

**УДК 543.27.32**

**Циклический электрохимический метод получения микроконцентраций газов. Агранов Х. И., Белозерова Л. А., Махатас С. И. — В кн.: Научное приборостроение. Л., «Наука», 1983, с. 71—74.**

**Рассмотрены вопросы получения эталонных и поверочных газовых смесей в динамических условиях с использованием электрохимических методов дозирования. Приведены конструктивные и технические характеристики электрохимического дозатора циклического действия, позволяющего получать микро- и ультрамикроконцентрации газов. Лит. — 5 назв., ил. — 3.**

## ЦИКЛИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ГАЗОВ

Электрохимическое дозирование микроконцентраций газов — надежное и простое средство получения эталонных и поверочных газовых смесей (ПГС). Электрохимическим способом можно дозировать кислород, водород, азот, диоксид углерода, оксиды азота и другие газы.

Выход продуктов электролиза зависит от состава электролита, материала электродов и величины их поляризации [1]. Основные качества, которыми должны обладать электролизеры — электрохимические дозаторы ПГС, следующие:

- на рабочем электроде не происходит никаких побочных реакций (т. е. идет только та, которая необходима для выделения требуемого вещества);
- выход дозируемого вещества стабилен во времени;
- быстро достигается заданный уровень выхода продуктов электролиза;
- после прекращения подачи напряжения на электроды реакции в электролизере незамедлительно прекращаются;
- продукты анодных и катодных реакций возможно отделять друг от друга;
- дозирование микроконцентраций газов осуществляется с минимальной погрешностью, допустимой при приготовлении ПГС.

Работа с электрохимическими дозаторами, надежное и удобное средство динамического приготовления ПГС, весьма специфична и требует соблюдения ряда факторов и условий [2]. Процесс получения газов в электрохимических дозаторах подчиняется законам Фарадея. В общем виде

$$q = \frac{\mathcal{E}I\tau}{F}; \quad (1)$$

где  $q$  — количество вещества, выделяющегося на электроде, г;  $\mathcal{E}$  — грамм-эквивалент выделяющегося вещества, г;  $I$  — величина тока, протекающего через электролит, А;  $\tau$  — время прохождения тока, с;  $F$  — число Фарадея, Кл/г-экв. Из формулы (1) следует, что при определенных условиях и режимах можно получать заранее рассчитанные количества газов.

Реакции электровосстановления или электроокисления при электролизе в общем случае состоят из нескольких этапов, таких как доставка реагирующих частиц с поверхности электрода, сорбция их на поверхности электрода, собственно электрохимическая реакция, десорбция конечных продуктов реакции с поверхности электрода. Протекание этих процессов определяется перенапряжением системы:

$$\eta = E_i - E_p, \quad (2)$$

где  $\eta$  — перенапряжение, В;  $E_i$  — потенциал под током, В;  $E_p$  — равновесный потенциал, В. Изменение величины перенапряжения ведет к изменению электрохимических процессов [1, 3].

Обычно электролиз протекает при определенном значении потенциала. Поэтому для получения микро- и ультрамикроконцентраций газов к электро-

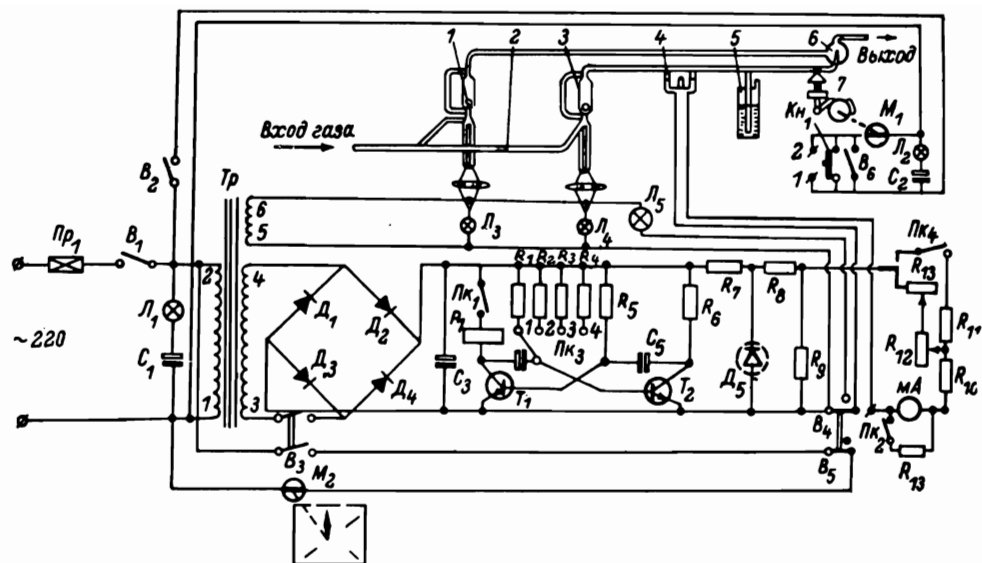


Рис. 1. Газовая и электрическая схема дозатора ДГ-01.

