

Хэмминга, на процессоре 1967ВН034 занимает 8,8 мс, т. е. декодирование требует 30 % вычислительных ресурсов процессора. Еще 20 % ресурсов требуется для остальных функций DMR модема. Этот же алгоритм декодирования, выполняемый без оптимизации под процессор 1967ВЦ034, требовал 80 мс, что не позволило бы его запустить в реальном времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описанные в статье алгоритмы декодирования блочных кодов обеспечивают близкие к оптимальным характеристики декодирования при гораздо меньших вычислительных затратах, если для их реализации использовать отечественный сигнальный процессор 1967ВН034.

Приведенные алгоритмы позволили реализовать DMR модем на процессоре 1967ВН034 с использованием лишь одной трети вычислительной мощности процессора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Proakis J. G. Digital Communications. — New York: Mc-Graw Hill Inc., 1995.
2. The digital signal processing chip with 12 Mbit RAM and 300 MHz clock frequency 1967ВН034, К1967ВН034. Datasheet. JSC "ICC Milandr".
3. Mobile Radio Communications. Second and Third Generation Cellular and WATM Systems. Second Edition // Edited by Steele R, Hanzo L. — John Wiley & sons, LTD.
4. Muller B., Holters M., Zolzer U. et al. Low complexity soft-input soft-output hamming decoder // University of the Federal Armed Forces, Department of Signal Processing and Communications, Holstenhofweg 85, 22043 Hamburg, Germany
5. Berlekamp E. Decoding the Golay Code // Communication Systems Research Section. JPL technical report 32-1526, vol. XI.
6. Hagenauer J., Offer E., Papke L. Iterative decoding of binary block and convolutional codes. // IEEE Transactions on information theory, Vol. 42, N 2, March 1996.
7. Pyndiah R. M. Near-Optimum Decoding of Product Codes: Block Turbo Codes // IEEE Transactions on communications, Vol. 46, N 8, August 1998.

УДК 681.586.74.681.542.32

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ HCN В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

ELECTROCHEMICAL SENSOR FOR CONTROL OF THE HYDROGEN CYANIDE CONCENTRATION IN AIR OF A WORKING ZONE

Паранин Александр Дмитриевич

инженер-химик

E-mail: paranin@yandex.ru

Тележко Владислав Михайлович

канд. физ.-мат. наук, ген. директор

Тютчев Михаил Владимирович

канд. физ.-мат. наук, нач. отдела

E-mail: tyutchev235@ya.ru

Хойна Евгений Владимирович

вед. специалист

E-mail: eugen@infogas.ru

ООО "Информаналитика", Санкт-Петербург

Аннотация: Исследовано влияние смещения потенциала индикаторного электрода амперометрического сенсора циановодорода относительно электрода сравнения на характеристики сенсора. Показано, что оптимизация анодного смещения потенциала индикаторного электрода позволяет создать сенсор, превосходящий существующие образцы по быстродействию и разрешающей способности и удовлетворяющий требованиям стандартов РФ.

Ключевые слова: электрохимический амперметрический сенсор, циановодород, синильная кислота, цианистый водород, быстродействие, чувствительность, разрешение сенсора.

Paranin Alexandr D.

Chemical Engineer

E-mail: paranin@yandex.ru

Telezhko Vladislav M.

Ph. D. (Phys.Math.), General Director

Tyutchev Mikhail V.

Ph. D. (Phys.Math.), Head of Department

E-mail: tyutchev235@ya.ru

Khoyna Evgeniy V.

Leading Specialist

E-mail: eugen@infogas.ru

Informanalytica, Ltd, St. Petersburg

Abstract: Influence of a bias voltage on the electrochemical amperometric hydrogen cyanide sensor characteristics is studied. It is shown that the using of the optimized anodic bias voltage allows to implement sensors, having better response time and resolution then existing samples and coming up to RF standards.

Keywords: electrochemical amperometric sensor, hydrogen cyanide, hydrocyanic acid, response time, sensitivity, resolution.

ВВЕДЕНИЕ

Циановодород (HCN, синильная кислота), широко применяемый в химической промышленности, при добыче золота, в гальванических цехах, в медицине — высокотоксичный газ, концентрацию которого необходимо постоянно контролировать. Однако в разных странах оценки степени токсичности HCN существенно различаются.

