**Основы качественного и количественного анализа.**

**Гр 3 ТАКХС 21**

**Тема:** **12.Методы анализа газов и их метрологические характеристики.**

**13. Расчеты в газовом анализе. Объемные газоанализаторы. Измерение концентрации вредных веществ индикаторными трубками.**

**Задание ознакомиться с материалом лекций 12 и 13. Составить план – конспект тем 12 Методы анализа газов и их метрологические характеристики.**

**13. Расчеты**

**Основные понятия и определения**

Задачей газового анализа является определение концентра­ции одного или нескольких компонентов в газовой смеси.

Газовый анализ необходим в экологии и охране окружающей среды для определения концентрации вредных веществ в возду­хе, на химически опасных производствах, на взрывоопасных и пожароопасных производствах для определения содержания горючих газов, в системах контроля и управления двигателей внутреннего сгорания, регулирования котлов теплоэлектростан­ций и т.д.

**Газоанализатор** – прибор, предназначенный для измерения концентрации одного **измеряемого компонента** или **группы измеряемых компонентов** в газовой смеси.

В отличие от хроматографов, в которых происходит разделе­ние газовой смеси на компоненты, в газоанализаторах на чувст­вительный элемент воздействует вся газовая смесь.

Многокомпонентные газоанализаторы объединяют несколько газоанализаторов, размещенных в одном корпусе.

Часто газоанализаторами называют не только собственно средства измерений, но такие технические средства, как газосиг­нализаторы, индикаторы, течеискатели.

**Сигнализатор**, не оборудованный отсчетным устройством, – прибор, имеющий устройство аварийной сигнализации, но не ос­нащенный показывающим прибором или иным контрольным устройством.

**Анализируемая газовая смесь** – смесь газов и паров, в кото­рой должна быть определена концентрация измеряемого компо­нента (качественный и количественный состав которой должен быть определен).

**Определяемый (измеряемый) компонент (компоненты)** – одиночный компонент или совокупность компонентов газовой смеси, для измерения концентраций которых предназначен газо­анализатор.

**Неизмеряемые компоненты** – компоненты газовой смеси, концентрация которых не измеряется. В ряде случаев содержание этих компонентов в газовой смеси приводит к дополнительной погрешности измерения.

**Нулевой газ**– газ, при прохождении которого через газоана­лизатор показания (выходной сигнал) равны нулю.

**Поверочная газовая смесь (ПГС)**– смесь нулевого газа с измеряемым компонентом (компонентами) известной концен­трации, применяемая при поверке и калибровке газоанализатора.

ПГС в баллонах являются стандартными образцами состава газа.

**Поверочный компонент**– одиночный компонент или сово­купность компонентов газовой смеси, отличные от определяемо­го компонента и применяемые для определения метрологических характеристик газоанализатора при условии использования уста­новленного коэффициента пересчета.

**Коэффициент пересчета для поверочного компонента –**безразмерная величина, указанная в эксплуатационной докумен­тации производителем газоанализатора с целью обеспечения воз­можности замены газовой смеси определяемого компонента на газовую смесь поверочного компонента, при проведении техни­ческого обслуживания и/или поверки.

Взависимости от измерительной задачи **концентрацию**ком­понента выражают различными способами.

ГОСТ 13320-81 «Газоанализаторы промышленные автомати­ческие. Общие технические условия» предусматривает характе­ризовать содержание определяемого компонента в газовой смеси молярной долейhttps://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.001.png, объемной долей https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.002.png, массовой концентрацией, парциальным давлением компонента. На практи­ке содержание компонента характеризуется также и массовой до­лей https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.003.png

В соответствии с ГОСТ 13320-81 объемная или молярная до­ли выражаются в процентах https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.004.png или миллионных долях https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.005.png массовая концентрация – в миллиграмм на кубический метр https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.006.png, парциальное давление – в Паскалях.

Для молярной, объемной и массовой долей могут применять­ся также промилле (https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.007.png– число частей на тысячу) и миллиардные доли https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.008.png.

Для горючих газов и паров горючих жидкостей устанавлива­ются нижний и верхний пределы – концентрационный предел распространения пламени.

**Нижний предел распространения пламени (НКПР)**– объ­емная доля горючего газа или пара в воздухе, при которой не об­разуется взрывоопасная газовая среда.

**Верхний предел распространения пламени (ВКПР)**– объ­емная доля горючего газа или пара в воздухе, при которой смесь не является взрывоопасной. Такая смесь является потенциально опасной, так как при разбавлении воздухом она становится взры­воопасной.

Пересчет значения объемной концентрации целевого (изме­ряемого) компонента в газовой смеси https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.009.png в процентах, выражен­ной в единицах довзрывной концентрации https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.010.pngв процентах от НКПР https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.011.png, проводят по формуле

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.012.png

**1.2. Методы газового анализа**

Методы газового анализа подразделяются на **прямые** и **кос­венные**.

Прямым абсолютным методом является метод **полного по­глощения**. Анализируемая смесь пропускается через вещество, способное поглощать только измеряемый компонент. Определе­ние количества поглощенного компонента определяется грави­метрическим или химическим способом.

При **гравиметрическом методе** масса поглощенного компо­нента определяется по приращению массы поглотителя.

Анализируемая смесь пропускается через поглотитель (сор­бент). Взвешиванием поглотителя до и после пропускания анали­зируемой смеси определяется масса поглощенного компонента. По массе поглощенного компонента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.013.png и массе пропущенной га­зовой смеси https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.014.png определяется массовая доля измеряемого компо­нента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.015.png:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.016.png

При **химическом методе – методе титрования**– анализи­руемая смесь пропускается через реактив до достижения точки эквивалентности (точки конца титрования). Окончание титрова­ния (точка эквивалентности) фиксируется каким-либо способом (оптическим, потенциометрическим, кондуктометрическим и т.д.). Содержание измеряемого компонента определяется объе­мом пропущенной газовой смеси, количеством и концентрацией реактива в сосуде.

Метод полного поглощения имеет высокую точность, но сложен, особенно при анализе многокомпонентных смесей. По­этому он применяется в основном при лабораторных исследова­ниях.

В большинстве промышленных газоанализаторов использу­ются как косвенные методы, в том числе чисто физические мето­ды анализа, так и методы, включающие в себя вспомогательные химические реакции или физико-химические процессы. Эти ме­тоды основаны на использовании какого-то свойства измеряемо­го компонента, которое отличается от свойств других неизмеряе­мых компонентов газовой смеси. Чем больше это отличие, тем точнее можно определить концентрацию измеряемого компо­нента.

От выбора этого свойства зависит метод газового анализа. Невозможно создать универсальный газоанализатор, пригодный для измерения концентрации большого числа различных газов. Более того, часто для измерения концентрации одного компонен­та (например, кислорода) применяются несколько методов.

В газоанализаторе в отличие от газового хроматографа не происходит разделение смеси. Те приборы, которые обеспечива­ют измерение концентрации сразу нескольких компонентов сме­си (многоканальные газоанализаторы), фактически включают в себя несколько газоанализаторов, выполненных в одном корпусе.

В общем случае газоанализатор включает в себя чувстви­тельный элемент, входное устройство (измерительный мост, ко­лебательный контур и т.д.), входной усилитель и отсчетное уст­ройство. На чувствительный элемент газоанализатора воздейст­вует вся газовая смесь (более точно – некоторое свойство изме­ряемой смеси).

В газоанализаторах для получения достоверной информации предусматривается подготовка пробы. При подготовке пробы проводятся ее очистка и осушка, удаление неизмеряемых компо­нентов, которые могут оказывать влияние на работу прибора, в некоторых случаях проводятся предварительные химические реакции.

Кроме того, в ряде газоанализаторов непосредственно перед измерением проходят какие-либо химические реакции и физико-химические процессы. Например, в термохимических газоанали­заторах проходит каталитическое окисление (горение) анализи­руемых компонентов, в ионизационных газоанализаторах – иони­зация анализируемого газа и т.д.

Современные газоанализаторы, так же как и многие другие средства измерений, включают в себя микропроцессорные уст­ройства и обеспечивают помимо показаний на отсчетном устрой­стве также передачу измерительной информации, как в цифро­вой, так и в аналоговой форме.

**1.3 Классификация газоанализаторов**

В зависимости от признака, по которому проводится класси­фикация газоанализаторов, они могут быть подразделены на сле­дующие группы.

**По области применения:**промышленные газоанализаторы; лабораторные газоанализаторы; шахтные газоанализаторы.

**По конструктивному исполнению:**стационарные газоана­лизаторы; передвижные газоанализаторы; переносные газоанали­заторы; носимые портативные газоанализаторы.

**По количеству измеряемых компонентов:**однокомпонент­ные газоанализаторы; многокомпонентные газоанализаторы.

**По числу каналов измерения:**одноканальные газоанализа­торы; многоканальные газоанализаторы.

**По содержанию измеряемого компонента:**газоанализаторы для нормальных концентраций; газоанализаторы для малых и микроконцентраций.

**По числу диапазонов измерений:**газоанализаторы с одним диапазоном; газоанализаторы с несколькими диапазонами (под­диапазонами).

**По режиму работы:**газоанализаторы непрерывного дейст­вия; газоанализаторы циклического действия.

**В зависимости от времени установления выходного сиг­нала:**быстродействующие газоанализаторы; малоинерционные газоанализаторы; инерционные газоанализаторы; газоанализато­ры с большой инерционностью; медленнодействующие газоана­лизаторы.

**По типу первичного преобразователя:**проточные газоана­лизаторы; непроточные (камерные, диффузионные) газоанализа­торы.

**По характеру формирования показаний (выходного сиг­нала):**дифференциальные газоанализаторы (показания опреде­ляются текущим значением измеряемой величины); интеграль­ные газоанализаторы (показания прибора увеличиваются по мере воздействия измеряемой величины).

**По точности:**газоанализаторы высокой, средней и низкой точности.

**По применяемому физическому методу анализа:**

*Тепловые методы*: термокондуктометрические газоанализа­торы; термохимические газоанализаторы.

*Магнитные методы:* термомагнитные газоанализаторы; маг­нитомеханические газоанализаторы; магнитопневматические га­зоанализаторы.

*Электрохимические методы:* газоанализаторы с жидким электролитом; газоанализаторы с твердым электролитом.

