

Krzysztof SUCHOCKI

POLITECHNIKA GDAŃSKA, KATEDRA INŻYNIERII BIOMEDYCZNEJ

Koncepcja zwiększenia dokładności czujnika tlenu rozpuszczonego

Dr inż. Krzysztof SUCHOCKI

Adiunkt w Katedrze Inżynierii Biomedycznej na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Tematyka badawcza : nowe metody oznaczeń elektrochemicznych, czujniki elektrochemiczne.



e-mail: krzysztof.suchocki@wp.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono modyfikację konstrukcji elektrochemicznego czujnika do pomiaru stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie. Modyfikacja ta opiera się na zastosowaniu dodatkowych elektrod w pobliżu elektrody pracującej czujnika. Prowadzi to do zmniejszenia gradientu potencjału pola elektrycznego i tym samym prowadzi do zmniejszenia prądu migracyjnego czujnika, która jest główną składową zakłócającą mierzonego prądu. Jej zmniejszenie prowadzi do wzrostu dokładności oraz rozdzielczości wykonywanych oznaczeń stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie.

Słowa kluczowe: pomiary elektrochemiczne.

A concept of an increased accuracy sensor of oxygen**Abstract**

Modification of construction of the sensor that measures level of the oxygen dissolved in water is described. This modification concerns application of additional electrodes placed close to the working electrode of the sensor. Such electrodes cause decrease of a gradient of the electric field potential, what finally results in decrease of migration current of the sensor and increase accuracy of a level of oxygen dissolved in water reading.

Keywords: electrochemical measurements.

1. Wstęp

Pomiary stężenia tlenu są jednymi z najczęściej wykonywanych pomiarów w ochronie środowiska naturalnego. Na podstawie wyników ich pomiarów oceniany jest stan wody i ścieków. Najczęściej czujnikami wykorzystywanymi w tych pomiarach są czujniki elektrochemiczne budowane na podstawie koncepcji Clarka. Ich największą zaletą jest prostota konstrukcji, zaś wadą stosunkowo mała dokładność wykonywanych pomiarów. Dlatego też, z uwagi na duże znaczenie tego pomiaru, ciągle opracowywane są nowe konstrukcje czujników, które pozwoliłyby na zwiększenie dokładności wykonywanych pomiarów i ich pełną automatyzację [1-2].

2. Elektrochemiczne czujniki stężenia tlenu

Czujnik tlenu zbudowany według koncepcji Clarka ma najczęściej dwie metalowe elektrody pomiarowe : elektrodę pracującą i przeciwelektrodę, co pokazano na rysunku 1. Obie elektrody pomiarowe czujnika zanurzone są w roztworze elektrolitu podstawowego, który znajduje się w komorze pomiarowej czujnika. Elektrolit ten jest odseparowany od badanej cieczy membraną polimerową. Membrana rozdzielająca jest elementem separującym, który całkowicie przepuszcza cząsteczki tlenu, a zatrzymuje wszystkie jony i cząsteczki znajdujące się w badanym roztworze.



Rys. 1. Elektrody pomiarowe typowego czujnika tlenu według koncepcji Clarka
Fig. 1. Measuring electrodes of the typical oxygen sensor in accordance to Clark's conception

Sygnałem wyjściowym tych przetworników jest prąd, którego wartość opisuje poniższa zależność

$$i(t) = i_{dyf}(t) + i_{migr}(t) + i_c(t), \quad (1)$$

co można także zapisać jako

$$i(t) = AF \sum_{i=1}^n z_i D_i \nabla C_i|_{WE} + AF^2 \sum_{i=1}^n z_i^2 u_i C_i|_{WE} \nabla U|_{WE} + C_{DL} \frac{dU_{pol}}{dt} + U_{pol} \frac{dC_{DL}}{dt}, \quad (2)$$

gdzie :

- F - stała Faradaya,
- z_i - wartościowość jonu i ,
- D_i - współczynnik dyfuzji jonu i ,
- $C_i|_{WE}$ - stężenie jonu i na powierzchni elektrody pracującej czujnika,
- $\nabla C_i|_{WE}$ - gradient stężenia jonu i na powierzchni elektrody pracującej czujnika,
- u_i - ruchliwość,
- $\nabla U|_{WE}$ - gradient potencjału pola elektrycznego na powierzchni elektrody pracującej czujnika,
- C_{DL} - pojemność warstwy podwójnej,
- U_{pol} - napięcie polaryzujące elektrodę pracującą czujnika.

