

НЕКОТОРЫЕ КОНСТРУКТИВНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО КАНАЛА КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО ТИПА

И.Г.Кирющенко

Морской гидрофизический институт
НАН Украины
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2
E-mail: oaoi@alpha.mhi.iuf.net

Выполнен анализ конструктивно-технологических особенностей построения чувствительной зоны первичных измерительных преобразователей концентрации растворенного кислорода в воде. Приведены результаты испытаний экспериментального образца и рекомендации по реализации таких датчиков.

Одним из важнейших параметров, определяющих интенсивность окислительно-восстановительных и биохимических процессов в воде, является концентрация растворенного кислорода.

Определение его с помощью отбора проб с последующим лабораторным анализом является малоэффективным, малопродуктивным и не удовлетворяют современным требованиям получения больших массивов данных.

Из современных методов измерений концентрации растворенного кислорода *in situ* в воде, поддающихся автоматизации, можно отметить такие как люминесцентный, радиоизотопный и полярографический [1].

В статье рассматривается измерительный канал концентрации растворенного кислорода (ИК КРК), основанный на полярографическом методе, имеющего ряд преимуществ перед другими [2].

В известной автору литературе подробно не описана приэлектродная область первичных измерительных преобразователей растворенного кислорода (ПИПК), которая непосредственно определяет его чувствительность к растворенному в воде кислороду.

В литературе представлены лишь рисунки, отображающие чертежи общего вида, объясняющие принцип действия последних ПИПК, что не отражает конструктивно-технологических моментов, существенно влияющих на качество работы датчиков. Например, в описании конструкции преобразователя Кларка [1] не уделено внимание чувствительной зоне, влияющей на выходной сигнал, а в преобразо-

вателе Маккерета [1] не показано пространство для буферного раствора.

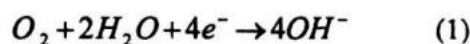
Целью статьи является выработка рекомендаций по выбору конструкции ПИПК и особенностей исполнения, а также требование по точности вторичного измерительного преобразователя.

Для примера будем рассматривать один из традиционных режимов работы ПИПК, описанный в [3]. Принципиальная электрическая схема измерительного канала для этого режима работы ПИПК изображена на рис. 1.

В виду того, что на электроде сравнения ПИПК, изображенного на рис. 1, практически отсутствуют электрохимические процессы, для их описания, происходящих при измерении концентрации растворенного кислорода, рассмотрим двухэлектродную ячейку, как электрохимическую систему, изображенную на рис. 2.

Пусть электроды, между которыми протекает ток, выполнены из серебра, а ячейка заполнена раствором KCl. Непосредственно у катода, как рабочего электрода, располагается селективно-проницаемая мембрана.

При попадании молекул кислорода O_2 через селективную мембрану на катод происходит их восстановление (присоединение электронов) по следующей электрохимической формуле [4]



т.е. образуются ионы гидроксильной группы OH^- . Электрохимическая реакция, происходящая на аноде имеет вид



Полная замкнутая цепь электрохимической системы изображена на рис. 3. А ток, протекающий по этой цепи будет определяться следующим соотношением [2]

$$I_d = nFP_m S \frac{cO_2}{m} \quad (3)$$

где n – число участвующих в электрохимической реакции электронов (равное 4);

F – число Фарадея (равное 96500);

P_m – коэффициент проницаемости мембраны по кислороду, согласно таблице [2];

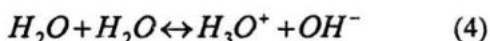
S – площадь катода, известная при проектировании ПИПК;

cO_2 – концентрация растворенного в воде кислорода;

m – толщина мембраны, известная из сертификата вместе с R_m .

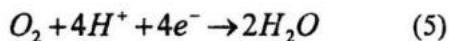
Индекс “д” при обозначении тока I , говорит о том, что потенциал между анодом и катодом выбран таким, чтобы обеспечивался предельный диффузионный ток [2].

Выше упомянутые электрохимические реакции приведены для общего случая, когда раствор KCl нейтрален и соблюдено условие равновесия диссоциации воды [5]



где H_3O^+ – гидроксониевый ион.

В зависимости от pH раствора электрохимические реакции в ячейке могут проходить по другим формулам [1]. Например, в кислых растворах, где гидроксониевых ионов больше, чем ионов гидроксильной группы, будет



Для лучшего представления процессов надо всегда иметь в виду, что формула упрощена, т.к. чистого протона H^+ из-за его высокой свободной энергии гидратации (около 250 ккал) не бывает, а ион водорода всегда соединен, по крайней мере, с 1 молекулой растворителя. В данном случае растворителем является вода, поэтому ион водорода H^+ существует в форме иона H_3O^+ (гидроксония) [6].

В щелочных растворах реакция на катоде совпадает с выражением (1) [1].

Из электрохимических процессов, описанных выражениями (1), (5) и в щелочной среде видно, что в процессе эксплуатации ПИПК pH раствора всегда необратимо уходит вправо. Кислый раствор разбавляется, нейтральный раствор защелачивается, а щелочной еще больше защелачивается.

Из электрохимического процесса, описанного выражением (2) видно, что вторым продуктом электролиза в процессе эксплуатации ПИПК является соль AgCl.

Эти два основных продукта электролиза OH^- и соль AgCl являются причиной сокращения ресурса ПИПК.

Изменение pH электролита приводит к уходу характеристики ПИПК – чувствительности, остаточного тока [2]. Кроме того, соединение щелочи с углекислым газом, который попадает в раствор во время перезаправки ПИПК, приводит к ее кристаллизации, также как и в герметичных щелочных аккумуляторах, как бы герметична не была электрохимическая система. А это явление попросту приводит к повреждению селективной мембраны.