*Оптические методы:* оптико-абсорбционные газоанализаторы; интерферометры; фотоколориметрические газоанализаторы; хе­милюминесцентные газоанализаторы.

*Ионизационные методы:* пламенно-ионизационные газоана­лизаторы; фото–ионизационные газоанализаторы; пламенно–­фотометрические газоанализаторы.

*Механические методы:* плотномерные газоанализаторы; ультразвуковые газоанализаторы; диффузионные газоанализато­ры; вязкостные газоанализаторы.

**2. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ГАЗОВОГО АНАЛИЗА**

**2.1 Термокондуктометрические газоанализаторы**

Термокондуктометрический метод основан на измерении те­плопроводности газовой смеси. Передача тепла между двумя те­лами может производиться теплопроводностью и излучением. Передача тепла конвекцией связана с переносом материи (массо­передачей). Передача тепла излучением происходит без участия материи. Передача тепла теплопроводностью происходит с уча­стием материи, но без массопередачи.

Коэффициент теплопроводности https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.017.png зависит только от рода вещества, передающего тепло, и определяется из уравнения

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.018.png

гдеhttps://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.019.png – количество тепла, передаваемого за время https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.020.png через пло­щадь https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.021.png при градиенте температур https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.022.png*,* перпендикулярном площади https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.021.png*.* Знак минус означает, что тепло передается от нагре­того тела к более холодному.

Единицей теплопроводности в системе СИ является https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.023.png.

Измерение теплопроводности является старейшим методом газового анализа. Его принцип описан в 1840 г. В 1913 г. фирмой Сименс разработан измеритель концентрации водорода для ди­рижаблей. С 1928 г. этот метод используется в промышленности.

Ранее для термокондуктометрических анализаторов исполь­зовался термин «катарометр».

Теплопроводность смеси https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.024.png определяется теплопроводно­стью https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.025.png и молярной концентрацией https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.026.png ее компонентов. В про­стейшем случае без учета взаимовлияния компонентов смеси ее теплопроводность может быть вычислена по формуле

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.027.png

Зависимость теплопроводности смеси от концентрации изме­ряемого компонента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.028.png

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.029.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.030.png – теплопроводность измеряемого компонента;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.031.png – теплопроводность неизмеряемых компонентов.

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.032.png – концентрация измеряемого компонента.

Как видно из зависимости, чем больше отличие теплопровод­ности измеряемого компонента от теплопроводности неизмеряе­мых компонентов, тем сильнее зависимость теплопроводности смеси от концентрации измеряемого компонента.

Таким образом, измерение теплопроводности может быть ис­пользовано для определения концентрации какого-либо компо­нента в тех случаях, когда его теплопроводность значительно от­личается от теплопроводности других компонентов и когда теп­лопроводность неизмеряемых компонентов не изменяется. В большинстве случаев метод, основанный на теплопроводности, используется для анализа бинарных (состоящих только из двух компонентов) смесей.

Для характеристики теплопроводности газа помимо абсолют­ного значения теплопроводности используется также относи­тельная теплопроводность. Относительная теплопроводность https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.033.png – это отношение теплопроводности газа https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.034.png к теплопроводности воз­духа https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.035.png при одинаковой температуре:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.036.png

Теплопроводность газов зависит от температуры. Относи­тельная теплопроводность также зависит от температуры, но зна­чительно меньше. Поэтому такая характеристика более удобна для определения возможности использования термокондуктомет­рического метода.

такие смеси, как воздух – водя­ной пар, воздух – аммиак, оксид углерода – аммиак, воздух – аце­тилен, при определенных соотношениях имеют максимальную теплопроводность. Поэтому метод, основанный на измерении теплопроводности, ограничен определенной областью концентра­ций. Для многих смесей характерна нелинейная зависимость ме­жду теплопроводностью и составом.

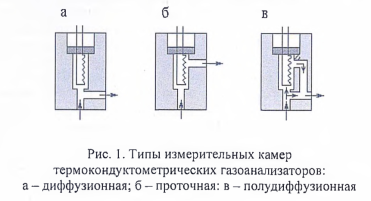
Чувствительный элемент (ЧЭ) термокондуктометрического анализатора – это тонкая платиновая нить диаметром несколько сотых миллиметра, размещенная в измерительной камере. При­меняются также вольфрам, и вольфрам, покрытый золотом. Нить нагревается проходящим в ней измерительным током и отдает теплоту анализируемому газу. Температура нити зависит от теп­лопроводности газа. Чем выше теплопроводность, тем ниже тем­пература нити и меньше ее электрическое сопротивление. Чувст­вительный элемент является одновременно и нагревателем и термопреобразователем сопротивления.

При изменении концентрации измеряемого компонента из­меняется теплопроводность смеси https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.024.png, температура https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.056.png и электри­ческое сопротивление https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.057.png чувствительного элемента. Например, при увеличении концентрации водорода https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.058.png

**https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.059.png**

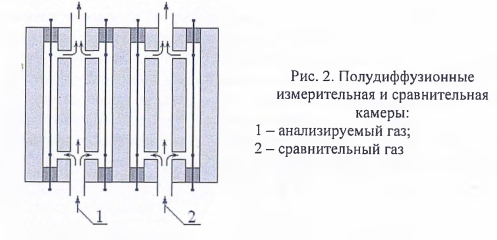
Чувствительные элементы размещаются в измерительных камерах. Измерительные камеры выполняются обычно сверлени­ем в массивном металлическом корпусе. Для снижения влияния конвекции объем камер выполняется малым – несколько кубиче­ских миллиметров, диаметр отверстий – доли миллиметра.

В зависимости от способа прохождения анализируемого газа к чувствительному элементу измерительные камеры могут быть диффузионными, проточными или полудиффузионными (рис. 1).



В диффузионных камерах отвод тепла от чувствительного элемента происходит за счет теплопроводности и естественной конвекции. Тепловой поток прямо пропорционален значению те­плопроводности анализируемого газа. Газоанализаторы с диффу­зионными камерами имеют высокую чувствительность, но инер­ционны. В проточных камерах отвод тепла от чувствительного элемента происходит в основном за счет вынужденной конвек­ции. Применение проточных камер обеспечивает малую инерци­онность, но при этом снижается чувствительность. Кроме того, результат измерения зависит от расхода анализируемого газа. Наиболее широкое применение находят полудиффузионные ка­меры. Проточные камеры применяются при сильных колебаниях состава газовой смеси.

Чувствительные элементы могут иметь форму, как винтовой спирали, так и прямой нити. На рис. 2 приведены конструкции полудиффузионых измерительной и сравнительных камер с пря­мыми чувствительными элементами, выполненных путем свер­ления в едином корпусе.



Чувствительные элементы включаются в плечи измеритель­ного моста (рис. 3). В измерительные камеры подается анализи­руемая газовая смесь. Сравнительные камеры могут быть запол­нены сравнительной газовой смесью (рис. 3а). Состав сравни­тельной газовой смеси отличается от анализируемой смеси тем, что из нее удален измеряемый компонент.

Сравнительные камеры могут быть проточными. Через них непрерывно пропускается сравнительная газовая смесь (рис. 3б). Путем подбора соответствующего состава сравнительной смеси можно изменять диапазон измерений.

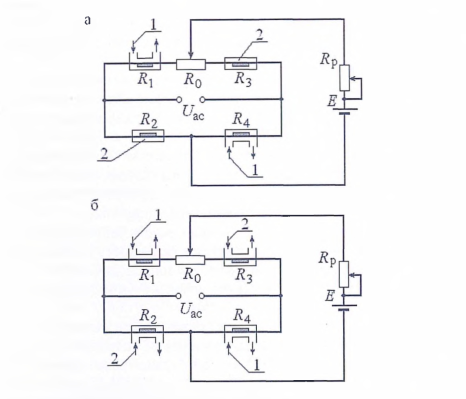


Рис. 3. Мостовая схема термокондуктометрического газоанализатора:

1 – анализируемый газ; 2 – сравнительный газ;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.063.png – рабочие чувствительные элементы; *R2* и https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.064.png – сравнительные чувствительные элементы; *R0* – сопротивление для установки нуля;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.065.png – сопротивление для регулирования измерительного тока;

*Е* – источник питания; https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.066.png – напряжение в выходной диагонали

Температура и электрическое сопротивление чувствительных элементов, размещенных в рабочих и сравнительных камерах, определяются теплопроводностью смесей в этих камерах. Мост уравновешен, когда теплопроводность анализируемой и сравни­тельной газовых смесей равны. При изменении концентрации из­меряемого компонента изменяются, теплопроводность анализируемой газовой смеси, температура и электрическое сопротивле­ние рабочих чувствительных элементов https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.067.pngнарушается рав­новесие моста. В выходной диагонали моста появляется напря­жение https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.068.png, которое далее поступает в показывающий или регист­рирующий прибор. Напряжение в выходной диагонали моста оп­ределяется концентрацией измеряемого компонента. Изменяя концентрацию сравнительной газовой смеси и, следовательно, ее теплопроводность, можно изменять пределы измерений газоана­лизатора.

Использование двух рабочих и двух сравнительных чувстви­тельных элементов позволяет увеличить значение напряжения в выходной диагонали моста при одинаковом измерительном токе.

Теплопроводность газа зависит от температуры. С ростом температуры теплопроводность увеличивается. Поэтому для уве­личения чувствительности анализируемая газовая смесь нагрева­ется, а для повышения точности стабилизируется ее температура на входе в камеры, а сами камеры термостатируются.

Кроме того, в силу различной зависимости теплопроводности газов в ряде случаев обеспечивается возможность выбора такой температуры, при которой разность теплопроводностей измеряе­мого и неизмеряемых компонентов анализируемой газовой смеси максимальна.

Для повышения стойкости и уменьшения каталитического действия платины чувствительные элементы покрывают стеклом. Однако при этом снижается быстродействие. Также для обеспе­чения стойкости к коррозии измерительной камеры все газопро­водные части покрывают стеклом. Это позволяет проводить ана­лиз смесей, содержащих хлор, хлористый водород и другие аг­рессивные газы.

Вместо металлических проводников в качестве чувствитель­ных элементов могут использоваться полупроводниковые термо­резисторы, преимуществом которых является на порядок более высокий температурный коэффициент сопротивления. Этим дос­тигается резкое увеличение чувствительности. Но при этом по­вышаются требования к стабилизации температуры стенок изме­рительных камер и измерительного тока мостовой схемы.

