

ELECTROCHEMICAL OXYGEN SENSOR FOR THE AQUATIC ENVIRONMENT

Pichkorskyi V.I., Buket O.I., Linyucheva O.V., Kushmyruk A.I.,
Kosogin O.V.

*National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute",
Kyiv, Peremogy av. 37, 03056*

An electrochemical two-electrode oxygen sensor of amperometric type for aqueous medium based on the Clark element has been developed. The sensor has axial symmetry. The sensor features a working electrode made of silver-plated copper wire, which is wound around a lead counter electrode. The insulator between the electrodes is a hydrophilic separator. The sensor is spontaneously impregnated with the solution to be analyzed in 15 minutes. The duration of the transition process is about 6 minutes. It is shown that in the presence of a membrane that limits the diffusion of oxygen, the sensor signal is determined mainly by the oxygen concentration and not by the electrical conductivity of the liquid medium.

Keywords: amperometric oxygen sensor; aqueous medium; lead anode; silver cathode; simplified design.

Електрохімічний сенсор кисню для водного середовища

Пічкорський В.І., Букет О.І., Лінючева О.В., Кушмирук А.І.,
Косогін О.В.

*Національний технічний університет України "Київський політехнічний
інститут ім. Ігоря Сікорського", Київ, пр. Перемоги 37*

Сучасний інтенсивний агропромисловий комплекс вимагає кількісного визначення вмісту кисню у воді стаціонарними й портативними приладами при вирощуванні водних рослин і тварин. Завдяки цьому забезпечується висока рентабельність виробництва. Доводиться контролювати води різного походження в різноманітних кліматичних умовах при варіативному вмісті

широкого спектру розчинених речовин і колоїдів. Це зумовлює постійну розробку нових та вдосконалення існуючих киснемірів, причому, на сьогодні перевага віддається більш складним системам, заснованим на оптичних [1] та електрохімічних принципах [2]. Проте загальновідома двоелектродна електрохімічна система Кларка (платина – водний розчин КОН- свинець) не втратила на сьогодні своєї актуальності після деяких модифікацій.

Мета роботи: модифікувати загальновідомий двоелектродний сенсор зі свинцевим анодом у напрямку здешевлення застосованих матеріалів, усунення спеціального електроліту й збільшення технологічності, а також дослідити його основні характеристики.

1. Методика експерименту

Досліди проводили з застосуванням двоелектродної комірки, яка відрізняється від загальновідомого елемента Кларка дешевшим робочим електродом з посрібленого мідного дроту діаметром 0.1 мм та осьовою симетрією, як показано на рис. 1.

Розроблений сенсор кисню є простим у виготовленні, оскільки робочий електрод (1) навивається на циліндричний свинцевий анод (2) поверх шару гідрофільного пористого сепаратора (3). Від оточуючого середовища електроди комірки ізолюються проникною для кисню мембраною (4) з полімерного матеріалу, наприклад, поліетиленової плівки товщиною 50 мкм. Мембрану навивали поверх робочого електрода у два оберти й фіксували полімерними заглушками (6), які закріплювали розплавленим поліпропіленом. До контактів (5) приєднується мікроамперметр.