Процесс превращения анода в нерастворимую соль AgCl приводит со временем к растворению электрода и загрязнению электролита. Частицы соли могут попасть в места прилегания мембраны и изменить геометрические размеры чувствительной зоны, что приведет к изменению характеристики ПИПК или повредить селективную мембрану.

На основании анализа электрохимических процессов, проходящих внутри химической ячейки в процессе ее эксплуатации, можно привести следующие две рекомендации при проектировании и разработке ПИПК.

1. Для уменьшения защелачивания электролита необходимо стремиться к созданию равновесного электрохимического режима по отношению к ионам OH^- , используя, например, импульсные режимы, подобные изложенным в [1].

2. Для уменьшения влияния нерастворимой соли анода, как механической примеси, необходимо разгрузить анод, сделав его электродом сравнения, применив, например, метод с «фиксацией напряжения» [3]. Тогда электрод сравнения, оказавшийся в чувствительной зоне разрушаться не будет, а анод будет находиться далеко за пределами чувствительной зоны. Эта схема приведена на рис. 1.

Обычно, при проектировании ПИПК обращаются к выражению (3). Это уравнение имеет важное практическое значение, по нему можно произвести предварительный расчет выходного сигнала электрохимической системы на основании известных технических характеристик ее элементов.

При этом чувствительная зона должна содержать ровно столько раствора, чтобы ее электрическое сопротивление существенно зависело бы от количества молекул кислорода, продиффундировавших туда через газопроницаемую мембрану. Это возможно лишь при очень малых конструктивных размерах этой зоны, например, слой или капилляр.

Удовлетворяющая этим требованиям электрохимическая ячейка изображена на рис. 4, где элемент сравнения и катод электрически изолированы от полости с буферным раствором, но соединены между собой (катод, элемент сравнения, буферный раствор) тонким слоем электролита, образованным мембраной и изолятором, в который вмонтированы электроды. Для того чтобы электролит проник под мембрану, сбоку от электродов, в пространство с буферным раствором, просверлено отверстие.

Эта ячейка имеет высокую чувствительность. Однако проявились и недостатки. Не везде тонкий слой под мембраной был равномерно смочен электролитом. При перемешивании исследуемой среды наблюдались колеба-

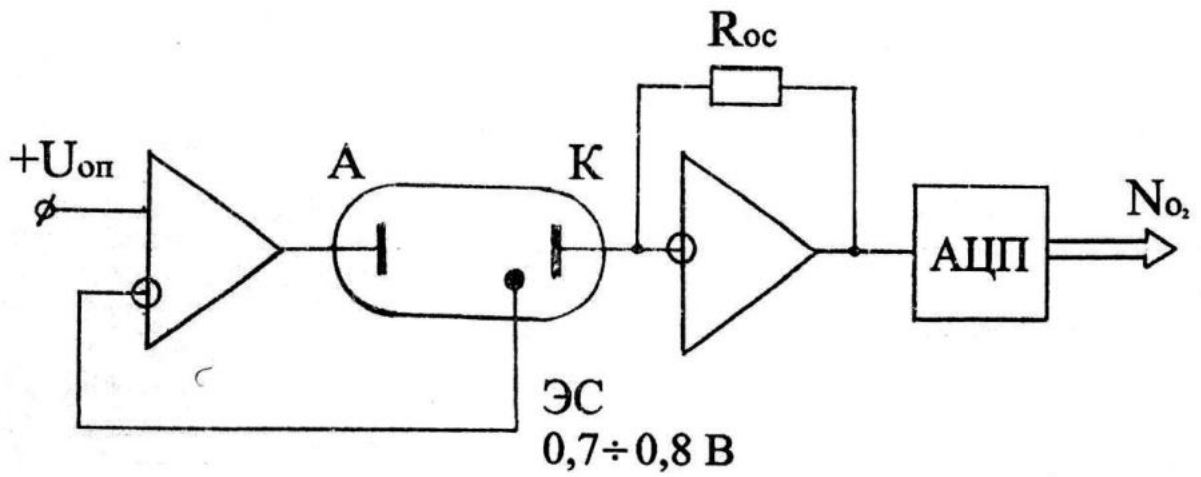


Рисунок 1 – Принципиальная электрическая схема канала измерения концентрации растворенного кислорода в воде

