, 289, N 1, p. 95—98.
62. *Бункин А. Ф., Иванов С. Г.*//Квантовая электроника, — 1982, — т. 9, — № 9, — с. 1821—1825.
63. *Зайдель А. Н.*//Журнал прикладной спектроскопии. — 1965. — т. 2. — вып. 1. — с. 3—8.
64. *Немец В. М., Петров А. А.*//Там же, — 1966, т. 4, вып. 2. — с. 101—104.
65. *Борисов В. П.*//Там же, — 1967. т. 7. — с. 149—153.
66. *Немец В. М.*//Там же, — 1968, — т. 9. — вып. 3. — 511—515.
67. *Немец В. М.*//Там же, — 1970. — т. 12. — вып. 3. — с. 387—391.
68. *Закорина Н. А., Петров А. А.*//Там же, — 1975, — т. 23, вып. 2. — 195—200.
69. *Немец В. М.*//Там же, — 1975. — т. 23. — вып. 4. — 578—581.
70. *Немец В. М.*//Заводская лаборатория. — 1984, 2. — с. 22—30.
71. *Galletet L.* — C. R. Acad. Sci., 1963, 56, 847.
72. *Deville H., Troost L.* — C. R. Acad. Sci., 1963. 57, 965.
73. *Бэррер Р.* Диффузия в твердых телах. — М.: ИЛ, 1948. — 504 с.
74. *Галактионова Н. А.* Водород в металлах. — М.: Металлургия. — 1967. — 303 с.
75. *Гельд В. П., Рябов Р. А.* Водород в металлах и сплавах. — М.: Металлургия. — 1974, — 272 с.
76. *Рябов В. П.* Использование проницаемости твердых тел в газовом анализе. Дис. канд. техн. наук. — Л. — 1966.
77. *Россихин А. С., Миронов Ю. Г.*//Мембраны для газоаналитических измерений. Обзорная информация. — М.: НИИТЭХИМ. — 1980. — вып. 5 (175). — 43 с.

78. Бондаренко А. Г. // Извлечение водорода из продувочных газов цикла синтеза аммиака с применением полимерных мембран / Обзорная информация. — М.: НИИТЭХИМ. — 1983. — вып. I (II).
79. Катлинский В. М., Котлик Л. Л. «Электронная техника. Серия: Материалы». — 1977. — вып. 3. — с. 9—14.
80. Бочаров В. К., Лунев В. М. «Электронная техника. Серия: Электровакуумные и газоразрядные приборы». — 1978, — вып. 3. — с. 18—24.
81. Катлинский В. М. «Электронная техника. Серия: Материалы». — 1978, — вып. 4, с. 16—18.
82. Катлинский В. М. Там же. — 1978. — вып. 6. — с. 19—24.
83. Бондаренко А. Г. Реф. сб.: «Азотная промышленность», 1980, № 6, с. 7—9.
84. Чертов А. Г. // Единицы физических величин, — М.: Высшая школа. — 1977.
85. Патент США, № 2456163.
86. Патент США, № 2671333.
87. Патент США, № 2671337.
88. Патент США, № 2773561.
89. Пугачев В. А. // Журнал физической химии. — 1973. — т. 47, № 1. — с. 36—40.
90. Пугачев В. А. // Журнал физической химии. — 1975. — т. 49, № 7. — с. 1781—1785.
91. Szafranski A. W., Baranowski R. — Phys. Status. Solid., Sera, 1972, 9, N 2, p. 435.
92. Кочеткова Е. А. // Заводская лаборатория. — 1979. — т. 45, № 7, — с. 599—602.
93. Fikes L. — Electrotechn. obzor 2, 1979, 68, N 3, p. 162.
94. Теплопроводность газов и жидкостей. Справочные данные. — М.: Госстандарт. — 1970. — 155 с.
95. Шашков А. Г., Абраменко Т. Н. Теплопроводность газовых смесей. — М.: Энергия. — 1970. — 288 с.
96. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. — М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы. — 1962. — 456 с.
97. Кочеров Л. Е. // «Приборы и системы управления». — 1976. — 11. — с. 28—29.
98. Давыдов Н. А. Там же. — 1976. — 11. — с. 29—31.
99. Давыдов Н. А. // Измерительная техника. — 1974. 3. — с. 67—69.
100. Певзнер Х. И. и др. // В сб.: «Автоматизация химических производств» (по материалам научно-технической конференции. Сентябрь 1967 г., Северодонецк). — М.: ОКБА. — 1970. — с. 110—115.
101. Розинов Г. Л., Скрупский С. В. // Термокондуктометрические преобразователи состава и свойств газа с постоянной температурой терморезистора. Обзорная информация. — М.: НИИТЭХИМ, ОКБА. — 1978.
102. Розинов Г. Л. // Реф. сб.: «Автоматизация химических производств». — 1974. — вып. 4. — с. 97.
103. Холов Ф. И. // В книге «Автоматические газоанализаторы». — М.: ЦИНТИЭЛЕКТРОПРОМ. — 1961. — с. 33—51.
104. Катис Г. П. Системы автоматического контроля полей скоростей и расходов. — М.: Наука. — 1965. — 464 с.
105. Фреймут П. // Приборы для научных исследований, — 1967, 5.
106. Аманназаров А., Каабак М. Я., Кулаков М. В. // Приборы и системы управления. — 1975. 10. — с. 15—17.
107. Гельперин И. И. // Жидкий водород. — М.: Химия. — 1980. — 227 с.
108. Караваев М. М. // Технология синтетического метанола. — М.: Химия. — 1984. — 239 с.
109. Ломакин И. Л. // Автоматизация хлорных производств. — М.: Химия, — 1967. — 280 с.