Термокондуктометрический метод не является селективным, так как чувствительный элемент реагирует на изменение тепло­проводности смеси вне зависимости от того, за счет изменения концентрации какого компонента оно произошло. Несомненно, это является недостатком этого метода. Но, с другой стороны, та­кое свойство позволяет использовать для поверки термокондук­тометрических газоанализаторов газовые поверочные смеси, ко­торые не содержат измеряемого агрессивного компонента, но имеют такую же теплопроводность.

**2.2 Термохимические газоанализаторы**

Термохимические анализаторы используются для контроля загазованности производственных помещений, в воздухе которых содержатся горючие газы, а также для контроля содержания угарного газа https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.069.pngи малых концентраций водорода.

Принцип действия термохимических анализаторов основан на измерении теплового эффекта каталитического окисления (го­рения) горючих газов. При окислении выделяется теплота и из­меняется температура среды, которая воспринимается чувстви­тельным элементом – термопреобразователем. Чем выше концен­трация горючих газов, тем больше выделяется тепла и выше тем­пература. Поэтому такие газоанализаторы называют также тер­мокаталитическими.

Окисление происходит в присутствии катализатора. Приме­няются два типа термохимических анализаторов: анализаторы с каталитически активным чувствительным элементом и анализа­торы с насыпным катализатором. В качестве катализаторов ис­пользуются окислы металлов (марганца, меди, серебра, алюми­ния и т.д.) и их смеси.

В газоанализаторах первого типа проволочный платиновый чувствительный элемент одновременно является и нагревателем и термопреобразователем сопротивления. Чувствительный элемент включается в мостовую схему и нагревается измерительным током.

В свою очередь такие газоанализаторы разделяются на две группы (рис. 4).

К первой группе относятся газоанализаторы, у которых сама платиновая нить и является катализатором (рис. 4а). Ко второй группе относятся газоанализаторы, у которых платиновая нить покрывается слоем катализатора (рис. 4б). Чувствительный эле­мент – платиновая нить в шарике из окиси алюминия с платино­палладиевым покрытием. Такая конструкция получила название пеллистор.

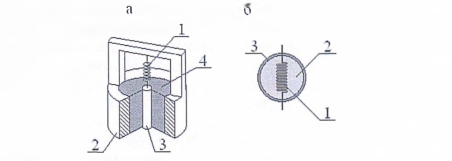


Рис. 4. Каталитически активные чувствительные элементы термохимических газоанализаторов:

а) 1 – платиновая проволока; 2 – держатель; 3 – контакт; 4 – изолятор;

б)  пеллистор: 1 – платиновая проволока; 2 – окись алюминия;

3 – слой платиново-палладиевого катализатора

Сравнительный чувствительный элемент аналогичен по кон­струкции измерительному и представляет собой такое же термо­сопротивление. Сравнительный элемент размещается в камере, заполненной воздухом. Если в сравнительную камеру подается анализируемый газ, то сравнительный чувствительный элемент покрывается веществом, подавляющим реакцию окисления.

На рис. 5 приведена схема проточного термохимического га­зоанализатора.

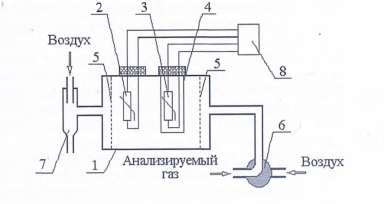


Рис. 5. Схема проточного термохимического газоанализатора:

1 – корпус; 2 и 3 – измерительный и сравнительный чувствительные элементы;

4 – колпачок; 5 – взрывопреградительные сетки; 6 – кран; 7 – эжектор

Анализируемый газ просасывается эжектором 7 через камеру в корпусе 1, в которой находятся измерительный 2 и сравнитель­ный 3 чувствительные элементы. Сравнительный чувствитель­ный элемент изолирован от анализируемой смеси колпачком 4. Измерительный и сравнительный чувствительные элементы включены в схему измерительного моста 8.

Для проверки нуля газоанализатора переключением крана 6 в камеру подается воздух.

На рис. 6. схематично изображен газоанализатор с насыпным катализатором.

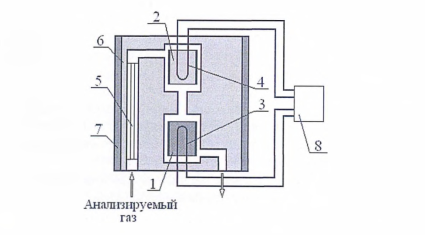


Рис. 6. Термохимический газоанализатор с насыпным катализатором:

1 и 2 – измерительная и сравнительная камеры; 3 и 4 – измерительный и сравнительный терморезисторы; 5 – теплообменник; б – корпус;

7 – нагреватель; 8 – измерительный мост

Анализируемый газ проходит через теплообменник 5, нагре­вается и далее через сравнительную камеру 2 поступает в рабо­чую камеру (камеру сгорания) 1. Рабочая камера заполнена ката­лизатором, сравнительная – веществом, подавляющим реакцию окисления. Камеры размещены в корпусе 6, который нагревается до температуры https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.073.png. Температура рабочей и сравнительной камер измеряется терморезисторами 3 и 4, включенными в плечи измерительного моста 8.

В качестве катализатора обычно используются смеси окислов металлов (марганца, меди, кобальта, серебра)

Термохимические газоанализаторы являются частично селек­тивными, т.е. в них определяются только горючие газы. Если обеспечить нагрев до разной температуры, может быть обеспече­но селективное определение и разных горючих газов.

Линейность зависимости показаний термохимических газо­анализаторов от концентрации горючих компонентов сохраняет­ся до определенного пределаhttps://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.074.png. При дальнейшем увеличении концентрации линейность нарушается из-за нехватки кислорода.

**2.3 Магнитные газоанализаторы**

Магнитные методы газового анализа основаны на магнитных свойствах газов. Любое вещество, помещенное в магнитное поле, намагничивается в большей или меньшей степени. Способность вещества намагничиваться характеризуются магнитной воспри­имчивостью.

Магнитная восприимчивость определяется отношением намагниченности единицы объема вещества к напряженности намагничивающего магнитного поля. Намагниченность является безразмерной величиной.

В качестве характеристики магнитных свойств газа применя­ется объемная магнитная восприимчивость

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.075.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.076.png – интенсивность намагничивания;

 Н – напряженность магнитного поля.

Удельная магнитная восприимчивость https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.077.png — это отношение объемной магнитной восприимчивости к плотности газа ρ:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.078.png

Газы относятся к слабомагнитным веществам с малой маг­нитной восприимчивостью.

Поэтому магнитные газоанализаторы используются для из­мерения концентрации кислорода.

Магнитная восприимчивость смеси газов μ определяется как сумма произведений магнитной восприимчивости его компонен­тов https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.085.png, на их объемную концентрацию https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.086.png:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.087.png

Магнитные газоанализаторы подразделяются следующим об­разом:

термомагнитные газоанализаторы;

магнитомеханические газоанализаторы:

магнитно-пневматические газоанализаторы.

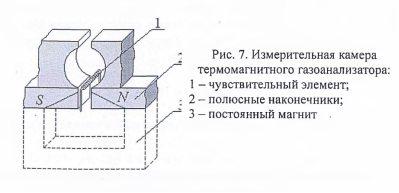
**Термомагнитные газоанализаторы**разрабатывались в пе­риод с 1925 по 1940 гг. Принцип действия термомагнитного газо­анализатора основан на зависимости магнитной восприимчиво­сти от температуры. Магнитная восприимчивость *k* парамагнит­ного газа μ обратно пропорциональна абсолютной температуре *Т*:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.088.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.089.png*–* постоянная Кюри.

Чувствительный элемент термомагнитного газоанализатора – это тонкая нагреваемая нить из благородного металла. При отсутствии в анализируемой смеси кислорода отвод тепла от чувствительного элемента происходит только путем естест­венной тепловой конвекции. При наличии в анализируемой смеси возникает дополнительно термомагнитная конвекция («магнит­ный ветер»), которая накладывается на естественную конвекцию, что приводит к изменению количества тепла, отводимого от чувствительного элемента, изменению его температуры и электрического сопротивления. Так же как и в термокондукто­метрическом газоанализаторе, чувствительный элемент является одновременно и нагревателем и термопреобразователем сопро­тивления.

Измерительные камеры термомагнитных газоанализато­ров могут иметь различную конструкцию. Один из вариантов выполнения измерительной камеры схематично изображен на рис. 7.



Движение газа в камере иллюстрируется на рис. 8. При отсут­ствии кислорода происходит охлаждение нагреваемого чувстви­тельного элемента 1 только за счет естественной тепловой конвекции. Более холодный газ, имеющий большую плот­ность, опускается вниз у стенок камеры. Затем он нагревается чувствительным элементом-нагревателем 1, его плотность сни­жается, и нагретый газ поднимается вверх в центральной части камеры.



При наличии кислорода в анализируемой газовой смеси эта смесь приобретает парамагнитные свойства и втягивается в маг­нитное поле, создаваемое в измерительной камере. Холодный газ, имеющий большую магнитную восприимчивость, опускается вниз у стенок камеры. Он нагревается чувствительным элемен­том-нагревателем, магнитная восприимчивость снижается, и он поднимается вверх в центральной части камеры.

Скорость газа, омывающего чувствительный элемент, возрас­тает. При этом увеличивается отвод тепла, снижаются его темпе­ратура https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.092.png и электрическое сопротивление https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.057.png  Соответственно при увеличении концентрации кислорода https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.093.png в анализируемой смеси снижается температура и электрическое сопротивление чувствительного элемента:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.094.png

Конструкция сравнительной камеры, в которой размещен сравнительный чувствительный элемент, полностью совпадает с конструкцией рабочей камеры. В ней отсутствует магнит и ус­тановлены ложные полюсные наконечники. При наличии кисло­рода в анализируемой смеси отвод тепла от сравнительного чув­ствительного элемента не увеличивается, его температура, и электрическое сопротивление не изменяются. Измерительный и сравнительный чувствительный элементы включаются в схему измерительного моста. Изменение напряжения в измерительной диагонали моста пропорционально изменению концентрации ки­слорода анализируемой газовой смеси.

