

На правах рукописи

НОВИЦКИЙ БОГДАН ЕВГЕНЬЕВИЧ

РГБ ОД

- 2. КОФ 2301

**ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
СЕНСОРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГИДРАЗИНА**

02.00.02 – аналитическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Краснодар, 2000 г.

Работа выполнена в Федеральном академическом экологическом университете (г. Сочи)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Т.К. Хамракулов

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Н.К. Стрижов

кандидат химических наук, доцент
С.Л. Алексеева

Ведущее предприятие: Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН

Защита состоится " 03 " октября 2000 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета К 063.73.11 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, КубГУ, ауд. 231. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

Автореферат разослан " ___ " _____ 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Н.В. Киселева

Г125.14Гг-56,0
Г405-04.5-20

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Гидразин применяется в качестве топлива в жидкостных ракетных двигателях, которые надежны и безопасны в эксплуатации, имеют большой срок службы. Кроме того, он применяется для получения полимеров, физиологически активных веществ, инсектицидов и фунгицидов. Гидразин и продукты его разложения токсичны, взрыво-, пожароопасны. Предельная концентрация гидразина и несимметричного диметилгидразина в воздухе равна $0,1 \text{ мг/м}^3$. Смесь паров гидразина с воздухом воспламеняется при концентрации 4,7-100% об. При контакте гидразина с оксидами меди, железа, кобальта, марганца, а также с веществами имеющими развитую поверхность (уголь, асбест и др.) может произойти его самопроизвольное воспламенение.

В связи с этим актуальны исследования, направленные на создание новых высокоэффективных и совершенствования существующих методов автоматического определения гидразина в технических отсеках транспортных средств и производственных помещениях, где осуществляется заправка и испытание топливных систем аппаратов.

Рассматриваемое диссертационное исследование посвящено разработке селективного электрохимического и термокatalитического сенсоров, изучению их метрологических характеристик, созданию непрерывного автоматического метода определения гидразина в газовых смесях.

Цель работы заключалась в разработке селективного электрохимического и термокatalитического сенсоров с улучшенными метрологическими характеристиками для автоматического непрерывного экспрессного определения гидразина в газовых средах с целью предотвращения загрязнения окружающей среды и принятия опережающих мер по снижению или устранению взрыво-, пожароопасных концентраций.

Научная новизна.

1. Разработаны селективные электрохимические и термokatалитические сенсоры для автоматического непрерывного определения гидразина в газовых средах.

2. Определены основные метрологические характеристики электрохимического и термokatалитического сенсоров от параметров окружающей среды и условий эксплуатации на реальных объектах.

3. Разработан автоматический непрерывный метод анализа газовых сред замкнутых помещений на содержание гидразина, основанный на использовании электрохимического или термokatалитического сенсора.

4. Предложены динамический метод приготовления поверочных газовых смесей гидразина с воздухом и азотом, с погрешностью не превышающей 2% отн., основанный на смешивании в потоке гидразина с газом разбавителем.

Практическая ценность работы. На основании проведенных исследований разработаны методики, термokatалитический и электрохимический сенсоры для экспрессного автоматического непрерывного определения гидразина в газо-воздушных средах. Полученные данные аналитического контроля предназначены для принятия опережающих мер по снижению или устранению взрыво-, пожароопасных ситуаций и защите обслуживающего персонала от отравлений парами гидразина.

Разработанные термokatалитические и электрохимические сенсоры реализованы в выпускаемых газоанализаторах автоматического контроля за содержанием гидразина в газовых средах.

Основные положения выносимые на защиту:

- автоматическое непрерывное определение гидразина в газовых средах, производственных помещениях и технических отсеках транспортных летательных аппаратов в присутствии других газов;

- результаты исследований по созданию селективного

термокаталитического и электрохимического сенсоров для непрерывного, автоматического определения гидразина в газовых средах и их метрологические характеристики;

- методика приготовления поверочных газовых смесей динамическим методом с погрешностью не превышающей 2% отн.;

- данные метрологической аттестации малогабаритного автоматического термокаталитического газоанализатора гидразина;

- результаты исследований по созданию термокаталитического сенсора устойчивого к воздействию в широком диапазоне акустических, вибрационных и шумовых нагрузок;

- результаты определения гидразина в газовых средах разработанными термокаталитическим и электрохимическим сенсорами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы обсуждались на конференции молодых ученых Сочинского НИЦ РАН (Сочи, 1999), Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов" (Москва, 2000), Международном экологическом конгрессе (Санкт-Петербург, 2000), Всероссийской конференции с участием стран СНГ (ЭМА-99) (Москва, 1999), Всероссийской конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Саратов, 1999), Всероссийском симпозиуме (Москва, 1999), Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды с международным участием "Экоаналитика – 2000" (Краснодар, 2000).