В настоящее время контроль концентрации HCN в воздухе рабочей зоны производится в основном приборами, оснащенными амперметрическими сенсорами (АС). Эти сенсоры не потребляют (либо почти не потребляют) энергию для своей работы, они компактны, работают в широком диапазоне температур (от -40 до $+50$ °С), служат достаточно долгое время, легко заменяемы и относительно дешевы. Однако современные АС производятся только зарубежными фирмами, они не адаптированы для измерения величин концентраций HCN, близких к российскому ПДКрз, и имеют избыточно большой диапазон измерения концентраций HCN (верхний предел измерения от 100 до 330 ПДКрз), малые быстродействие и разрешающую способность.

В России ПДКрз для HCN составляет величину $C_{\text{пд}} = 0,3 \text{ мг/м}^3$ (0,27 ppm) [1, 2], тогда как значения подобного норматива, например, в Германии (AGW), в США (TLV), в Великобритании (WEL) равняются 1,9; 4,7 и 10 ppm соответственно [3]. Кроме того, ввиду принятой в России особой опасности воздействия HCN на организм человека (класс O) [4] приборы, измеряющие концентрации циановодорода в воздухе рабочей зоны, согласно ГОСТ [5], должны иметь быстродействие $t_{0,9}$ не хуже 30 с. Очевидно, что аналогичное требование предъявляется не только к газоанализатору, но и к сенсору — первичному преобразователю концентрации газа в измеряемый сигнал.

Контроль состояния воздуха в рабочей зоне постоянно ужесточается, растет выпуск газоанализаторов, однако сенсоры, позволяющие определять концентрацию HCN в соответствии с отечественными нормативными требованиями, отсутствуют. Поэтому следует признать необходимым создание сенсоров, позволяющих с достаточной точностью и быстродействием измерять концентрацию HCN в диапазоне от 0,1 до 10 ПДКрз.

Целью данной работы является разработка АС, имеющего высокие быстродействие и разреше-

ние, достаточные для обеспечения требований отечественных нормативных документов к приборам контроля HCN в воздухе рабочей зоны.

Проблема измерения в реальном масштабе времени концентрации HCN на уровне ПДКрз решалась ранее с помощью кулонометрии [6]. Недостаток кулонометрических приборов заключается в необходимости использования принудительного пробоотбора и периодического обновления электролита в жидкостной ячейке, которая работает в узком диапазоне температур. Кроме того, наличие жидкостной ячейки существенно ограничивает возможность создания компактных переносных газоанализаторов. Поэтому приборы, использующие кулонометрический метод, не нашли широкого применения.

Недостаток каталитических газовых сенсоров HCN [7], изготовленных с применением технологии микроэлектроники, — пока еще малый диапазон измеряемых концентраций и недостаточная стабильность выходного сигнала. Каталитические сенсоры HCN также пока не получили широкого распространения.

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ

В современных приборах, предназначенных для контроля концентрации HCN в воздухе рабочей зоны, используются электрохимические АС производства зарубежных фирм [8—10] с электрохимической ячейкой, в которой при поступлении анализируемого газа на индикаторный электрод происходит генерация электрического тока, протекающего между индикаторным и вспомогательным электродом $I = I_c + I_{\text{ф}}$, где I_c — ток, обусловленный реакцией анализируемого газа, а $I_{\text{ф}}$ — фоновый ток сенсора. Для поддержания в процессе работы постоянного электрохимического потенциала индикаторного электрода в сенсоре обычно используется электрод сравнения (референсный электрод) и трехэлектродный потенциостат. У всех серийно выпускаемых трехэлектродных сенсоров HCN потенциал индикаторного электрода равен потенциалу референсного (смещение потенциала $U_{\text{см}} = 0$).

