

УДК 543.271.08

Гальванический анализатор кислорода. Агранов Х. И., Макарская И. Н., Чилипенко Д. В. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 117—121.

Кратко дана теория и описана конструкция электрохимического датчика кислорода, положенного в основу анализаторов кислорода промышленного типа, предназначенных для различных условий эксплуатации. Рассмотрены два типа электрохимических анализаторов кислорода, не зависящих от температуры окружающей среды, термостабилизированные и снабженные схемой термокомпенсации выходного сигнала. Приведены сравнительные характеристики этих приборов. Описаны гальванические анализаторы кислорода для работы при высоких давлениях. Показаны пути увеличения технического ресурса гальванических датчиков кислорода и приведены данные длительных ресурсных испытаний датчиков. Лит. — 7 назв., ил. — 1.

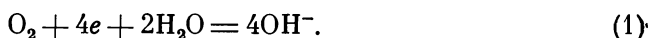
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗАТОР КИСЛОРОДА

Определение содержания кислорода в жидкостях и газах по-прежнему остается одной из актуальных проблем.

В последние годы в промышленности, медицине и научных исследованиях широкое распространение получили электрохимические методы анализа кислорода. В публикациях об электрохимических анализаторах кислорода выделяются две группы датчиков — гальванические [1—4] и полярографические [5—7]. В настоящее время наиболее распространены датчики гальванического типа, поскольку в отличие от полярографических они не требуют для своей работы приложения поляризующего напряжения от внешнего источника стабилизированного питания, имеют высокую чувствительность, позволяющую обходиться без усилительных схем, а также гораздо больший срок работы, чем полярографические

Анализ кислорода гальваническим датчиком основан на измерении предельного диффузионного тока катодного восстановления кислорода, обусловленного деполяризацией кислородом нейтрального катода.

Кислород, содержащийся в анализируемой среде, растворяется в полимерной мембране датчика, отделяющей систему электродов и электролит от этой среды, и мигрирует в электролите к поверхности катода, где участвует в катодной реакции восстановления:



Восстановление кислорода происходит за счет избыточных электронов, образующихся в результате протекания процесса растворения анода в электролите.

Величина тока, возникающего в ячейке при протекании реакции (1), определяется уравнением

$$I = \frac{nFaPC}{\delta}, \quad (2)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — константа Фарадея (Кл/г·эquiv.); a — площадь катода (см^2); δ — толщина мембраны (см); C — концентрация кислорода в анализируемой среде (г·эquiv./см^3); P — коэффициент проницаемости мембраны.

Коэффициент проницаемости мембраны по кислороду можно представить как произведение

$$P = \alpha D, \quad (3)$$

где α — растворимость кислорода в мембране ($\text{мл O}_2/\text{см}^3$, 760 мм рт. ст.); D — коэффициент диффузии кислорода (см/с).

Тогда окончательное уравнение тока для гальванического датчика с мембраной примет вид

$$I = \frac{nFaD\alpha}{\delta} p_{\text{O}_2}, \quad (4)$$

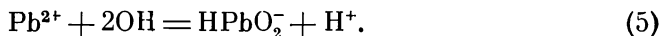
где p_{O_2} — давление кислорода над мембраной (мм рт. ст.).

Из (4) видно, что ток гальванического датчика находится в прямой зависимости от содержания кислорода в анализируемом газе, вследствие чего выходные сигналы таких анализаторов характеризуются высокой линейностью.

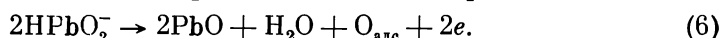
Сохранение стабильности выходных характеристик гальванического датчика зависит в первую очередь от поддержания анодного процесса, обуславливающего восстановление всего кислорода, продифундировавшего к катоду из анализируемой среды. Обеспечение такого анодного процесса в датчике может быть осуществлено, например, применением в качестве анода — свинца.

Гальванический датчик кислорода с системой электродов анод — свинец, катод — серебро и электролитом КОН описан в [4].