110. Якименко Л. М., Пасманик М. И.//Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. — М.: Химия. — 1976. — 436 с.
111. Файнштейн С. Я.//Производство хлора методом диафрагменного электролиза. — М.-Л.: Химия. — 1964. — 255 с.
112. Волков Г. И.//Производство хлора и каустической соды методом электролиза с ртутным катодом. — М. Химия. — 1968. — 220 с.
113. Грязина Л. И., Оршанский Д. Л.//Измерительная техника. — 1977. — 1. с. 70—71.
114. Пинхусовия Р. Л.//Научно-технический реферативный сборник. Серия: Автоматизация химических производств. — 1983. 3. — 36—40.
115. Микропровод в приборостроении/Кишинев: Картя молдовеняеска. — 1974. — 271 с.
116. Патент ФРГ, № 3047601, опубл. 1981.
117. А. с. 851242 СССР, Б. И., — 1981, 28.
118. Тхоржевский В. П.//Автоматический анализ химического состава газов. М.: Химия, 1969. 322 с.
119. Перевезенцев И. Г.//В книге «Автоматические газоанализаторы». — М.: ЦИНТИЭЛЕКТРОПРОМ. — 1961. — с. 57—59.
120. А. с. 1045056 СССР, Б. И., — 1983, 36.
121. А. с. 636545 СССР, Б. И., — 1978, 45.
122. А. с. 669276 СССР, Б. И., — 1979, 23.
123. Автоматические газоанализаторы. — М.: ЦИНТИЭЛЕКТРОПРОМ. — 1961. — 599 с.
124. Кириков Г. Н.//Реф. сб.: «Автоматизация химических производств». — 1970. — вып. 1, — с. 3—14.
125. Смилько М. Г. — Там же. — 1980. — вып. 1, — с. 1—3.
126. Штраль И. Я.//Там же. — с. 3—5.
127. Аронина С. Е.//Там же. — с. 5—7.
128. Штраль И. Я., Лужков Ю. М.//Там же. — с. 7—10.
129. Тимошенко В. И.//Там же. — с. 10—12.
130. Кафаров В. В.//Там же. — с. 13—15.
131. Штраль И. Я.//Там же. — с. 15—16.
132. Видова Р. В.//В тезисах докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Физико-химические методы и инженерно-технические решения в газоаналитическом приборостроении». — Одесса. — 25—27 сентября, — 1984. — М.: 1984. — 44—45.
133. Асеев И. В.//Реф. сб.: «Автоматизация химических производств». — 1975. — вып. 2. — с. 50—53.
134. Жуховицкий А. А.//ДАН СССР. — 1953. — т. 92, 5, — с. 987—990.
135. Джеффери П., Киппинг П.//Анализ газов методами газовой хроматографии. — М.: Мир — 1976. — 256 с.
136. Claesson — Arc. Kemi. Min. Geol., 1946, A23, N 1, p. 133.
137. Калмановский В. И.//Реф. сб.: «Автоматизация химических производств». — 1979. — вып. 5, — с. 33—35.
138. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. — М.: Мир, 1970. 277 с.: ил.
139. Востриков И. Я.//Приборы и системы управления. — 1984. — 7. — 18—19
140. Агафонов И. Л., Девярых Г. Г. Масс-спектрометрический анализ газов и паров особой чистоты. — М.: Наука, 1980. — 334 с.: ил.
141. Рябов В. П.//В сб.: «Пленарные доклады 1-ой Всесоюзной конференции по анализу неорганических газов. — Л., 27—29 сентября 1983 г.» — Л.: Наука, — 1983, — с. 199—207.
142. Горелик Д. О.//Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений. Обзорная информация. М.: (Госстандарт СССР, ВНИИМ, ВНИИКИ). — 1976. — 73 с.
143. Николаев Ю. А.//В сб. научных трудов научно-технического объединения АН СССР: «Научное приборостроение». — Л., 1983, — с. 57—66.
144. Коллеров Д. К.//«Измерительная техника». — 1975. — 6. — с. 69—72.

145. Рожнов М. С., Массарская С. М.//Измерительная техника. — 1988, 1. — с. 75—77.
146. Горништейн Б. Я.//Измерительная техника. — 1975, 6. — с. 53—55.
147. Грязина Л. И., Оршанский Д. Л.//Измерительная техника. — 1975, 6.— с. 88—61.
148. Коллеров Д. К. Газоанализаторы. Проблемы практической метрологии. — М.: Стандарты, 1980. — 175 с.
149. Гуцин В. А.//В трудах метрологических институтов СССР/«Исследования в области физико-химических измерений». — Л.: Энергия. — 1975. — вып. 161 (221). — с. 55—63.
150. Гуцин В. А., Коллеров Д. К.//«Измерительная техника». — 1977, 9, — с. 79—81.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Перечень термокондуктометрических газоанализаторов для определения концентрации водорода, эксплуатируемых на предприятиях химической промышленности

Тип газоанализатора	Производство	Место анализа	Пределы измерения, объемные доли, %
ТП-1120	Лактама П	После смесителя	0—1
ТП-1120	Аргона	После реактора	0—2
ТП-1120	Аммиака	После скруббера охладителя	0—5
ТП-1120	Моноксида углерода		0—5
ТП-1120	Карбамида	На входе в корпус очистки	0—5
ТП-1120	Аммиака	В период разогрева азота	0—10
ТП-1120	Аммиака	На блоке КР-32	0—20
ТП-1120	Хлора и каустика	В помещении электролиза	0—100
ТП-1120	Хлора и каустика	Коллектор водорода	0—100
ТП-1120	Пропана	Водородный трубопровод	80—100
ТП-1120	Аммиака	Вход газа в цех гидрирования	80—100
ТП-1120	Хлора и каустика	После сушки адсорберов	80—100
ТП-1120	Метанола	Анализ циркуляционного газа	60—100
ТП-1120	Метанола	Анализа конвертированного газа	40—80
ВХ/П-2	Хлора	После сушки хлор-газа	0—2
ВХ/П-1	Хлора и каустика	Абгазный хлор после сжижения	0—4
ДТ-2121	Аммиака	На выходе из испарителей	0—1
ДТ-1121-У4	Аммиака	Коллектор газообразного аммиака	0—1
ДТ-4121	Аммиака	Конвертированный газ после печи	50—80
ДТ-4121	Аммиака	Парогазовая смесь из увлажнителя конвертированного газа I ступени	50—80

ДТ-4121
ДТ-4121
ДТ-4121-ЗУ4

Аммиака
Аммиака
Аммиака

ДТ-4121
ДТ-4121
ТКГ-4

Аммиака
Аммиака
Аммиака

ТКГ-5Б
ТКГ-4
ТКГ-4

Кислорода
Аммиака
Аммиака

ТКГ-4
ТКГ-4
ТКГ-4

Аммиака
Аммиака
Аммиака

ТКГ-4М
ТКГ-4М
ТКГ-4

Аммиака
Аммиака
Аммиака

Термотрон
ТСА-1
Мескалит

Серной кислоты
Аммиака
Аммиака

ТСА-2
Калдос-3
Калдос-4Т

Аргона
Аммиака
Хлор-газа

Калдос-4Т
ТС-3
ТСА-1

Хлора и каустика
Хлора и каустика
Аммиака и карбамида

ТСА-1
»
»

Гидроксиламисульфат
»
»