Публикации

По теме диссертации опубликованы 7 работ в виде статей и тезисов.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 126 страницах машинописного текста, включает 17 рисунков и 28 таблиц.

Список литературы содержит 100 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Современное состояние методов, сенсоров и газоанализаторов для определения гидразина в газовых средах

В этой главе обобщены и критически рассмотрены методы определения гидразина в газовых средах. Показаны преимущества и недостатки каждого из рассматриваемых методов, а также область их применения. Установлено, что наиболее перспективно, для непрерывного автоматического экспрессного определения в широком диапазоне концентраций гидразина в замкнутых газовых средах, использовать электрохимические, термокаталитические и пьезорезонансные сенсоры.

2. Экспериментальная часть

В ней рассмотрены растворы, реактивы, материалы, приборы и сенсоры для определения гидразина (2.1), способы приготовления поверочных газовых смесей гидразина (2.2), данные по разработке электрохимического сенсора гидразина (2.3), результаты разработки и данные, необходимые для создания термокаталитического сенсора гидразина, а также данные определения гидразина в газовых средах (2.4).

2.2 Способы приготовления поверочных газовых смесей гидразина

При разработке методик и создания на их основе химических сенсоров, газоанализаторов для определения газообразных веществ важным моментом является метрологическая аттестация. В аналитической практике для приготовления парогазовых смесей (ПГС) применяют дозирующие устройства (дозаторы) статического и динамического типов. Учитывая физико-химические свойства гидразина, продукты (водород, аммиак), образующиеся при его распаде в атмосфере, мы для приготовления ПГС использовали динамический метод. Он основан на установлении равновесия между дозируемым компонентом и объемом газа-носителя (азот, аргон, атмосферный воздух). Для приготовления ПГС гидразина, перспективным оказалось использование его

диффузии через пористую поверхность в поток газа-носителя. В подобных диффузионных дозаторах массу дозируемого газа в единицу времени (dm/dt) можно рассчитать по уравнению:

$$dm/dt = F \cdot Dt \cdot P_0 / l \cdot R \cdot T \quad (1)$$

где F - площадь свободного сечения трубки, mm^2 ;

Dt - коэффициент диффузии, m^2/c ;

l - длина трубки в mm ;

P_0 - давление насыщенного пара диффундирующей жидкости в начале диффузионной трубки, h/m^2 ;

R - газовая постоянная;

T - температура, $^{\circ}K$.

Установили, что лучшими дозаторами являются стеклянные ампулы (резервуар для гидразина) объемом 1 см^3 , в которые был запаян пористый стеклянный фильтр, обдуваемый газом-носителем. Определили, что масса дозируемого гидразина зависит от физических параметров, в том числе дозатора (см. уравнение 2).

$$dm/dt = Pd^2/4e \cdot DP_0 \cdot RT \cdot 1 / (1 + Pd^2 \cdot D/4eV) \quad (2)$$

где $Pd^2/4e$ - отношение площади сечения цилиндрической трубки к ее длине;

$DP_0 \cdot RT$ - физический фактор;

D - коэффициент диффузии, m^2/c ;

P_0 - давление насыщенных паров жидкости, h/m^2 ;

R - газовая постоянная, $mm/град \cdot моль$;

T - температура жидкости, $^{\circ}K$;

$1 + Pd^2 \cdot D/4eV$ - смешанный фактор;

V - расход газа-носителя, m^3/c .