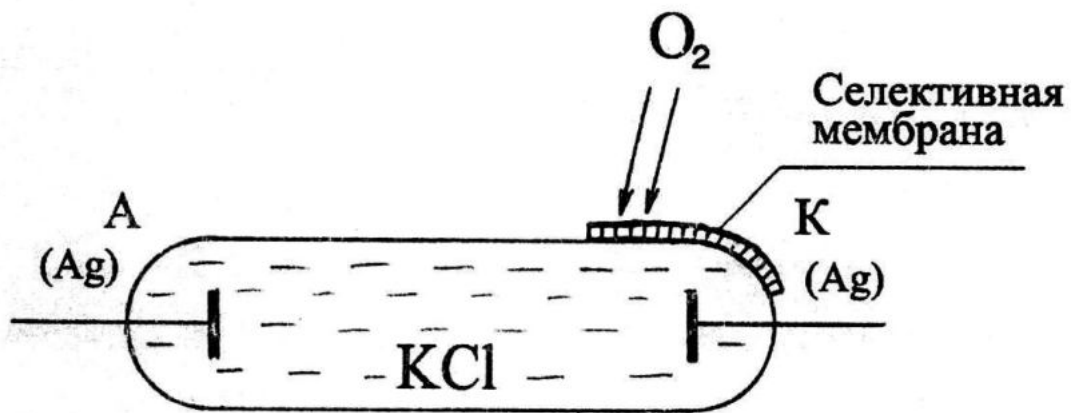


Рисунок 2 – Схема электрохимической ячейки

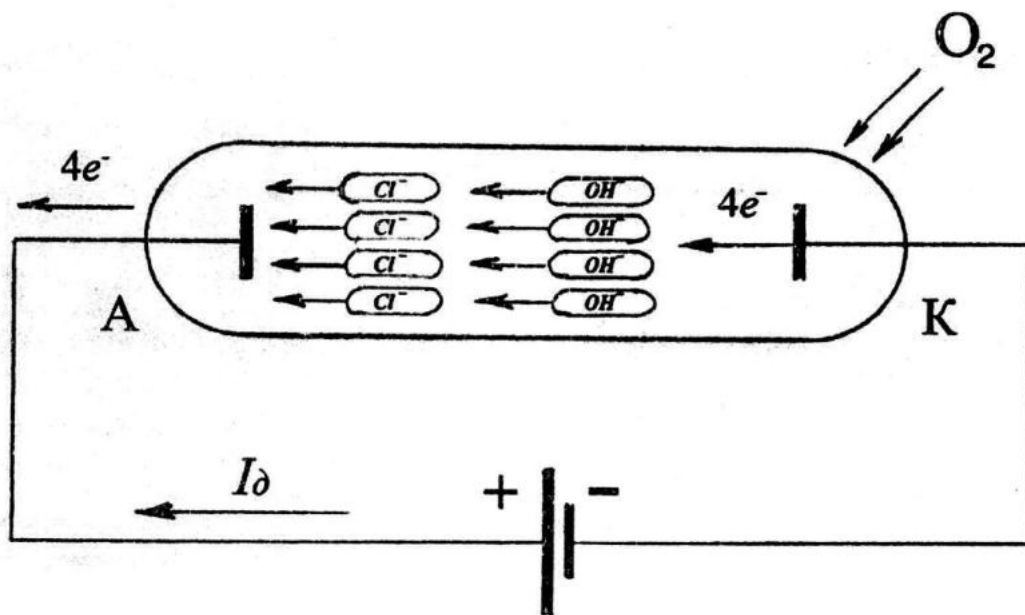


Рисунок 3 - Полная замкнутая цепь электрохимической системы

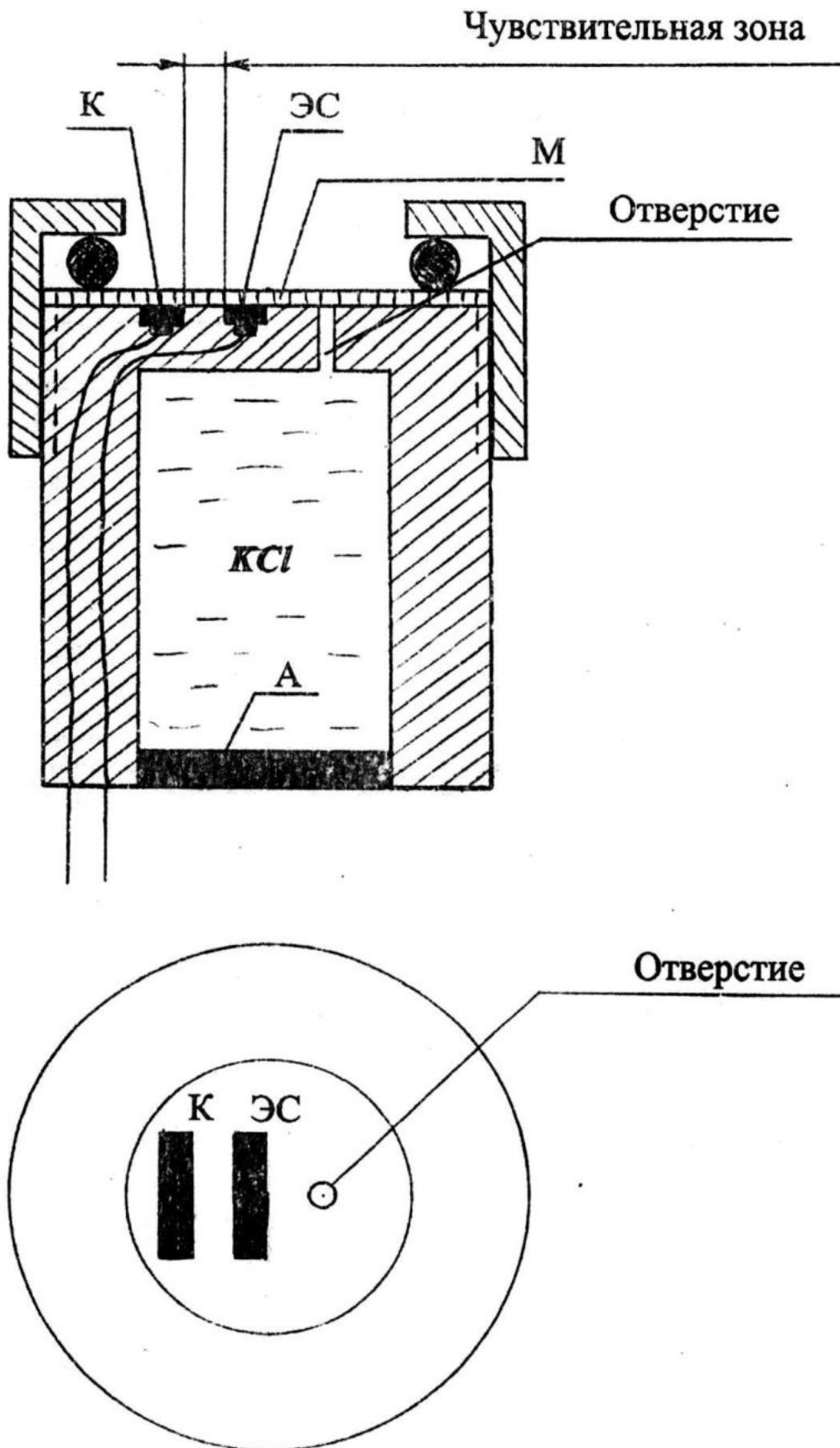


Рисунок 4 - Конструкция ПИПК с отмеченной чувствительной зоной

ния мембраны, что сказывалось на стабильности выходного сигнала ПИПК при одном и том же входном параметре.