При такой конструкции камеры потоки тепловой и термомаг­нитной конвекции совпадают. В других конструкциях направле­ние термомагнитной конвекции и естественной тепловой конвек­ции не совпадает. Движение газа, омывающего чувствительный элемент за счет тепловой конвекции, всегда вертикально. Движе­ние газа за счет термомагнитной конвекции зависит от располо­жения и конструкции камеры.

Достаточно давно применяются термомагнитные газоанализа­торы с кольцевой измерительной камерой, приведенной на рис. 9. Первые опытные образцы были выпущены в 1940 г.

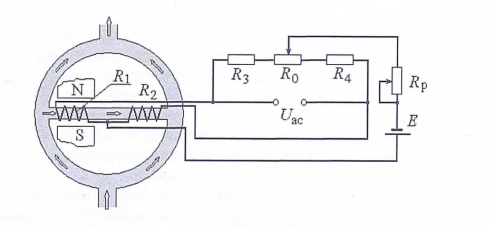


Рис. 9. Схема термомагнитного газоанализатора с кольцевой камерой: NS – постоянный магнит; https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.096.png– нагреватели – чувствительные элементы; https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.097.png – резисторы мостовой схемы; *R0* – резистор установки нуля; *R0 –* резистор для регулирования чувствительности; *Е—* источник питания

Анализируемый газ поступает в кольцевую камеру и делится на два потока. В центре по диаметру две половины камеры со­единены стеклянной трубкой. На трубку намотаны два нагрева­теля из платины https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.098.png*,* которые являются одновременно чувст­вительными элементами, которые включены в схему измеритель­ного моста. Половина соединительной трубки с нагревателем https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.099.pngнаходится в сильном постоянном магнитном поле.

В том случае, если в анализируемом газе нет кислорода, через центральную трубку газ не течет. Температура и электрические сопротивления чувствительных элементов https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.098.png равны между собой. Измерительный мост находится в равновесии.

При наличии кислорода в газе он втягивается в магнитное поле. Это приводит к образованию потока («магнитного ветра») через поперечную трубку.

Газ проходит по трубке слева направо (рис. 9) и при этом ох­лаждает чувствительные элементы https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.098.png*.* Причем левый чувст­вительный элемент https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.100.pngохлаждается более холодным газом, чем правый https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.101.png*.* Чувствительный элемент https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.101.png охлаждается уже частич­но нагретым газом. Поэтому температура https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.102.png чувствительного эле­мента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.099.pngи его электрическое сопротивление становятся меньше, чем температура https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.103.png и сопротивление чувствительного элемента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.104.pngНарушается равновесие моста. В его входной диагонали моста возникает напряжение https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.105.png, которое зависит от концентрации кислорода в анализируемой газовой смеси.

Для установки нуля в схеме моста служит переменный рези­стор https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.106.png*.* Регулирование чувствительности за счет изменения тока, протекающего через резисторы мостовой схемы, обеспечивается изменением сопротивления резистора в цепи питания моста https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.107.png*.*

Недостатком газоанализаторов с кольцевым первичным пре­образователем является зависимость показаний от угла наклона стеклянной трубки за счет влияния естественной конвекции. По­этому требуется устанавливать прибор строго горизонтально пе­ред измерениями. С другой стороны, эта зависимость от наклона трубки дает определенное преимущество. Изменив наклон труб­ки, можно получить прибор с безнулевой шкалой. Другим недос­татком таких газоанализаторов является инерционность.

Общим недостатком термомагнитных газоанализаторов явля­ется зависимость интенсивности отвода тепла от чувствительных элементов от концентрации и свойств неизмеряемых компонен­тов смеси, которые определяют интенсивность конвективного от­вода тепла (теплопроводности, теплоемкости и вязкости).

**Магнитомеханические газоанализаторы**разработаны в 1940 г. Принцип действия основан на том, что втягиваемый в магнитное поле кислород стремится вытолкнуть из магнитного поля находящиеся там диамагнитные тела. Это явление анало­гично выталкиванию в соответствии с законом Архимеда из жид­кости тела, которое имеет плотность меньше, чем плотность жидкости. Чувствительный элемент воспринимает возникающее при этом механическое усилие. Схематично магнитомеханиче­ский газоанализатор изображен на рис. 10.

Чувствительный элемент – это ротор 1, он выполняется в ви­де «гантели». На концах ротора находятся стеклянные шары, за­полненные диамагнитным газом (азотом). Ротор подвешен на растяжках 2 в пространстве меду полюсами постоянного маг­нита. При наличии в анализируемом газе кислорода кислород втягивается в магнитное поле и стремится вытолкнуть стеклян­ные шары их магнитного поля. Создается крутящий момент от­носительно точки подвеса. Значение этого момента пропорцио­нально магнитной восприимчивости окружающего ротор газа и, следовательно, концентрации (парциальному давлению) кисло­рода. Вращающий момент порядка 10-10 Нм.

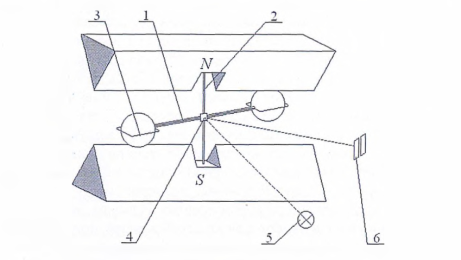


Рис. 10. Магнитомеханический газоанализатор:

1 — ротор; 2 – подвеска; 3- проволочная петля с током; 4 – зеркальце;

5 – источник света; 6 – дифференциальный фотоэлемент

Объем измерительной камеры составляет несколько милли­литров. Для исключения влияния температуры окружающего воз­духа измерительная камера нагревается и термостатируется.

В газоанализаторе реализована магнитно-электрическая ком­пенсация крутящего момента. Для этого вокруг ротора намотана проволочная петля 3, по которой протекает ток. Петля 3 является компенсирующей обмоткой. На роторе расположено зеркальце 4, освещаемое источником света 5. Отраженный от зеркальца луч света воспринимается дифференциальным фотоэлементом 6. При нейтральном положении луч света освещает одинаково обе части фотоэлемента. При отклонении ротора одна часть фотоэлемента освещается сильнее, чем другая. На выходе из дифференциального фотоэлемента возникает сигнал. Этот сигнал усиливается и затем преобразуется в ток, протекающий в компенсирующей обмотке.

При этом возникает момент, который удерживает ротор в не­изменном положении. Значение тока определяется концентраци­ей кислорода в анализируемой газовой смеси.

**Магнитно-пневматические газоанализаторы.**Метод, реа­лизуемый в магнитно-пневматических газоанализаторах, пред­ложен в 1950 г. В таких анализаторах всегда используется вспо­могательный газ.

В отличие от термомагнитных и магнитомеханических в маг­нитно-пневматических газоанализаторах может использоваться не только постоянное, но и переменное магнитное поле.

При течении парамагнитного газа в переменном магнитном поле возникают пульсации давления и расхода, амплитуда кото­рых пропорциональна магнитной восприимчивости газа и кон­центрации кислорода.

Схема одного из возможных исполнений магнитно–­пневматического газоанализатора с переменным магнитным по­лем приведена на рис. 11.

В узкий зазор между полюсами магнита 1 вводится с одной стороны анализируемый газ, с другой стороны – вспомогатель­ный газ. Оба газа отсасываются через выпускное отверстие, рас­положенное перпендикулярно между плоскостями полюсного на­конечника.

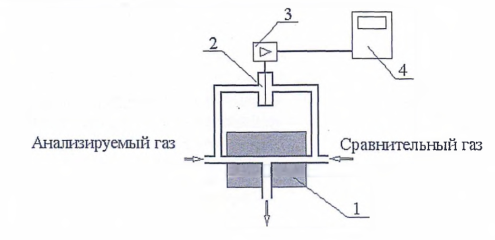


Рис. 11. Магнитно-пневматический газоанализатор:

1 – переменный магнит; 2 – конденсаторный микрофон;

3 – усилитель; 4 – показывающий прибор

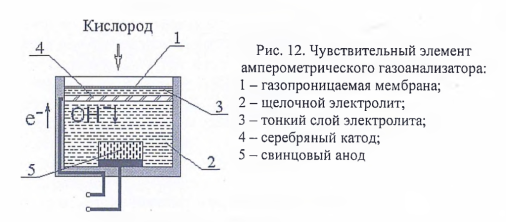
При прохождении газа, содержащего кислород, в переменном магнитном поле возникают пульсации давления, которые пере­даются в одну половину конденсаторного микрофона 2. При оди­наковой концентрации кислорода в анализируемом и сравнитель­ном газах колебания давления с обеих сторон мембраны конден­саторного микрофона взаимно компенсируются. Мембрана при этом неподвижна. При различной концентрации в газах мембрана начинает колебаться. Амплитуда колебаний пропорциональна разности концентраций кислорода в анализируемом и сравни­тельном газах.

В некоторых конструкциях вместо мембраны используется датчик микропотока газа.

**2.4 Электрохимические газоанализаторы**

Чувствительный элемент электрохимических газоанализато­ров содержит электролит. Проникновение анализируемого ком­понента в электролит фиксируется различными методами элек­трохимического анализа: потенциометрическим, кондуктометри­ческим, амперометрическим и кулонометрическим.

Используются электрохимические газоанализаторы с твер­дым и жидким электролитом. Примером газоанализатора с **жид­ким электролитом**может быть амперометрический анализатор кислорода, чувствительный элемент которого схематично приве­ден на рис. 12.



Кислород диффундирует через газопроницаемую мембрану 1 в тонкий слой раствора щелочного электролита 2. На катоде 4 происходит следующая реакция:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.111.png

На аноде 5 происходит реакция

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.112.png

В цепи анализатора возникает электрический ток. Сила тока пропорциональна концентрации кислорода в газе (порядок – на­ноамперы). Такие газоанализаторы применяются в диапазоне от следовых концентраций (несколько ррВ) до 20 %. Диапазон из­мерений определяется свойствами мембраны.

Аналогичные чувствительные элементы используются для определения концентрации растворенного в жидкости кислорода. Конструкция отличается в основном свойствами и прочностью газопроницаемой мембраны.