ТСА-1
ТСА-2А
Калдос-2

Аммиака и карбамида
Аммиака
Аммиака

Калдос-3

Хлор-газа

Конвертированный газ из сепаратора
Танковые и продувочные газы
Циркуляционный газ на выходе колонны синтеза аммиака

50—80
50—80
50—80

Вход в колонну синтеза аммиака
После агрегата метанирования

50—80
50—80

Газообразный аммиак
В процессе очистки аргона

0—1
0—5

Анализ свежего газа
Циркуляционный газ перед кол. синтеза

80—50
80—50

На входе в колонну предкатализа
После циркуляционного насоса

80—50
80—50

На входе в метанольный цех
После каждой колонны синтеза метанола

80—50
80—50

После колонны синтеза
CO₂ в цехе карбамида

0—2,5
0—4

Конвертированный газ
Блок глубокого охлаждения

0—4
0—4

В процессе отладки при регенерации катализатора
Коллектор

0—5
0—5

После снижения в багажном хлоре
На общем коллекторе

0—5
0—5

Конвертированный газ
Конвертированный газ

0—10
0—20

В багазах стадии 300
После смесителя А-310

40—100
55—70

Вход газа в цех гидроксиламисульфата
Конвертированный газ

90—100
50—100

Колонна синтеза
На выходе из теплообменника

50—100
70—80

Коллектор

90—100

Технические и метрологические характеристики серийно для определения

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % НПВ	Основная погреш- ность, %
Газоанализатор ТП 1116. Стационарный ав- томатический непрерыв- ного действия, четырех- трактный сигнализирую- щий. Обыкновенное.	Для контроля воздуха помещений	0—5	±2,5
Газоанализатор ТП 1120. Стационарный ав- томатический непрерыв- ного действия. Обыкно- венное.	Для контроля водоро- да в бинарных и мно- гокомпонентных смесях (водород, аргон и ди- оксид углерода в лю- бых концентрациях, а кислород и метан — в концентрациях, исклю- чающих образования взрывоопасных смесей)	0—1; 0—2; 0—3; 0—5; 0—10; 0—20; 0—60; 0—100; 50—100; 60—100; 80—100; 90—100; 95—100;	±10; ±4; ±4; ±2,5; погреш- ность на остальных диапазо- нах ±2,5
Газоанализатор ТП 1123 переносной перио- дического действия во взрывозащищенном ис- полнении (по газовому тракту).	Для контроля воздуха производственных по- мещений (водород, кис- лород, оксид и диок- сид углерода, оксиды азота)	0—4	±2
Газоанализатор ТП 1133-1 автоматический с выдачей сигнализации во взрывозащищенном исполнении	Для контроля водоро- да в батарейных ящи- ках электровоза	0—6	±4
Преобразователь ДТ стационарный унифици- рованный многоблочный непрерывного действия автоматический в обык- новенном исполнении ДТ 1121 ДТ 2122 ДТ 4121	Для анализа бинарных газовых смесей с по- стоянным соотношени- ем концентраций не- определяемых компо- нентов водород в аммиаке водород в аргоне и азоте (азот: 0—15 %) водород в азоте	0—1 0—5 50—80	±10 ±4 ±2

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

выпускаемых отечественных газоанализаторов и систем концентрации водорода

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потреб- ляемая мощ- ность, ВА
Изменение пока- заний за 24 ч не превышает $\pm 1,25\%$ от диа- пазона измере- ния	Вероятность без- отказной работы 0,85 за 1000 ч	Газоанализатора: $550 \times 556 \times 210$; компаратора напряжения: $240 \times 320 \times 450$, масса — 17 кг	100
Изменение пока- заний за 24 ч не превышает 0,5 основной по- грешности	Вероятность без- отказной работы 0,85 за 1000 ч	Газоанализатора: $360 \times 260 \times 180$, масса — 9 кг; вторичного прибора: $240 \times 320 \times 490$, масса — 17 кг	100
—	Ресурс работы 10 000 ч	$254 \times 145 \times 100$, масса — 8,9 кг	—
168 ч без ручной корректировки	Вероятность без- отказной работы 0,92 за 1000 ч	Газоанализатора: $130 \times 170 \times 265$, масса — 5 кг; блока контроля: $220 \times 300 \times 430$, масса — 20 кг	15
Время сохране- ния постоянства значения выход- ного сигнала 15 суток	Вероятность без- отказной работы 0,8 за 1000 ч	Измерительного блока: $190 \times 190 \times 185$, масса — 9,5 кг; блока питания: $330 \times 198 \times 187$, масса — 7,5 кг	70

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % НПВ	Основная погреш- ность, %
Преобразователь ДИСК 11 унифицированный автоматический стационарный непрерывно действующий в обыкновенном исполнении	Для контроля водорода в технологической многокомпонентной газовой смеси (водород, хлор, хлороводород, диоксид углерода, азот, кислород) с концентрацией хлора не менее 45 объем. долей, %		
ДИСК 11-1		0—1	±10
ДИСК 11-2		0—2	±6
ДИСК 11-3		0—4	±4
Преобразователь ДИСК унифицированный автоматический стационарный непрерывно действующий в обыкновенном исполнении	Один или два компонента в многокомпонентных газовых смесях химических производств, в том числе в агрессивных газах		
ДИСК 101	водород в аммиаке	0—1	±10
ДИСК 201	водород в аргоне и азоте;	0—5	±4
	вторая шкала по аргону	80—100	±4
ДИСК 301	водород в аммиаке и азоте (аммиак до 15 %)	50—80	±4
	вторая шкала по аммиаку	0—15	±4
ДИСК 302	водород в аммиаке и азоте (аммиак до 25 %)	50—80	±4
	вторая шкала по аммиаку	0—25	±4
Газоанализаторы 155ТП03, 155ТП04 и 155ТП05 промышленные автоматические непрерывного действия с унифицированным токовым выходом в обыкновенном исполнении (155ТП03 и 155ТП04) и во взрывозащищенном — 155ТП05.	Для непрерывного определения концентрации водорода в азоте, азота в углероде и кислорода в аргоне в составе автоматических систем контроля и управления технологическими процессами	0—0,02 0—0,2 0—2; 0—20;	±10 ±10 ±10 ±1

