

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ КАНАЛОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ КИСЛОРОДА

Н.А. Греков

Морской гидрофизический институт  
НАН Украины  
335000, г. Севастополь,  
ул. Капитанская, 2

Современные измерительные каналы растворенного в воде кислорода позволяют проводить исследования в различных областях науки и техники, в том числе и системах окружающей среды.

Следует обратиться к истории этого вопроса, а именно - разработке и созданию измерительных каналов растворенного в воде кислорода в МГИ НАНУ. Первые работы по созданию измерительных каналов растворенного в воде кислорода, предназначенных для измерения "in situ" были выполнены А.В. Храмовым и др. в 1969 г. [1]. Для того периода это были обширные исследования в области создания измерительных каналов растворенного кислорода с гальванической ячейкой и твердыми металлическими электродами.

Дальнейшее совершенствование и исследования измерительных каналов проводили А.З. Хлыстов [2], а затем с 1974 года М.Е. Рабинович [3]. Были изготовлены измерительные каналы, где в качестве датчиков использовались мембранные гальванические ячейки с внутренней поляризацией электродов, которые изготавливались из Cd и Ag. Во всех созданных измерительных каналах измерялась только постоянная составляющая диффузионного тока. Чувствительность такого метода не превышала 0.2 мл/л.

Были предприняты попытки использовать методы импульсной полярографии [3], однако из-за сложности протекающих процессов и их интерпре-

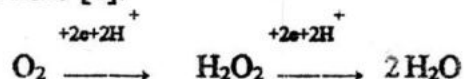
тации, работа не была доведена до конца.

В дальнейшем все работы по разработке и созданию современных измерительных каналов кислорода были сосредоточены в отделе автоматизации МГИ НАНУ. Были разработаны датчики кислорода с внешней поляризацией. Этому способствовало создание в мире новых миниатюрных стабилизаторов тока и напряжения, а также стабильных операционных усилителей и других интегральных элементов.

Рассмотрим электродные процессы в ячейках с внешней поляризацией. Как правило, для создания электродов ячейки с внешней поляризацией используются хорошо поляризуемые электроды, которые при малых токах вызывают большие смещения потенциала, изменяя при этом строение двойного электрического слоя. Благородные металлы Pt, Au и др. практически не посылают своих ионов в раствор и являются поляризуемыми электродами.

В связи с тем, что на поведение электродов в щелочном растворе, в отличие от кислотных растворов, не влияет тщательность очистки раствора, будем рассматривать поведение электродов только в щелочных растворах.

В зависимости от потенциала электродов в щелочных растворах  $O_2$  может восстанавливаться двумя параллельными путями с промежуточным образованием перекиси водорода или без него [4].



Практически для ячеек с внешней поляризацией применяют электроды из Pt, Au и их сплавов.

Восстановление кислорода на золотых электродах протекает по единственному пути с образованием в качестве промежуточного продукта  $H_2O_2$  [5], а соотношение между потенциалом и плотностью тока на электроде имеет вид:

$$i = 10^3 n F k_g (O_2) (H^+)^{-1} \cdot \exp \frac{0,664 F}{RT} \exp \left( \frac{2FU}{RT} \right), \quad (1)$$

где  $n$  - число ионов, участвующих в восстановлении;

$F$  - число Фарадея, кулон;

$k_g \approx 1,2 \cdot 10^{-2}$  - константа скорости диффузии, см/с;

$U$  - величина потенциала, В;

$R = 8,517$  Дж/К - газовая постоянная;

$T$  - абсолютная температура, К.

Изменение потенциала электрода в зависимости от рН составляет 30+40 мВ на единицу рН. Константа скорости восстановления меньше  $1 \cdot 10^{-3}$  см/с.

Восстановление кислорода на платиновых электродах [6, 7] также происходит двумя параллельными путями и в зависимости от приложенного потенциала может происходить без промежуточного образования  $H_2O_2$ . Процесс восстановления  $O_2$  на электродах, свободных от окислов, отличается от процессов покрытых окислами. Плотность тока на Pt, свободной от окислов, в сто раз выше, чем покрытых окислами.

Восстановление кислорода на электродах-сплавах требует обязательного знания точной характеристики электродной поверхности. В литературе [8] описаны электроды из Pt - Au, Ni - Pt, Ni - Pd, Au - Pd. После специальной обработки такие электроды улучшают свою активность более чем на два порядка.