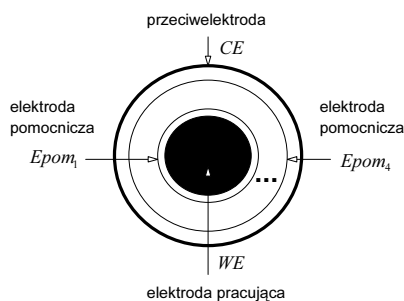
Wartość pierwszej składowej, oznaczonej jako prąd dyfuzyjny $i_{dyf}(t)$, jest determinowana przez stężenie cząsteczek tlenu w elektrolicie podstawowym znajdującym się w komorze elektrolitu czujnika. Drugą składową rejestrowanego prądu jest prąd migracyjny $i_{migr}(t)$. Jest on uwarunkowany ruchem jonów elektrolitu podstawowego i cząsteczek tlenu w polu elektrycznym, wytworzonym pomiędzy elektrodami czujnika. Kolejną, trzecią składową mierzonego prądu jest prąd pojemnościowy $i_c(t)$.

Jedną z głównych wad tych czujników, poza koniecznością ich okresowej, uciążliwej kalibracji jest duża wartość sygnału zerowego. Sygnałem tym jest prąd migracyjny związany z zastosowanym elektrolitem podstawowym. Wartość tego prądu jest uzależniona od gradientu potencjału pola elektrycznego $\nabla U|_{WE}$ na powierzchni elektrody pracującej czujnika oraz od stężenia zastosowanego elektrolitu podstawowego C_i . Wartość gradientu potencjału elektrycznego ∇U czujnika jest ściśle związana z konstrukcją czujnika tzn. liczbą elektrod pomiarowych, odległością między nimi oraz ich rozmiarami geometrycznymi. Kolejną wadą tych czujników jest występowanie składowej pojemnościowej mierzonego prądu. Wartość tej składowej, z uwagi na zmiany w czasie wartości pojemności warstwy podwójnej C_{DL} metalowej elektrody pracującej czujnika oraz niestabilność jego napięcia zasilania, $\frac{dU_{pol}}{dt} \neq 0$, może być znacznie większa niż składowa dyfuzyjna mierzonego prądu.

Z uwagi na te ograniczenia w zaproponowano modyfikację konstrukcji, które prowadzi do znacznej poprawy właściwości metrologicznych czujnika tlenu.

3. Modyfikacja konstrukcji czujnika tlenu

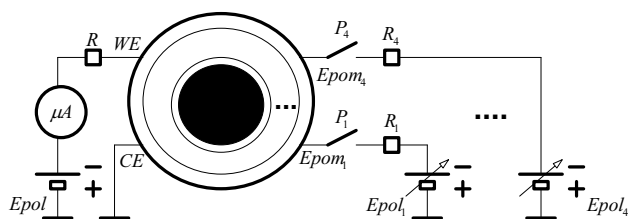
Modyfikacja konstrukcji sprowadza się do wprowadzenia kilku elektrod pomocniczych $Epom$. W zaproponowanym rozwiązaniu przewidziano zastosowanie czterech elektrod pomocniczych $Epom_1, Epom_2, Epom_3, Epom_4$, które są umieszczone w pobliżu elektrody pracującej WE czujnika i spolaryzowane potencjałem elektrycznym. Struktura czujnika została pokazana na rysunku 2.



Rys. 2. Zmodyfikowana struktura czujnika stężenia tlenu z dodatkowymi elektrodami pomocniczymi

Fig. 2. Modified structure of the sensor that measures the level of oxygen supplied with additional auxiliary electrodes

Układ pomiarowy zmodyfikowanego czujnika został przedstawiony na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat układu pomiarowego

Fig. 3. The scheme of the measurement system

Układ ten składa się z dwóch części. W skład części pomiarowej wchodzi źródło napięcia polaryzującego E_{pol} , rezystor R ograniczający prąd oraz mikroamperomierz μA . Elektroda pracująca WE czujnika spolaryzowana jest napięciem ujemnym ze

źródła napięcia E_{pol} o wartości, która zapewnia przebieg na jej powierzchni reakcji redukcji cząsteczek tlenu rozpuszczonego.