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потребляемая мощность, ВА
Время сохранения постоянства выходного сигнала 15 суток	Вероятность безотказной работы 0,90 за 1000 ч	Измерительного блока: 200 × 155 × 100, масса — 5 кг; блока электроники: 418 × 326 × 288, масса — 20 кг	50
Время работы без ручного корректирования 30 суток	Вероятность безотказной работы 0,95 за 1000 ч	Измерительного блока: 275 × 120 × 135, масса — 5 кг; блока электроники: 490 × 317 × 178, масса — 12 кг	100
—	Вероятность безотказной работы 0,85 за 1000 ч	155ТП03 и 155ТП04: 300 × 450 × 330, масса — 20 кг; 155ТП05: 550 × 369 × 324, масса — 60 кг	100

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % НПВ	Основная погреш- ность, %
--	--	--	---------------------------------

II. Приборы, основанные

Газоанализатор ПГФ2М1-И4А-У4 «Водо- род» полуавтоматиче- ский показывающий пе- риодического действия во взрывозащищенном исполнении	Для контроля горючих газов и паров в воз- духе взрывоопасных помещений всех клас- сов (мешающие компо- ненты: сера, фтор и хлор)	0,2—0,6 0,6—3,7	$\pm 0,1$ $\pm 0,5$
Газоанализатор ТХГ5М-АУ4 автомати- ческий непрерывного дей- ствия в обыкновенном исполнении	Для контроля концен- трации электролитиче- ского кислорода в во- дороде и водорода в кислороде (мешающие компоненты: хлор, ди- оксид серы, сероор- ганические соединения, пары щелочи и кислот)	0—2	± 5
Газоанализатор ГТХ-1 автоматический непре- рывного действия с сиг- нализацией в обыкно- венном исполнении	Для контроля концен- трации примеси водо- рода в кислороде и кислорода в водороде, получаемых способом электролиза воды	0—2	$\pm 0,08$
Сигнализатор Щит-ГУ4 стационарный автомати- ческий шеститрактный непрерывного действия с сигнализацией во взрывозащищенном ис- полнении.	Для контроля концен- траций горючих газов и паров и их смесей в воздухе производствен- ных помещений (ме- шающие компоненты: сера, хлор, фтор, мышьяк и сурьма)	5—50% от НПВ	$27,5 \pm 22$ $22,5 \%$ от НПВ

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потребляемая мощность, ВА
---------------------------------------	-----------------------	------------------------	---------------------------

на термохимическом методе

2000 анализов без замены чувствительных элементов	Вероятность безотказной работы 0,80 за 2000 ч	204 × 138 × 100	Питание от батареи 4,5 В
Изменение показаний за 24 ч не превышает ±2,5 % от диапазона измерений		Датчика: 196 × 176 × 362, масса — 19 кг; блока индикации: 162 × 182 × 240, масса — 4 кг; стабилизатора напряжения: 145 × 150 × 260, масса — 7 кг; вторичного прибора: 320 × 332 × 395, масса — 16 кг; регулятора расхода: 132 × 170 × 170, масса — 2,8 кг	300
Изменение показаний за 7 суток не превышает 0,04 объемных долей, %	Вероятность безотказной работы 0,80 за 2000 ч	Датчика: 210 × 250 × 120, масса — 4,5 кг; блока питания и сигнализации: 117 × 280 × 365, масса — 5,5 кг	100
Период непрерывной работы без корректировки 30 суток	Вероятность безотказной работы 0,9 за 2000 ч	Датчика: ДТХ-102У4: 210 × 255 × 135, масса — 6 кг; ДТХ-114У4: 210 × 100 × 60, масса — 1,2 кг; блока БПС-102У4: 520 × 459 × 158	36

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % НПВ	Основная погреш- ность, %
Сигнализатор СТХ-3 стационарный непрерыв- ного действия одно- трактный с местной све- товой сигнализацией во взрывозащищенном ис- полнении. (СТХ-3-1.УХЛ4 с конвекционно-диффу- зионной подачей пробы АГС, а СТХ-3-2. УХЛ4 с принудительной пода- чей пробы АГС)	Для контроля концен- траций горючих газов, паров и их смесей в воздухе производствен- ных помещений	5—50 % от НПВ	$27 \pm$ $\pm 22,5\%$ от НПВ
Сигнализатор СТХ-5А переносной автоматиче- ский однотоктный пе- риодического действия со световой и звуковой сигнализацией во взры- возащищенном исполне- нии	Для контроля концен- траций горючих газов, паров и их смесей в воздухе производствен- ных помещений	Сумма горю- чих газов: 5—50 % от НПВ; по во- дороду: 6—22 % от НПВ	16 ± 10 ; $30 \pm 18\%$ от НПВ
Сигнализатор СТХ-6 стационарный автома- тический однотоктный непрерывного действия со световой индикацией и сигнализацией неисправ- ности во взрывозащи- щенном исполнении. (СТХ-6-1, СТХ-6-2 с конвекционно-диффузи- онной, а СТХ-6-3 и СТХ-6-4 с принудитель- ной подачей пробы АГС)	Для контроля дозвры- воопасных concentra- ций горючих газов, паров и их смесей в воздухе производствен- ных помещений	5—50 % от НПВ	$27 \pm 22,5\%$ от НПВ
Индикатор взрывоопас- ности ИВП-ИУ.1 пере- носной неавтоматиче- ский периодического действия однотоктный во взрывозащищенном исполнении	Для контроля концен- траций горючих газов, паров и их смесей в воздухе производствен- ных помещений и ем- костях	5—40 % от НПВ	$+4,5\%$ и $-9,5\%$ от НПВ

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потребляемая мощность, ВА
Период непрерывной работы без применения ручного корректирования 30 суток	Вероятность безотказной работы 0,95 за 2000 ч	Блока БПС-107--1: 365 × 237 × 178, масса — 6 кг; датчиков: ДТХ-107-1: 75 × 120 × 47, масса — 0,4 кг; ДТХ-108-1: 152 × 185 × 168, масса — 2 кг	18
Время одного измерения 2 с	Вероятность безотказной работы 0,92 за 1000 ч	144 × 75 × 235, масса — 1,6 кг	0,7—1,0
Время работы без ручной корректировки 30 суток	Вероятность безотказной работы 0,90 за 2000 ч	ДТХ-118: 134 × 86 × 66, масса — 0,4 кг; ДТХ-119: 175 × 185 × 152, масса — 2,3 кг; блока питания и сигнализации: 365 × 280 × 180, масса — 6,5 кг	220
Время работы без замены чувствительного элемента 10 000 измерений	Вероятность безотказной работы 0,90 за 6000 измерений; наработка на отказ 1000 часов	204 × 82 × 128, масса — 3 кг	3,0