Концентрацию гидразина в ПГС, при постоянстве других условий эксперимента регулировали количеством ампул, помещаемых в термостатируемый сосуд, изменением его температуры и расходом газа-

носителя. Концентрацию гидразина в ПГС контролировали методом фотоколориметрии, используя реакцию с п-диметиламинобензоальдегидом. На основании полученных данных установили, что динамический диффузионный дозатор позволяет получать ПГС с концентрацией гидразина от 0,1 до 50 мг/м³ в течение до 240 часов с погрешностью не превышающей 5% отн. Для получения ПГС гидразина в интервале от 50 до 5000 мг/м³, исследовали дозатор карбюрационного типа. Данный метод основан на диффузии гидразина через пористый стеклянный фильтр, в поток газоносителя. Концентрацию гидразина в ПГС определяли титриметрически. В качестве титранта использовали иодат калия. Установили, что в подобном дозаторе концентрацию гидразина в ПГС можно регулировать температурой окружающей среды от 10 до 60 °С и расходом газа-носителя (от 5 до 3 л/час). Так, при постоянном расходе газа-носителя равном 25 л/час, увеличение температуры термостатирования от 10 до 60 °С, приводит к возрастанию концентрации гидразина в ПГС от 60 до 3637 мг/м³. Изучение стабильности работы карбюрационного дозатора проведенное при 40°С и расходе газоносителя 25 л/час показало, что в течение непрерывной работы погрешность ПГС гидразина не превышает 5% отн.

2.3 Разработка электрохимического сенсора гидразина

Гидразин и продукты его разложения токсины, взрыво-, пожароопасны. В замкнутых производственных помещениях и технических отсеках летательных аппаратов, из-за нарушения герметичности трубопроводов и топливных баков концентрация гидразина может быстро изменяться на несколько порядков. Для принятия опережающих мер по снижению или устранению взрыво-, пожароопасных концентраций необходимы сенсоры, которые могут быть установлены непосредственно в предполагаемых опасных местах. Подобные сенсоры должны обеспечить автоматический непрерывный контроль содержания гидразина в газовой среде замкнутых помещений, в условиях соответствующих эксплуатации летательного аппарата (перепады

давлений от 160 до 900 мм рт. ст., температуры – 50 до 50 °С, вибрационные, акустические нагрузки и т. д.) Для решения подобной задачи мы попытались разработать электрохимический сенсор гидразина. В дополнении к существующим литературным данным, имеющих отношение к водным растворам, мы изучили электроокисление гидразина на Pt, Au, Ag и С электродах в водно-органических и неводных растворах. Поляризационные кривые электроокисления гидразина на вышеуказанных электродах были изучены с помощью потенциостата П-5827, в водных (KOH, H₂SO₄), водно-органических и органических (диметилформамид-ДМФА, диметилсульфооксид-ДМСО, тетрагидрофиран-ТГФ, ацетонитрил-АЦ). Эти органические растворители обладают высокими диэлектрическими постоянными, слабыми кислотно-основными свойствами, высокой устойчивостью к окислительно-восстановительным электрохимическим превращениям. Использование в работе ДМФА, ДМСО, ТГФ и АЦ подвергали специальной очистке. Чистоту растворителей после очистки контролировали определением их массы, коэффициента преломления и газохроматографическим анализом на содержание примесей. Для повышения электропроводности неводных растворителей к ним добавляли перхлорат лития из расчета, чтобы его концентрация составляла 0,5 М. С учетом величины предельного диффузионного тока, области потенциалов (от 100 до 400 мВ), в которой электроокисление гидразина происходит 100% эффективностью тока, предполагаемого интервала температур (-60 до 60°С) работы сенсора, выбрали раствор электролита 0,5 М LiClO₄ в ДМФА + 30 % Н₂ О, индикаторный электрод Pt, вспомогательный Ag/AgCl. Конструктивно сенсор представляет собою двухкамерную систему с погруженными в водно-органический раствор электродами и диффузионный полимерной мембраной.

Принцип работы сенсора основан на селективной проницаемости через полимерную мембрану паров гидразина и измерении его величины тока электроокисления (I_3) на индикаторном электроде. Величина I_3 при

постоянстве условий эксперимента является функцией концентрации гидразина в анализируемой газовой смеси и описывается уравнением

$$I_z = n F P_m S C_0 / V \quad (3)$$

где n -число электронов; F - число Фарадея, равное 96500 Кл; P_m -коэффициент проницаемости $\text{см}^3 \cdot \text{мм} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$; S - площадь мембраны, мм^2 ; V -толщина мембраны, мм ; C_0 -концентрация газообразного электроактивного вещества в газовом потоке, подаваемом на мембрану.