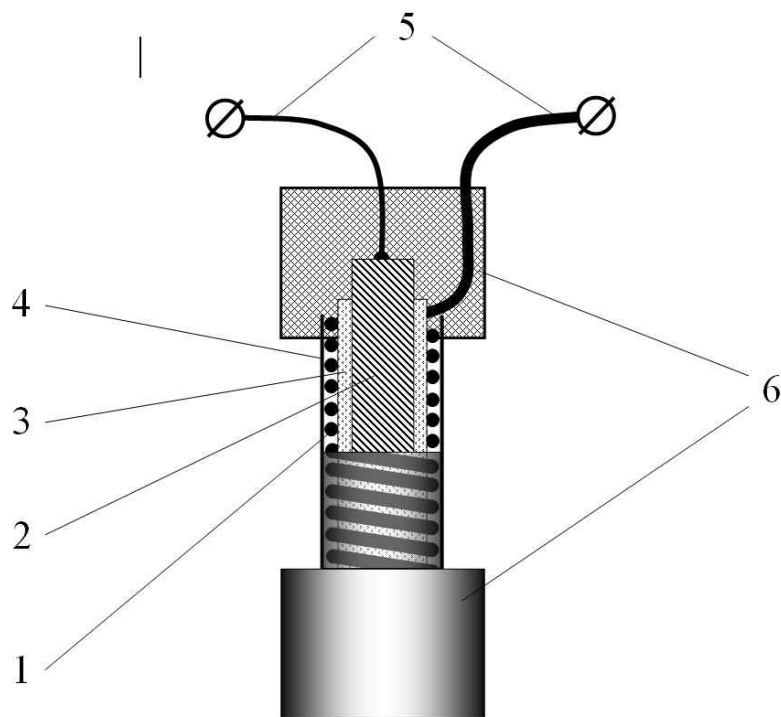


Рис. 1. Схема сенсора кисню для водного середовища: 1 – робочий електрод; 2 – допоміжний електрод; 3 – сепаратор; 4 – полімерна мембрана; 5 – струмопідводи; 6 – полімерні заглушки.

На відміну від елемента Кларка [1], розроблений сенсор спеціальним електролітом не просочувався. Електроліт проникає в попередньо гідрофілізовану комірку через нещільності прилягання мембрани. Гідрофілізація проводиться просоченням водогінною водою з наступним висушуванням й завершується за 15 хв після занурення сенсора в дослідне середовище.

Сенсор занурювали на глибину більше 50 мм в водний розчин об'ємом 1 дм³ в склій герметичній комірці з гідрозатвором, у яку подавали повітря або аргон для барботажу. Барботер розміщували вище рівня сенсора на 30 мм.

Вимірювання потенціалу свинцевого допоміжного електрода відносно хлор-срібного електрода показали відхилення його потенціалу під струмом від стаціонарного значення не більше ніж на 2 мВ при струмах до 200 мкА у всіх використаних розчинах. Тобто, допоміжний електрод є малополяризованим і дозволяє проводити коректні дослідження у двоелектродному режимі.

Досліди проведено при температурі 21 °С окрім спеціально означених випадків.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Сенсор наведеної на рис. 1 схеми спершу випробовували без поліетиленової мембрани.