Представление о чувствительной зоне ПИПК отображено на эквивалентной электрической схеме на рис. 5.

На схеме чувствительная зона ПИПК между электродом сравнения и катодом представлены в виде эквивалентного электрического сопротивления $R_{чз}$, значение которого изменяется при изменении количества молекул кислорода, продиффундировавших в слой электролита, ограниченного конструктивно электродом сравнения и катодом. Последовательно с сопротивлением $R_{чз}$ включено сопротивление, равное сопротивлению электролита в отверстии, необходимом для протекания электролита под мембрану $R_{отв}$. Последовательно с сопротивлением $R_{отв}$ включено сопротивление буферного раствора между анодом и отверстием $R_{бр}$. Есть еще одно сопротивление, обусловленное остатком слоя под мембраной между отверстием и электродом сравнения $R_{ост}$, соизмеримое из-за своей природы с параметрами чувствительной зоны. Его влияние в статике также, как и влияние других сопротивлений $R_{бр}$ и $R_{отв}$ малы из-за наличия регулятора опорного напряжения на электроде сравнения.

Если электрод сравнения и катод имеют плохую адгезию с компаундом или компаунд размокает при эксплуатации, то появляется утечка электролита между катодом и буферным раствором в любом месте пространства, где он залит. Вследствие чего сопротивление утечки $R_{ут}$ шунтирует чувствительную зону, снижая чувствительность ПИПК к изменению концентрации кислорода и повышая, так называемый, остаточный ток, который всегда имеет место в отсутствие входного параметра из-за наличия проводящей среды в электрохимических системах.

При технологическом совершенствовании конструкции ячейки проявился еще один очень важный параметр – сопротивление утечки через мембрану $R_{ут.м}$.

Выходным сигналом ПИПК является ток. Поступая на вход масштабирующего усилителя, информационный ток преобразуется в выходной сигнал вторичного измерительного преобразователя кислорода (ВИПК). Если же мембрана допускает утечку, то к информационному току ПИПК добавляется ток утечки мембраны, что приводит к погрешности измерения или даже нарушению работоспособности канала измерения концентрации кислорода, например, при выходе его из диапазона преобразования. Упрощенная эквивалентная электрическая схема с учетом утечки через мембрану приведена на рис. 6.

Источником помехи ($U_{пом.}$) при этом могут быть источники питания, имеющие утечку в измеряемую среду, гальванические э.д.с. между электродами ПИПК и металлическими элементами корпуса прибора, даже при изолированном питании ВИПК, наведенные переменные э.д.с. на сопротивление $R_{ут.м}$ от сторонних источников энергии и др. Этим вопросам при проектировании ПИПК было уделено особое внимание. В конструкции ПИПК, изображенной на рис. 7, эти замечания учтены.

Испытания ПИПК проводились по известной методике [7].

За основу функции преобразования измерительного канала концентрации растворенного кислорода была взята градуировочная формула из [8], но без учета динамики и зависимости от давления и солености, т.к. испытания ПИПК проводились в лабораторных условиях.

$$K_k = C_k \cdot e^{M \left(\frac{1}{t_i + 273,15} - \frac{1}{t_{sp} + 273,15} \right)} (U_k - U_{к0}) \quad (6)$$

где C_k - коэффициент преобразования ИК КРК;

t_i - текущее значение измеряемой температуры;

$t_{гр}$ - температура градуировки, при которой вычислялся коэффициент преобразования ИК КРК;

U_k - выходной сигнал ИК КРК, соответствующий концентрации кислорода K_k ;

$U_{к0}$ - выходной сигнал ИК КРК при нулевой концентрации кислорода;

M - температурный коэффициент градуировочной характеристики ИК КРК.

Пассивный термостат с водопроводной водой, не имеющий термоизоляции дна, устанавливался на магнитную мешалку ММ-5 ТУ25-11.234-80, имеющую устройство подогрева (электроплитку). В термостат помещались, первичный измерительный преобразователь кислорода, выходная трубка от аквариумного электромагнетателя воздуха АЭН-1 ГОСТ 14087-80, магнит в электроизоляционной оболочке от мешалки для размешивания жидкости в термостате, термометр ТМ10-2 ГОСТ112-78 с диапазоном измерения температуры от 0 до 40 °С. В качестве регистратора выходного сигнала ИК КРК был использован вольтметр В8-38 № 02834, подключенный к выходу электронной части, собранной по схеме, изображенной на рис. 1.

Концентрация кислорода в воде устанавливалась согласно выше указанной методике [7] с помощью устройства подогрева магнитной мешалки ММ-5 и аквариумного электромагнета-