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % НПВ	Основная погреш- ность, %
Сигнализатор дозврыв- ных концентраций СВК- ЗМІ стационарный авто- матический непрерывно- го действия одноконт- ный во взрывозащищен- ном исполнении.	Для контроля концен- траций горючих газов, паров и их смесей в воздухе производствен- ных помещений	5—20 % от НПВ	12,5±6,5 % от НПВ
Сигнализатор СТМ авто- матический с перенос- ным блоком сигнализа- ции и питания (СТМ-1 — девятитрактный, СТМ-2 — одноконтный) в обык- новенном исполнении	Для контроля взрыво- опасных концентраций горючих газов, паров и их смесей в воздухе	5—50 % от НПВ	10±5 %; 45±5 % от НПВ
Сигнализатор ШИТ-2 стационарный автомати- ческий пятиконтный не- прерывного действия с сигнализирующим ус- тройством (датчики ДТХ-128 с принудитель- ной, а ДТХ-127 с кон- векционной подачей проб АГС) во взрывозащи- щенном исполнении	Для контроля концен- трации горючих газов, паров и их смесей в воздухе производствен- ных помещений (пере- чень определяемых компонентов — 100 ве- ществ)	5—50 % от НПВ	25±19 % от НПВ

III. Приборы, основанные

Газоанализатор ГИК-1 переносной периодиче- ского действия показы- вающий во взрывозащи- щенном исполнении	Для контроля концен- траций метана, водоро- да и диоксида углеро- да в газовых смесях, содержащих оксиды азота, диоксид углеро- да, диводород серу, а также угольную и по- родную пыль; во всех выработках шахт, опас- ных по газу или по пыли; в помещениях и наружных устройствах, имеющих взрывоопас- ность по смесям всех категорий	0—2	±0,25
---	--	-----	-------

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потребляемая мощность, ВА
Время непрерывной работы без применения ручного корректирования 30 суток	Вероятность безотказной работы 0,9 за 1000 ч	Блока датчика: 285 × 240 × 240, масса — 6,5 кг; блока электропитания: 332 × 150 × 275, масса — 7 кг	44
Время непрерывной работы без ручного корректирования 30 суток	—	Блока сигнализации и питания: девятитрактного: 520 × 515 × 200, масса — 20 кг; однотрактного: 160 × 320 × 180, масса — 3 кг Датчика: диффузионного: 105 × 60 × 145, масса — 1,6 кг; с принудительной подачи пробы АГС: 290 × 180 × 260, масса — 5,5 кг Блока питания и сигнализации: 395 × 520 × 198, масса — 23 кг; Датчика: ДТХ-127: 85 × 60 × 150, масса — 0,4 кг; ДТХ-128: 145 × 185 × 156, масса — 2,3 кг	—
на оптических методах			
Время нахождения прибора в рудничной атмосфере не более 8 ч	Вероятность безотказной работы 0,80 за 2000 ч	270 × 135 × 50, масса — 1,7 кг	

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % НПВ	Основная погреш- ность, %
Газоанализатор ГАК-1 стационарный много- блочный автоматический трехтрактный непрерыв- ного действия в обычном исполнении	Для контроля концен- трации оксида и диок- сида углерода, водоро- да в колошниковом га- зе доменных печей	0—20	±2,5

IV. Приборы, основанные на

Газоанализатор «Лазу- рит» в настольном и обыкновенном исполне- нии автоматический по- казывающий непрерыв- ного действия	Для контроля объем- ной концентрации вла- ги, кислорода и водо- рода в чистых осушен- ных инертных газах и может применяться на воздухоразделительных установках для полу- чения и тонкой очист- ки инертных газов, а также в производствах, связанных с термооб- работкой металлов и проведением сварочных работ в защитной ат- мосфере инертных га- зов	в млн ⁻¹ :	
		0—10	±10
		0—20	±10
		0—50	±10
		0—100	±10
		0—200	±6

V. Газоаналитические системы, в которых предус

Система АСГА-Д ста- ционарная автоматиче- ская трехтрактная в обыкновенном исполне- нии	Для определения кон- центраций оксида и ди- оксида углерода, водо- рода в отходящих га- зах доменных печей и использования в АСУ и контроля хода плавки в доменной печи	0—20	±1,0
---	--	------	------

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потребляемая мощность, ВА
	Наработка на отказ 1500 ч	Шкафа анализатора: 2000 × 800 × 680, масса — 420 кг Щита вспомогательных устройств: 940 × 352 × 150, масса — 30 кг	—

электрохимических методах

Время работы без проверки и корректировки 170 ч	—	Измерительного блока: 480 × 420 × 200, масса — 25 кг; вторичного прибора: в качестве вторичного прибора служит потенциометр КСП-2	300
---	---	--	-----

мотрена возможность контроля концентрации водорода

Время работы без автоматической корректировки 6 ч	Наработка на отказ на каждый тракт измерения 320 ч	Пробоотборника: 310 × 500 × 4500, масса — 70 кг; шкафа первичной обработки: 500 × 800 × 1450, масса — 200 кг; шкафа газообработки: 650 × 910 × 2250, масса — 350 кг; стоек управления и индикации: 600 × 650 × 2200, масса — 200 кг; 4-х блоков: 650 × 800 × 2200	12 000
---	--	--	--------

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % НПВ	Основная погреш- ность, %
Система АСГА-М ста- ционарная автоматиче- ская в обыкновенном исполнении. В качестве датчика служит масс- спектрометр МХ-1215	Для автоматического контроля состава отхо- дящих газов и кисло- родного дутья при кон- верторной плавке, для получения электриче- ских выходных сигнала- лов, коррелированных с концентрацией окси- да и диоксида углеро- да, водорода, кислоро- да, азота, аргона в от- ходящих газах и азо- та, аргона в кислород- ном дутье	0—20	±0,5
Система АСГА-К ста- ционарная автоматиче- ская четырехтрубная в обыкновенном исполне- нии	Для определения кон- центраций оксида и ди- оксида углерода, водо- рода и кислорода в от- ходящих газах конвер- торов и использования в АСУ конверторной плавкой		
АСГА-К1	Для конверторов, ра- ботающих в режиме с дожиганием	0—20	±2,0
АСГА-К2	Для конверторов, рабо- тающих в режиме без дожигания	0—20	±2,0
В качестве датчиков служат: датчик по теп- лопроводности типа ТП (на водород), оптико- акустический типа ОА (на оксид и диоксид уг- лерода), термомагнит- ный типа МН (на кис- лород)			