W wersji rozbudowanej czujnik może mieć cztery obwody pomocnicze. Każdy z obwodów pomocniczych składa się ze źródła napięcia stałego o regulowanej wartości $E_{pol}|_{i=1 \div 4}$, rezystora $R_i|_{i=1 \div 4}$ ograniczającego prąd w obwodzie oraz włącznika $P_i|_{i=1 \div 4}$. Poszczególne obwody włączane są włącznikami $P_i|_{i=1 \div 4}$. Włączenie obwodu lub też obwodów pomocniczych powoduje spolaryzowanie odpowiedniej elektrody lub elektrod pomocniczych potencjałem elektrycznym i w konsekwencji zmniejszenie gradientu potencjału pola elektrycznego $\nabla U|_{WE}$ na powierzchni elektrody pracującej WE czujnika. Zmniejszenie zaś gradientu potencjału pola elektrycznego, zgodnie z zależnością (2), prowadzi do zmniejszenia wartości prądu migracyjnego, który jest składową zakłócającą wykonanie poprawnego, dokładnego pomiaru wartości stężenia tlenu rozpuszczonego.

4. Rozkład stężenia jonów

W ogólnym przypadku całkowity strumień jonów do powierzchni czujnika tlenu jest sumą dwóch składowych

$$N_i = N_i^{DYFUZYJNY} + N_i^{MIGRACYJNY} \quad (3)$$

Pierwszy składnik - strumień dyfuzyjny opisany jest zależnością

$$N_i^{DYFUZYJNY} = D_i \nabla C_i \quad (4)$$

zaś drugi składnik - strumień migracyjny

$$N_i^{MIGRACYJNY} = z_i F u_i C_i \nabla U \quad (5)$$

Całkowity strumień N_i jonów i elektrolitu czujnika opisany jest zależnością

$$N_i = D_i \nabla C_i + z_i F u_i C_i \nabla U \quad (6)$$

Rozkład stężenia C_i jonów w objętości roztworu w funkcji czasu t określony jest przez dywergencję strumienia N_i

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla N_i + R_i \quad (7)$$

Przyjmując, że w elektrolicie nie przebiega reakcja chemiczna, tzn. $R_i = 0$ oraz współczynnik dyfuzji D_i jonów i ma wartość stałą, $\nabla D_i = 0$, równanie transportu jonów upraszcza się do postaci

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + z_i F u_i \nabla C_i \nabla U + z_i F u_i C_i \nabla^2 U \quad (8)$$

Przy założeniu, że stężenie elektrolitu podstawowego zastosowanego w czujniku tlenu znacznie przekracza stężenie cząsteczek tlenu, transport cząsteczek tlenu w komorze elektrolitu determinowany jest wyłącznie zjawiskiem dyfuzji i opisany jest równaniem

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i \quad (9)$$

Transport jonów elektrolitu podstawowego jest określony wyłącznie zjawiskiem migracji, co opisuje równanie

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = z_i F u_i \nabla C_i \nabla U + z_i F u_i C_i \nabla^2 U \quad (10)$$

jednak ze względu na znaczne stężenie elektrolitu podstawowego, co powoduje, że $\nabla C_i = 0$, równanie (10) modyfikuje się do postaci

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = z_i F u_i C_i \nabla^2 U. \quad (11)$$

5. Rozkład pola elektrycznego

Rozkład pola elektrycznego między elektrodami czujnika tlenowego, które zanurzone są do roztworu elektrolitu podstawowego wyznaczany jest na podstawie równania (3) określającego wartość strumienia N_i jonów i oraz warunku elektroneutralności w objętości roztworu, co w konsekwencji prowadzi do zależności

$$\frac{\partial}{\partial t} F \sum_i z_i C_i = -F \nabla \sum_i z_i N_i. \quad (12)$$

Przyjmując, że transport jonów w komorze elektrolitu czujnika następuje w wyniku transportu migracyjnego rozkład pola elektrycznego opisany jest zależnością

