

ний // Метрология. 2016. № 4. С. 29–36.

13. **Платонов И. А.** Многоступенчатые барботажные способы и устройства для получения газовых смесей с постоянной концентрацией // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 5. С. 833–843.

14. **Пат. 2324173 РФ.** Метод получения градуировочных смесей летучих компонентов и устройство для его осуществления / Берёзкин В. Г., Арутюнов Ю. И., Платонов И. А., Смыгина И. Н., Никитченко Н. В. // Изобретения. Полезные модели. 2008. № 13.

15. **Пат. 2465584 РФ.** Способ получения постоянных концентраций летучих органических соединений в потоке газа и устройство для его осуществления / Берёзкин В. Г., Платонов И. А., Арутюнов Ю. И., Колесниченко И. Н., Никитченко Н. В. // Изобретения. Полезные модели.

2012. № 30.

16. **Vitenberg A. G.** Methods of equilibrium concentration for the gas chromatographic determination of trace volatiles // J. Chromatography A. 1991. V. 556 (1-2). P. 1–24.

17. **Берёзкин В. Г., Святошенко А. Т., Клементьевская Л. Н.** Влияние отношения диаметра колонки к диаметру частиц сорбента на размывание хроматографических зон в капиллярной наполненной колонке // Доклады АН СССР. 1968. Т. 181. № 4. С. 867–869.

18. **Новикова Е. А.** Совершенствование эколого- и технологического контроля производств капролактама и нитробензола с использованием сверхшироких полистирольных сорбентов: Автореф. дис. на соиск. учёного степеней. канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2011.

Дата принятия: 13.02.2017.

53.082.7+645.949

Разработка и исследование бортового газоанализатора парциального давления кислорода

Т. С. ВОРОНОВА, Ю. А. ЛИПНИН, В. Г. МАЗУР, А. Д. ПУДАЛОВ

Ангарский государственный технический университет, Ангарск, Россия,
e-mail: puddim@rambler.ru

Разработана и исследована кислородная аналитическая твёрдозлектролитная ячейка с герметизированной газовой сравнительной средой. Ячейка может входить в состав бортового газоанализатора парциального давления кислорода. Представлены основные этапы исследовательских и конструкторских работ. Выполнены градуировка газоанализатора и юстировка содержащегося в его составе датчика. Изготовлена и внедрена малая серия газоанализаторов с применением метода измерений на основе твёрдозлектролитной ячейки.

Ключевые слова: газоанализатор, кислород, парциальное давление, твёрдозлектролитная ячейка, датчик, поверочная газовая смесь.

The description of investigation of the analytical oxygen solid electrolyte cell with pressurized gas relative medium that can be successfully used in the oxygen gas analyzer is presented. The main stages of research and design are shown. Calibration and adjustment of the gas analyzer sensor have been described. The proposed method was assumed as the basis for construction of serial gas analyzers.

Key words: gas analyzer, oxygen partial pressure, solid electrolyte cell, sensor, calibration gas mixture.

Для создания дыхательной смеси в системах жизнеобеспечения экипажей современных высотных летательных аппаратов применяются кислородные установки. Работоспособность таких установок контролируется бортовыми газоанализаторами парциального давления кислорода. При разработке отечественного газоанализатора подобного назначения авторами настоящей статьи были исследованы различные методы измерения парциального давления кислорода на основе твёрдозлектролитных ячеек (ТЭЯ) [1–3].

Существует значительное число методов и приборов для определения концентрации кислорода в газовых смесях, однако использование большинства устройств для измерения парциального давления кислорода различными

методами связано с необходимостью непрерывного измерения общего давления газовой смеси. Это существенно усложняет измерительную схему, приводит к увеличению массогабаритных характеристик прибора, уменьшению его быстродействия [4]. От данного недостатка свободен метод на базе измерительной потенциометрической ТЭЯ. Потенциометрическая ячейка отличается от подобных ТЭЯ тем, что в ней в качестве сравнительной среды применяется газовая смесь с известным парциальным давлением кислорода, находящаяся в герметичной сравнительной камере. Причём сравнительная среда готовится с использованием той же электролитной ячейки, работающей при этом в кулонометрическом режиме. Сравнительная среда периодически возобновляется. На описанном методе

основан принцип действия газоанализатора парциального давления кислорода.

Выбор метода измерений основывается на оценке возможности его применения для решения задач, поставленных техническим заданием заказчика. Ниже представлены основные требования, которыми руководствовались на данном этапе исследований:

диапазон измерений парциального давления кислорода 13,3–106,4 кПа;

основная относительная погрешность измерений не более $\pm 6\%$;

время установления показаний не более 5 с;

время прогрева не более 15 мин;

время непрерывной работы не менее 20 ч;

давление анализируемого газа 50 – 700 кПа, скорость изменения давления не более 350 кПа/с;

потребляемая мощность не более 50 Вт.