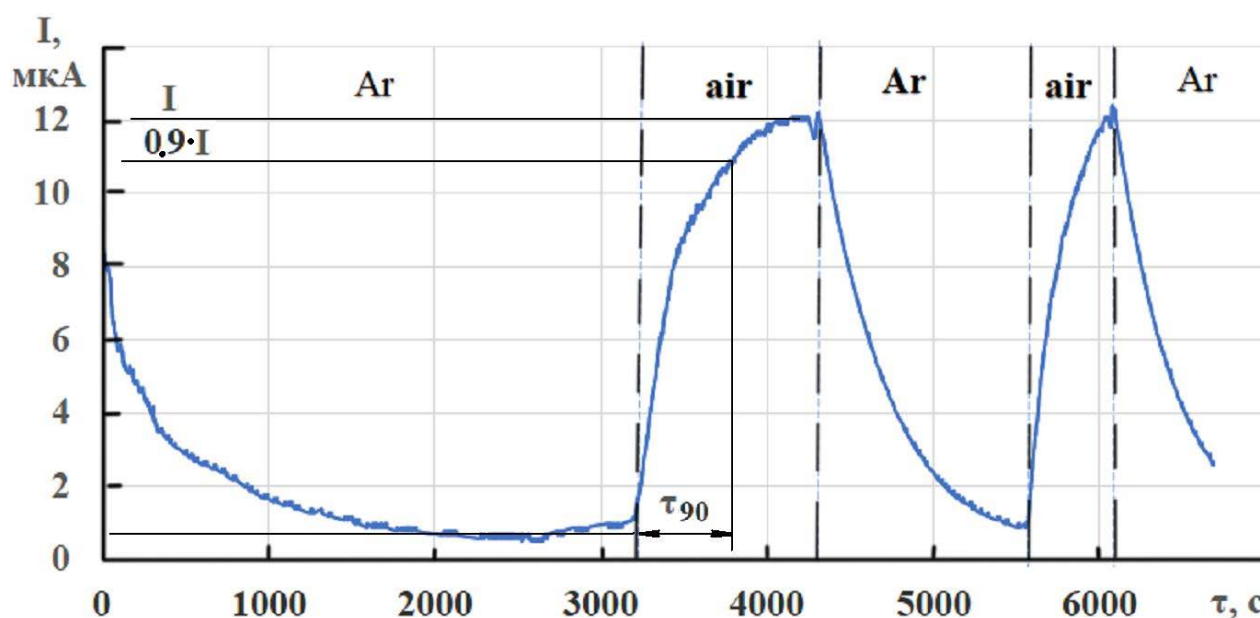


Рис. 2. Перехідна характеристика сенсора кисню з робочим електродом 140 мм без полімерної мембрани у питній водогінній воді

При ефективній поверхні робочого електрода, яка відповідає дротині довжиною 140 мм, у водогінній воді з київської мережі сенсор генерує струмовий сигнал відповідно до перехідної характеристики з рис. 2, де тривалість перехідного процесу τ_{90} (вихід на 90 % сталого сигналу) на появу

кисню після аргону становить 295 с для першого пуску повітря. Для другого пуску повітря аналогічно визначаємо $\tau_{90} = 177$ с. Після кількаразового “тренування” сенсора відповідно до методики з рис. 2 тривалість перехідного процесу знижується до приблизно 150 с (на рис. 2 не наведено).

Корисний аналітичний сигнал на рис. 2 становить 11,4 мкА при фоновому струмі за барботажу аргону 0.6 мкА. Даний сигнал відповідає концентрації насичення води киснем при його парціальному тиску 0.206 ± 0.006 атм. Величина похибки ± 0.006 атм відповідає коливанням атмосферного тиску в межах менше $\pm 3\%$ навколо нормального для Києва значення 745 мм рт. ст., тобто, в діапазоні близько 725...765 мм рт. ст., який з запасом включає всі можливі зміни барометричного тиску в межах Києва за будь-якої погоди.

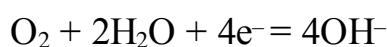
Провели серію експериментів для визначення впливу площі поверхні робочого електрода на величину струмового сигналу, для чого випробовували по два сенсори з довжиною робочого електрода (навитого на допоміжний свинцевий електрод поверх сепаратора) 220, 440 та 660 мм за методикою відповідною рис. 2. Робочий електрод потрійної довжини виготовляли попередньо скрутивши три дротинки в один канатик. Результати трьох-чотирьох випробувань усереднили і подали в табл. 1.

З табл.1 видно, що струмові сигнали сенсорів в ідентичних умовах є прямо пропорційними площі робочого електрода, що прямо вказує на адекватне функціонування електрохімічної комірки за умови малої поляризованості допоміжного електрода. З табл.1 також видно, що навивання робочого електрода однією дротинкою чи канатиком мало впливає пропорційність сигналу до площі поверхні. Деяке її зниження при застосуванні канатика може бути пов'язане не стільки з самоекрануванням його поверхні, як зі збільшенням відстані між частиною поверхні робочого електрода й свинцевого анода, що в умовах низької електропровідності середовища суттєво впливає на внесок омичного опору в генерування сигналу.