$$F^2 \sum_i z_i^2 u_i C_i \nabla^2 U = 0. \quad (13)$$

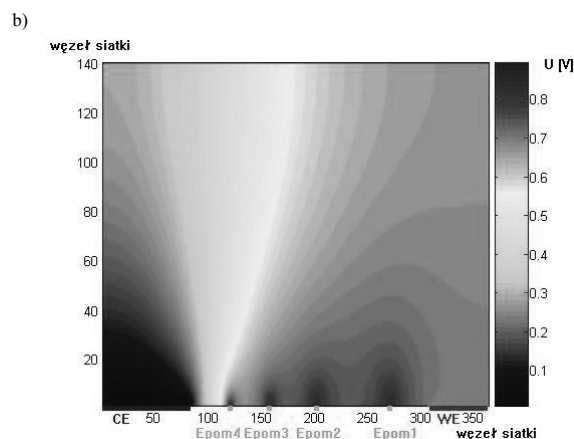
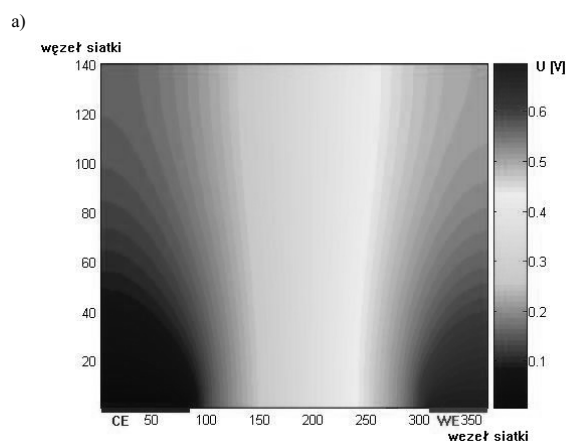
6. Wyniki symulacji numerycznych

W celu przeanalizowania pracy zmodyfikowanej konstrukcji czujnika tlenu, stosując metodę elementów skończonych, zostały opracowane modele numeryczne rozkładu stężenia cząsteczek tlenu oraz rozkładu potencjału pola elektrycznego. Symulacje te zostały wykonane dla przypadku tradycyjnej, dwuelektrodowej konstrukcji czujnika tlenu oraz konstrukcji zmodyfikowanej, w której zastosowano jedną, dwie, trzy i cztery elektrody pomocnicze.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono rozkłady potencjału pola elektrycznego i jego gradientu dla przypadku dwuelektrodowej konstrukcji czujnika i konstrukcji zmodyfikowanej, wykorzystującej cztery elektrody pomocnicze $E_{pom_i}|_{i=1,4}$.

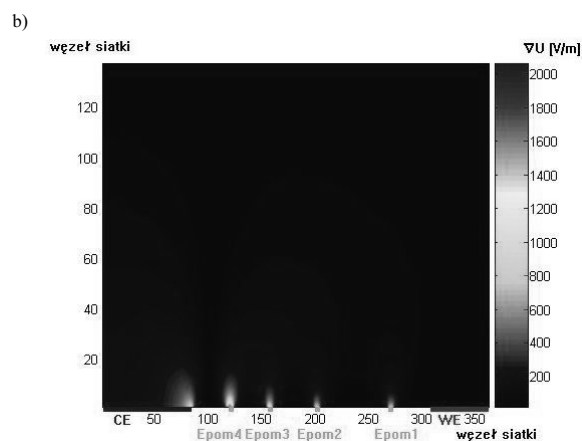
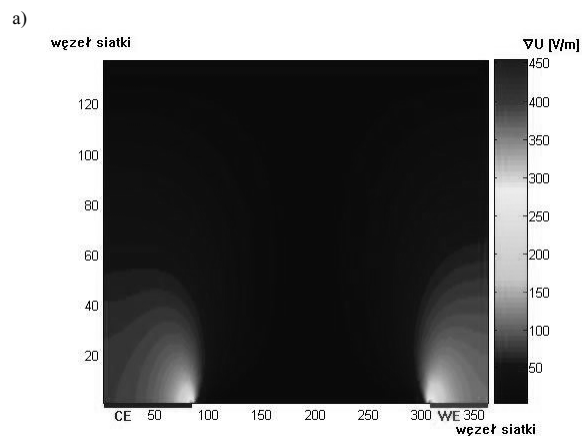
Z zamieszczonych wyników symulacji numerycznych widać, że na rozkład potencjału pola elektrycznego oraz jego gradientu wpływa liczba zastosowanych elektrod pomocniczych i wartość ich potencjałów elektrycznych. Zauważono także, że rozkład tych wielkości w niewielkim stopniu zależy także od grubości zastosowanych elektrod pomocniczych.

Natomiast wyniki wykonanych symulacji numerycznych rozkładu stężenia tlenu pokazują, że zmodyfikowanie konstrukcji czujnika ma wpływ na zmianę rozkładu stężenia w objętości komory elektrolitu. Wprowadzone modyfikacje prowadzą do zmniejszenia gradientu stężenia tlenu na powierzchni elektrody pracującej WE , co pokazano na rysunku 6.