Описание метода. На рисунке приведено схематическое изображение ТЭЯ с герметизированной газообразной сравнительной средой. Ячейка включает нагреватель 4, твёрдоэлектrolитную пробирку 3, на дно которой нанесены платиновые рабочий 7 и сравнительный 8 электроды. К электродам присоединены платиновые проволоочки – токоотводы 6, 5, соответственно. Внутренняя часть твёрдоэлектrolитной пробирки герметизирована с помощью крышки 2 высокотемпературным клеем 1 и образует сравнительную камеру ячейки. К электродам подключены измеритель электродвижущей силы (ЭДС) 9, выключатель 10 и источник 11 постоянного напряжения с переменной полярностью. Анализируемый газ омывает наружный рабочий электрод, сравнительный электрод контактирует со специально создаваемой сравнительной средой. Для этой среды известно и достаточно постоянно во времени парциальное давление кислорода. Аналитическим сигналом служит ЭДС, возникающая на электродах ячейки вследствие различия парциальных давлений кислорода в анализируемой и сравнительных средах. Согласно формуле Нернста ЭДС ε определяется как

$$\varepsilon = RT \ln(p_x/p_o)/(4F), \quad (1)$$

где $R = 8,314$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – универсальная газовая постоянная; T – температура ячейки; $4F = 4 \cdot 96484$ А·с·моль⁻¹ – количество электричества, необходимое для электрохимического переноса одного моля кислорода; p_x , p_o – парциальные давления кислорода в анализируемой и сравнительной средах, соответственно.

Таким образом, ЭДС ячейки однозначно зависит от парциального давления кислорода в анализируемой среде, которое в соответствии с формулой (1) может быть найдено из соотношения

$$p_x = p_o \exp[4F\varepsilon/(RT)]. \quad (2)$$

Основное отличие этого метода от других потенциометрических методов заключается в том, что здесь используется периодически возобновляемая сравнительная среда. Для создания сравнительной среды из герметизированной сравнительной камеры вначале извлекается кислород, для чего к электродам ячейки прикладывается напряжение в полярности: «минус» на

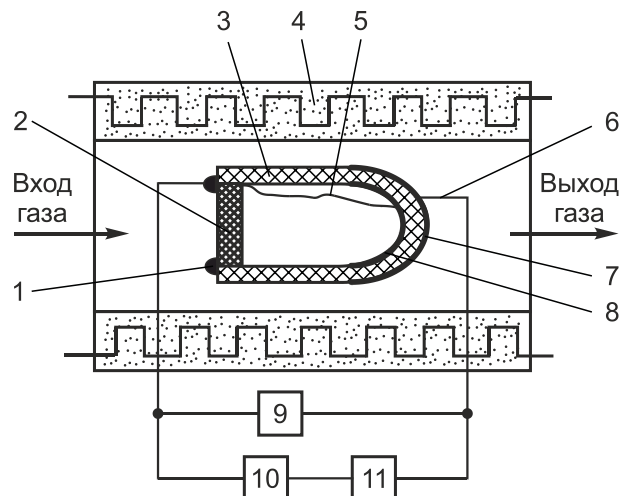


Схема твёрдоэлектrolитной ячейки с герметизированной газовой средой:

1 – высокотемпературный клей; 2 – крышка твёрдоэлектrolитной пробирки 3; 4 – нагреватель; 5, 6 – токоотводы; 7, 8 – рабочий и сравнительный платиновые электроды, соответственно; 9 – измеритель электродвижущей силы; 10 – выключатель; 11 – источник постоянного напряжения

сравнительный электрод, «плюс» – на рабочий. Контроль полноты извлечения кислорода осуществляется по ЭДС ячейки при отключённом источнике напряжения. Значение ЭДС, при котором прекращается процесс извлечения кислорода, устанавливается по значению создаваемого в сравнительной камере парциального давления кислорода. Затем в камеру, очищенную от кислорода, дозированно поступает кислород до создания в ней заданного парциального давления. Дозировка кислорода осуществляется путём пропускания через твёрдый электrolит некоторого количества электричества, которое определяется в процессе градуировки и является индивидуальной характеристикой конкретного датчика. Градуировка выполняется при производстве газоанализатора.

В процессе эксплуатации газоанализатора происходит периодическое возобновление сравнительной среды (юстировка газоанализатора). Эта операция выполняется автоматически, началом служит включение газоанализатора. Юстировка включает часть операций, проводимых при его градуировке. Работу газоанализатора можно разделить на следующие этапы: включение электропитания; прогрев; юстировка (этот этап начинается с включением питания и заканчивается с окончанием прогрева); режим измерений, начинающийся только после полного окончания предыдущих этапов, т. е. когда в сравнительной камере достигнуты необходимые парциальное давление кислорода и температура.

Для исследования данного метода разработан газоанализатор, состоящий из блока измерений и датчика парциального давления кислорода, и изготовлены несколько опытных образцов. Можно выделить несколько основных этапов разработки:

- анализ погрешностей метода измерений;
- градуировка газоанализатора;
- юстировка датчика;
- выбор параметров датчика – рабочей температуры,

расхода анализируемого газа, напряжения при юстировке, газовой схемы датчика.