Предел обнаружения сенсором концентрации газа характеризует разрешение (resolution) R , имеющее размерность ppm и равное среднеквадратичному значению шума сенсора [10]. Очевидно, R не может превышать максимально допустимое значение величины основной абсолютной пог-

решности газоанализатора при значении концентрации, равной $C_{\text{пд}}$

$$C_{\text{max}}^{\text{H}} = b_m C_{\text{пд}}, \quad (1)$$

где, согласно ГОСТ [5], $b_m = 0,25$ при $C_{\text{пд}} \geq 1 \text{ мг/м}^3$ и $b_m = 0,5$ при $C_{\text{пд}} < 1 \text{ мг/м}^3$. Поскольку максимально допустимое значение разрешения $R_{\text{max}} = C_{\text{max}}^{\text{H}}$, то можно получить выражение для вычисления максимально допустимого значения отношения

$$\left(\frac{I_{\text{ш}}}{K}\right)_{\text{max}} = b_m C_{\text{пд}}, \quad (2)$$

где $I_{\text{ш}}$ — шумовой ток сенсора, K — его чувствительность. Из выражений (1) и (2) следует, что для HCN

$$R_{\text{max}} = \left(\frac{I_{\text{ш}}}{K}\right)_{\text{max}} = 0,13 \text{ ppm.}$$

Поскольку диапазон значений шумового тока $I_{\text{ш}}$ серийных сенсоров HCN равен 10...150 нА, то минимально допустимые значения чувствительности сенсора K должны лежать в пределах от 75 нА/ppm (при $I_{\text{ш}} = 10$ нА) до 1,1 мкА/ppm (при $I_{\text{ш}} = 150$ нА). Используя методы усреднения шумового сигнала, можно улучшить разрешение газоанализатора, однако эта операция приводит к ухудшению его быстродействия. В настоящее время имеются принципиальные трудности применения серийных сенсоров HCN для разработки газоанализаторов HCN, удовлетворяющих требованиям ГОСТ как по $t_{0,9}$, так и по R .

В связи с этим возникает задача повышения быстродействия сенсора и отношения чувствительности к шумовому току. Чувствительность сенсора зависит от нескольких параметров и, в частности, от скорости электрохимической реакции на индикаторном электроде, в данном случае от скорости реакции электроокисления HCN. Одним из способов увеличения скорости электроокисления на электроде является повышение его потенциала $U_{\text{см}}$, поэтому представляется целесообразным исследовать зависимости $K(U_{\text{см}})$, $I_{\text{ш}}(U_{\text{см}})$, $\tau_{0,9}(U_{\text{см}})$, $I_{\text{ф}}(U_{\text{см}})$ при $U_{\text{см}} > 0$. Кроме повышения чувствительности и быстродействия необходимо также обеспечить выполнение требований ГОСТ [5] к такой метрологической характеристике, как вариация и достаточный ресурс сенсора.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АМПЕРМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА И ИСПЫТАТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследования проводились с использованием трехэлектродных амперметрических ячеек, установленных в стандартные универсальные корпуса серийных сенсоров, выпускаемых ООО “Информаналитика” [11]. Общая схема испытательной установки приведена на рис. 1. Электрохимическая ячейка 1 сенсора изготавливалась путем нанесения электродных материалов из композиции благородных металлов на таблетку пористого носителя электролита для формирования электродов: индикаторного ИЭ 2, референсного РЭ 3 и вспомогательного ВЭ 4. Ячейка помещалась в пластиковый корпус 5, пропитывалась раствором электролита на основе H_2SO_4 и устанавливалась в адаптер 6. Электроды ячейки соединялись с потенциостатом 7, с помощью которого можно было менять величину $U_{\text{см}}$ относительно референсного электрода, а также проводить измерение динамических характеристик сенсора. Сигнал с потенциостата поступал на аналогово-цифровой преобразователь 8 и регистрировался с помощью персонального компьютера 9 на электронном самописце. В адаптер подавалась смесь воздуха с