Величина коэффициента проницаемости по определяемому газообразному веществу является важнейшей характеристикой полимерной мембраны и определяет метрологические характеристики сенсора. При выборе полимерной мембраны, используемой в качестве диффузионного барьера в электрохимическом сенсоре, использовали величину I_z . Установили, что наименьшее значение фонового сигнала и наибольшее значение I_z наблюдается при использовании в сенсоре полимерной мембраны из полиэтилена толщиной 10 и 15 мкм и поливинилтетраметилсилана (ПВТМС) толщиной 40 мкм. Изучение влияния природы мембраны на воспроизводимость, линейную зависимость между I_z и концентрацией гидразина в газовой смеси, ресурс непрерывной работы сенсора показало, что лучшие результаты достигаются с полиэтиленом толщиной 15 мкм. На других мембранах (полиэтилен толщиной 10 мкм и ПВТМС) через 250 часов непрерывной работы сенсора, наблюдается резкое изменение сигнала из-за нарушения электропроводности электролита.

По результатам выполненных исследований для создания электрохимического сенсора выбрали следующие оптимальные условия: индикаторный электрод – платиновый диск с видимой поверхностью $1,2 \text{ см}^2$; вспомогательный электрод – Ag покрытое электрохимическим способом AgCl (двухэлектродный сенсор) или Pt (трехэлектродный сенсор); электрод сравнения – Ag/AgCl (водные растворы) или Ag/0,5M AgNO₃ в ДМФА (водно-органические растворы); раствор электролита 0,5M LiClO₄ в ДМФА содержание 30% H₂O; мембрана полиэтилен толщиной 15 мкм.

Изучение метрологических характеристик разработанного сенсора проводили по ГОСТу на установке включающей в себя дозатор для приготовления ПГС, регуляторы измерения расхода газовых смесей, воздушного термостата, сенсоров ($n \geq 3$) с системой регистрации электрических сигналов, пробоотборники для анализа газовой смеси с различными концентрациями гидразина. Установили, что время готовности сенсора для измерения гидразина в газовой смеси в пределах 5 % погрешности составляет не более 30 сек. Динамические характеристики при нормальных условиях изучали при скачкообразном изменении концентрации гидразина на входе сенсора. Концентрацию гидразина в газовом потоке трехкратно изменяли в последовательности 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 % об. Установили, что переходное время (95% от полного сигнала) сенсора не превышает 180 с. В указанном выше диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость между I_{Σ} и содержанием гидразина в газовой смеси. Установили, что разработанный сенсор устойчив к 50% перегрузки по максимальному значению концентрации гидразина (0,8% об.) и возвращается в зону основной погрешности в течение не более 180 с. Изменение температуры газовой смеси на $\pm 20^{\circ}\text{C}$ от контрольной 30°C , практически не сказывается на погрешности определения. При более резких изменениях температуры необходимо осуществить коррекцию сигнала сенсора. Изменение влагосодержания от 40 до 98% практически не сказывается на величине сигнала сенсора. Эксперименты, выполненные при постоянной концентрации гидразина, показали, что сенсор сохраняет стабильные показания в течение ≥ 1000 часов непрерывной работы. Проверку влияния содержания не измеряемых компонентов анализируемой газовой смеси (кислород и продукты, образующиеся при разложении гидразина $-\text{NH}_3, \text{H}_2$) на погрешность определения, проводили на ПГС гидразина, содержащей переменные концентрации $\text{NH}_3, \text{H}_2, \text{O}_2$. Установили, что NH_3, H_2 до 2,0 % об. и O_2 до 22,0 % об., практически не оказывают влияния на погрешность определения гидразина (табл. 1). Анализ ПГС гидразина

показал, что разработанный электрохимический сенсор позволяет определить до 0,5 % об. гидразина с погрешностью не более 5% отн.

Проведенные по ГОСТу испытания показали, что разработанные электрохимические сенсоры позволяют проводить непрерывное определение гидразина в газовых средах, в присутствии других газообразных веществ, в течение не менее 2000 часов. Наиболее предпочтительная область рабочих температур -20 до 50⁰С. Относительно низкий ресурс непрерывной работы (2000 ч.) электрохимического сенсора позволяет рекомендовать использовать его для контроля гидразина в производственных помещениях, переносных газоанализаторах и на стендах монтажно-испытательного комплекса, где возможна замена сенсора после выработки своего сенсора.