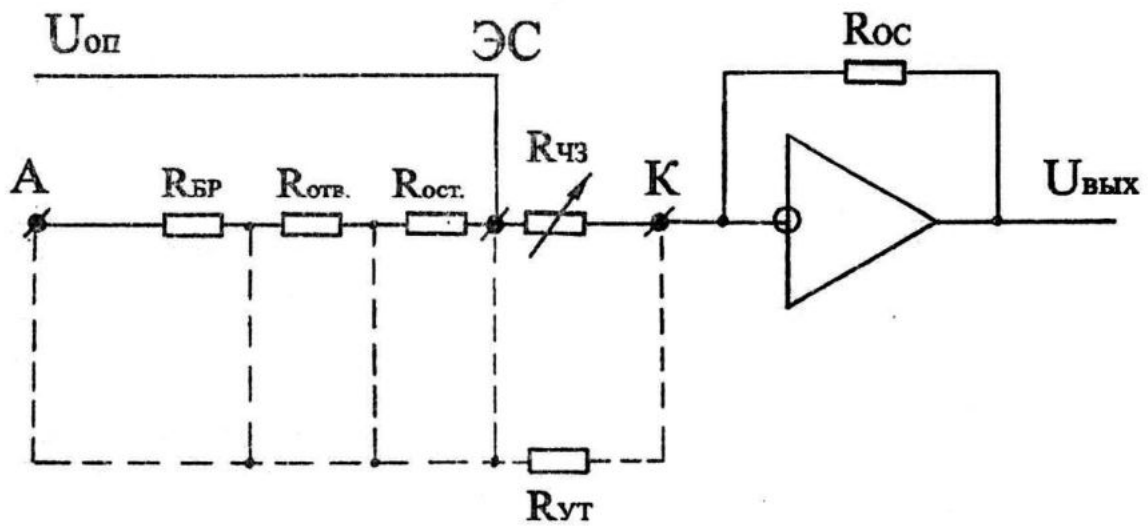


Рисунок 5 - Эквивалентная электрическая схема ПИПК при представлении чувствительной зоны

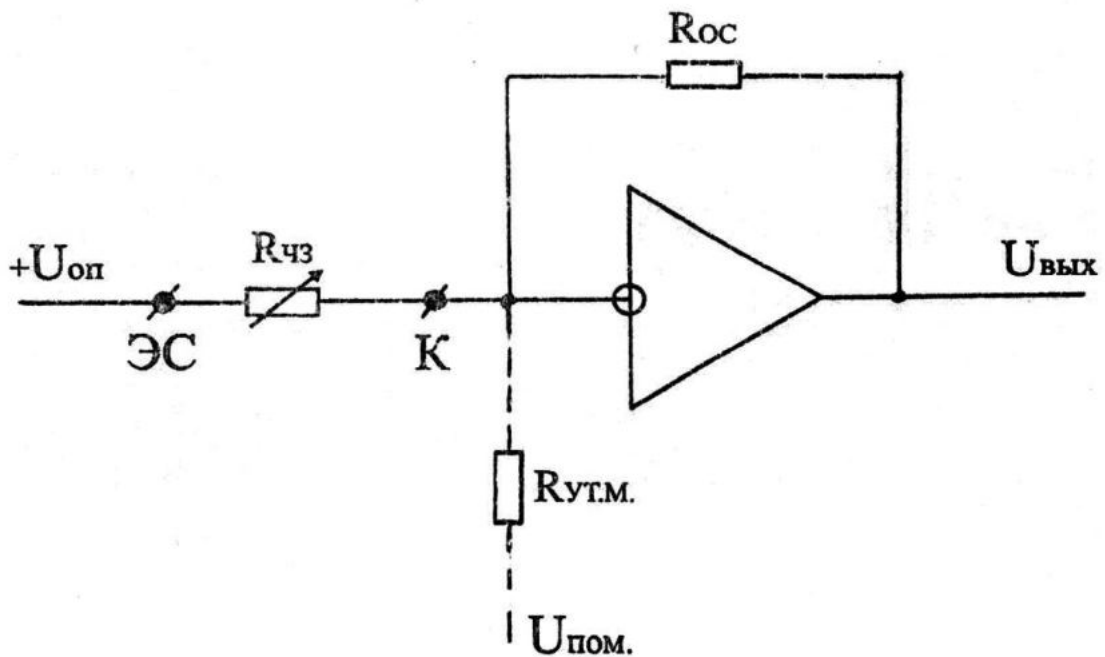


Рисунок 6 - Упрощенная эквивалентная электрическая схема канала измерения концентрации растворенного кислорода с учетом утечки через мембрану

теля воздуха в условиях динамического равновесия концентрации кислорода в воздухе и воде в термостате и вычислялась по уравнению Вейса без учета солености и давления.

После проведения испытаний в диапазоне

температур от 0,2 °С до 40 °С преобразователь, выполненный согласно конструкции по рис. 7, показал результаты, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний экспериментального образца ПИПК

№ п/п	T _{уст} (°С)	K _{уст} (мл/л)	U _{вых} (мВ)	K _{изм} (мл/л)	ΔK (мл/л)	Примечание
1	0,2	10,1515	0,326	9,2638	-0,8877	
2	7,0	8,4932	0,500	8,3708	-0,1224	
3	9,0	8,0848	0,552	8,0461	-0,0387	
4	12,0	7,5313	0,634	7,5341	0,0028	
5	14,0	7,1983	0,697	7,2450	0,0467	
6	17,0	6,7471	0,798	6,8058	0,0587	
7	20,0	6,3470	0,916	6,4304	0,0834	
8	22,0	6,1048	0,992	6,1316	0,0268	
9	25,0	5,7724	1,126	5,7677	-0,0047	
10	28,0	5,4703	1,291	5,4577	-0,0126	
11	32,0	5,1011	1,515	5,0739	-0,0272	
12	35,0	4,8393	1,702	4,7783	-0,0610	
13	37,0	4,6677	1,861	4,6630	-0,0047	
14	39,0	4,4957	2,009	4,4804	-0,0153	
15	40,0	4,4088	2,107	4,4398	0,0310	

Среднеквадратическое отклонение концентрации кислорода, измеренного с помощью ПИПК, относительно заданной концентрации, составило 0,259 мл/л при $M = 5,685 \cdot 10^3$.

Для узкого диапазона температур 7 ÷ 40 °С среднеквадратическое отклонение измеренной концентрации кислорода составило уже 0,053 мл/л при температурном коэффициенте $M = 5,589 \cdot 10^3$. Коэффициент преобразования S_k в каждом конкретном случае зависит от чувствительности вторичного преобразователя (диапазона выходного сигнала, «разрядности» АЦП и т.п.).

Можно сформулировать следующие основные рекомендации для конструкции ПИПК.