Электрохимический чувствительный элемент используется в алкометрах. Принцип действия основан на электрохимической реакции окисления этанола до уксусной кислоты:

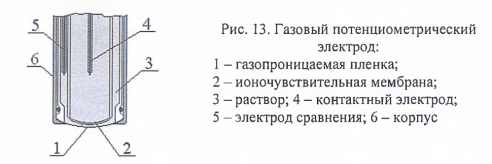
# https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.113.png

Чувствительный элемент, состоит из двух платиновых пло­ских электродов, на поверхность которых нанесен катализатор, в присутствии которого ослабляются связи в молекулах этанола. Между платиновыми электродами располагается пористая струк­тура, пропитанная электролитом.

При продувании воздуха, содержащего пары этанола, вблизи активной каталитической поверхности отрываются катионы во­дорода Н+ и выделяются свободные электроны. Катионы водоро­да мигрируют на вторую поверхность, где образуют воду, связы­ваясь с кислородом воздуха.

В электрической цепи возникает ток. Максимальная сила тока пропорциональна концентрации паров этанола в выдыхаемом воздухе.

Для измерения концентрации некоторых газов в составе газо­вой смеси и растворенных в жидкостях применяются газовые по­тенциометрические электроды. Конструкция газового электрода приведена на рис. 13.



В таких электродах чувствительная мембрана 2 соприкасает­ся с тонким слоем раствора 3, имеющего слабое буферное дейст­вие, состав которого подобран в соответствии с поставленной из­мерительной задачей. В свою очередь этот раствор отделен от анализируемой среды (газовой смеси или жидкости) газопрони­цаемой пленкой 1. В зависимости от парциального давления газа в анализируемой среде молекулы газа диффундируют через пленку и изменяют свойства раствора, контактирующего с мем­браной.

В случае измерения аммиака этот раствор должен содержать хлорид аммония и иметь определенное значение https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.115.png. При раство­рении аммиака происходит следующая реакция:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.116.png

В зависимости от содержания аммиака в анализируемой сре­де изменяются значение https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.115.png раствора и потенциал стеклянного электрода. При увеличении концентрации аммиака повышается значение https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.115.png.

Такие газовые электроды применяются для измерения кон­центрации аммиака https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.117.png, сернистого ангидрида https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.118.png, углекислого газа https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.119.png и окиси азота https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.120.png

Потенциал электрода *Е* определяется по уравнению Нернста:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.121.png

где *Е0 –* стандартный потенциал электрода;

*R* – универсальная газовая постоянная;

*Т –*температура, К;

*п* – число электронов, участвующих в электродной реакции;

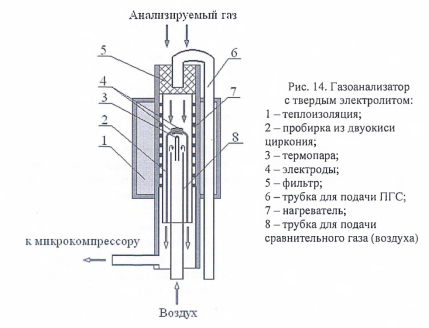
*F–* постоянная Фарадея;

*р* – парциальное давление газа.

Принцип действия газоанализатора с **твердым электроли­том**основан на использовании свойств некоторых твердых ве­ществ, которые обладают при определенных температурах ион­ной проводимостью.

Широко применяются газоанализаторы для измерения со­держания кислорода с использованием двуокиси циркония https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.122.pngДвуокись циркония в диапазоне температур https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.123.png имеет проводимость по ионом кислорода.

Схема кислородного газоанализатора с твердым электроли­том приведена на рис. 14. Анализируемый газ, содержащий ки­слород с парциальным давлением кислорода https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.124.png*,* проходит через фильтр 5 и омывает с одной стороны чувствительный элемент (пробирку из двуокиси циркония 2, нагретую до температуры https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.125.png). С другой стороны эта пробирка омывается сравнитель­ным газом – воздухом с парциальным давлением кислорода https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.126.png*,*подаваемым через трубку 8.



Так как мембрана является проницаемой лишь для ионов ки­слорода, то со стороны высокой концентрации молекулы кисло­рода расщепляются на ионы, высвобождая положительный заряд. Со стороны же низкой концентрации ионы кислорода, наоборот, соединяются в молекулы, высвобождая теперь уже отрицатель­ный заряд.

Таким образом, на обеих поверхностях циркониевой мембра­ны реализуются следующие реакции:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.128.png со стороны высокой концентрации;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.129.pngсо стороны низкой концентрации.

При разном парциальном давлении кислорода в анализируе­мом https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.124.png*,* и сравнительном https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.126.png газах возникает разность потенциалов https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.130.png*,* воспринимаемая электродами 4, которая определяется по уравнению Нернста:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.131.png

Контроль температуры пробирки проводится с помощью термопары 3. В конструкции предусмотрена возможность подачи поверочной газовой смеси ПГС по трубке 6 при поверке и калиб­ровке.

Такие анализаторы применяются для измерения кислорода в дымовых газах с концентрацией от 0 до 20 %.

**2.5 Оптические газоанализаторы**

**Оптические абсорбционные газоанализаторы.**Принцип действия таких газоанализаторов основан на способности газов поглощать излучение определенной длины волны. Каждый газ поглощает лучи на определенном участке спектра. Этот метод пригоден для анализа газов, в молекулу которых входят два или более разных атома. Такие газы, как водород, азот, кислород, ин­фракрасные лучи не поглощают.

Применяются анализаторы, работающие в инфракрасном диапазоне, для измерения концентрации **окиси углерода, дву­окиси углерода**и **метана.**Иногда применяются и **для паров во­ды.**Анализаторы для **аммиака, двуокиси серы**и **окиси азота**работают в ультрафиолетовой области спектра.

Поглощение монохроматического излучения происходит в соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.132.png

где *Р* – мощность излучения, прошедшего через среду;

*Р0* – мощность падающего излучения;

*k* – коэффициент поглощения, зависящий от частоты излуче­ния;

С – концентрация поглощающего компонента;

*L* – расстояние, пройденное излучением в анализируемом газе.

В инфракрасном диапазоне используется излучение с длиной волны в несколько микрометров (2…20 мкм).

Инфракрасная технология (ИК-технология) обнаружения га­зов начала применяться в конце 70-х годов XX века. В инфра­красном датчике такого типа газ закачивается или поступает диффузионным путем внутрь пробоотборной камеры, в которой через него пропускается инфракрасный луч.

В ИК-технологии в качестве источников излучения исполь­зуются лампы, нагретые источники тепла, лазеры. Применение лазеров позволяет сузить спектр излучения, использующегося для обнаружения газов, и повысить чувствительность за счет уз­кого пучка излучения.

Применяются газоанализаторы с фотопреобразователями и оптико-акустическими преобразователями инфракрасного излу­чения. Принцип действия оптико-акустического преобразователя основан на поглощении инфракрасного излучения газом, заклю­ченным в замкнутый объем. При поглощении излучения газ на­гревается, при этом его давление повышается. При прерывании потока излучения с некоторой частотой газ будет периодически нагреваться, и охлаждаться, в результате чего возникают колеба­ния температуры и давления. Возникающие колебания давления воспринимаются чувствительным элементом газоанализатора.

Схематично оптико-акустический газоанализатор приведен на рис. 15.

Через рабочую кювету 4 пропускают анализируемую смесь. Сравнительная кювета 5 заполняется азотом. Лучеприемные ци­линдры 7 заполнены анализируемым компонентом.

Потоки инфракрасного излучения, получаемого от двух ни- хромовых излучателей 2, проходят через рабочую и сравнитель­ные кюветы. Обтюратор (прерыватель излучения) 3 периодиче­ски прерывает излучение. После этого излучение проходит через фильтровые кюветы и попадает в лучеприемные цилиндры. В лучеприемных цилиндрах происходит поглощение энергии излуче­ния и преобразование этой энергии в тепловую. При этом в луче- приемных цилиндрах возникают колебания давления с частотой вращения обтюратора (5… 10 Гц).

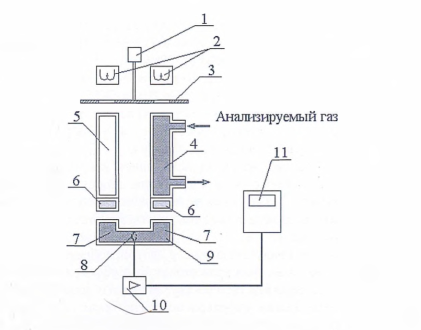


Рис. 15. Оптико-акустический газоанализатор:

1 – синхронный двигатель; 2 – источники инфракрасного излучения;

3 – обтюратор; 4 – рабочая кювета; 5 – сравнительная кювета;

6 -фильтровые кюветы; 7 – лучеприемные цилиндры;

8 – мембрана конденсаторного микрофона; 9 – оптико-акустический преобразователь;

10 – усилитель; 11 – показывающий или регистрирующий прибор

В том случае, если через рабочую кювету проходит смесь, не поглощающая излучение, давление в любой момент времени в обоих лучеприемных цилиндрах будет одинаково. При этом мембрана конденсаторного микрофона 8 неподвижна.

Если в рабочей кювете происходит поглощение излучения, в лучеприемных цилиндрах будет различное давление. Мембрана конденсаторного микрофона будет воспринимать колебания разности давления с частотой вращения обтюратора. Интенсивность колебаний давления и амплитуда колебаний мембраны опреде­ляются степенью поглощения излучения и, следовательно, кон­центрацией измеряемого компонента.

Фильтровые кюветы 6 заполняются газами – неизмеряемыми компонентами, сопутствующими измеряемому. Это необходимо, так как полосы поглощения измеряемого и сопутствующих ком­понентов могут частично совпадать. Например, при измерении https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.134.png, фильтровые кюветы заполняются https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.119.png и https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.135.png. При прохожде­нии излучения через фильтровую кювету, заполненную https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.119.png и https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.135.png, та часть излучения, которая поглощается https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.119.png и https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.135.png, в лу­чеприемные цилиндры не попадает.

В конце 80-х годов XX века были разработаны инфракрасные сигнализаторы газа с открытым оптическим трактом. В состав сигнализатора входят излучатель и приемник. Любой газ, кото­рый находится в зоне действия луча, поглощает некоторое коли­чество излучения на определенной длине волны. Расстояние ме­жду излучателем и приемником может достигать 200 м.

При дальнейшем развитии инфракрасной технологии с от­крытым трактом были разработаны средства, которые не только устанавливают наличие газа, но определяют местоположение этого газа в пространстве. Это достигается за счет импульсного лазерного излучения и измерением времени задержки между пе­редачей импульса и обнаружением его сигнала.