2.4. Разработка и создание терموкаталитического сенсора гидразина

Проведенный нами обзор литературных данных показал, что для автоматического непрерывного определения горючих веществ в газовых смесях, наиболее перспективно использовать термокаталитические (термохимические) сенсоры. Они малогабаритны, миниатюрны, имеют большой ресурс непрерывной работы, устойчивы к воздействию механических и акустических нагрузок.

Стоимость газоанализаторов, спроектированных на основе термокаталитических сенсоров, как правило, не менее чем в два раза меньше стоимости приборов, создаваемых на основе других инструментальных методов анализа. Термокаталитические сенсоры, в которых чувствительные элементы изготовлены на основе платины недостаточно селективны. В присутствии сероводорода, наблюдается отравление поверхности платинового чувствительного элемента и это приводит к увеличению погрешности определения. Также отсутствуют данные по оценке влияния вибрации, акустики в широком диапазоне на погрешность определения горючего вещества.

Таблица 1

Результаты количественного определения гидразина в газовых смесях электрохимическим сенсором

(расход газовой смеси 5л/час, t_{0c} 40⁰C, сенсор электрохимический трехэлектродный, n=3.)

Введено, % об.					Аналитический сигнал, ΔE, мВ		Найдено гидразина, % об.	
Гидразина	Водорода	Аммиака	Кислорода	Гелия	X	S	X	S
0,30	-	-	-	-	23,3	0,1	0,30	0,02
0,30	0,85	-	10,0	-	23,3	0,1	0,30	0,02
0,30	2,0	-	5,2	-	23,4	0,1	0,30	0,02
0,30	1,04	10,2	21,0	30,2	23,0	0,2	0,29	0,03
0,36	-	-	-	-	27,5	0,1	0,36	0,03
0,36	-	10,2	21,0	4,0	27,5	0,2	0,36	0,03
0,36	1,04	1,1	5,2	4,0	27,2	0,3	0,35	0,02
0,42	-	-	-	-	29,3	0,3	0,42	0,03
0,42	-	5,2	21,0	4,0	28,6	0,3	0,40	0,03
0,42	1,04	14,2	21,0	30,2	28,0	0,3	0,39	0,03

Мы попытались разработать селективный термокаталитический сенсор для автоматического определения гидразина в газовых смесях, устойчивый к воздействию в широком диапазоне акустических, вибрационных и шумовых нагрузок. Предложенный нами сенсор имеет дифференциальную схему измерения, основанную на использовании двух чувствительных элементов (измерительный и сравнительный) с разными по селективности к компонентам газовой смеси катализаторами. Измерительный чувствительный элемент содержит, нанесенный на носитель, каталитическое покрытие, состоящее из 91,9 % Co_3O_4 и 8,1% Al_2O_3 . Установили, что данный состав катализатора обеспечивает полное окисление NH_3 , N_2H_4 и H_2 . Сравнительный чувствительный элемент на основе катализатора, состоящего из Al_2O_3 (75,0 %) и Co_3O_4 (11,8 %), Cr_2O_3 (8,5 %) и CuO (4,7%) обеспечивает полное окисление NH_3 и H_2 . Поэтому сигнал сенсора, регистрируемый как разность между сигналами измерительного и сравнительного элементов, должен соответствовать концентрации гидразина в газовой смеси. Принцип работы термокаталитического сенсора заключается в следующем: измерительный и сравнительный чувствительные элементы связаны между собой электропроводником и подсоединены к источнику электрического тока по мостовой схеме. Тепловая энергия, выделяемая при окислении газообразного вещества на катализаторе, выполняющем роль термосопротивления и нанесенном на измерительный и сравнительный чувствительные элементы, вызывает изменение термосопротивления и разбаланс первоначально уравновешенной электрической схемы. В отсутствие горючих газов состояние равновесия в мостовой схеме практически не нарушается. Регистрируемый сигнал сенсора соответствует фоновому. Горючие газы, поступая к поверхности измерительного элемента, окисляются на чувствительном элементе при температуре 400°C . Эта реакция окисления приводит к возникновению разности сопротивлений между измерительным и сравнительным элементами. При постоянном напряжении возникающая

разность сопротивлений вызывает определенную величину тока, которая пропорциональна концентрации гидразина в газовой смеси. На модельных газовых смесях с содержанием гидразина от 0,10 до 0,50 % об. подтвердили возможность применение разработанного сенсора для аналитических целей,