1, 3<sup>\*</sup> — капиллярные реометры; 2 — капилляр; 4 — электролизер; 5 — гидрозатор; 6 — смеситель; 7 — клапан.

химическим дозаторам пристраивают различные дополнительные устройства разбавления газа, значительно усложняющие систему дозирования и вызывающие к тому же появление дополнительных погрешностей. Для исключения дополнительных устройств нами предложен электрохимический метод дозирования, при котором напряжение на электроды подается циклически [4].

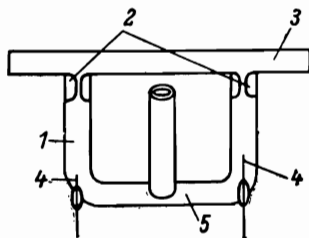
При циклической подаче напряжения на электроды длительность прохождения рабочего тока через электролит соответственно сказывается на количественном выходе газов. Так, в одном из вариантов циклического дозирования предлагается номинальное рабочее напряжение подавать в пределах от 8 до 30 с, а во время паузы, длящейся от 10 до 40 с и более, напряжение поддерживать на уровне 30% от номинального рабочего напряжения. При этом в паузах электролиз не происходит. Однако для сохранения двойного электрического слоя у поверхности электрода значение потенциала поддерживается достаточно высоким, что способствует быстрому восстановлению процесса электролиза при приложении номинального рабочего напряжения [1, 3].

На основе этого метода разработан автоматический электрохимический дозатор ультрамикрочастиц газов ДГ-01. Газовая и электрическая схема дозатора приведена на рис. 1. Применяемый для градуировки и проверки газ-носитель на входе дозатора разбивается на два потока. Основная часть потока газа, контролируемая реометром 1, проходит через дозатор непрерывно. Дозирование анализируемого газа осуществляется в поток, проходящий через реометр 3. Этот поток, в который поступает газ из электролизера 4, может дискретно перекрываться на выходе встроенным клапаном 7. При закрытом клапане газ сбрасывается в атмосферу через гидрозатор 5. При открытом клапане газовые потоки смешиваются в емкости 6 и поступают на выход. Клапаном 7 управляет часовой механизм M1.

Электронное реле времени обеспечивает дискретную подачу напряжения на электроды электролизера. Регулировка величины тока электролизера осуществляется ручками управления и контролируется микроамперметром. Электрическая схема дозатора выполнена таким образом, что опорное напряжение, не вызывающее электролиза, подается на электролизер непрерывно, а напряжение, вызывающее электролиз, может подаваться на электролизер как дискретно, так и непрерывно. Ток электролизера устанавливают, исходя из требуемой концентрации и условий дозирования потоков газовой смеси.

Рис. 2. Электролизер дозатора.

1 — U-образная трубка электролизера; 2 — капилляры; 3 — сквозная трубка; 4 — платиновые электроды; 5 — трубка для заливки электролита.



При циклическом дозировании ток электролиза задается с учетом коэффициента

$$k = \frac{T}{in}, \quad (3)$$

где  $T$  — длительность дозирования, с;  $t$  — длительность одного цикла, с;  $n$  — число циклов за время  $T$ . Таким образом, циклическое включение электролизера позволяет или увеличивать величину тока через электролизер, что делает процесс электролиза стабильным и хорошо контролируемым, или при минимальных величинах тока электролиза получать газовые смеси с ультрамикроконцентрациями примесей. Величина опорного напряжения, а также длительность цикла и длительность прохождения рабочего тока электролиза определяется требованиями соответствия расчетным величинам и зависит от дозируемого газа и в общем случае от конструкции электролизера.