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потребляемая мощность, ВА
Система обеспечивает коррекцию нуля и коэффициента передачи датчика при изменении на $15 \pm 5\%$ от диапазона измерения	Наработка на отказ 630 ч, ресурс работы 10 000 ч	Шкафа управления и питания: $2200 \times 800 \times 650$, масса — 400 кг; стойки измерения: $2200 \times 600 \times 650$, масса — 120 кг; первого шкафа газообработки: $2220 \times 800 \times 650$, масса — 400 кг; второго шкафа газообработки: $2200 \times 800 \times 650$, масса — 400 кг; устройства первичной обработки: масса — 80 кг; масс-спектрометра МХ-1215: $1203 \times 619 \times 1600$, масса — 750 кг	14 000
	Наработка на отказ 1000 ч	Пробоотборника: $185 \times 238 \times 2173$, масса — 40 кг; шкафа первичной обработки: $500 \times 800 \times 1427$, масса — 210 кг; линии транспортирования пробы: длина 30 м, масса — 300 кг; шкафа газзообработки: $650 \times 850 \times 2200$, масса — 550 кг; шкафа анализаторов: $650 \times 850 \times 2200$, масса — 400 кг; шкафа измерений: $650 \times 800 \times 2200$, масса — 450 кг; шкафа управления и питания, шкафа подготовки воздуха: $650 \times 800 \times 2200$, масса — 450 кг; стойки управления и индикации: $650 \times 600 \times 2200$, масса — 250 кг	1 400

Тип прибора, режим работы, исполнение	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % НПВ	Основная погрешность, %
Система АИСТ-3 стационарная автоматическая трехтрактная с применением ЭВМ в обыкновенном исполнении. Датчики: термокондуктометрический (на водород) и оптико-акустический (на оксид и диоксид углерода)	Для автоматизации контроля концентрации оксида и диоксида углерода, водорода в колошниковом газе в доменных печах в сталеплавильном и коксохимическом производстве, в цветной и порошковой металлургии	0—20	$\pm 0,5$
Система ВХЛ-1 автоматическая стационарная в обыкновенном исполнении	Для определения концентрации водорода в технологической многокомпонентной газовой смеси с концентрацией хлора не менее 45 объемной доли, %.		
ВХЛ-1-1		0—1	± 10
ВХЛ-1-2		0—2	± 6
ВХЛ-1-3		0—4	± 4
Система САГА-1360 обыкновенном исполнении. Датчики: термокондуктометрический (на водород), оптико-акустический (на оксид и диоксид углерода, метан)	Для автоматизации процесса получения информации о концентрациях компонентов в газовых смесях производства синтетического аммиака производительностью 1360 т/сутки (сигнализация предельного значения концентрации водорода в газообразном аммиаке) на выходе из аммиачных испарителей	0—1 50—80	± 5 ± 5

Характеристики стабильности показаний	Сведения о надежности	Габаритные размеры, мм	Потребляемая мощность, ВА
Время сохранения постоянства показаний 15 суток Срок работы без обслуживания 168 ч	Вероятность безотказной работы 0,80 за 1000 ч	Три шкафа размерами: 600 × 650 × 1600, масса — 450 кг Измерительного блока датчика: 275 × 120 × 135, масса — 5 кг; электронного блока: 490 × 317 × 178, масса — 12 кг; блока выжигания: 418 × 326 × 288, масса — 20 кг; потенциометра: 320 × 322 × 395, масса — 18 кг В зависимости от комплектности: стойки типа 1С: 1760 × 815 × 500, масса — до 120 кг; стойки типа 2С: 1800 × 666 × 566, масса — до 310 кг; стойки типа 3С: 1700 × 500 × 500, масса — до 100 кг; холодильника: 500 × 650 × 1700, масса — 120 кг; блока клапанов: 1335 × 620 × 330, масса — 78 кг	150

Технические и метрологические характеристики для определения

Тип прибора, режим работы, исполнение, фирма и страна	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % от НПВ
I. Приборы, основанные на термо		
Газоанализатор Caldos-4T автоматический непрерывного действия с унифицированным выходом в обычном и во взрывозащищенном исполнении, ФРГ, HARTMANN & BRAUN	Анализ бинарных газовых смесей в технологических процессах, в воздухе производственных помещений и т. д., в том числе водород в аргоне, азоте, хлоре	от 0—0,5 до 0—100 возможны диапазоны с подавленным нулем
Газоанализатор WLF автоматический непрерывного действия с унифицированным выходом в обычном и во взрывозащищенном исполнении, ФРГ, SIEMENS	Анализ различных газов в технологических бинарных смесях, в том числе водород в азоте, топочных газах, воздухе, аргоне, кислороде, оксиде и диоксиде углерода	от 0—0,5 до 0—100
Газоанализатор Hydros автоматический непрерывного действия с унифицированным выходом в обычном исполнении, ФРГ, LEYBOLD-HERAEUS	Анализ бинарных и квазибинарных смесей (в том числе коррозионных) различных химических производств, металлургических процессов, атмосферного воздуха, в том числе водород в азоте	от 0—1 до 0—100
Газоанализатор ANCA-2 автоматический непрерывного действия в обычном исполнении, Япония, HORIBA	Определение концентрации водорода в хлор-газе в электролитических ваннах	0—5
Газоанализатор TCA-31, TCA-31F автоматическое непрерывного действия во взрывозащищенном исполнении, Япония, HORIBA	Определение концентрации водорода в различных технологических смесях	от 0—1 до 0—100 возможны диапазоны с подавленным нулем
Газоанализатор Mescalylt автоматический непрерывного действия в обычном и во взрывозащищенном исполнении, ГДР, VEB JUNKALOR	Анализ различных бинарных и квазибинарных технологических смесей, в том числе водород в азоте, воздухе, хлоре	от 0—0,2 до 0—100 возможны диапазоны с подавленным нулем и несколько диапазонов на одном приборе

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

серийно выпускаемых зарубежных газоанализаторов концентрации водорода

Точностные характеристики	Характеристики стабильности	Динамические характеристики	Габаритные размеры, мм; масса, кг	Потребляемая мощность, ВА
---------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	---------------------------