Из различных литературных источников в помощь разработчикам датчиков рассчитаем и составим таблицу, в которой приведем коэффициенты полинома второй степени для расчета величины тока, размеров электродов и требуемого потенциала при восстановлении кислорода для различных видов электродов. Расчет плотности тока производится по формуле:

$$J = a_0 + bu + cu^2, \quad (2)$$

где  $J$  - плотность тока, А/см<sup>2</sup>;  
 $U$  - величина потенциала, В;  
 $a_0, b, c$  - коэффициенты полинома.

Таблица

коэффициенты	Au	Pt	Rh
а	0.1307	0.068	$(0.36 + 1) \cdot 10^{-3}$
в	-0.3013	-0.0141	$-0.76 \cdot 10^{-3}$
с	0.1734	0.0073	$0.4 \cdot 10^{-3}$
диапазон потенциала, $\Delta U$ (В)	0.85 + 1.0	0.7 + 0.95	0.7 + 0.9

Из всего многообразия и типов ячеек, где располагаются электроды, выделим несколько основных разновидностей, которые использовались в датчиках растворенного кислорода: двухэлектродные, трехэлектродные, четырехэлектродные и двойные.

Кроме того, ячейки могут быть с вращающимися электродами и вибрирующими. Касаясь вопроса ячеек с вращающимися электродами, по мнению автора такие датчики могут быть выполнены только для лабораторных

измерителей, так как очень трудно совместить вращение электродов и их уплотнение при давлениях воды, достигающих 60 МПа. Наиболее перспективными являются вибрирующие электроды. Экспериментально было установлено, что величина предельного тока возрастает с увеличением частоты, и при частотах более 40 Гц предельный ток не зависит от частоты [9]. Аналогичные закономерности наблюдались и для зависимости предельного тока от амплитуды колебания. При значениях ампли-

туды более чем 0,05 мм предельный ток не зависит от амплитуды.

Следовательно, если мы хотим получить качественные измерения  $O_2$  в ячейках с твердыми электродами, их необходимо подвергать вибрации с определенными частотами и амплитудами.

Автор проводил аналогичные исследования с датчиком кислорода, при этом вибрации подвергались не сами электроды, а вся ячейка. Результаты

эксперимента совпадали с данными как и для вибрирующих электродов.

Для анализа процессов в ячейках и подключения их в измерительные схемы представим упрощенные эквивалентные схемы двухэлектродных, трехэлектродных и четырехэлектродных ячеек.

На рис.1 представлены двухэлектродные (а), трехэлектродные (б) и четырехэлектродные (в) эквивалентные схемы.

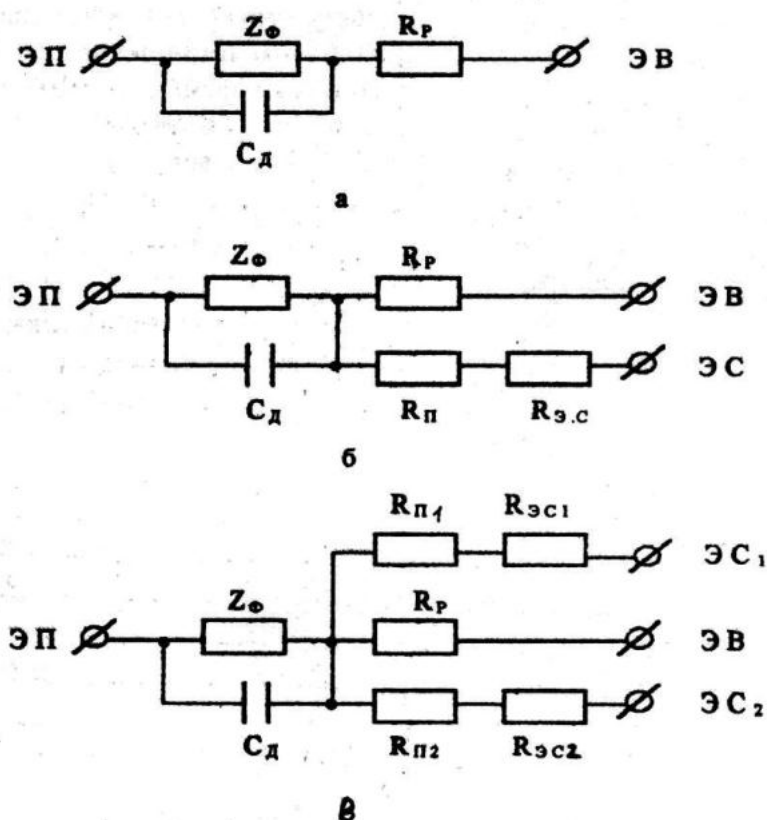


Рис.1

где  $Z_{\Phi}$  - сопротивление фарадеевского импеданса;