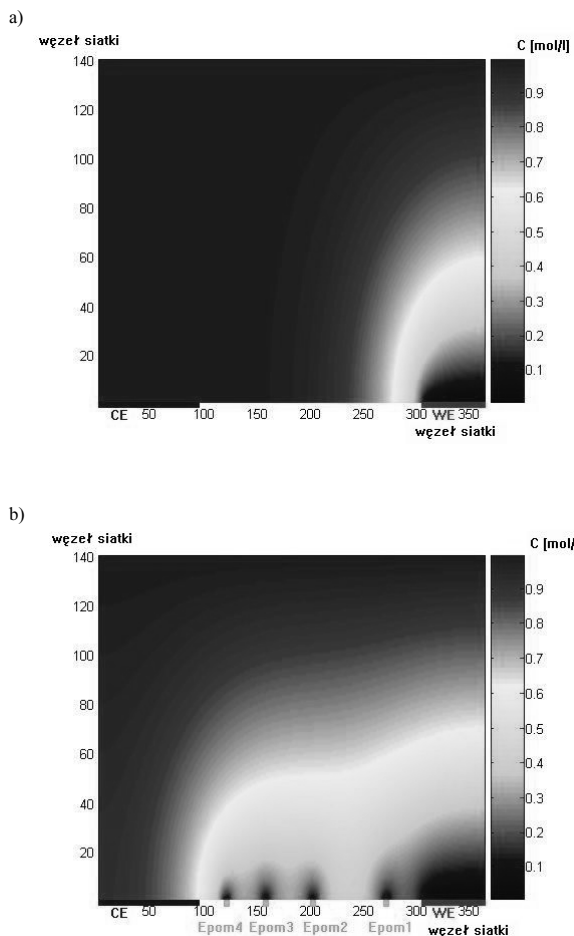
Rys. 4. Rozkład gradientu potencjału pola elektrycznego dla przypadku, gdy $U_{pol} = -0,7V$ a) czujnik tlenu bez elektrod pomocniczych; (b) czujnik z czterema elektrodami pomocniczymi $E_{pom_i}|_{i=1,4}$ spolaryzowanymi potencjałem $E_{pol_i}|_{i=1,4} = -0,9V$

Fig. 4. Decomposition of gradient of the potential of electric field for the case, where $U_{pol} = -0,7V$ a) oxygen sensor without additional auxiliary electrodes; (b) sensor supplied with four additional auxiliary electrodes $E_{pom_i}|_{i=1,4}$ polarized by the potential $E_{pol_i}|_{i=1,4} = -0,9V$



Rys. 5. Rozkład gradientu potencjału pola elektrycznego dla przypadku, gdy $U_{pol} = -0,7V$ a) czujnik tlenu bez elektrod pomocniczych; (b) czujnik z czterema elektrodami pomocniczymi $E_{pom_i}|_{i=1,4}$ spolaryzowanymi potencjałem $E_{pol_i}|_{i=1,4} = -0,9V$

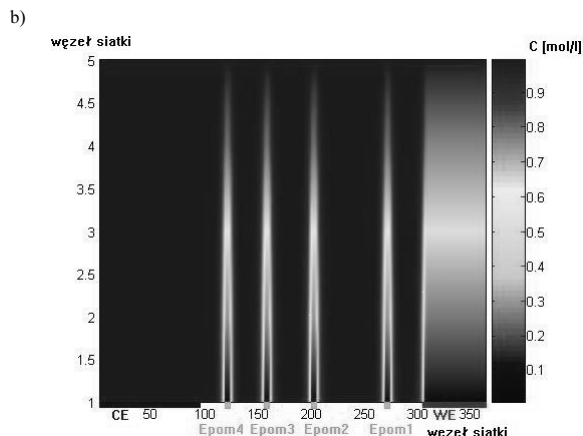
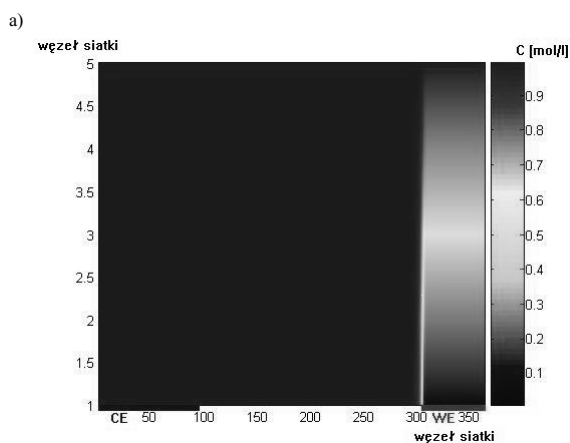
Fig. 5. Decomposition of gradient of the potential of electric field for the case, where $U_{pol} = -0,7V$ a) oxygen sensor without additional auxiliary electrodes; (b) sensor supplied with four additional auxiliary electrodes $E_{pom_i}|_{i=1,4}$ polarized by the potential $E_{pol_i}|_{i=1,4} = -0,9V$