кондуктометрическом методе

Нелинейность градуировочной характеристики менее 2 % от диапазона	Дрейф нуля и изменение чувствительности, менее 1 % от диапазона	T_{90} —20 с, время начала реагирования 2 с.	Обыкновенное исполнение: $500 \times 229 \times 218$, масса — 9,9; взрывозащищенное исполнение: $500 \times 229 \times 303$, масса — 13.	110
Погрешность измерения ± 5 % от диапазона	Время работы без корректировки 30 суток	T_{90} —35 с, время начала реагирования 2,5 с.	Обыкновенное исполнение: $400 \times 176 \times 235$, масса — 12; взрывозащищенное исполнение: $390 \times 240 \times 248$, масса — 32	20
Воспроизводительность показаний 0,05 объемных долей, % водорода в азоте	Дрейф нуля и изменение чувствительности 0,02 объемных долей, % водорода за неделю	T_{90} —1,5 с	$483 \times 132 \times 480$, масса — 8	130
Воспроизводительность показаний 2,0 % от диапазона		T_{90} —2,5 мин	$1300 \times 420 \times 350$	150
Воспроизводительность показаний 1,0 % от диапазона	Изменение чувствительности 3,0 % от диапазона	T_{90} — от 40 до 60 с	$575 \times 382 \times 534$, масса — 45	200
Основная погрешность $\pm$: 4,0 % для минимальных диапазонов и 2,5 % для остальных диапазонов	Время работы без контроля нуля 2 недели	T_{95} —от 15 до 90 с, время начала реагирования 3 с.	Обыкновенное исполнение: $320 \times 630 \times 366$, масса — 20; взрывозащищенное: $380 \times 490 \times 630$, масса — 60	80,0

Тип прибора, режим работы, исполнение, фирма и страна	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % от НПВ
---	---	---

II. Приборы, основанные на

Сигнальные детекторы горючих газов: —GD-A43 и A45 (с диффузионной подачей пробы АГС); —GD-D5C (с принудительной подачей пробы АГС); детекторы во взрывозащищенном исполнении, Япония, RIKEN KEIKI	Для обнаружения горючих газов в одном месте или в нескольких отдаленных местах. Модель СД-A45 — только для сигнализации концентрации водорода и водяного газа	0—10 и 0—100% от НПВ
Индикаторы горючих газов периодического действия портативные с ручным отбором пробы АГС в обыкновенном исполнении модели: G, L, GPK, HPK, Sen-tox 2 США, BACHARACH INSTRUMENT COMPANY	Для обнаружения горючих газов в воздухе производственных помещений, атмосфере шахт, колодцев и других труднодоступных местах	0—1,0 и 0—100% от НПВ
Устройство предупреждения взрыва CGEXI стационарное двухтактное во взрывозащищенном исполнении с датчиком CGEXMI, ФРГ, HARTMANN & BRAUN	Для обнаружения в воздухе горючих газов, в том числе водорода	5—100 % от НПВ
Однотрактная система обнаружения горючих газов модель 810 с датчиком Metroscale в обыкновенном исполнении, США, REX-NORD	Для обнаружения в воздухе различных горючих газов, в том числе водорода	0—100 % от НПВ

Точностные, характеристики	Характеристики стабильности	Динамические характеристики	Габаритные размеры, мм; масса, кг	Потребляемая мощность, ВА
----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	---------------------------

термохимическом методе

Погрешность сигнализации не более $\pm 5,0\%$ от диапазона	Время работы без корректировки нуля для: ГД-Д5С: 1—3, ГД-А: 3—6 месяцев Время непрерывной работы при использовании 8 батареек от карманного фонаря 4 ч или 1000 измерений	Время реагирования 20 с	Для детекторов: ГД-А4: диаметр — 11, 12 и 13; масса — 1,2 ГД-Д5С: диаметр — 14,5; масса — 8,7 узлы индикации: от $70 \times 934 \times 190$ до $400 \times 80 \times 600$, масса: от 2,5 до 9,5 Модели G, L: $146 \times 76 \times 111$; масса — 1,8; модели: GPK, HPK $100 \times 140 \times 190$, масса — 2,6; модель Sentox 2: $266 \times 171 \times 165$, масса — 3,4	
Чувствительность датчика 1 мВ/1 % от НПВ		Время выдачи сигнала менее 3 с	Датчика: $97 \times 183 \times 212$, масса — 0,9 сигнального блока: $170 \times 61 \times 128$, масса — 1,1	Датчика: 0;6; сигнального блока; 12
—	Дрейф нуля — $\pm 2,0$, чувствительности $\pm 3,0\%$ от диапазона за 60—90 дней	$T_{90} - 20$ с	Датчика: $150 \times 206 \times 173$, контроллера: $2858 \times 714 \times 1572$, масса — 1,36	

Тип прибора, режим работы, исполнение, фирма и страна	Назначение и состав анализируемой смеси	Диапазон измерения, объемные доли, % или % от НПВ
---	---	---

III. Приборы, основанные

Газоанализатор АНСА-2000 автоматический непрерывного действия (основан на поглощении ИК-излучения) в обыкновенном исполнении, Япония, HORIBA	Определение концентрации водорода в хлор-газе путем фотохимической реакции водорода и хлора под воздействием УФ-излучения с получением хлороводорода, по концентрации которого судят о наличии водорода в хлор-газе	0—1; 0—2,5; 0—5 объемные доли, %
Интерференционный газоанализатор модели 762SC в обыкновенном исполнении, Япония, RIKEN KEIKI	Определение концентрации водорода в выхлопных трубопроводах при производстве полупроводниковых материалов	0—2; 0—100 объемных долей, %

Продолжение

Точностные характеристики	Характеристики стабильности	Динамические характеристики	Габаритные размеры, мм; масса, кг	Потребляемая мощность, ВА
---------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------------	---------------------------

на оптическом методе

Воспроизводимость показаний $\pm 2,0\%$ от диапазона	—	$T_{90} - 60$ с	$600 \times 500 \times 1600$	
--	---	-----------------	------------------------------	--