$C_{д}$  - емкость двойного слоя;

$R_{р}$  - омическое сопротивление электролита;

$R_{п(1,2)}$  - переходное сопротивление между электродами сравнения (ЭС) и внешней обкладкой двойного слоя;

$R_{эс(1,2)}$  - внутреннее сопротивление электродов сравнения;

ЭП - поляризуемый электрод;

ЭВ - вспомогательный электрод;

ЭС<sub>1</sub>, ЭС<sub>2</sub> - электроды сравнения первый и второй.

Фарадеевский импеданс  $Z_{\Phi}$  в дальнейшем будет представлен из последовательно соединенных поляризационного сопротивления  $R_{\Phi}$  и псевдоемкости  $C_{\Phi}$ , хотя ряд авторов использовали и параллельное соединение [10].

Из представленных эквивалентных схем видно, что для измерения восстановленного кислорода и правильного режима опроса датчика необходимо дополнительно контролировать  $R_p$ ,  $C_d$ ,  $R_f$  и  $C_f$ . Этот вопрос мы рассмотрим далее.

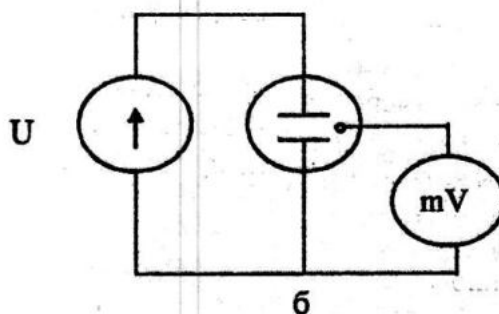
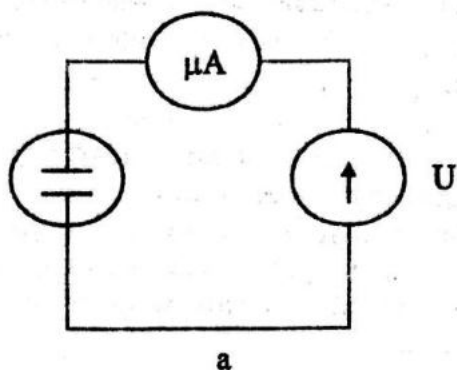


Рис.2

Многие авторы для измерения растворенного в воде кислорода использовали схему (а). Эта схема при своей простоте регистрирует постоянную составляющую диффузионного тока, но требует постоянного контроля температуры раствора, давления и частот градуировки. Аналогичными недостатками обладает схема (б), кроме того, эта схема требует тщательной настройки. Схема (б) имеет большую чувствительность и лучшую помехоустойчивость.

Чувствительность этих методов не превышает 0,2 мл/л.

Переменно - токовый метод. При этом методе постоянное напряжение на электродах дополнительно модулируется синусоидальным напряжением 50+200 Гц, амплитудой 5+40 мВ [13, 14], что позволяет регистрировать активную составляющую переменной составляющей диффузионного тока. Метод был улучшен за счет регистрации активной составляющей тока высших гармоник [15]. Чувствительность метода не превышает 0,003 мл/л.

Квадратно-волновой метод является дальнейшим развитием переменного - токового с модуляцией синусоидальным сигналом, в отличие от которого

Рассмотрим основные методы измерения кислорода.

Постоянно - токовые методы [11, 12] подразделяются на метод при фиксированном напряжении (а) и фиксированном токе (б). Упрощенные схемы включения приведены на рис.2.