**Интерферометры.**Интерферометрами называются измери­тельные приборы, действие которых основано на явлении интер­ференции света. Интерференция представляет собой пространст­венное перераспределение энергии светового излучения при на­кладывании двух или нескольких когерентных пучков лучей. Ко­герентными называются такие пучки лучей, у которых разность фаз колебаний сохраняется постоянной в течение времени на­блюдений.

Интерферометры используются, прежде всего, для определе­ния концентрации метана в воздухе. Оптическая схема шахтного интерферометра приведена на рис. 16.

Свет от шахтерской лампы 1 через матовую пластинку 2 по­падает на конденсаторную линзу 3 и направляется на зеркало 4, где разделяется на два интерферирующих пучка света.

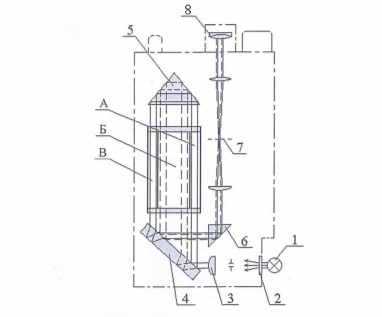


Рис. 16. Оптическая схема шахтного интерферометра:

1 – лампа; 2 – матовая пластинка; 3 – конденсаторная линза;

4 – зеркало; 5 – призма; 6 – подвижная призма; 7 – щелевая диафрагма; 8 – окуляр; А, В – полости, заполненные чистым воздухом; Б – полость, заполненная рудничным газом

Один из них, отразившийся от грани зеркала, через полость А газо-воздушной камеры (кюветы) поступает на призму 5 и от ее граней отражается в полость В кюветы, заполненную, так же как и полость А чистым воздухом. Другой пучок, отразившись от задней посеребренной грани зеркала, проходит через полость Б кюветы, заполненной пробой рудничного газа, также попадает на призму 5 и возвращается в полость Б кюветы. Выйдя из кюветы, оба пучка вновь попадают на зеркало 4 и, отразившись от его пе­редней и задней граней, сходятся в один пучок, который подвиж­ной призмой 6 отклоняется под прямым углом в объектив зри­тельной трубки.

В фокальной плоскости объектива наблюдается интерферен­ционная картина. Она возникает вследствие разности хода ин­терферирующих лучей за счет отличия показателя преломления анализируемой пробы от показателя преломления воздуха. Кар­тина представляет собой ряд параллельных окрашенных полос, среди которых выделяется белая ахроматическая полоса, ограни­ченная двумя черными полосами с симметрично окрашенными краями.

Наблюдение ведется через окуляр 8. Здесь же помещена ще­левая диафрагма 7.

При заполнении всех полостей кюветы воздухом смещения интерференционной картины не происходит. Исходное (нулевое) положение интерференционной картины фиксируется путем со­вмещения левой черной полосы с нулевой отметкой неподвиж­ной шкалы.

Если рудничный воздух содержит метан, то интерференци­онная картина сместится вправо вдоль шкалы. При наблюдении в окуляр по смещенному положению левой черной полосы ин­терференционной картины производится отсчет делений шкалы.

**Хемилюминесцентные анализаторы**наиболее широко применяются для измерений концентрации окислов азота в газо­вой смеси.

Хемилюминесценция – это люминесценция (свечение), вы­званная химическим воздействием.

В основе работы хемилюминесцентных анализаторов лежит особенность химической реакции окиси азота https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.137.pngс озоном https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.138.png. При химической реакции образуется возбужденная молекула двуокиси азота https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.139.png:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.140.png

Возбужденная молекула двуокиси азота https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.141.png отдает в про­странство часть энергии в виде люминесцентного излучения и переходит в стабильную форму https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.120.png. Интенсивность излучения пропорциональна концентрации окиси азота https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.142.png в смеси.

Принципиальная схема газоанализатора приведена на рис. 17.

В блоке подготовки газов 1 анализируемый газ очищается от пыли, сернистых соединений, влаги и др. Воздух очищается от пыли, влаги.

Озон образуется в озонаторе 2 при воздействии ультрафиоле­тового излучения на кислород воздуха или с помощью тлеющего высоковольтного разряда в кислороде. Хемилюминесцентная ре­акция проходит в реакционной камере 3. Излучение воспринимается фотоумножителем 5 через окно 4. Выходной сигнал фотоум­ножителя поступает в измерительный преобразователь 6 и далее на показывающий или регистрирующий прибор 7.

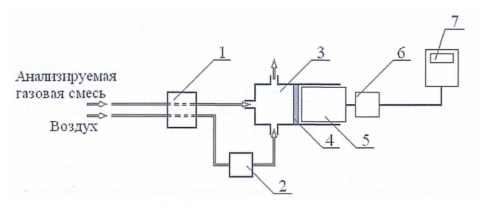


Рис. 17. Хемилюминесцентный газоанализатор:

1 – блок подготовки газов; 2 – озонатор; 3 — реакционная камера;

4 – окно; 5 – фотоумножитель; 6 – измерительный преобразователь;

7 – показывающий или регистрирующий прибор

При определении концентрации двуокиси азота https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.144.png сначала проводится восстановление двуокиси в окись азота https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.145.png. Восста­новление происходит в присутствии катализатора при атмосфер­ном давлении и температуре более https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.146.png. В качестве катализа­тора используют нержавеющую сталь, вольфрам и соединения на основе марганца и углерода.

**Фотоколориметрические газоанализаторы.**Этот метод нашел широкое применение в приборах, предназначенных для определения микроконцентраций токсичных веществ в воздухе. В фотоколориметрических газоанализаторах используется цвет­ная избирательная реакция между индикатором в растворе, по­рошке или на ленте, определяемая компонентом газовой смеси. При этом образуются окрашенные комплексы, концентрацию ко­торых определяют фотоколориметрическим методом. Интенсив­ность окраски образующихся в результат реакции комплексов яв­ляется мерой концентрации.

Фотоколориметрические методы имеют ряд достоинств по сравнению с другими методами газового анализа. К этим досто­инствам относятся:

высокая чувствительность, которая обусловлена возможно­стью накапливать окрашенный продукт;

высокая избирательная способность, которая объясняется тем, что для значительного числа определяемых газов при из­вестном составе неопределяемых компонентов могут быть по­добраны специфичные цветные реакции;

возможность применения одного и того же газоанализатора для анализа разных газов, что достигается использованием в од­ной конструкции различных индикаторных веществ. Фотоколо­риметрические методы применимы для анализа микроконцентра­ций различных газов в сложных газовых смесях, но не примени­мы для анализа больших концентраций.

Фотоколориметрические газоанализаторы могут быть непре­рывного и циклического действия. По конструктивному исполне­нию они разделяются на три типа: жидкостные; ленточные; порошковые.

**Жидкостные фотоколориметрические газоанализаторы.**

В таких газоанализаторах реакция происходит в растворе, а кон­центрация компонента газовой смеси определяется по светопоглощению раствора.

На рис. 18 приведена принципиальная схема фотоколориметрического жидкостного газоанализатора.

Индикаторный раствор протекает с постоянной скоростью из сосуда 5 через сравнительную ячейку 6, абсорбер 7 и рабочую ячейку 8. В абсорбер подается анализируемая газовая смесь, ко­торая барботирует через раствор, стекающий по стеклянной спи­рали вниз.

Потоки света от источника 1 через конденсоры 2, зеркала 3 и светофильтры 4 проходят через в рабочую 8 и сравнительную 6 ячейки. Оба световых потока после прохождения через ячейки поступают в фотоприемники.

При отсутствии измеряемого компонента в газовой смеси оба световых потока, поступающие в фотоприемники 10, одинаковы. Соответственно разность выходных сигналов этих фотоприемни­ков равна нулю.

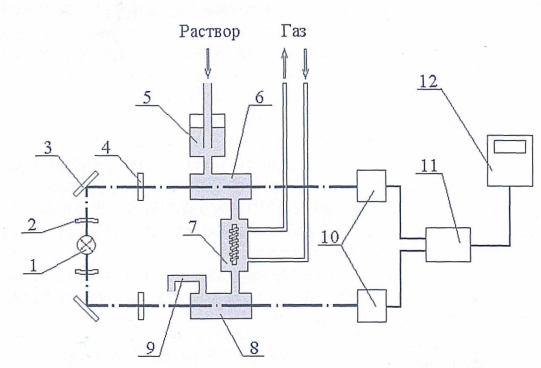


Рис. 18. Схема жидкостного фотоколориметрического газоанализатора:

1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – зеркало; 4 – светофильтр;

5 – сосуд с индикаторным раствором; б – сравнительная ячейка:

7 – абсорбер; 8 – рабочая ячейка; 9 – дренажная трубка;

10 – фотоприемники; 11 – блок-преобразователь; 12 – показывающий прибор

При наличии измеряемого компонента в газовой смеси свето­вой поток, выходящий из рабочей ячейки, изменяется. На входе в блок-преобразователь 11 появляется напряжение, которое опре­деляется концентрацией определяемого компонента, походящего через абсорбер 7.

**В ленточных фотоколориметрических газоанализаторах**реакция протекает в слое текстильной или бумажной ленты. Ин­дикатор-реактив может быть нанесен заранее на ленту-основу за­ранее при ее специальной обработке и может быть нанесен непо­средственно перед анализом.

На рис. 19 приведена принципиальная оптическая схема лен­точного фотоколориметрического газоанализатора.

От источника света направляются два световых потока. По­ток https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.148.pngявляется сравнительным (опорным) и поступает через диафрагму 2 и светофильтр 3 на сравнительный фотоприемник 4.

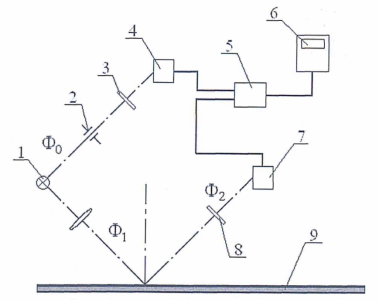


Рис. 19. Принципиальная оптическая схема ленточного фотоколориметрического газоанализатора:

1 – источник света; 2 – диафрагма; 3, 8 – светофильтры;

4, 7 – фотоприемники; 5 – блок-преобразователь; б – измерительный прибор; 9 – индикаторная лента

Световой потокhttps://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.150.png поступает через линзу на индикаторную ленту и, отражаясь от нее, в виде светового потока https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.151.png подается на рабочий фотоприемник 7. В блоке-преобразователе 5 сравни­ваются два световых потока https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.151.png и https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.152.png.