2. 4. 1 Основные метрологические характеристики термокаталитического сенсора гидразина

Для определения основных метрологических характеристик, в соответствии с ГОСТ 13.320-81 "Приборы газоаналитические, промышленные, автоматические непрерывного действия", были изучены следующие характеристики: диапазон определяемых концентраций, селективность, динамические характеристики, стабильность работы сенсора и зависимость погрешности определения от величины электропитания, вибрации, акустики и т.д. Установили, что оптимальным в изучаемом диапазоне напряжений (1,5 - 4,0В) для термокаталитического сенсора является напряжение 3,0 В. При этой величине напряжения сенсор сохраняет линейную зависимость в диапазоне 0 - 0,60% об. гидразина. Динамические характеристики сенсора изучали при скачкообразном изменении концентрации гидразина на входе сенсора. Установили, что время начала реагирования $\tau_{0,1}=1,5$ с; $\tau_{0,63}=70$ с; $\tau_{0,9}=125$ с; $\tau_{полн.}=180$ с. Относительно большое переходное время $\tau_{0,63}$; $\tau_{0,9}$ и $\tau_{полн.}$ объясняется на наш взгляд, продолжительностью установления равновесной концентрации гидразина в ПГС и на поверхности чувствительного элемента. Опыты, проведенные с помощью стандартных газовых смесей водорода подтвердили, что для разработанного сенсора $\tau_{0,65}=2,5$ с; $\tau_{0,9}=6,0$ с и $\tau_{полн.}=15,0$ с. Изучение расхода анализируемой газовой смеси от 5 до 50 л/ч, положения сенсора в пространстве и наклонов не влияют на погрешность определения. Эти данные позволили отнести сенсор по ГОСТу к типу независимых. Градуированные характеристики термокаталитического сенсора определили с помощью ПГС содержанием от 0 до 0,60% об. Каждую точку на градуировочном графике размещали на основании значения средней величины

при $n=6$. Из них три значения были получены при изменении концентрации гидразина от минимального к максимальному, а три других - от максимального значения концентрации к минимальному. Установили, что существует линейная зависимость между сигналом термокаталитического сенсора и концентрацией гидразина в газовой смеси. Учитывая, что при определении гидразина в газовых средах могут присутствовать другие вещества, в частности продукты его распада -NH_3 , H_2 , изучили селективность разработанного сенсора. Селективность определения гидразина разработанными сенсорами достигается за счет использования различных оксидных катализаторов, нанесенных на измерительный и сравнительный чувствительные элементы. Установили, что в присутствии H_2 и NH_3 относительная погрешность определения гидразина возрастает до 6,0 % отн., это объясняется частичным участием H_2 и NH_3 в реакции термокаталитического окисления гидразина. Согласно требованиям технического задания, составленного для контроля газовой среды в технических отсеках летательного аппарата, предполагалась эксплуатация сенсора, газоанализатора при изменении температуры окружающей среды от -50 до 50°C , изменения давление от 900 до 160 мм рт. ст., воздействия вибраций, акустики и шума в широком диапазоне. Поскольку на промышленных испытательных стендах нельзя было провести опыты с газовыми смесями гидразина, в качестве другого горючего газа мы выбрали водород с концентрацией 2% об. Испытания показали, что при достижении температуры окружающей среды -10°C содержание в ПГС водорода равной 2,0% об. сигнал сенсора полностью исчезает и соответствует фоновому значению. Вскрытие сенсора показало, что при отрицательных температурах на поверхности чувствительного элемента происходит конденсация влаги (образуется лед) и прекращается доступ горючего вещества. Испытания на вибрацию показали, что через 5 с. после воздействия на сенсор происходит разрыв электрической цепи. Установили, что закрепленное на платиновом микропроводе чувствительного элемента «каталитически активное вещество»

при вибрации разрывает микропровод. Для устранения указанных недостатков доработали сенсор. Ввели систему дополнительного микрообогрева зоны расположения чувствительного элемента и усилили вибростойкость массы катализатора, нанесенного на микропровод. Дополнительно укрепили микропровод с катализатором на металлическом стержне, изготовленном из сплава железа, никеля и хрома. Этот сплав (инвар) устойчив к коррозии и имеет незначительный коэффициент линейного расширения от температуры. Испытания с ПГС показали, что усовершенствованный сенсор устойчив к воздействию отрицательных температур, вибраций, акустики и шума в широком диапазоне. В последующем для подтверждения правильности выбранного решения по созданию виброустойчивого термokatалитического сенсора, изучили стабильность его работы с ПГС содержанием 0,30% об. гидразина. Установили, что в течении 1000 часов непрерывной работы максимальное изменение выходного сигнала не превышает 3%, что находится в пределах допускаемой по ГОСТ величине.

