

УДК 543.551+543.37

© А. В. Гурская, С. С. Ермаков

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Предложены конструкция измерительной ячейки и метод для определения содержания растворенного кислорода в кулонометрическом режиме.

Кл. сл.: сенсор Кларка, кулонометрия, определение кислорода

ВВЕДЕНИЕ

подавляющее число используемых в настоящее время анализаторов растворенного кислорода основано на амперометрическом принципе детектирования. В таких анализаторах в качестве чувствительного элемента используется ячейка Кларка [1–9] в том или ином исполнении. Несмотря на широкое использование, они обладают некоторыми недостатками, а именно:

1. Зависимость выходного сигнала датчика от скорости потока анализируемой среды. В результате при использовании анализаторов регламентируется расход воды, при котором сохраняются заявленные изготовителем метрологические характеристики.

2. Необходимость периодической градуировки амперометрического датчика. Как правило, это требует снятия датчика из проточной измерительной линии, а значит требует излишних денежных и временных затрат, а также усложняет автоматизацию измерений.

Недостатки амперометрических сенсоров могут быть устранены при использовании кулонометрического метода, поскольку кулонометрические датчики не требуют концентрационной градуировки. Из теории потенциостатической кулонометрии известно, что полное количество электричества (при бесконечном времени электролиза) выражается следующим образом [10]:

$$Q_{\infty} = i^0 \int_0^{\infty} e^{-kt} dt. \quad (1)$$

Данное уравнение справедливо для условий полубесконечной диффузии. В случае системы с мембраной, которая является неотъемлемой частью сенсора Кларка, выражение для Q_{∞} приобретает другой вид, согласно процессам, проходящим в ячейке, приведенной на рис. 1. Ячейка представляет собой сенсор Кларка, модифицированный для кулонометрических измерений, а именно: внешний объем ячейки может регулироваться, а также увеличена площадь поверхности рабочего электрода.

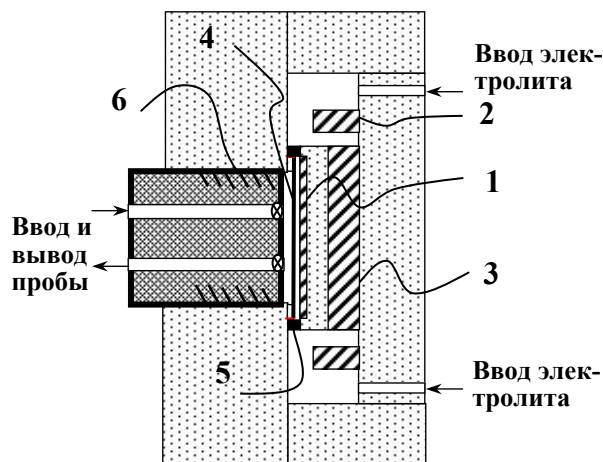


Рис. 1. Конструкция рабочей ячейки.

1 — рабочий электрод (серебряный диск $S_{\text{пов}} = 284 \text{ мм}^2$); 2 — вспомогательный электрод (серебряная пластинка $S_{\text{пов}} = 284 \text{ мм}^2$); 3 — электрод сравнения (серебряная проволока $S_{\text{пов}} = 470 \text{ мм}^2$); 4 — кислородпроницаемая мембрана, разделяющая внутренний и внешний объемы ячейки; 5 — прижимное кольцо для фиксации мембраны; 6 — поршень с резьбой для регулирования внешнего объема ячейки

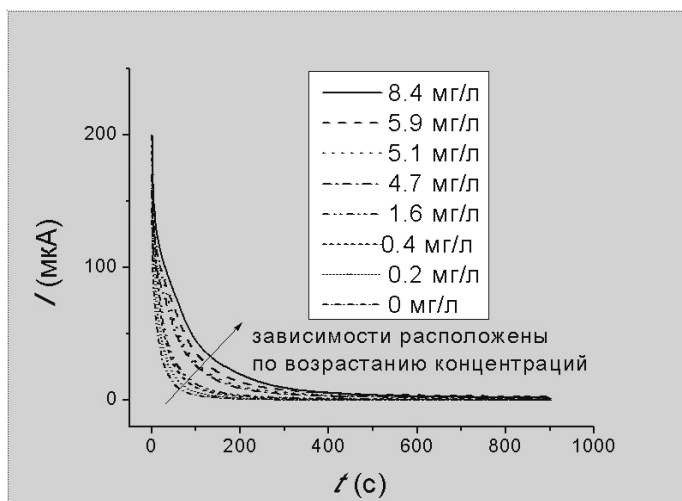


Рис. 2. Зависимость тока от времени для различных концентраций растворенного кислорода