модуляция производится импульсным напряжением прямоугольной формы частотой 225 Гц и амплитудой 5+40 мВ [16]. При этом регистрируется диффузионная импульсная составляющая в последние 200 мкс каждого полупериода, то есть когда импульсная составляющая емкостного тока заряда двойного слоя становится минимальной и диффузионная составляющая еще доступна измерению. Недостаток этого метода заключается в том, что к электролиту предъявляются очень жесткие требования по чистоте реактивов и концентрации не ниже 0,1 молярного, иначе постоянная времени цепи  $\tau=R_p \cdot C_d$  оказывается недостаточно малой, и емкостной ток не успевает к концу полупериода уменьшиться до требуемой величины. Чувствительность метода достигает  $8,4 \cdot 10^{-4}$  мл/л.

Импульсно-нормальный метод заключается в том, что осуществляется 100 % модуляция поляризующего напряжения импульсами длительностью около 40 мс и частотой 5 + 10 Гц, при этом регистрируется импульсная составляющая диффузионного тока за последние 20 мс каждого импульса.

Особенностью этого метода является возможность надежного отделения импульсной составляющей диффузионного тока от неимпульсной.

Чувствительность метода не превышает  $2,1 \cdot 10^{-4}$  мл/л. Следует заметить, что данные по чувствительности, приведенные для различных методов, относятся только для лабораторных приборов.

Анализ вышеизложенных методов и эквивалентных схем ячеек указывает на то, что ток, измеренный этими методами, является суммой токов, текущих через фарадеевский импеданс  $Z_f$ , емкость двойного слоя  $C_d$  и омическое сопротивление электролита  $R_p$ . Зависимость указанных параметров ячейки от температуры, давления, старения и т.д. искажает результаты измерения и может привести к большим погрешностям. Описанные выше методы измерения лишь частично позволяют контролировать параметры  $Z_f$ ,  $C_d$ ,  $R_p$  и вводить соответствующие поправки. Поэтому представляет интерес дальнейшее развитие методов измерения с использованием современных достижений электроники.

Известные методы определения многоэлементных двухполосников в частности базируются на экспериментальном определении частотной характеристики двухполосника [20,21], моделировании его с помощью управляемых элементов [22] или использовании квазиуравновешенных измерительных цепей [23]. Основные недостатки известных методов и средств - их низкое быстродействие, а в некоторых случаях несовместимость использования с электрохимическими ячейками.

Воспользуемся методом определения параметров многоэлементных двухполосников методом уравнивания [24].

Включим эквивалентную схему ячейки (рис.1а), представляющую собой четырехэлементный двухполосник с элементом плеча отношения  $C_0$ , в четырехплечий мост, где в качестве уравнивающего двухполосника подберем цепь из RC элементов (рис.3). Анализ схемы уравнивающего двухполосника  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_0$  приведен в литературе [25] и он соответствует условиям, обеспечивающим возможность отдельного уравнивания в мостовых цепях.