2. .2 Метрологические характеристики малогабаритного газоанализатора гидразина. Автоматическое определение гидразина в газовых средах

На основе разработанного селективного термokatалитического сенсора, мы создали малогабаритный автоматический газоанализатор (МАГ) с различными диапазонами измерения. Газоанализатор может работать в диффузионном режиме с принудительной подачей к поверхности чувствительного элемента анализируемой газовой смеси. Испытания МАГ проводили при нормальных и предполагаемых эксплуатационных условиях. К ним относятся ($t_{o. cp.}$ от -50 до $+50^{\circ}C$); давление окружающей среды ($p_{o. cp.}$) от 800 до 200 мм рт. ст.; относительная влажность окружающей среды от 25 до 100%; напряжение питания 12, акустика, вибрация в широком диапазоне значений. Состав ПГС контролировали химическими и физико-химическими методами (прямая потенциометрия и газовая хроматография) при изучении

метрологических характеристик разработанного МАГ установили, что основная и относительная погрешность для диапазоне 0 – 0,50% об. Не превышает 6,7 %. Изучение влияния температуры в диапазоне от –50 до 50°C проведенное в термобаракамере показало, что изменение температуры в указанном выше значении вызывает дополнительную погрешность не превышающую 4,7%.

Дополнительную погрешность МАГ гидразина от давления окружающей среды изучали путем изменения давления от 900 до 100 мм рт. ст. через МАГ пропускали газовую смесь с одержанием гидразина равную 0,16 %. Установили, что изменение давления от 900 до 200 мм рт. ст. и практически не оказывает влияния на погрешность определения. При давлении ниже 200 мм рт. ст. погрешность определения возрастает до 50% видимо из-за изменения диффузионных процессов и снижения в газовой среде содержания кислорода. Изучение влажности окружающей среды на дополнительную погрешность определения проводили в диапазоне от 35 до 95%. Установили, что дополнительная погрешность от изменения влажности при постоянстве других условий эксперимента не превышает 4,5%, что соответствует требованиям ГОСТ. По результатам изучения влияния температуры, давления, влажности и других различных факторов, мы рассчитали суммарную дополнительную погрешность разработанного МАГ гидразина.

Установили, что суммарная дополнительная погрешность газоанализатора не превышает 7%. Выполненные испытания показали, что:

- метрологические характеристики разработанного газоанализатора с термокаталитическим сенсором гидразина удовлетворяют требованиям ГОСТ 13320-81 для данного класса приборов;
- разработанная термокаталитическая методика и газоанализатор применимы для определения гидразина в реальных газовых смесях.

Для подтверждения вышеуказанных предположений, на стенде, монтирующем технический отсек летательного аппарата емкостью 300 л, мы

испытали разработанные термokatалитические газоанализаторы в газовой среде, содержащей 95% техн. азота и 5% воздуха. Концентрацию гидразина в данной инертной среде изменяли от 1×10^{-3} до 8×10^{-1} мг/л. Испытания газоанализаторов были проведены в соответствии с программой, утвержденной для эксплуатации летательного аппарата, с соблюдением правил техники безопасности при работе с гидразином. Перед началом испытаний герметичная ёмкость с внутренним объемом 300 л, была освобождена от остатков гидразина (продута воздухом и промыта водой), затем продута сухим воздухом и заполнена техническим газообразным азотом. Концентрацию паров гидразина в емкости создавали путем дозированного впрыскивания. Каждое изменение концентрации гидразина контролировали с помощью контрольно-аналитической измерительно-регистрирующей системы (КАИРС). Параллельно содержание гидразина в газовой смеси контролировали физико-химическим и химическими методами по ГОСТ 23427-79. Результаты проведенных измерений приведены в табл. 2.