В случае данной конструкции полное количество электричества в системе будет определяться $Q_{\infty \text{ внутр.}}$ (соответствующим количеством растворенного кислорода во внутреннем объеме), $Q_{\infty \text{ внеш.}}$ (соответствующим количеством растворенного кислорода во внешнем объеме), а также $Q_{\text{ДЭС}}$ (соответствующим заряду двойного электрического слоя):

$$Q_{\infty} = Q_{\text{ДЭС}} + Q_{\infty \text{ внутр.}} + Q_{\infty \text{ внеш.}} \quad (2)$$

Первые два слагаемых становятся существенно меньшими, чем третье, через некоторое время $t_{\text{внутр.}}$, необходимое для выработки большей части кислорода во внутреннем растворе и минимизации тока заряжения. Таким образом, величина $t_{\text{внутр.}}$ будет определять время отклика сенсора, работающего в кулонометрическом режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для выбора оптимальных условий измерений в ячейке (рис. 1) была предусмотрена возможность изменения внутреннего и внешнего объемов.

В качестве внутреннего электролита использовался раствор KCl, а анализируемой среды — деионизованная вода с различным содержанием растворенного кислорода. Разные концентрации растворенного кислорода достигались двумя способами: с помощью добавок разного количества сульфата натрия и с использованием модуля обескислороживания воды высокой чистоты, принцип работы которого основан на электрохимическом удалении растворенного в воде кислорода на поверхности мембранно-электродного блока [11].

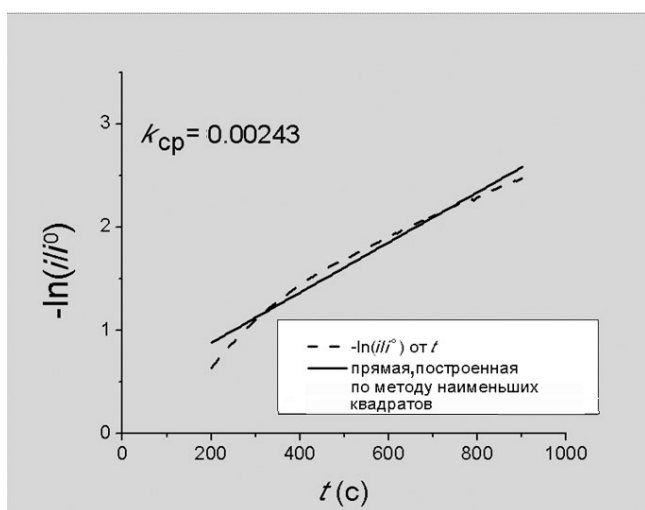
Для всех анализируемых сред и конструкций ячеек соблюдался одинаковый порядок выполнения эксперимента. Воду с различной концентраци-

ей кислорода подавали с помощью насоса из сосуда, изолированного от воздуха, в экспериментальную ячейку кислородомера (АКПМ-02) с целью измерения концентрации кислорода, откуда она попадала на слив. Перед первым измерением внешний объем ячейки промывался в течение получаса, после чего поток анализируемой среды останавливали, перекрывали краны, подводящие анализируемую среду к ячейке, и подавали на рабочий электрод напряжение -0.7 В. В течение 15 мин записывали зависимость тока от времени. Перед снятием последующих кривых ячейка промывалась анализируемым раствором в течение 10 мин. Для каждой концентрации было снято по несколько кривых (до достижения их воспроизводимости). Все измерения проводили в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата-гальваностата Р-30I (производство ООО "Элинс").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

От конструкции измерительной ячейки существенно зависит время и точность кулонометрических измерений. Факторами, определяющими эти параметры, являются величины внешнего и внутреннего объемов ячейки, поэтому на первом этапе работы были выбраны оптимальные величины объемов. Поскольку полное количество электричества, согласно формуле (2), включает в себя $Q_{\text{ДЭС}}$, которое в свою очередь зависит от сопротивления цепи [12], то также была изучена зависимость выходного сигнала от концентрации внутреннего электролита.