Rys. 6. Rozkład stężenia cząsteczek tlenu w komorze elektrolitu dla przypadku, gdy $U_{pol} = -0,7V$ a) czujnik tlenu bez elektrod pomocniczych; b) czujnik z czterema elektrodami pomocniczymi $Epom_{i=1,4}$ spolaryzowanymi potencjałem $Epol_{i=1,4} = -0,9V$

Fig. 6. Decomposition of the level of oxygen molecules within the chamber of electrolyte for the case, where $U_{pol} = -0,7V$ a) oxygen sensor without additional auxiliary electrodes; b) sensor supplied with four additional auxiliary electrodes $Epom_{i=1,4}$ polarized by the potential $Epol_{i=1,4} = -0,9V$

Jak widać, w przypadku przyjętej odległości membrany od powierzchni elektrod czujnika, modyfikacja rozkładu stężenia tlenu jest znaczna i mogłaby zakłócać pomiar. Jednak w stosowanych konstrukcjach czujników tlenu membrany polimerowe znajdują się tuż przy powierzchni elektrody pracującej tak, aby jak najbardziej ograniczyć warstwę elektrolitu pomiędzy membraną a elektrodą.



Rys. 7. Rozkład stężenia cząsteczek tlenu w komorze elektrolitu przy zmniejszeniu rozmiarów komory elektrolitu dla przypadku, gdy $U_{pol} = -0,7V$ a) czujnik tlenu bez elektrod pomocniczych; b) czujnik z czterema elektrodami pomocniczymi $Epom_{i=1,4}$ spolaryzowanymi potencjałem $Epol_{i=1,4} = -0,9V$

Fig. 7. Decomposition of the level of oxygen molecules within the chamber of electrolyte, with reduced size of the chamber for the case, where $U_{pol} = -0,7V$ a) oxygen sensor without additional auxiliary electrodes; b) sensor supplied with four additional auxiliary electrodes $Epom_{i=1,4}$ polarized by the potential $Epol_{i=1,4} = -0,9V$

Z wykonanych dla takiego przypadku symulacji numerycznych, które pokazano na rysunku 7 widać, że zmniejszenie odległości między elektrodami czujnika i membraną separującą korzystnie wpływa na rozkład stężenia tlenu. Zaobserwowano zmniejszenie wpływu dodatkowych elektrod na wartość stężenia i jego gradient na powierzchni elektrody pracującej czujnika. Tym samym, wprowadzone modyfikacje konstrukcji nie ograniczą wartości prądu dyfuzyjnego czujnika.

7. Podsumowanie

Z przytoczonych wyników wykonanych symulacji numerycznych wynika jednoznacznie, że zastosowanie dodatkowych, spolaryzowanych potencjałem elektrycznym elektrod pomocniczych zmienia rozkład potencjału pola elektrycznego w pobliżu powierzchni elektrody pracującej w taki sposób, że powoduje to zmniejszenie wartości gradientu potencjału pola elektrycznego na jej powierzchni. To zaś, jak pokazuje zależność (2), prowadzi do zmniejszenia wartości prądu migracyjnego czujnika tlenu.

Zwiększenie udziału składowej dyfuzyjnej w prądzie mierzonym pozwoli na zwiększenie dokładności wykonywanych pomiarów stężenia tlenu.

Następnym krokiem w pracach nad modyfikacją konstrukcji czujnika tlenu będzie opracowanie, na podstawie wykonanych symulacji numerycznych, prototypu czujnika i wykonanie pomiarów weryfikujących jego własności metrologiczne.

8. Literatura

- [1] S. Hermann, W. Vonau, F. Gerlach, H. Kaden, „Miniaturized sensor module for in-situ control of waters”, *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, (1998) 215-217,
- [2] H. Kaden, S. Hermann, W. Oelßner, “Miniaturisierte planare und zylindrische Sauerstoffsensoren für zellbiologische Untersuchungen DEHEMA-Jahrestagungen’ 99-17. Jahrestagung der Biotechnologen. Kurzfassungen Badn I, s. 250.