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИБОРОВ И ОСНОВНЫХ СХЕМ, ПРИВЕДЕННЫХ В СПРАВОЧНИКЕ

Аммиак, производство 38

Анализатор термокондуктометри-
ческий 42

Водород, производство 36

Газоанализатор АНСА-2 (Япо-
ния) 65

— ГАК-1, стационарный авто-
матический 57

— ГТХ-1 68

— интерференционный ГИК-1
71, 110

— Лазурит 41

— Мескалит 101

— ПГФ2М1-У4 66

— термокондуктометрический,
модель 6540-203 (Велико-
британия) 66

— ТП 1117 автоматический
стационарный 58

— ТП 1120 56

— ТП 1123 переносный перио-
дического действия 58

— ТП 1133-1 59

— ТП 5501-1 автоматический
стационарный 60

— 7866 (Италия) 66

— Hydros (ФРГ) 64

— —, схема 45

— МНУ-12 (Япония) 64

— Warmeleitgerät (ФРГ) 62

Газоанализаторы ГХЛ-1 и ГХЛ-2
40

— Caldos 4Т 61, 101

— ТКГ, характеристика 47

— ТП 116М и ТП 1116У4
автоматические, показы-
вающие 57

— ТСА-31 и ТСА-31-Ф (Япо-
ния) 66

Датчик взрыва ДВ-10 70

— ДТХ-120 68

Датчики ДТХ-107У4 и ДТХ-108У4
67, 68

Детектор по плотности, схема рас-
пределения газового потока
76

Детекторы ДП 74, 77

— ДТП 74, 75

Индикатор взрывоопасности ИВП-
171.1 69

Интерферометр лабораторный
ЛИ-4М 73

— — ЛИР-1 73

Камера измерительная, тепловая
схема 28

Камеры измерительные газоанали-
заторов, схемы 44

— — катарометрические,
типы 75

Катарометр, сл. 74

Кислота серная, производство 38

Масс-спектрометр времяпролетный
МСХ-5 80

— радиочастотный МХ-6407П
80

— МХ 1215 79

— МХ 1312В 81

Метанол, производство 37

Метод интерференционный, схема
20

Мост неравновесный, схема 29

Мост равновесный, схема 30

Преобразователи ДИСК, характе-
ристика 49

— ДТ, характеристика 4

Преобразователь ТЕМП 55

Прибор регистрирующий КСП-4 41

Резистор шунтирующий, варианты включения 32

Сигнализатор СВИ-4 70

— СВИП-1 70, 71

— СВК-3М1 69

— СТМ-1 и СТМ-2 110

— СТХ-3У4 67

— СПХ-5А 67

— Шит-1У4 69

Система АИСТ-3 116

— ВХЛ-1 53

Системы АСГА-Д, АСГА-М и АСТГА-К 112, 114

Смеси газовые поверочные, перечень 87

— — —, характеристики 83

Схема газовая газоанализатора ТП 1123 58

— дифференциальная двухмостовая 46, 47

— логометрическая двухмостовая 45

— оптическая газоанализатора ГИК-1 72

— пневматическая газоанализатора ТП 1133-1 60

— — преобразователя ДИСК-201

— принципиальная хроматографа с детектором по теплопроводности 74

— ТЭЯ 42

— функциональная преобразователей ДИСК 50, 51, 52

Схема газовая газоанализатора ТП 1123

— — системы ВХЛ-1 54

— электрическая газоанализатора ТП 1123 59

Терморезистеры, внешний вид и установка 43

—, характеристики 43

Трубки индикаторные 40

— УМК сл. 84

Установка КАСКАД 1, характеристика 86

Хлор, производство 37

Хроматограф Антрацит 78

— — газовый Биохром 3100 77

— — серин 131 (Франция) 78

— Газохром 3101 77

— Микрохром-Н 78

— Нефтехим-СКЭП, сл. 78

— промышленный автоматический Нефтехим-200 78

— — типа GBC2 (ГДР) 79

— ХТ-8, сл. 77

— Цвет-500 77

Хроматографы газовые промышленные Р 101 и Р 300 (ФРГ) 79

— — серии Цвет-100 76

— — — Цвет-1000 77

Элемент топливный, схема 17

Справочное издание

**АМАНГЕЛЬДЫ АМАННАЗАРОВ
ГЕННАДИЙ ЛЬВОВИЧ РОЗИНОВ
НАТАЛЬЯ МАРИСОВНА ЧУБУКОВА**

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

Редактор *В. Г. Колесников*
Художественный редактор *Л. А. Леонтьева*
Технический редактор *С. Ю. Титова*
Корректор *Л. В. Лазуткина*

ИБ № 1841

Сдано в набор 22.10.86. Подп. в печ. 11.02.87. Т-08419. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага кн. журнальная. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 8,0. Усл.кр.-отт. 8,25. Уч.-изд. л. 10,65. Тираж 8550. Заказ № 364. Цена 60 к. Изд. № 2922.

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

ВНИМАНИЮ СПЕЦИАЛИСТОВ!

Издательство «Химия» готовит к выпуску книги:

**Водород. Свойства, получение, хранение,
транспортирование, применение: Справ. изд./**

**Д. Ю. ГАМБУРГ, В. П. СЕМЕНОВ,
Н. Ф. ДУБОВКИН, Л. Н. СМЕРНОВА.
М.: Химия, 1988. — 40 л. — 2 р. 30 к.**

В справочнике рассматриваются основные вопросы водородной технологии, пути использования водорода и гидридов металлов в промышленности, энергетике, на транспорте и в научных исследованиях, а также энергетические, сырьевые, экологические и технико-экономические аспекты крупномасштабного получения водорода. Дается физико-химическая характеристика широко используемых и перспективных методов получения водорода на основе различных источников сырья и первичных источников энергии. Описаны методы хранения и транспортирования водорода как в газообразном, так и в жидком виде. Даны рекомендации по технике безопасности. Приведены физико-химические, теплофизические, оптические, электрические, магнитные свойства водорода и его изотопов, теплотехнические характеристики. Освещены вопросы получения и использования жидкого, шугообразного, твердого и атомного водорода.

Книга рассчитана на специалистов химической, нефтехимической, энергетической, авиационной, автомобильной и других отраслей народного хозяйства, занимающихся получением, хранением, транспортированием и применением водорода в технологических процессах и в качестве источника энергии. Может быть полезна теплофизикам, теплотехникам, преподавателям и студентам вузов.

Книгу можно заказать заранее, до выхода ее из печати, в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, а также в книжных магазинах — опорных пунктах издательства «Химия», список которых приведен в «Аннотированном тематическом плане выпуска литературы издательства «Химия» на 1988 год».

Рекомендуем своевременно оформить заказ.

КУЗЬМИН С. Т.,
ЛИПАВСКИЙ В. Н., СМЕРНОВ П. Ф.

**Промышленные приборы и средства автоматизации
в нефтеперерабатывающей и нефтехимической
промышленности:** Справ. изд. — М.: Химия, 1987.
— 25 л. — 1 р. 60 к.

Приведены схемы и основные технические данные специальных промышленных приборов и средств автоматизации для предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Рассмотрено 129 наименований приборов и анализаторов отраслевого назначения, разработанных исходя из специфики измерений продуктов переработки нефти.

Показан уровень автоматизации технологических процессов отрасли, описаны характер и классификация специальных измерений.

Издание предназначено для рабочих контрольно-измерительных служб, связанных с контролем и автоматизацией.

Книгу можно будет приобрести в книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу, а также в книжных магазинах — опорных пунктах издательства «Химия».

60 коп.