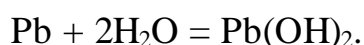
Табл.1. Довжини і способу виготовлення робочого електрода та наявності поліетиленової мембрани на стаціонарний сигнал сенсора у водогінній питній воді

Наявність мембрани	Аналітичний сигнал (без фонового), мкА		
	Робочий електрод 220 мм	Робочий електрод 440 мм	Робочий електрод 660 мм (канатиком)
є	4.5	8.2	11.1
немає	21.1	40.0	55.7

Застосована поліетиленова мембрана сповільнює дифузійний транспорт кисню у приблизно п'ять разів. При цьому, відновлення кисню на робочому електроді за реакцією



супроводжується підвищенням рН, а окиснення свинцю допоміжного електрода іде до утворення малорозчинного гідроксиду



Наявність мембрани дозволяє очікувати повне утримання утворених гідроксил-іонів (гідратований радіус яких більше молекули кисню) в межах електрохімічної комірки, завдяки чому іони свинцю мають гідролізувати не виходячи в оточуюче середовище й не мають його забруднювати.

За наявності застосованої мембрани тривалість перехідного процесу “тренуваного” датчика зростає до 350 с. Загалом, можна стверджувати, що така мембрана є доцільним засобом для нівелюванні відмінностей між аналізованими водними середовищами, оскільки сповільнення нею дифузії

кисню матиме першочерговий вплив на величину струмового сигналу порівняно з електропровідністю розчинів.

Випробовування розробленого сенсора в водних розчинах з різного хімічного складу наведені у табл.2, порівняння даних якої з довідковими властивостями обраних електролітів вказує, що на величину струмових сигналів більш впливає не їх електропровідність, а вплив ефекту висолювання газів на концентрацію кисню у розчині.

Табл.2. Стаціонарний сигнал сенсора з 440 мм робочим електродом і мембраною у розчинах різного складу

№	Електроліт		Сигнал сенсора, мкА
	найменування	концентрація, М	
2	вода питна водогінна	–	8,2
3	оцтова кислота	0.05	12,2
4	натрію гідрокарбонат	0.05	11,5
5	натрію хлорид	0.05	6,3
6	натрію хлорид	0.51 (30 г/л)	4,7
7	натрію хлорид	5.1	2,0

Проведені температурні випробування, за яких сенсор розміщували у питній водогінній воді відстояній при 21 °С, та охолодженій до 16 °С з допомогою зануреного титанового трубчатого теплообмінника. Зареєстровано зниження стаціонарного сигналу від 8,2 мкА до 6.0 мкА. Це відповідає приблизно 5 % сигналу на 1 °С, що є характерною ознакою уповільненої дифузії відновлюваної речовини у рідкому середовищі або у поліетиленовій мембрані й підтверджує функціонування сенсора в амперметричному режимі.

3. Висновки

Розроблено амперметричний двоелектродний сенсор кисню для водного середовища на основі елемента Кларка. Сенсор відрізняється більшою технологічністю й дешевшим робочим електродом з посрібленого мідного дроту, а також відсутністю спеціального електроліту. Електролітом є водний розчин, який піддається аналізу й самовільно просочує електрохімічну комірку сенсора за 15 хв. Показано, тривалість перехідного процесу сенсора після деякого тренування становить близько 6 хв, що є достатнім для застосування в водному господарстві, а чутливість достатня для визначення кисню в широкому діапазоні. Доведено функціонування сенсора в режимі сповільненої дифузії кисню, що гарантує лінійну залежність струмового сигналу від концентрації й дозволяє застосовувати для калібрування водогінну воду у рівновазі з повітрям по вмісту кисню.

Література

- [1] Y. Yuan, H. Peng, J. Ping, X. Wang, F. You. Pyrene-Micelle Sensor for Fluorescent Oxygen Sensing // Laboratory of Luminescence and Optical Information. – Open Access Volume 2015. – Article ID 245031. – 6 p. – <https://doi.org/10.1155/2015/245031>
- [2] H.H. Hassana, I.H.A. Badra, H.T.M. Abdel-Fatahb, E.M.S. Elfekyc, A.M. Abdel-Aziz. Low cost chemical oxygen demand sensor based on electrodeposited nano-copper film // Arabian Journal of Chemistry. – 2018. – V.11, Issue 2. – P. 171-180.