При прохождении анализируемой газовой смеси над индика­торной лентой происходит химическое взаимодействие между определяемым компонентом и индикатором-реактивом. Участок индикаторной ленты изменяет окраску, что приводит к ослабле­нию светового потока https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.151.png, отраженного от ленты. В зависимости от концентрации анализируемого компонента, проходящего над индикаторной лентой, изменяется цвет индикатора, что приводит к изменению потока https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.151.png. Разность световых потоков https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.151.png  и https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.152.png  пре­образуется в блоке-преобразователе в сигнал постоянного напря­жения.

В газоанализаторах **порошкового типа**роль индикаторной ленты выполняет чашка с порошком. Принцип действия аналоги­чен принципу действия ленточных газоанализаторов.

**2.6. Ионизационные газоанализаторы**

Среди ионизационных газоанализаторов широко применя­ются **пламенно-ионизационные.**Принцип действия такого газо­анализатора основан на использовании эффекта образования ио­нов при сгорании органических веществ с углеводородными свя­зями.

Схема газоанализатора приведена на рис. 20.

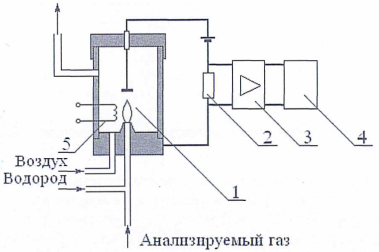


Рис. 20. Пламенно-ионизационный газоанализатор:

1 – камера сгорания; 2 – калиброванный резистор; 3 – усилитель;

4-показывающий прибор; 5 – устройство воспламенения

В камеру сгорания 1 подается водород, необходимый для го­рения воздух и анализируемый газ. Воспламенение горючей смеси обеспечивается электрически нагреваемой нитью накали­вания 5. После зажигания пламени питание нити накаливания выключается, и дальнейшее горение поддерживается за счет на­личия водорода.

При сгорании чистого водорода в воздухе не образуются ио­ны, поэтому электропроводность чистого водородного пламени пренебрежимо мала. При наличии в анализируемом газе органи­ческого вещества оно сгорает с образованием ионов. Число ионов приблизительно пропорционально числу атомов углерода в моле­кулах. Электропроводность пламени резко увеличивается. В электрической цепи появляется ток (https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.154.png). Падение на­пряжения на резисторе 2 усиливается и поступает на показываю­щий или регистрирующий прибор 4.

Пламенно-ионизационный газоанализатор реагирует практи­чески на все органические соединения (за исключением https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.155.png, https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.156.pngи некоторые других).

**3. НОРМИРУЕМЫЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОАНАЛИЗАТРОВ**

В соответствии с ГОСТ 13320-81 «Газоанализаторы про­мышленные автоматические. Общие технические условия» нор­мируются следующие метрологические характеристики.

1. **Диапазон измерений:**https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.157.png
2. Для аналоговых приборов **цена деления шкалы,**для циф­ровых **разрешающая способность,**вид выходного кода, цена единицы младшего разряда кода и число разрядов.
3. **Характеристики основной погрешности**

Нормируется **предел**допускаемой основной **абсолютной**https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.158.png, **приведенной**https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.159.png или **относительной**https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.160.pngпогрешности. При норми­ровании приведенной погрешности за нормирующее значение принимается разность между пределами диапазона (поддиапазо­на) измерений

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.161.png

У газоанализаторов и сигнализаторов горючих газов и паров горючих жидкостей за нормирующее значение принимается нижний концентрационный предел взрываемости (НКПР).

Пересчет значения объемной концентрации целевого (изме­ряемого) компонента в газовой смеси https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.009.png в процентах, выражен­ной в единицах довзрывной концентрации https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.162.pngв процентах от НКПР (https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.011.png), проводят по формуле

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.163.png

Допускается вместо основной погрешности нормировать пределы допускаемой систематической погрешности и средне­квадратического отклонения случайной погрешности.

4. Для показаний и выходного сигнала нормируется предел допускаемой **вариации.**

Допускается не нормировать вариацию, если ее значение ме­нее https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.164.png.

1. **Функция влияния**или **дополнительная погрешность**показаний и выходного сигнала при изменении влияющих вели­чин (температура, давление, расход анализируемой газовой сме­си, содержание неизмеряемых компонентов, температура и дав­ление окружающего воздуха, напряжение питания, положение прибора) в пределах рабочих условий.

Под функцией влияния понимается зависимость дополни­тельной погрешности от изменения влияющей величины в преде­лах рабочих условий

1. **Стабильность.**Нормируется изменение показаний и вы­ходного сигнала за регламентируемый интервал времени.

Для газоанализаторов, у которых показания корректируются потребителем при эксплуатации, вместо изменений показаний (выходного сигнала) за регламентируемый интервал времени нормировать интервал времени работы газоанализатора без кор­ректировки показаний, в течение которого основная погрешность находится в заданных пределах.

1. Номинальное **время установления показаний**(выходного сигнала) при ступенчатом изменении измеряемой величины https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.165.pngи пределы допускаемого отклонения от него.

Дополнительно могут нормироваться номинальное **время за­держки**https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.166.pngи пределы допускаемого отклонения от него (рис. 21).

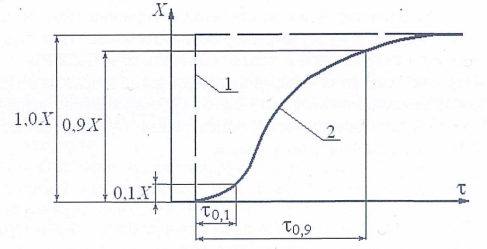


Рис. 21. Динамические характеристики газоанализатора:

1 – изменение измеряемой величины; 2 – изменение показаний (выходного сигнала); -измеряемая величина; https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.168.png – время

У приборов, предназначенных для регистрации изменения содержания компонента в смеси, может нормироваться **переход­ная характеристика**в виде формулы или графика.

Согласно ГОСТ 27540-87. «Сигнализаторы горючих газов термохимические. Общие технические условия» нормируется время срабатывания сигнализатора. Время срабатывания опреде­ляют путем скачкообразного изменения концентрации опреде­ляемого компонента на входе датчика от нуля до значения, пре­вышающего сигнальную концентрацию в 1,6 раза.

**4. МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ**

**ГАЗОВОГО АНАЛИЗА**

**4.1. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах**

С начала 2016 года в Российской Федерации действует ГОСТ 8.578-2014 «Государственная поверочная схема для средств из­мерений содержания компонентов в газовых средах».

До этого действовали поверочные схемы согласно ГОСТ 8.578-2002 и ГОСТ 8.578-2008.

Государственная поверочная схема устанавливает порядок передачи размеров единиц: молярной доли – процент https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.004.png – и мас­совой концентрации – миллиграмм на кубический метр (https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.169.png) от государственного первичного эталона с помощью рабочих этало­нов рабочим средствам измерений.

Значения массовой доли (процент https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.004.png) и объемной доли ком­понента) процент https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.170.pngмогут быть определены путем пересчета значения молярной доли с использованием справочных данных.

В состав государственной поверочной схемы входят государ­ственный первичный эталон (ГПЭ), рабочие эталоны 0-го, 1-го, 2-го разрядов и рабочие средства измерений.

В состав ГПЭ входят:

комплекс аналитической и газосмесительной аппаратуры;

эталоны сравнения – чистые газы и газовые смеси в баллонах пол давлением;

эталоны сравнения – источники микропотоков газов и паров.

В состав рабочих эталонов входят газоаналитические и газо­смесительные установки и стандартные образцы газовых смесей.

В качестве рабочих средств измерений поверочная схема пре­дусматривает следующие средства измерений:

газосигнализаторы;

газоанализаторы;

газоаналитические станции и посты контроля загрязнения атмосферы;

потоковые и лабораторные хроматографы; хромато-масс-спектрометры.

Рабочие средства разделяются на группы точности: средства измерений высокой, средней и низкой точности.

В ГОСТ 5.578 не приводится требование по соотношению пределов допускаемой погрешности эталонной газовой смеси и поверяемого газоанализатора. Такое требование приведено в ГОСТ ГОСТ 13320-81 «Газоанализаторы промышленные авто­матические. Общие технические условия».

При испытаниях газоанализаторов определяется основная по­грешность в соответствии ГОСТ 13320-81. Основная погреш­ность определяется с использованием поверочных смесей со сле­дующими характеристиками.

Концентрация измеряемого компонента в смесях соответст­вует точкам диапазона измерений:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.181.png

Последовательность подачи смесей:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.182.png

Для газоанализаторов с линейной номинальной характери­стикой преобразования или равномерной шкалой допускается применять поверочные газовые смеси с отклонением от номи­нального содержания определяемого компонента до https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.183.png

Кроме того, число используемых смесей может быть сокра­щено да трех. В этом случае последовательность подачи смесей:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.184.png

Отношение погрешности, с которой установлено содержание измеряемого компонента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.185.png, к пределу основной допускаемой погрешности (или пределу основной допускаемой систематиче­ской погрешности) поверяемого прибора https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.185.png, не должно быть бо­лее https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.186.png:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.187.png

В обоснованных случаях допускается увеличивать это соот­ношение:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.188.png

Исходя из такого требования выбираются характеристики ПГС и при поверке.

Например, в ГОСТ 8.629-2013 «ГСИ. Средства поверки ста­ционарные и мобильные для газоанализаторов и сигнализаторов горючих газов и паров горючих жидкостей. Общие технические требования» приводятся такие же требования.

При поверке сигнализаторов, не имеющих отчетного устрой­ства, предъявляется более жесткое требование:

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.189.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.190.pngдопуск на приготовление ПГС;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.191.png – предел допускаемой погрешности аттестации целевого компонента в ПГС.

**4.2. Методы приготовление ПГС.**

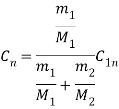
ПГС готовят в статических и динамических газосмесительных установках.

В **статических установках**смеси готовят весовым, объем­ным и манометрическим методами.