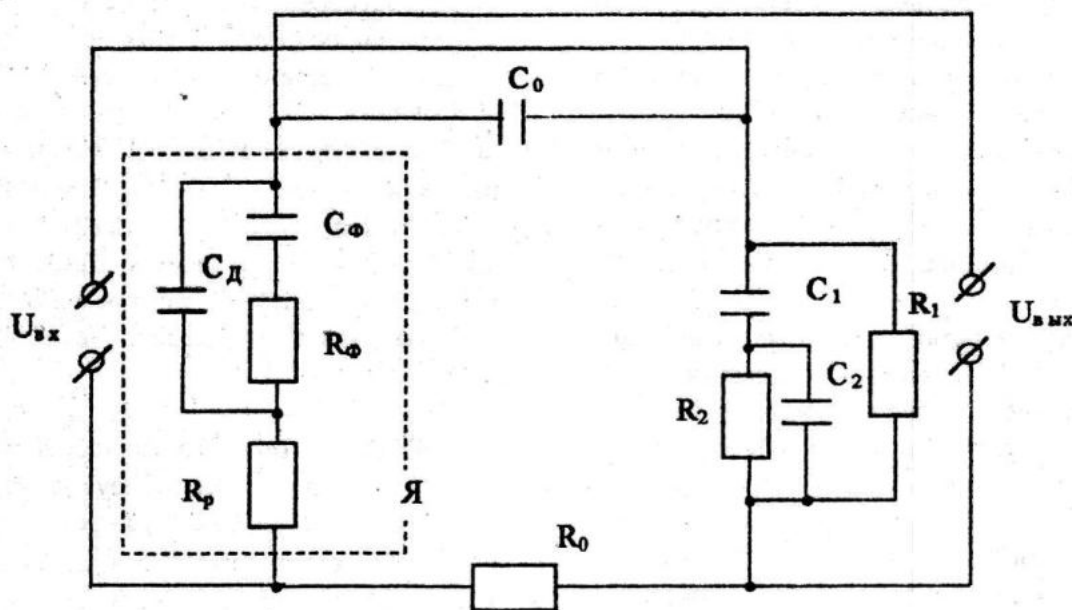


Рис.3

Запишем в операторной форме изображение напряжения в измерительных диагоналях моста

$$U_{\text{ввх}}(p) = U_{\text{вх}}(p) \frac{F(p)}{f(p)}, \quad (3)$$

где

$$F(p) = A_1 B_1 + p(A_1 B_2 + A_2 B_3) + p^2(A_1 B_4 + A_2 B_5 + A_3 B_6) + p^3(A_2 B_7 + A_4 B_6); \quad (4)$$

$$f(p) = (a_0 + a_1 p + a_2 p^2) \cdot (b_0 + b_1 p + b_2 p^2); \quad (5)$$

$$p_{1,2} = \frac{1}{\tau_{1,2}} = \frac{-a_1 \pm \sqrt{a_1^2 - 4a_0 a_2}}{2a_2}; \quad (6)$$

$$p_{3,4} = \frac{1}{\tau_{3,4}} = \frac{-b_1 \pm \sqrt{b_1^2 - 4b_0 b_2}}{2b_2}; \quad (7)$$

Из-за громоздкости выражений опустим часть коэффициентов, оставив те которые понадобятся для окончательного анализа.  $B_1 = 1$ ,  $B_3 = 1$ ,  $B_6 = 1$ .

$$\begin{aligned} A_1 &= R_0(C_D + C_\Phi) - R_1 C_0; \\ A_2 &= R_0 R_\Phi C_D C_\Phi + R_0 R_1 C_1 \cdot \\ &\cdot (C_D + C_\Phi) - R_1 R_\Phi C_0 C_D - \\ &- R_1 R_\Phi C_0 (C_\Phi + C_D); \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} A_3 &= R_0 R_p C_1 C_D (R_1 + R_p) - \\ &- R_p R_1 R_\Phi C_0 C_D - R_1 R_p C_0 C_1 \cdot \\ &\cdot [R_\Phi C_\Phi + R_p (C_\Phi + C_D)]; \end{aligned}$$

$$A_4 = R_0 C_1 C_2 - R_p C_0 (C_D + C_\Phi);$$

Применяя методику раздельного уравнивания [26] с использованием импульсов различной формы определим неизвестные параметры ячейки. Для этого подадим на мост прямоугольные импульсы, тогда напряжение выхода моста будет:

$$U_{\text{ввх}} = U_{\text{вх}} \left[ \frac{A_1 B_1}{a_0 b_0} + \sum_{i=1}^4 \frac{F(p_i)}{p_i^2 f'(p_i)} e^{p_i t} \right]; \quad (9)$$

Экспоненциальные слагаемые в установленном режиме затухают к нулю. Регулировкой  $R_1$  выполним первое условие равновесия, тогда  $A_1 = 0$ .

Далее подаем на мост импульс с линейно-изменяющимся напряжением, выходное напряжение моста определится с учетом выполнения первого условия упрощенным выражением:

$$U_{\text{ввх}} = \frac{U_{\text{вх}}}{t_n} \left[ \sum_{i=1}^4 \frac{A_2 B_3}{p_i f'(p_i)} + \sum_{i=1}^4 \frac{F(p_i)}{p_i^2 f'(p_i)} e^{p_i t} \right]; \quad (10)$$

Условие неравновесия моста определяется значениями двух уравнивающих параметров  $R_1$  и  $C_0$ , при чем регулировать можно только  $C_0$ , чтобы не нарушить  $A_1 = 0$ .

Можно было продолжить процесс уравнивания, подавая квадратичный импульс и регулируя  $R_2$ , и выполнить третье условие равновесия  $A_3 = 0$ , а затем подать последовательность импульсов с изменением напряжения в импульсе по кубическому закону и с помощью регулировки  $C_2$  выполнить  $A_4 = 0$ .