1. Поверхность, где расположена чувствительная зона должна быть сферической.

Это требование исключает эффект колебания мембраны при движении исследуемой жидкости или перемещения в ней ПИПК. В литературе часто встречаются именно такие конструкции [4].

2. Полировка поверхности сферы, где расположена чувствительная зона, должна быть обеспечена с чистотой не менее 11 + 14.

Это требование исключает механическое повреждение мембраны со стороны чувствительной зоны.

3. При технологической сборке должна быть обеспечена самонатяжка мембраны при ее фиксации у чувствительной зоны.

Эта технологическая особенность исключает явление деформации и появление складок мембраны, что приводит к нестабильности ха-

рактеристики преобразования и даже к потере работоспособности ПИПК. Поэтому в конструкции преобразователя предусмотрена установка мягкой прижимной прокладки не над мембраной, а под ней, для обеспечения степени свободы в направлении натягивания мембраны.

4. Обязательно перед просверливанием отверстий в полости буферного раствора необходимо проверить отсутствие подтекания между электродами, предварительно наполнив полость проводящим раствором. Сопротивление изоляции между электродами должно составлять не менее 2 МОм.

Пренебрежение этой рекомендацией может привести к потере чувствительности ПИПК вплоть до 0.

5. Было экспериментально установлено, что сопротивление утечки через мембрану для данной конструкции, должно составлять не менее 2 МОм.

Отступление от этой рекомендации может привести к смещению характеристики ПИПК за пределы диапазона выходного сигнала.

Были изготовлены и опробованы еще два ПИПК, конструкции которых схематично изображены на рис. 8 и 9. Они описывались выражением (6).

Схема датчика, изображенная на рис. 9, близка к конструкции гальванического ПИПК, технология изготовления которого разработана ранее в МГИ НАН Украины [9]. Используя изложенные выше рекомендации - разгрузить анод и выполнить подмембранную поверхность

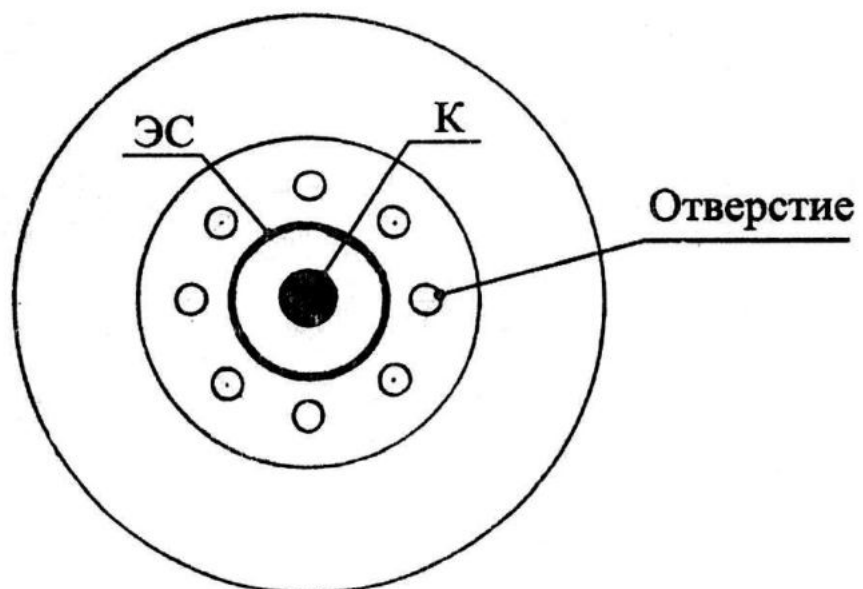
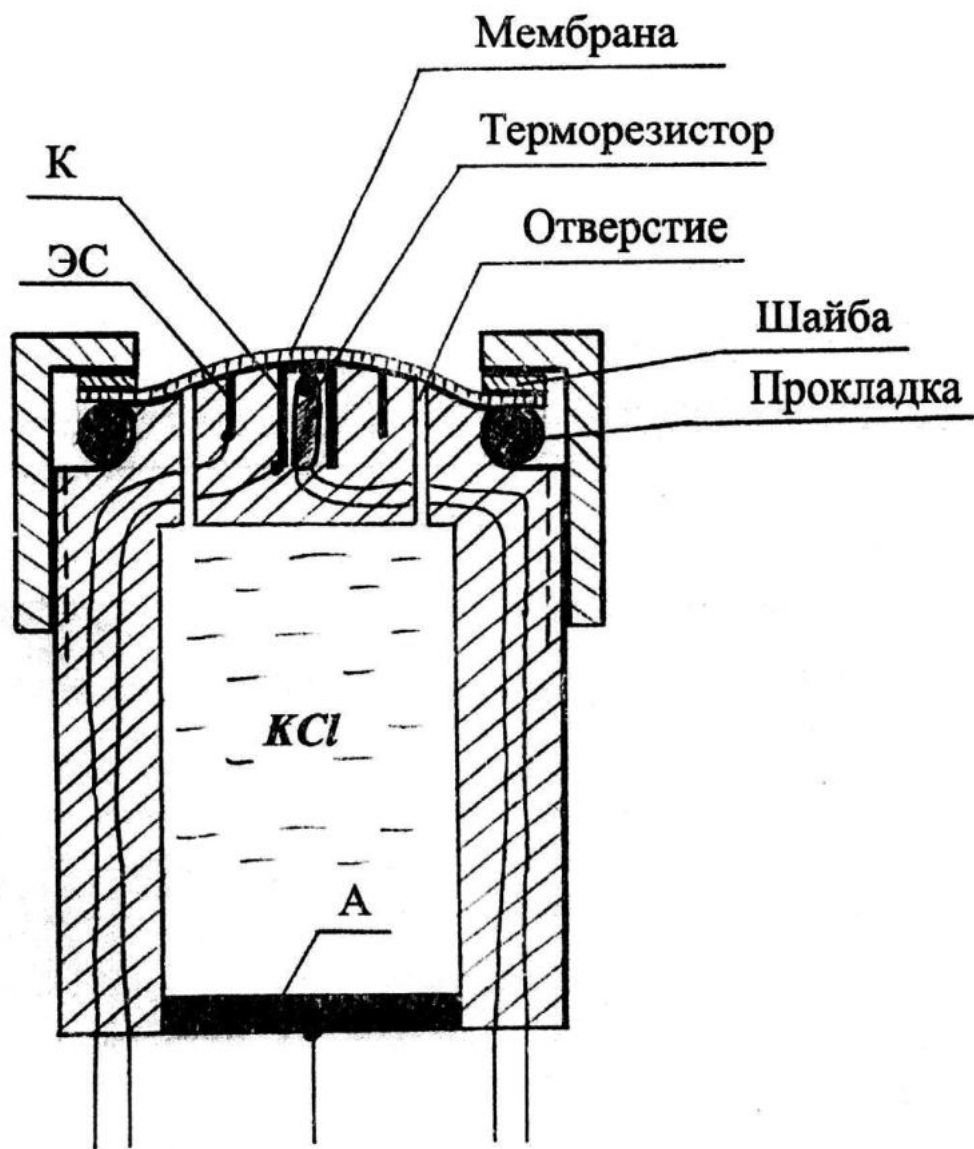