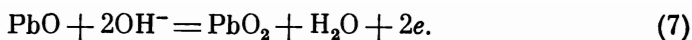
Анодное растворение свинца в таком датчике происходит путем перехода ионов свинца Pb^{2+} с поверхности анода в раствор электролита, где они образуют плюмбиты (HPbO_2^-) согласно уравнению



По мере увеличения концентрации плюмбитов в растворе они начинают разряжаться на аноде с образованием PbO и O_2 :



Выделяющийся кислород вызывает окисление поверхности анода. Однако быстрому закрытию всей поверхности свинца окисной пленкой мешает то, что пленка PbO способна легко растворяться в щелочи. Вместе с тем пленка PbO способна также при дальнейшем окислении переходить в более высокие окислы, например PbO_2 , образующийся по реакции



Это приводит к образованию смешанных окислов (Pb_3O_4 и Pb_2O_3) на поверхности анода, малорастворимых в щелочи, в результате чего происходит резкое возрастание плотности тока на еще доступных для растворения участках анода. Следствием этого является окончательная пассивация анода за счет экранирования всей его поверхности плотной нерастворимой пленкой PbO_2 и прекращение анодного процесса, т. е. выход датчика из строя.

При среднем значении измеряемого p_{O_2} , равном 300 мм рт. ст., выход датчика [4] из строя по причине полной отработки анода происходит после 4000 ч с момента включения прибора.

Дальнейшее увеличение ресурса датчика требует снижения плотности тока через анод, которое может быть осуществлено двумя способами: снижением температурного режима датчика и увеличением активной поверхности свинца.

Как известно, зависимость тока от температуры для гальванических датчиков, согласно закону Аррениуса, определяется выражением

$$I = \frac{nF}{22400 \cdot 760} \frac{273}{T} \frac{P'_m}{8} p_{\text{O}_2} \exp\left(-\frac{E-H}{RT}\right), \quad (8)$$

где E — энергия активации диффузии (кал/моль); H — теплота раствора (кал/моль); R — газовая постоянная (кал/моль·град); P'_m — постоянная для кислорода и данной мембраны.

В соответствии с этой формулой среднее значение температурного коэффициента датчика составляет 4.5% на 1°C . Исходя из этой величины введение системы термокомпенсации выходного сигнала при средней температуре 25°C по сравнению с режимом термостатирования датчика при 40°C , примененным в датчике кислорода [4], приводит к снижению тока датчика, а следовательно, и увеличению срока непрерывной работы на 50%. При этом несколько сложнее становится электрическая схема усиления, но зато значительно увеличивается срок службы датчика. Увеличение ресурса может быть обеспечено также и увеличением активной поверхности свинца, например увеличением площади анода при сохранении габаритных размеров.

Увеличению емкости анода способствует введение в свинец присадок, способствующих большему развитию активной поверхности анода.

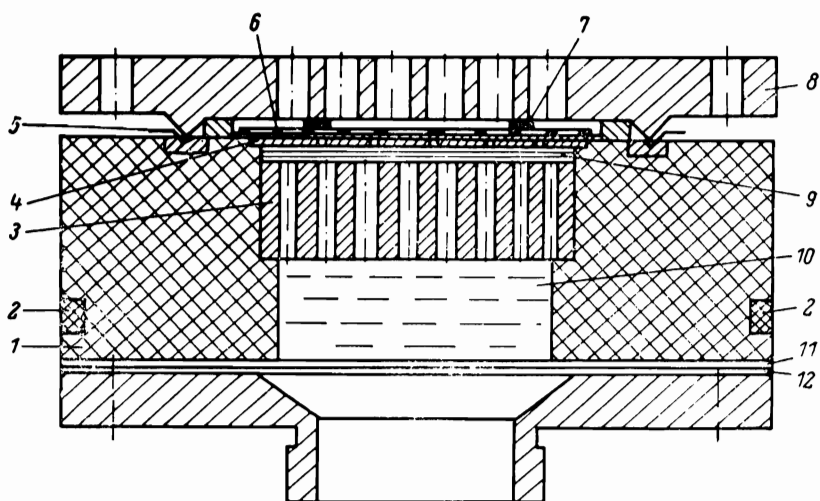
В гальванических датчиках, предназначенных для длительной работы и хранения, межэлектродный сепарационный материал, обычно используемый в химических источниках тока, становится непригодным, поскольку с течением времени он приобретает значительную усадку в результате взаимодействия с PbO_2 , являющимся сильным окислителем, и становится хрупким, теряя свои защитные свойства. Кроме того, он не всегда является препятствием для проникновения ионов свинца в прикатодную зону, где они могут образовывать соединения с серебром, вызывая падение чувствительности датчика. Поэтому в качестве сепараторных прокладок для датчиков с большим сроком службы должны применяться материалы, исключающие или значительно снижающие степень проникновения ионов свинца к катоду, например ионообменные мембраны.