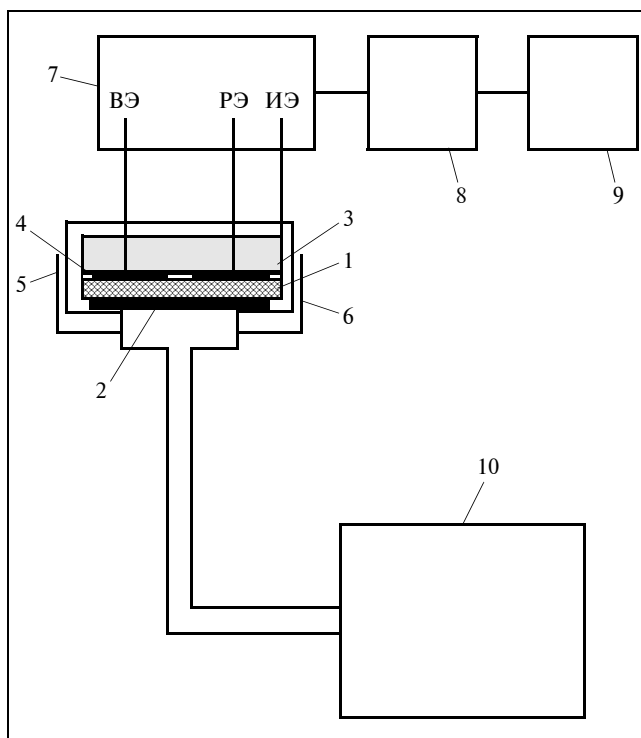


Рис. 1

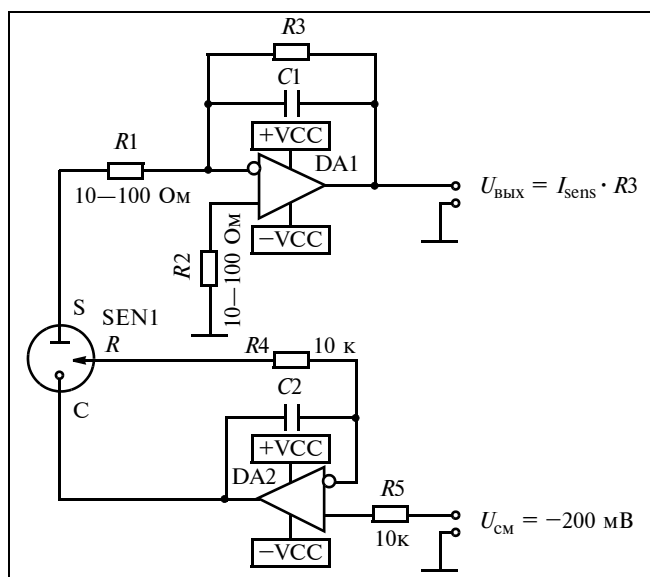


Рис. 2

HCN от модифицированного генератора 10 повелочных газовых смесей “ИНФАН ЭХГР-HCN” [12], позволяющего получать концентрацию HCN в диапазоне от 0,05 ppm до 3,0 ppm. Принципиальная схема потенциостата приведена на рис. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРА

На установке (см. рис. 1) получено семейство переходных характеристик тока сенсора I_c при ступенчатом изменении концентрации HCN и

при различных величинах смещения потенциала индикаторного электрода относительно потенциала опорного электрода U_{CM} . Переходные характеристики сенсора при $U_{CM} = 0$ приведены на рис. 3. По стационарным значениям I_c , полученным из переходных характеристик, были построены зависимости величин I_c , $I_{ш}$, $I_{ф}$ и $t_{0,9}$ от величины U_{CM} . На рис. 4 приведены зависимости $I_c(U_{CM})$, полученные при различных концентрациях циановодорода. Как видно, при увеличении U_{CM} от 0 до 300 мВ величина тока сенсора I_c и, в частности, чувствительность сенсора K ($K = I_c$ при $C_{HCN} = 1$ ppm) растут. В окрестности точки $U_{CM} = 300$ мВ рост прекращается и при дальнейшем увеличении U_{CM} ток I_c падает, видимо, из-за увеличения вклада конкурирующих электрохимических реакций, протекающих без участия HCN. На рис. 5 приведена зависимость фонового тока $I_{ф}$ от U_{CM} , показывающая, что при U_{CM} менее 200 мВ фоновый ток не зависит от U_{CM} и составляет величину 0,04 мкА, при $U_{CM} > 200$ мВ начинается рост $I_{ф}(U_{CM})$, что связано, по-видимому, с началом реакции разложения воды в кислой среде с выделением кислорода на индикаторном электроде. Следует отметить, что шумовой ток сенсора $I_{ш}$ практически не изменялся при изменении U_{CM} в диапазоне 0...400 мВ и не превышал 0,1 мкА. Таким образом, использование смещения потенциала индикаторного электрода $U_{CM} = 200$ мВ позволяет примерно