**Весовой метод.**После очистки и вакуумирования взвешива­ется пустой баллон. Затем в баллон вводят исходный газ, после чего баллон взвешивается. Вводят в баллон газ-разбавитель, бал­лон взвешивается.

В том случае, когда ПГС состоит только из двух компонентов и газ-разбавитель не содержит измеряемого компонента, массо­вая https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.192.pngи молярная https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.193.png компоненты в смеси, полученной весовым методом, определяются по уравнениям

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.194.png



где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.196.png – массовая или молярная концентрация измеряемо­го компонента в исходном газе, соответственно;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.197.png*–*масса исходного газа, определенная по результатам взвешивания пустого баллона и баллона после заполнения исход­ным газом;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.198.png*–*масса газа-разбавителя, определенная по результатам взвешивания баллона после заполнения исходным газом и запол­нения газом-разбавителем;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.199.png*–*молекулярные массы исходного газа и газа-разбавителя.

Погрешность определения концентрации определяется по­грешностями измерения массы измеряемого компонента, газа- разбавителя и погрешностью определения концентрации исход­ной смеси.

**Объемный метод.**Газовую смесь можно приготовить двумя способами:

введением компонентов в калиброванные объемы с их после­дующим смешиванием;

введением компонентов смеси последовательно в одну гра­дуированную емкость переменного объема с измерением сначала объема одного компонента, а затем суммарного объема смеси.

При последовательном введении компонентов необходимо учитывать взаимное влияние разнородных молекул на суммарный объем газа. Поэтому предпочтительным является способ, в кото­ром объем каждого компонента определяется перед смешиванием.

Объемная концентрация измеряемого компонента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.200.pngопреде­ляется по уравнению

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.201.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.202.png – объемы исходного газа и газа-разбавителя перед смешиванием при одинаковых давлении и температуре;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.203.png – объемная концентрация измеряемого компонента в ис­ходном газе.

**Манометрический метод.**Манометрический метод является наиболее простым и производительным по сравнению с весовым и объемным. Этот метод является основным методом, исполь­зуемым для приготовления ПГС в баллонах.

Баллон предварительно очищается и вакуумируется. Он за­полняется исходным компонентом, после чего измеряется давле­ние https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.204.png. Затем в баллон вводят газ-разбавитель и измеряют давле­ние https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.205.png*.* Концентрацию измеряемого компонента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.009.png можно опре­делить по уравнению

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.206.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.204.png – давления в баллоне после заполнения исходным газом;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.205.png – давления в баллоне после введения газа разбавителя;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.207.png – объемная концентрация измеряемого компонента в исходном газе.

Погрешность определения концентрации составляет https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.208.png. Для получения боле точных результатов необходимо использо­вать уравнение состояния реальных газов. Однако, вследствие взаимного влияния разнородных молекул, имеющихся в смеси газов, снизить погрешность до значений менее https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.209.png. не пред­ставляется возможным.

Поэтому концентрация ПГС, полученных манометрическим методом, определяется с помощью эталонных газоанализаторов или лабораторными аналитическими методами. В этом случае ПГС должна удовлетворять двум требованиям:

концентрация должна находиться в допускаемом диапазоне;

концентрация должна быть определена с погрешностью (не­определенностью), не превышающей заданную.

Процесс выпуска ПГС в баллонах под давлением включает в себя следующие этапы:

производство и аттестация исходных чистых газов;

приготовление и аттестация эталонных газовых смесей;

градуировка и поверка эталонных газоанализаторов;

подготовка баллонов и приготовление ПГС манометрическим методом;

аттестация ПГС эталонным газоанализатором;

доставка к месту эксплуатации рабочих газоанализаторов.

**Динамические газосмесительные установки**применяют в тех случаях, когда ПГС, содержащие интересующий компонент, либо нестабильны, либо агрессивны и вступают в реакцию с ок­ружающими материалами.

Кроме того, такие установки применяются для создания ПГС с очень малыми и микроконцентрациями интересующего компо­нента. Приготовление и хранение ПГС в баллонах в этих случаях затруднено по причине адсорбции компонента внутренней ме­таллической поверхностью баллона.

В динамических газосмесительных установках применяются методы смешения потоков газа, диффузионные и физико-химические методы дозирования.

Метод смешения газовых потоков реализуется в **дроссельно-реометрических**установках. Всмеситель непрерывно подаются потоки исходного газа и газа-разбавителя. Измеряются расходы газов. Объемная концентрация измеряемого компонента https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.009.png оп­ределяется по уравнению

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.210.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.211.png – объемные расходы исходного газа и газа-разбави­теля перед смешиванием при одинаковом давлении и температуре;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.203.png*–*объемная концентрация измеряемого компонента в ис­ходном газе.

В **диффузионных установках**молекулы интересующего компонента поступают в поток газа-разбавителя через газопро­ницаемую  перегородку или капиллярную трубку за счет процесса диффузии. На диффузионном методе основана работа источников микропотоков газа. Скорость диффузии зависит от температуры, что позволяет контролировать и при необходимости регулиро­вать процесс смешения.

Коэффициент диффузии определить с достаточной точно­стью расчетным путем практически невозможно. Поэтому харак­теристики источника газа определяются экспериментально.

Примером газосмесительной установки, в которой реализо­ван **физико-химический**метод дозирования, может быть уста­новка с кулонометрическим дозатором.

При прохождении электрического тока через раствор элек­тролита происходят химические реакции, которые получили об­щее название – электролиз. При электролизе заряженные ионы электролита, достигнув соответствующего электрода, теряют свои заряды и превращаются в нейтральные атомы или группы атомов, которые находятся в неустойчивом состоянии. Они пре­терпевают дальнейшие превращения и в виде молекул выделяют­ся из раствора. Мерой количества выделенного вещества служит ток электролиза.

Например, с использованием платиновых электродов при электролизе раствора хлористого натрия https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.212.pngможет быть получен газообразный хлор, а при электролизе серной кислоты https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.213.png – газообразный водород.

**4.3. Методы поверки газоанализаторов**

1. Поверка по **газовым смесям**известного состава.
2. Поверка с использованием **эквивалентов**анализируемой газовой смеси.
3. Поверка сличением с **эталонным газоанализатором.**
4. **Поэлементый**метод поверки.

Наиболее широко применяется метод поверки по газовым смесям, содержащим измеряемый (определяемый) компонент, известного состава. Газовая смесь может быть получена в сталь­ных баллонах под давлением, а также приготовлена непосредст­венно перед поверкой или в процессе поверки в статических или динамических газосмесительных установках.

При поверке с помощью эквивалентов газовой смеси исполь­зуется имитатор свойства смеси, на котором основан принцип действия анализатора. Для имитации свойств могут применяться газовые смеси, не содержащие измеряемый компонент (такие смеси содержат поверочный компонент), повышение давления смеси и применение оптических фильтров.

При поверке термокондуктометрических анализаторов, пред­назначенных для работы на газовых смесях, содержащих хлор, сероводород, аммиак, используются смеси на основе азота, арго­на и водорода.

При поверке шахтных интерферометров в измерительную камеру подается воздух с избыточным давлением. При этом свойство сжатого воздуха (коэффициент преломления) соответ­ствует свойству смеси воздуха с метаном. Изменяя давление воз­духа, можно изменять концентрацию углекислого газа и интен­сивность поглощения излучения при поверке оптических абсорб­ционных газоанализаторов.

При поверке оптических газоанализаторов могут использо­ваться оптические фильтры.

При поверке сличением с эталонным газоанализатором в ка­честве поверочной газовой смеси может использоваться и анали­зируемая среда. Этот метод используется редко по причине от­сутствия переносных эталонных газоанализаторов. Корме того, для проведения поверки во всем диапазоне измерения необходи­мы смеси разного состава.

Поэлементная поверка может проводится в тех случаях, когда процессы, происходящие в газоанализаторе, основаны на фунда­ментальных соотношения и изучены настольно, что на основе определения погрешности отдельных элементов прибора можно определить его суммарную погрешность.

**5. ПОВЕРКА ГАЗОАНАЛИЗАТОРОВ С ПГС**

Методика поверки каждого типа газоанализатора, так же как и других средств измерений, определяется в процессе испытаний с целью утверждения типа.

В последние годы разработаны общие нормативные доку­менты, в которых приведены требования к методикам поверки га­зоанализаторов, применяемых в сферах охраны окружающей среды и обеспечения безопасности. Такими документами являют­ся ГОСТ 8.615-2013 и ГОСТ 8.618-2013.

**5.1. Поверка в соответствии с ГОСТ 8.615-2013 «ГСП. Газоанализаторы контроля содержания вредных веществ в выбросах автомобильной техники. Методика поверки»**

ГОСТ 8.615-2013 распространяется на анализаторы с изме­рительными каналами:

объемной доли компонентов (оксид углерода, диоксид угле­рода, кислород, углеводороды в пересчете на гексан и оксид азота);

частоты вращения коленчатого вала двигателя;

температуры масла.

Обработка результатов поверки:

Пересчет значения целевого (измеряемого) компонента в по­верочной газовой смеси https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.297.png процентах, выраженной в единицах довзрывной концентрации https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.298.png в процентах от НКПР, проводят по формуле

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.299.png

При поверке газоанализатора по целевому компоненту зна­чение основной абсолютной погрешности средства измерений, в процентах НКПР, рассчитывают по формуле

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.300.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.086.png – измеренное значение довзрывоопасной концентрации оп­ределяемого компонента при подаче  https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.273.pngПГС (по показаниям дисплея средства измерений или пересчитанное по значению вы­ходного сигнала), % НКПР;

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.301.pngдействительное или расчетное значение довзрывоопасной концентрации определяемого компонента в  https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.302.png ПГС, % НКПР.

При поверке газоанализатора по поверочному компоненту с применением коэффициента пересчета

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.303.png

где https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.304.png – коэффициент пересчета для поверочного компонента, ус­тановленный в ЭД для https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.273.pngточки поверки.

Значение основной относительной погрешности средства из­мерений, % (для всех ГС, кроме ГС № 1), рассчитывают по фор­муле

https://centrmetrolab.ru/images_kniga/ay9o1-tltj0_files/ay9o1-tltj0.305.png

Определение вариации выходного сигнала средства измере­ний проводят путем подачи на вход средства измерений ГС № 2 при подходе к ней со стороны меньших и больших значений до взрывоопасных концентраций определяемого компонента.