Рисунок 7 - Рабочая конструкция ПИПК

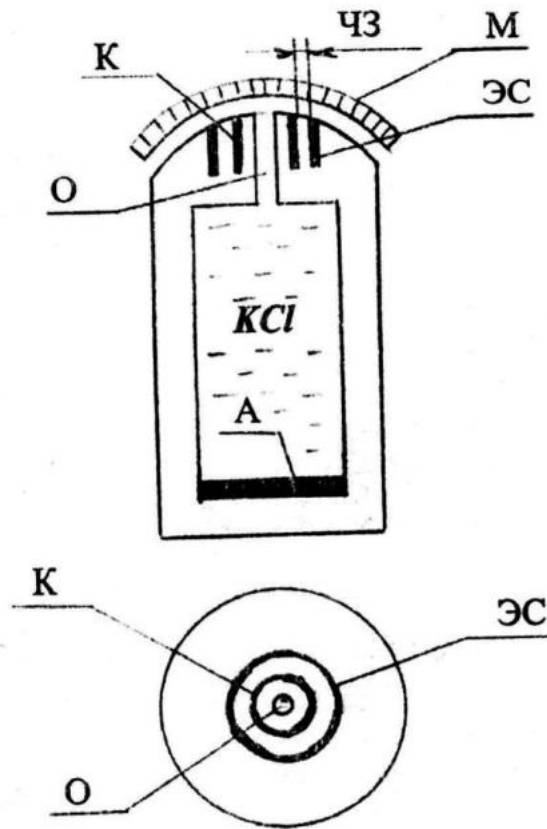


Рисунок 8 - Схема конструкции ПИПК с чувствительной зоной в виде слоя

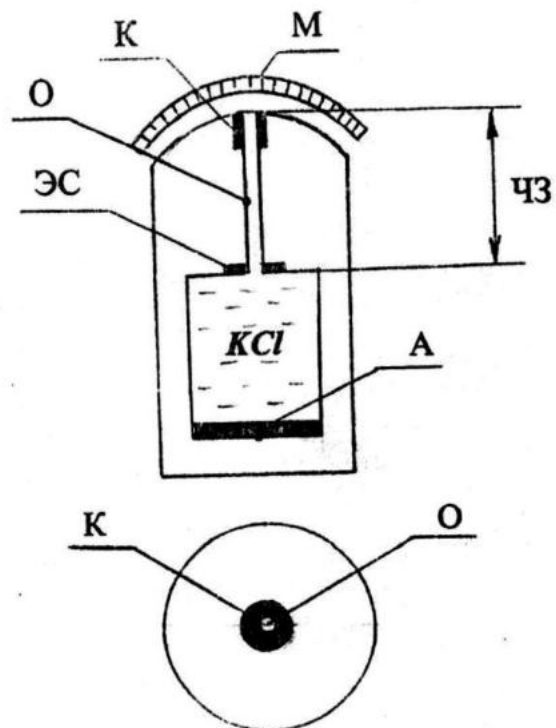


Рисунок 9 - Схема конструкции ПИПК с чувствительной зоной в виде капилляра

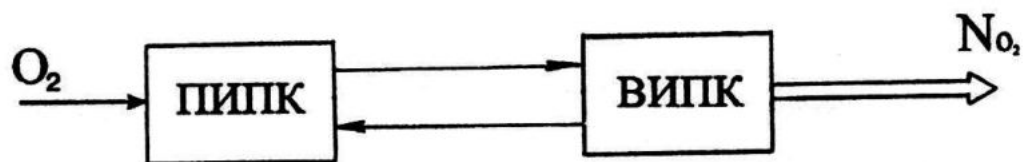


Рисунок 10 - Структурная схема канала измерения концентрации кислорода

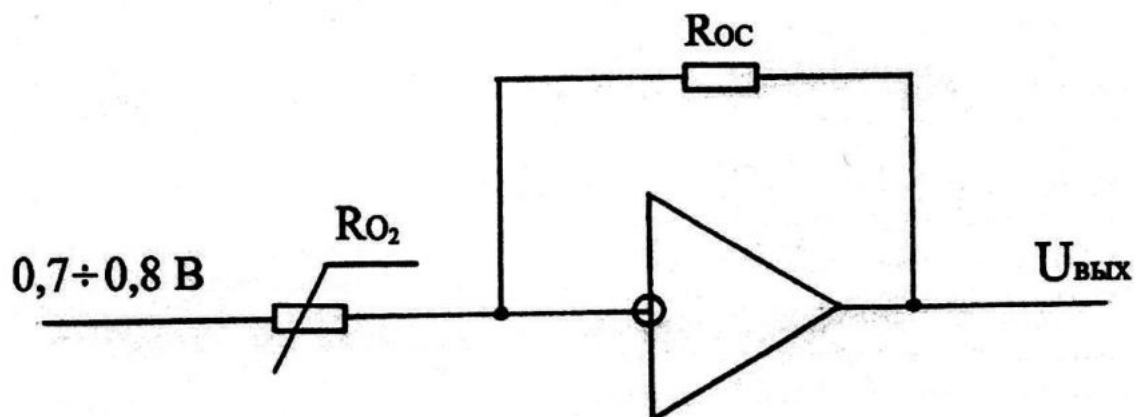


Рисунок 11 - Эквивалентная схема вторичного измерительного преобразователя

сферической, можно значительно повысить точность и ресурс модернизированного датчика.

Определим теперь требования к точности вторичного измерительного преобразователя канала измерения концентрации кислорода ВИПК.

На рис. 10 изображена структурная схема канала, состоящая из первичного измерительного преобразователя концентрации растворенного кислорода и вторичного измерительного преобразователя, принципиальная схема которого частично раскрыта на рис. 1. Стрелка, направленная от ВИПК к ПИПК говорит о том, что электронная часть схемы может обеспечивать датчику различные режимы работы.

Основной режим работы ПИПК – источник тока при фиксированном потенциале на электроде сравнения $0,7 \pm 0,8$ В.

Эквивалентная электрическая схема, содержащая сопротивление чувствительной зоны R_{O_2} и масштабирующее сопротивление обратной связи усилителя R_{oc} , представлена на рис. 11.

Значение R_{oc} подбирают так, чтобы при максимальной концентрации растворенного кислорода, т.е. при $R_{O_2} = \min$, выходное напряжение $U_{вых} \approx 5B$. Тогда максимальный используемый коэффициент передачи масштабирующего усилителя составит

$$K_{max} = \frac{R_{oc}}{R_{O_2}} = \frac{5B}{0,7 \pm 0,8B} = 7 \pm 6 \quad (7)$$

Из выражения (6) с учетом температурного коэффициента реально выполненной конструкции ($M \approx 5,6 \cdot 10^3$) получим, что чувствительность ПИПК в диапазоне температур $0 \pm 40^\circ\text{C}$ изменится примерно в 14 раз. А это значит, что прибор может просто не почувствовать изменение малых концентраций кислорода, которое обычно задается в ТЗ на измерительные комплексы в виде параметра – «разрешение». Обычно значение этого параметра лежит в пределах $0,01$ мл/л при диапазоне измерения концентрации растворенного кислорода 0 ± 10 мл/л. С учетом изменения чувствительности ПИПК значения разрешения и диапазона измерения концентрации кислорода, количество квантов выходного параметра ИК КРК должно быть 10 мл/л / ($0,01$ мл/л / 14) ≈ 14000 . А с учетом коэффициента давления K_p , который отражен в реальной модели ПИПК [8], и находится обычно в пределах $0,015 \pm 0,02$ ед/МПа, при максимальной глубине 2 км (20 МПа), количество квантов должно быть уже в $1,5$ раза больше, т.е. 21000 . А это значит, что