На первом этапе изучено влияние изменений температуры электродов чувствительного элемента на погрешность измерений и рассчитаны погрешности, связанные с несоответствием измеренных значений ЭДС электродов чувствительного элемента. Также вычислены погрешности градуировки газоанализатора и юстировки датчика, погрешность, вызванная несоответствием общего давления на выходе газоанализатора давлению на измерительном электроде, и суммарная основная погрешность.

Далее подробно рассмотрим градуировку газоанализатора и юстировку датчика.

Градуировка газоанализатора. Градуировочная характеристика газоанализатора выражается формулой (2) при условии, что известны «номинальные» значения рабочей температуры T электродов чувствительного элемента и парциального давления кислорода p_0 в сравнительной среде. Строгое непосредственное измерение температуры электродов не представляется возможным из-за протяжённости чувствительного элемента: при любом расположении термопары измеряемая температура будет отличаться от температуры электродов. Кроме того, в общем случае температуры электродов также различаются. Поэтому первой задачей градуировки является установление в зоне электродов температуры, достаточно близкой к номинальной.

Вторая задача градуировки – создание в сравнительной среде парциального давления кислорода, достаточно близкого к номиналу.

Третья задача – определение количества электричества, необходимого для обеспечения номинального парциального давления кислорода. Для установления номинальной температуры на вход датчика поочерёдно подаются две поверочные газовые смеси (ПГС) с различными концентрациями кислорода и измеряют установившиеся значения ЭДС $\varepsilon_{\text{ПГС1}}$, $\varepsilon_{\text{ПГС2}}$. В соответствии с формулой Нернста имеем

$$\varepsilon_{\text{ПГС1}} = RT \ln [C_{\text{ПГС1}} p_a / p_0] / (4F); \quad (3)$$

$$\varepsilon_{\text{ПГС2}} = RT \ln [C_{\text{ПГС2}} p_a / p_0] / (4F), \quad (4)$$

где $C_{\text{ПГС1}}$, $C_{\text{ПГС2}}$ – концентрации кислорода в ПГС1, ПГС2, соответственно; p_a – атмосферное давление в датчике (на рабочем электроде).

Из уравнений (3), (4) следует равенство

$$\varepsilon_{\text{ПГС1}} - \varepsilon_{\text{ПГС2}} = RT \ln [C_{\text{ПГС1}} / C_{\text{ПГС2}}] / (4F). \quad (5)$$

Таким образом, разность ЭДС однозначно зависит от температуры. Добиться при градуировке справедливости равенства (5) можно только при номинальной температуре электродов.

Создание номинального парциального давления кислорода в сравнительной камере основано на способности твёрдого электролита к переносу зарядов исключительно с помощью ионов кислорода. Поэтому при подаче напряжения

на электроды можно извлекать кислород из сравнительной камеры или дозировать в неё кислород. При градуировке вначале из сравнительной камеры практически полностью извлекается кислород, затем происходит дозирование в эту камеру кислорода до создания его номинального парциального давления. Для создания определённого парциального давления кислорода в сравнительной камере необходима одна ПГС. Дозирование кислорода осуществляется до тех пор, пока ЭДС не станет:

$$\varepsilon = RT \ln [C_{\text{ПГС}} p_a / p_0] / (4F).$$

Юстировка датчика. В процессе эксплуатации, чтобы избежать искажения результатов измерений из-за происходящего с течением времени изменения парциального давления кислорода в сравнительной среде, перед каждым циклом измерений одновременно с включением датчика выключается система юстировки. Цель юстировки – создание в сравнительной среде парциального давления кислорода, достаточно близкого к номинальному значению. Юстировка выполняется автоматически, совпадает по времени с прогревом датчика и включает операции по практически полному извлечению кислорода из сравнительной камеры на первом этапе юстировки и последующем дозировании кислорода в сравнительную камеру путём подачи индивидуального количества электричества.

Закключение. Метод измерения парциального давления кислорода с помощью ТЭЯ с герметизированной газовой средой может быть использован в газоанализаторе кислорода. По результатам исследовательских и конструкторских работ разработан бортовой газоанализатор парциального давления кислорода, отвечающий требованиям заказчика. Изготовлена и внедрена малая серия газоанализаторов.

Л и т е р а т у р а

1. Вечер А. А., Вечер Д. В. Твёрдые электролиты. Минск, 1988.
2. Подругин Д. П. Исследование и разработка потенциометрических анализаторов ультрамалых концентраций кислорода с твёрдоэлектролитными ячейками: Автореф. дис. на соиск. учёного степеней. канд. техн. наук. М., 1975.
3. John V. Spirig, Ramasamy Ramamoorthy, Sheikh A. Akbar, Jules L. Routbort, Dileep Singh, Prabir K. Dutta High temperature zirconia oxygen sensor with sealed metal/metal oxide internal reference // Sensors and Actuators B. 2007. V. 124. P. 192–201.
4. Воронова Т. С., Липнин Ю. А., Мазур В. Г., Пудалов А. Д. Исследование кислородной проницаемости аналитической твёрдоэлектролитной ячейки со средой палладий-оксид палладия // Измерительная техника. 2015. № 7. С. 69–72.

Дата принятия: 22. 06.2016.