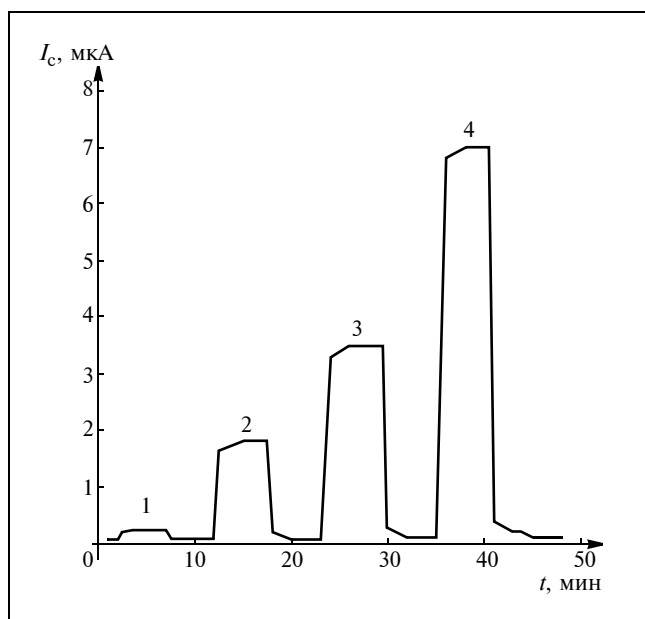


Рис. 3

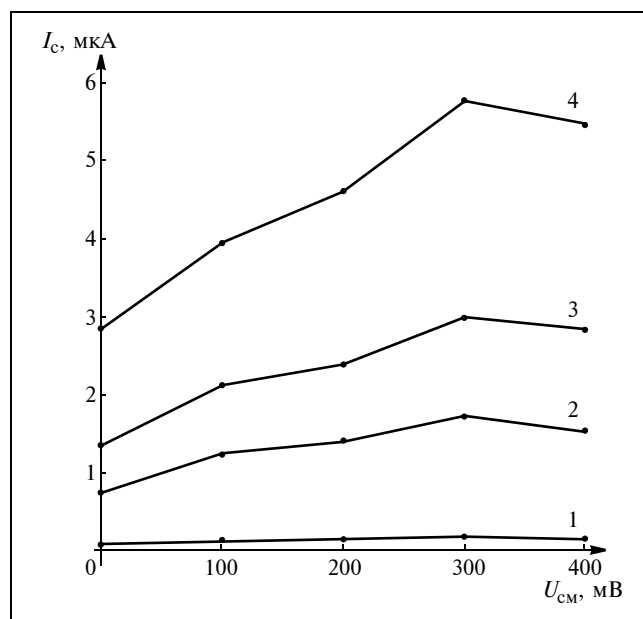


Рис. 4

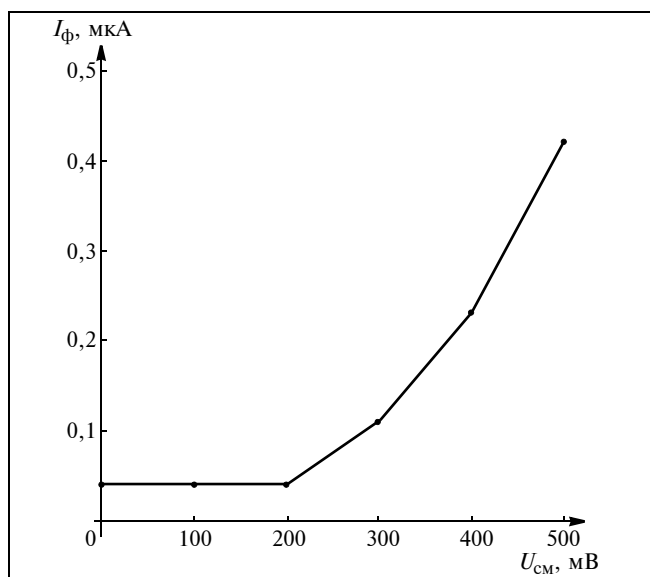


Рис. 5

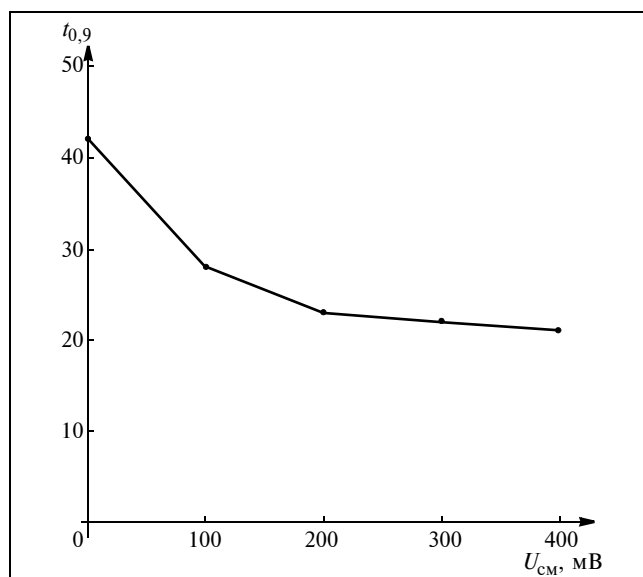


Рис. 6

в 1,5 раза увеличить чувствительность и разрешающую способность сенсора.

Из зависимости быстродействия $t_{0,9}$ сенсора от величины $U_{СМ}$ (рис. 6) следует, что $t_{0,9} = 42$ с при $U_{СМ} = 0$ и уменьшается с увеличением $U_{СМ}$, при $U_{СМ} = 200$ мВ значение $t_{0,9} = 23$ с. Таким образом, применение смещения потенциала 200 мВ в данной электрохимической системе позволяет выполнить требования стандартов [4, 5] для газоанализатора как по быстродействию, так и по разрешающей способности сенсора HCN.

На основе разработанной электрохимической ячейки с применением $U_{СМ} = 200$ мВ были проведены испытания партии из 12 однотипных сенсоров на установке рис. 1 по стандартной метрологической методике [5]. В результате обработки результатов таких испытаний получены значения параметров сенсора, которые укладывались в следующие диапазоны: $K = 2,5...3,5$ мкА/ppm; $R = 0,03...0,07$ ppm; $t_{0,9} = 20...30$ с; $I_{\phi} = -0,1...0,15$ мкА. Величины вариации значений I_c при последовательном воздействии на сенсор концен-

Характеристики разработанного сенсора и сенсоров зарубежных производителей

Характеристики сенсоров	“Информ-аналитика” 3E-HCN	“City Technology” 7 HCN, HCN 3E 30 F	“Membrapor” HCN/C-10, HCN/S-100-S	“AlphaSense” HCN-D4
Диапазон, ppm	0...3,0	0...100 0...30	0...100 0...100	0...50