Однако, такой путь, когда мост уравнивается с помощью конденсаторов, не позволяет автоматизировать процесс измерения на уровне интегральных схем, так как управляемые конденсаторы большой емкости представляют собой довольно большие блоки с двигателями и сложной механикой. Наоборот, технология управляемых резисторов в интегральном исполнении хорошо отработана и нашла широкое применение в электронике.

Вернемся снова к эквивалентной схеме электролитической ячейки. Известно, что если измерение импеданса производить на достаточно высоких частотах (более 100 кГц), то этот импеданс вырождается в чисто активное сопротивление реакции. То есть,  $C_\Phi = 0$ .

Тогда уравнение (8) для  $A_1$  после уравнивания на высоких частотах:

$$R_0 C_d = R'_1 C_0 \quad (11)$$

Значение коэффициента  $A_2$  для высоких частот:

$$A'_2 = R_0 R_1 C_1 C_d - R_1 R_d C_0 C_d - R_1 R_p C_0 C_d; \quad (12)$$

Следовательно, используя коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$  уравнений (8), (10), (11), (12), можно определить  $C_0$ ,  $R_0$ ,  $C_d$  и  $R_p$ .

Последовательность выполнения операций для нахождения значений элементов электролитической ячейки следующая.

На высокой частоте следования импульса производят уравнивание  $A_1 = 0$ , затем измеряют  $U_{\text{вмх}}$ , по которому определяют  $A_2$ . Аналогично производят уравнивание и измерение  $U_{\text{вмх}}$  на низких частотах и определяют  $A_2$ .

Структурная электрическая схема измерителя растворенного в воде кислорода с блоками для определения величин  $C_0$ ,  $R_0$ ,  $C_d$  и  $R_p$ , которые позволяют контролировать состояние ячейки, приведены на рис.4. Представленный на рис. 4 измеритель растворенного кислорода работает по описанному выше алгоритму и состоит из моста (рис.3), на который подается напряжение поляризации  $U_{\text{п}}$ ; импульсное напряжение различной формы и частоты, полученное при помощи ЦАП ( $U$ ), которым управляет процессор. Вместо резистора  $R_1$  (рис.3) подключается управляемая матрица резисторов ЦАП ( $R_1$ ). Выходное напряжение  $U_{\text{вмх}}$  с моста подается на скоростное АЦП и далее на процессор. Если осуществлять 100 % модуляцию поляризующего напряжения, тогда блок ( $U_{\text{п}}$  - поляризации) можно исключить.

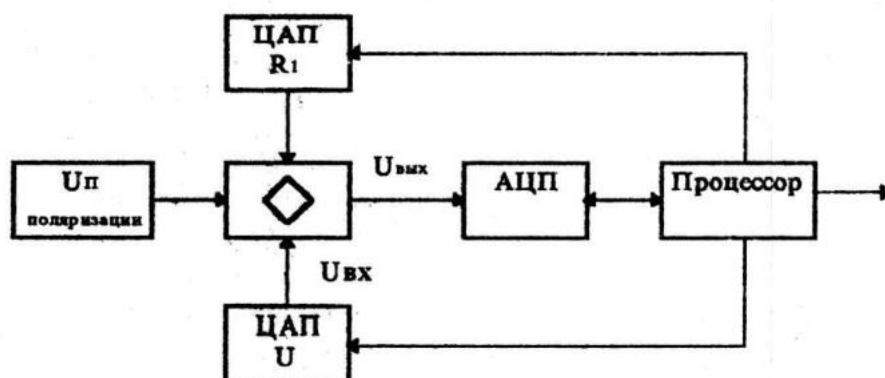


Рис. 4

Для улучшения коэффициента селективности ячейки к действию растворенного в воде кислорода, ее закрывают мембраной проницаемой или полупроницаемой для молекулярного кислорода. При этом расстояние между мембраной и катодом стараются выполнить минимальным. Мембрана защищает электроды от загрязнения и не позволяет элементам, потенциал восстановления которых близок к потенциалу восстановления кислорода, попадать на катод. Защитные мембраны

выполняются из полиэтилена, тефлона и др. толщиной от единиц до десятков микрон. Недостатком датчика с мембраной является увеличение постоянной времени датчика, которая растет пропорционально толщине мембраны. В работе [1] приведены зависимости: а) диффузионного тока ячейки растворенного кислорода от толщины пленки; б) постоянной времени диффузионного тока от толщины полиэтиленовой пленки. Эти зависимости можно использовать при выборе мембран.