Дозатор исследовался и эксплуатировался применительно к дозированию микроконцентраций оксида азота [5]. Основным элементом дозатора оксида азота (NO) является электролизер (рис. 2), имеющий форму U-образной трубки 1, открытые концы которой через капилляры 2 привариваются к сквозной трубке 3. В трубку 1 вварены платиновые электроды 4. Боковой отвод 5 служит для заливки электролита. Такая конструкция дозатора обеспечивает разделение выделяемых на аноде и катоде веществ, быстрый отвод выделяемого вещества для исключения растворения его в электролите и достаточную плотность тока на рабочем электроде, необходимую для выделения только дозируемого вещества.

Для дозирования оксида азота в качестве электролита применялся насыщенный раствор нитрозилгидросульфата  $\text{NOHSO}_4$  в 90%-ной серной кислоте. Снаряженный электролизер при температуре  $20 \pm 3$  °С обеспечивает работу в течение 5 ч, после чего производится его перезаполнение. О необходимости

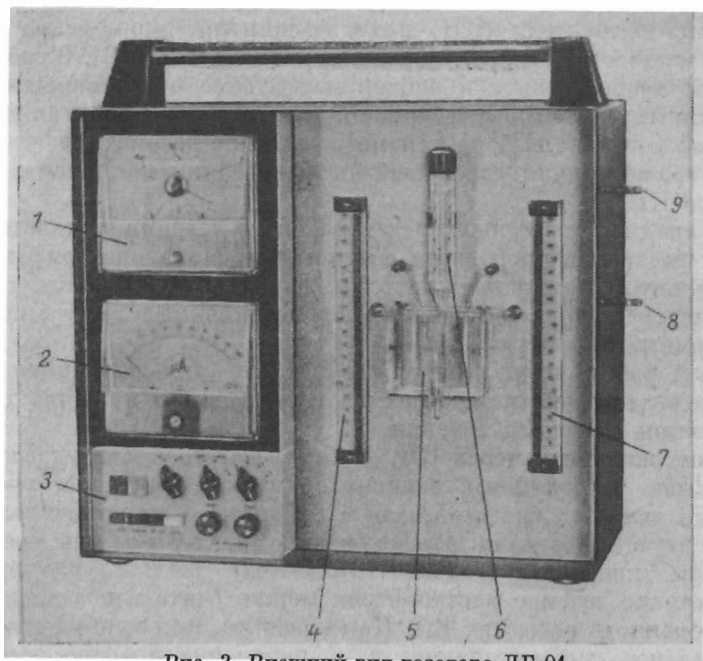


Рис. 3. Внешний вид дозатора ДГ-01.

1 — часовой программный механизм; 2 — амперметр; 3 — блок управления; 4, 7 — капиллярные реометры; 5 — электролизер в термостате; 6 — термометр-регулятор; 8 — штуцер выхода газовой смеси; 9 — штуцер сброса.

смены электролита напоминает часовой программный механизм М2 (рис. 1), который после пяти рабочих часов прерывает подачу напряжения на электролизер и включает табло «Смени электролит».

Содержание оксида азота при непрерывном или циклическом дозировании определяется из уравнения

$$C = \frac{I}{720(V_1 + V_2)k}, \quad (4)$$

где  $C$  — концентрация оксида азота, об.%;  $I$  — ток электролиза, мкА;  $V_1$  — расход газа-разбавителя, л/мин;  $V_2$  — расход газа-носителя, л/мин;  $k=1$  при непрерывном дозировании, при циклическом дозировании  $k$  определяется по формуле (3). В режиме непрерывного дозирования выход оксида азота составляет от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  об.%, а в режиме циклического дозирования снижается от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  об.%. Погрешность дозирования не превышает 5%.

Дозатор ДГ-01 (рис. 3) является универсальным устройством и может применяться для дозирования микро- и ультрамикрskonzентраций различных газов. Габаритные размеры дозатора  $390 \times 170 \times 400$  мм, масса не более 10 кг.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скорчелетти В. В. Теоретическая электрохимия. Л., 1974.
2. Речниц Г. А. Электроанализ при контролируемом потенциале. Л., 1967.
3. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., 1975.
4. Агранов Х. И., Александров В. В., Белозерова Л. А., Махатас С. И. Способ дозирования газов. Авт. свид. СССР № 372453. — Бюл. изобр., 1973, № 13, с. 183.
5. Агранов Х. И., Александров В. В., Белозерова Л. А. Исследование оптимальных условий работы электрохимического дозатора окиси азота (NO). — ЖПХ, 1973, т. 46, № 6, с. 1238.