Чувствительность, не менее, мкА/ppm	2,5	0,12 0,045	0,75 0,75	0,05
Разрешение, ppm	0,05	Не указано 0,2	0,2 0,2	0,3
Быстродействие $t_{0,9}$, не более, с	25	200 50	20 25	50
Фоновый ток (абсолютная величина), нА	0,25	0,24 0,015	0,15 0,15	0,25
Смещение потенциала индикаторного электрода, мВ	200 0	0 0	0 0	0
Рабочий диапазон температуры, °С	-40...+50	-20...+50 -40...+40	-20...+50 -20...+50	-10...+50
Рабочий диапазон относительной влажности, %	15...90	15...90 15...90	15...90 15...90	15...90
Срок службы, годы	2	2; 1,5	2; 2	1

траций HCN 0,2 ppm; 1,5 ppm; 3,0 ppm (газовоздушные смеси № 1, № 3, № 5 [5], соответственно) не превышали 10 %. Климатические испытания показали, что в диапазоне температур $-30...50$ °C отклонения величин I_c сенсоров от значений, полученных при 20 °C, удовлетворяли нормативным требованиям ГОСТ [5].

Для проведения ресурсных испытаний был изготовлен стенд на основе многоканального газоанализатора “Хоббит-Т” [13], который обеспечивал возможность мониторинга значений тока сенсоров при круглосуточном подключении сенсоров к потенциостату с $U_{см} = 200$ мВ и периодической подаче HCN концентрации 3 ppm в газовый адаптер. Результаты измерения передавались посредством GSM-модема на компьютер оператора. Испытания показали, что за 6 месяцев чувствительность сенсоров снизилась не более, чем на 5 %, что связано, по-видимому, с химическим старением его электродов. Следует отметить, что указанное изменение чувствительности не выше значений для сенсоров HCN других производителей [8–10].