По мере совершенствования измерителей растворенного в воде кислорода, ранее выпускавшиеся приборы перестают удовлетворять исследователей. Эта статья позволит разработчикам аппаратуры сделать еще один шаг для повышения точности и улучшения стабильности измерителей растворенного в воде кислорода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Храмов А.В., Павленко Ю.В., Нечваленко И.В. Некоторые результаты разработки и исследования диффузионных датчиков и аппаратуры для автоматического измерения растворенного в морской воде кислорода. В кн. Методика и аппаратура для гидрофизических исследований. "Наукова думка", -К.: 1969, т. 41, с.55-81.
2. Баранник В.П., Хлыстов А.З., Беркутова Л.В. Измерение концентрации кислорода и сероводорода с помощью экспериментального автоматического зондирующего прибора ИКС-5. Морские гидрофизические исследования. 1973, N3, с.181-188.
3. Рабинович М.Е., Смирнов Г.В., Лавров С.А. Измерения растворенного в морской воде кислорода электрохимическим методом. Морской гидрофизический журнал. 1985, N6, с.49-54.
4. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. М.: изд-во "Наука", 1987, - 335 с.
5. Damjanovic A., Genshaw M. A., Bockris J. O'M., J. Electroanal. Chem., 15, 173 (1967).
6. Damjanovic A., Genshaw M. A., Bockris J. O'M., J. Electrochem. Soc., 114, 1107 (1967).
7. Jacq J., Bloch O., J. Electrochim. Acta, 9, 551 (1964).
8. Jahan-Mannan R., Thesis, University of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., 1967.
9. Lindsey A.J., J. Phys. Chem., 56, 549 (1952).
10. Falk G., Lange E., Z. Electrochem., 54, 132 (1950).
11. Цфасман С.Б. Электронные полярографы. М., Металлургиздат, 1960.
12. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М., "Мир", 1965.
13. Исикас И. Полярография с использованием переменного тока. "Kagaku", 1960, 15, N2.
14. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М., ИЛ, 1957.
15. Josepovits A. Polarografia Fejiodesenek fo Iranyai. Magyar tudomanyos akademia. Keniai tudomanyos osztalyanak kozlomenyek, 1960, 13, N3.
16. Брук Б.С. Полярографические методы. М. - Л., "Энергия", 1965.
17. Юинг Г.В. Инструментальные методы химического анализа. М., Атомиздат.
18. Rosset R. Les methodes polarographiques recentes. Instruments et Laboratories, 1965, 34, P.15-27.
19. Wirz W.W. Pulse-Polarographie. Chem. Rundschau, 1967, N2.
20. Гнусин Н.П., Фомин А.Г. Графический метод расчета параметров импеданса двойного слоя по частотной характеристике его модуля. - "Изв. СО АН СССР. Серия хим. наук", 1965, вып. 1, N1.
21. Дудквич Б.Н., Гусев В.П. Об измерении отдельных параметров эквивалентных схем замещения различных сред. - "Сб. науч. трудов кафедр электромех. фак.". Новосибирск, 1970. вып.
22. Киеллер В.Ю., Боровских Л.П. Способ преобразования в активные величины параметров многоэлементных двухполосников. Авт. свид. N 356571. - "Бюллетень изобретений", 1972, N32.
23. Казаков С.М., Новицкий С.П., Соболевский К.М. Раздельное измерение параметров нерезонансных трехэлементных двухполосников. - "Автометрия", 1969, N6.
24. Боровских Л.П. Об однозначности определения параметров многоэлементных двухполосников методом уравнивания. Автометрия. 1972, N1, с.64-67.
25. Передельский Г.И. Мосты с раздельным уравниванием по трем параметрам. Измерительная техника. 1980, N9, с.49-51.
26. А.С. N 918862 СССР, МКИ G0TR 17/10. Мостовой измеритель параметров четырехэлементных пассивных двухполосников. Г.И.Передельский Б.И. 1982, N13.