необходимая разрядность АЦП должна составить 15 разрядов.

Таким образом, если измерительный канал растворенного кислорода должен обеспечить погрешность в 1% в диапазоне рабочих температур $0 \pm 40^\circ\text{C}$, то, с учетом выше полученного максимального коэффициента передачи масштабирующего усилителя (7) и изменения чувствительности ПИПК в 14 раз, температурный коэффициент вторичного измерительного преобразователя (усилителя) должен быть не более 14 мкВ / $^\circ\text{C}$, а количество разрядов АЦП не менее 15 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Г.В., Лавров С.А., Рабинович М.Е., Светличный А.С. Первичные измерительные преобразователи океанографических параметров. Под ред. Ильичева В.И. - Владивосток. Из-во Дальневосточного университета, 1990. - С. 228.
2. Альперин В.З., Конник Э.И., Кузьмин А.А. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. - М., «Химия», 1975. - С. 83, 88, 95, 14, 84.
3. Хоровиц П., Холл У. Искусство схемотехники, Т.2, - М., «Мир», 1986. - 362 с.
4. Edward Wheeber "Sensors for in-situ Measurement of Dissolved Oxygen and Carbon Dioxide". Proceedings of the I.E.R.E. Conference on 12th to 15th September 1966.
5. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. - М., «Высшая школа», 1988. - С. 200.
6. Глестон С. Введение в электрохимию. Под ред. проф. Кабанова Б.Н. - М., «Иностранная литература», 1951. - С. 402 - 403.
7. Дыкман В.З., Калашников П.А. МИ 948-85. Методические указания. ГСН. Измерительные каналы концентрации растворенного в морской воде кислорода океанографических измерительных систем. Методика поверки, 1985.
8. Гайский В.А., Забурдаев В.И., Иванов А.Ф., Клидзио А.Н., Нечесин Е.Г., Никифоров Э.Г., Шаповалов Ю.И. Гидролого-химический зонд Исток-7: аппаратные и алгоритмически-программные решения. В сб. науч. трудов МГИ НАНУ «Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря». Конференция 29.09 - 3.10.1997 г., - Севастополь, п. Качивели (Крым), 1997.
9. Рабинович М.Е., Внуков Ю.Л. Методы измерения гидрохимических параметров и их применение в зондирующих комплексах МГИ НАН Украины. Препринт МГИ НАН Украины, - Севастополь, 1995.