Из таблицы, где приведены характеристики разработанного сенсора и сенсоров зарубежных производителей [8–10], видно, что по быстродействию и разрешению разработанные сенсоры HCN в отличие от серийных зарубежных сенсоров дают возможность создания газоанализатора, удовлетворяющего требованиям ГОСТ [4, 5]. В настоящее время в ООО “Информаналитика” налажен серийный выпуск и реализация сенсоров “ЗЕ-HCN 0–3 ppm” [11] с техническими характеристиками, указанными в таблице.

ВЫВОДЫ

На основе трехэлектродной электрохимической системы с потенциостатом, обеспечивающим оптимальное анодное смещение потенциала индикаторного электрода относительно электрода сравнения, разработан сенсор HCN, не имеющий аналогов как по быстродействию, так и по разрешающей способности. Испытание опытной партии 12 сенсоров HCN подтвердили, что они превосходят зарубежных серийные сенсоры по совокупности этих двух характеристик и не уступают им по остальным техническим характеристикам. Это обеспечивает возможность измерения кон-

центрации циановодорода в воздухе рабочей зоны в строгом соответствии с требованиями отечественных нормативных документов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Муравьева С. И., Казнина Н. И., Прохорова Е. К.* Справочник по контролю вредных веществ в воздухе. — М.: Химия, 1988. — 320 с. [*Murav'yova S. I., Kaznina N. I., Prokhорова E. K.* Reference book for hazardous substances control in air. — Moscow: Chemistry, 1988. — 320 p. (In Russian)]
2. *Гигиенические нормативы (ГН) 2.2.5.1313–03.* Предельно допустимые концентрации. (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. — Москва: Минздрав России, 2003. — 148 с. [*Hygienic regulations (HR) 2. 2. 5. 1313–03.* Maximum permissible concentrations (MPC) hazardous substances in air of working zone. — Moscow: Russian Ministry of Health, 2003. — 148 p. (In Russian)]
3. *Drager-Tubes & CMS Handbook.* — Lubeck, 2015. URL: www.draeger.com/sites/ru_ru/pages/Applications/Draeger-Sampling-Tubes_and_systems.aspx.
4. *ГОСТ 12.1.005–88.* Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — М.: Изд-во стандартов, 1995. — 75 с. [*State Standard 12.1.005.* General sanitary and hygienic demands to air of a working zone. — Moscow: Publishing House of Standards, 1995. — 75 p. (In Russian)]
5. *ГОСТ 13320–81.* Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 32 с. [*State Standard 13320–81.* Gas analyzer industrial automatic. General technical specification. — Moscow: Publishing House of Standards, 1992. — 32 p. (In Russian)]
6. *Другов Ю. С.* Экологическая аналитическая химия. — М., 2000. — 432 с. [*Drugov Yu. S.* Ecological analytical chemistry. — Moscow, 2000. — 432 p. (In Russian)]
7. *Вадова Л. Ю.* Разработка и исследование чувствительного элемента на цианистый водород на основе нанотехнологий // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2014. — № 10 (часть 3). — С. 8–12. [*Vadova L. Yu.* Research and development of a sensitive element on hydrogen cyanide on the basis of nanotechnologies // International Journal of Applied and Fundamental Research. — 2014. — № 10 (part 3). — P. 8–12. (In Russian)]
8. *Sensor Date Sheet: Hydrogen Cyanide (HCN) Gas Sensors: 7HCN CiTyseL; Sencoric HCN E 30 F.* URL: <http://www.citytech.com>.
9. *Specification sheet for HCN sensor type: HCN/S-100; HCN/S-100-S.* URL: <http://www.membrapor.ch>.
10. *Downloads.* Date Sheets. Technical specification. HCN-D1 Hydrogen Cyanide Sensor. URL: <http://alphasense.com>.
11. *Сенсоры газоанализаторов.* ООО “Информаналитика”. URL: <http://www.infogas.ru>. [*Sensors for gas analyzers.* Informanalytica Ltd. URL: <http://www.infogas.ru>. (In Russian)]
12. *Генераторы поверочных газовых смесей (ПГС).* ООО “Информаналитика”. URL: <http://www.infogas.ru>. [*Generators of verifying gas mixtures (VGM).* Informanalytica Ltd. URL: <http://www.infogas.ru>. (In Russian)]
13. *Газоанализаторы “Хоббит-Т” стационарные.* ООО “Информаналитика”. URL: <http://www.infogas.ru>. [*Stationary gas analyzers “Hobbit -T”.* Informanalytica Ltd. URL: <http://www.infogas.ru>. (In Russian)]