Все вышеописанные мероприятия приводят к увеличению срока службы датчика кислорода только в случае обеспечения в течение этого времени стабильного смачивания электродов электролитом.

Поскольку разделительная мембрана, отделяющая систему электродов от окружающей среды, является проницаемой, хотя и в незначительной степени, для влаги, то в процессе эксплуатации датчика через нее постоянно происходит испарение электролита, приводящее к изменению диффузионного слоя и, следовательно, к изменению чувствительности датчика.

В случае длительного хранения и работы датчика может произойти высыхание электролита и кристаллизация его на катоде, вызывающая резкое падение чувствительности вследствие экранирования рабочей поверхности катода или даже выход из строя в результате повреждения мембраны кристаллами.

В связи с этим для сохранения стабильности диффузионного слоя и предотвращения высыхания электролита в датчике со сроком службы не менее 10 000 ч была создана система подпитки приэлектродных областей, включающая в себя резервуар с электролитом. В процессе эксплуатации такого датчика по мере испарения электролита через разделительную мембрану диффузионный слой электролита восполняется щелочью из резервуара.



Конструкция датчика кислорода.

Конструкция датчика кислорода, позволяющего измерять парциальное давление кислорода в области от 0 до 266 кПа (0—2000 мм рт. ст.) в течение не менее одного года, приведена на рисунке.

Перфорированный серебряный катод 4 и анод 3 из сплава свинец—кадмий установлены в корпусе 1 из органического стекла. Межэлектродное пространство заполнено сепарационными прокладками 9 из асбобумаги и ионообменной мембраны. Резервуар с электролитом 10 имеет стенку из щелочестойкой вакуумной резины 12 и полимерной прокладки 11. Поверх катода установлена разделительная мембрана 5. Фиксация мембраны относительно катода через прижимной диск 6 и резиновое кольцо 7, а также герметизация датчика осуществляются поджатием крышки 8 к корпусу винтами. Терморезистор 2 позволяет осуществлять термокомпенсацию выходного сигнала датчика.

Время установления показаний датчика кислорода составляет от 20 до 50 с. Основная приведенная погрешность датчика не превышает $\pm 3\%$ от измеряемой величины в диапазоне температур 5—35° С. Датчик сохраняет свои характеристики при изменении температуры окружающей среды от —50 до +50° С, в условиях значительных механических перегрузок и при высоких давлениях. Масса датчика 170 г. Габариты 30×60×60 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Watring A. W., Keency W. W., ISA Proceedings National Analysis Instrumentation Symposium, Santiago, 1962, v. 8, p. 2107.
2. Z. für Wennstofftechnik, 1972, Bd 3, H. 4, S. 213.

3. *Смирнов Д. Н., Кузьмин А. А.*, Водоснабжение и санитарная техника, 1969, № 5, с. 18.
4. *Агранов Х. И., Макарская И. Н., Чилипенко Д. В.*, Заводская лаборатория, 1974, № 11, с. 1332.
5. *Rowcell G.*, Analysis, 1972, v. 1, N 3—4, p. 297.
6. Автоматические газоанализаторы. М., 1961.
7. *Кузьмин А. А., Башаркин А. А.*, Приборы и системы управления, 1970, № 10, с. 27.