Проведенные испытания показали, что:

- разработанный термokatалитический способ измерения гидразина имеет высокую сходимость (в основном 3-4%) с результатами определений выполненных стандартной аппаратурой КАИРС;
- для устойчивой работы термokatалитического газоанализатора требуется наличие в газовой смеси не менее 4% об. кислорода, для полноты окисления определяемого компонента на поверхности термосопротивления;
- метрологические характеристики термokatалитического газоанализатора с разработанным сенсором вполне пригодны для определения гидразина в газовых средах в диапазоне концентраций $1 \times 10^{-3} - 1,0$ мг/л;

термокаталитические сенсоры перспективно использовать для разработки и создания малогабаритной переносной аппаратуры для измерения концентрации паров гидразина в замкнутых экологических и технологических объемах.

Таблица 2

Результаты определения гидразина в газовой среде

($t_{0,c} = 20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, об., $n=5$, $\alpha = 0,95$)

№/№	введено гидразина, мг/л	Найдено гидразина, мг/л			
		КАИРС		Термокаталитически	
		x	s	x	s
1	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
2	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
3	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$
4	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
5	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$
6	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$
7	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
8	$7,4 \cdot 10^{-1}$	$6,9 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$
9	$9,8 \cdot 10^{-1}$	$9,6 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
10	$3,9 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$
11	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$
12	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-2}$
13	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$
14	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$
15	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Выводы

1. Разработан автоматический непрерывный метод селективного определения гидразина в газовых средах производственных помещений и технических отсеках транспортных летательных аппаратов, основанный на использовании терموкаталитического или электрохимического сенсоров.

2. Предложены методика и дозируемые устройства для приготовления поверочных газовых смесей с погрешностью не превышающей 2% отн., основанной на диффузии гидразина в поток газа-разбавителя.

3. Разработаны селективные термокаталитический и электрохимический сенсоры гидразина. В термокаталитическом сенсоре селективность достигается за счет использования катализаторов на основе оксидов переходных металлов, обладающих различной активностью к компонентам газовой среды. Селективность электрохимического сенсора обеспечивается диффузионной полимерной мембраной, водно-органическим раствором электролита и потенциалом электрода соответствующим электропревращению гидразина.

4. Обоснованы выбор основных компонентов (состав катализатора, раствор электролита, природа полимерной мембраны, потенциал электропревращения и др.) термокаталитического и электрохимического сенсоров гидразина, а также установлены оптимальные параметры их эксплуатации.

5. На модельных газовых смесях гидразина, в соответствии с ГОСТ установлены основные метрологические характеристики разработанных сенсоров и созданных на их основе малогабаритных автоматических газоанализаторов.

6. Впервые разработан селективный, устойчивый к воздействию в широком диапазоне вибраций, акустики и шума миниатюрный термокаталитический сенсор и малогабаритный автоматический газоанализатор гидразина.

7. Стендовыми испытаниями, в условиях реально соответствующих эксплуатации технического отсека транспортного летательного аппарата, показана целесообразность и преимущества разработанного термско-титанического метода, малогабаритного автоматического селективного газоанализатора при определении гидразина в газовых средах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Электрохимический сенсор для определения гидразина в газовых средах // Завод. лаб., 2000, №8.
2. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Приготовление и аттестация парогазовых смесей гидразина // Завод. лаб., 2000, №9.
3. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Электрохимические сенсоры для определения азотсодержащих веществ в газовых средах // Тез. докл. Всеросс. конф. с участием стран СНГ (ЭМА-99). Москва.1999.С. 222-223.
4. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Определение гидразина в газовых средах // Тез. докл. Всеросс. конф. "Органические реагенты в аналитической химии". Саратов. 1999. С. 98.
5. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Химический анализ и контроль содержания гидразина в газовых средах // Тез. докл. Всеросс. конф. "Химический анализ веществ и материалов". Москва. 2000. С. 210-211.
6. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Определение гидразина в газовом потоке тест-индикатором // Тез. докл. Всеросс. симпозиума. Москва. 1999. С. 36.
7. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Средства змерения и контроля содержания гидразина в газовых средах // Тез. докл. междунаодини. эколог. конгр. С-Петербург. 2000. С. 339-340.
8. Хамракулов Т.К., Новицкий Б.Е. Эколого-аналитическое обеспечение современных технологий в транспорте и туризме // Тез. докл. Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика –2000" с международным участием. Краснодар. 2000.