Ключевым моментом при разработке сенсора является изучение зависимости начального тока и общего количества электричества Q_{∞} от концентрации кислорода. На рис. 2 представлены хроноамперограммы, полученные в растворах с различной

Рис. 3. Нахождение кулонометрической константы k

Величины концентраций растворенного кислорода, рассчитанные разными способами, и их отклонение от реальных величин (за реальные концентрации приняты показания кислородомера АКПМ-02)

Способы получения значений концентраций C растворенного кислорода						
Показания кислородомера АКПМ-02	Вычисления по S под кривой		Вычисления по Мейтсу		Вычисления по константе	
	$C(O_2)$, мг / л	δ_C , %	$C(O_2)$, мг / л	δ_C , %	$C(O_2)$, мг / л	δ_C , %
8.37	7.02	16	7.84	6	8.16	2.84
5.95	5.83	2	6.26	5	5.88	0.26
5.06	4.70	7	5.21	3	5.01	1.78
4.65	3.83	18	4.39	6	4.60	2.12
1.60	1.78	11	2.69	68	1.74	8.74
0.40	1.29	223	1.99	400	0.57	43.01
0.21	0.43	115	2.69	125	0.16	21.21

концентрацией кислорода. Из приведенных на этом рисунке данных были получены зависимости начальных токов и количеств электричества от концентрации кислорода, которые представляют собой прямые линии. С другой стороны, i^0 может быть найдено экстраполяцией зависимости $\ln i(t)$ при $t = 0$ [10]. Значения i^0 , найденные из этих зависимостей, хорошо согласуются с полученными из экспериментальных данных.

Вторым параметром, необходимым для нахождения Q_∞ , является кулонометрическая константа k , которая может быть найдена из зависимости $\ln i/i^0(t)$. В случае полубесконечной диффузии эта зависимость представляет собой прямую линию. Однако в случае системы с мембраной эта зависи-

мость состоит из двух линейных участков. Это связано с особенностями процесса диффузии в данной системе. Начальный участок связан с расходом кислорода из внутреннего объема, а конечный — непосредственно с диффузионным током из внешнего объема. Поэтому для расчета константы использовались конечные линейные участки приведенных зависимостей, как это показано на рис. 3. Из найденных величин i^0 и k были рассчитаны концентрации растворенного кислорода (таблица).

Приведенные результаты показывают возможность кулонометрического определения кислорода с помощью ячейки приведенной конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Clark L.C.* Monitor and control of blood and tissue oxygen tension // *Trans. Amer. Soc. Art. Int. Organs.* 1956. № 2. P. 41.
2. Патент Великобритании № GB2127977A, 27.09.1986.
3. Патент США № US4472261, 18.09.1984.
4. Патент США № US7208071, 24.04.2007.
5. Патент Германии № DE2514997A1, 4.04.1975.
6. *Jhonson C.D., Paul D.W.* In situ calibrated oxygen electrode // *Sensors and actuators B.* 2005. V. 105, N 2. P. 322–328.
7. *Nei L., Compton R.G.* An improved Clark-type galvanic sensor for dissolved oxygen // *Sensors and Actuators B.* 1996. P. 83–87.
8. *Wittkamp M., Chemnitz G.-C., Cammann K., Rospert M., Mokwa W.* Silicon thin film sensor for measurement of dissolved oxygen // *Sensors and actuators B.* 1997. V. 43, N 1-3. P. 40–44.
9. *Wu C.-C., Yasukawa T., Shiku H., Matsue T.* Fabrication of miniature Clark oxygen sensor integrated with microstructure // *Sensors and Actuators B.* 2005. V. 110. P. 342–349.
10. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир, 2003. 592 с.
11. *Гурский В.С., Харитонова Е.Ю., Шматко А.Г.* Обескислороживание воды мембранным электролизом // Всероссийская научная конференция "Мембраны-2004", 4–8 октября 2004 г., Москва. Тезисы докладов. С. 254.
12. *Нейман Л.Р., Демирчан К.С.* Теоретические основы электротехники. Т. 1. Л.: Энергоиздат, 1981. 536 с. (С. 131).

Санкт-Петербургский государственный университет

Контакты: *Гурская Александра Владимировна, Alexandra.gurskaya@gmail.com*

Материал поступил в редакцию 18.07.2012

COULOMETRIC SENSOR FOR OXYGEN DETERMINATION

A. V. Gurskaya, S. S. Ermakov

Saint-Petersburg State University

The measurement cell construction and the method for the content determination of dissolved oxygen in coulometric mode have been suggested.

Keywords: Clark sensor, coulometry, oxygen determination