Pomiar ciągły niskich stężeń rozpuszczonego tlenu

EBBE HÖFFNER, *OxyGuard International A/S*

tłum. Marcin Kolankowski, *J+J AUTOMATYCY Janusz Mazan*

Artykuł ten nie traktuje o dobrze znanych szczegółach, takich jak instalacja, przygotowanie próbek, kompensacja temperatury i ciśnienia. Zamiast tego przedstawione są podstawy teoretyczne oraz główne różnice pomiędzy dwoma najpopularniejszymi typami czujników. Jednym z celów jest także próba objaśnienia kilku popularnych błędów.

J+J AUTOMATYCY Janusz Mazan
80-388 Gdańsk ul. Beniowskiego 2E5
BIURO TECHNICZNO-HANDLOWE
80-259 Gdańsk ul. Obywatelska 1
tel./fax: +48 (058) 520-27-26
NIP: 584-165-64-40 REGON:192813850
www.oxyguard.pl biuro@oxyguard.pl

TERMINOLOGIA:

Ponad **99%** używanych w dzisiejszych czasach narzędzi zawiera czujniki typu polarograficznego. Czujniki te to urządzenia amperometryczne, generujące prąd elektryczny podczas pomiaru tlenu.

Na te **99%** składają się dwa typy czujników; komora **Clarka** oraz komora **Mackeretha**.

Zdarza się często, że komora **Clarka** nazywana jest polarograficzną, a komora **Mackeretha** galwaniczną. Jest to błąd, ponieważ oba typy są czujnikami polarograficznymi, jako iż posiadają parę spolaryzowanych elektrod. Jak zostanie wykazane później, nazwa "galwaniczny" dobrze pasuje do komory **Mackeretha**, jednak nie należy rezerwować terminu "polarograficzny" jedynie dla komory **Clarka**.

Pokryty membraną czujnik polarograficzny (**MCPOS**) zawiera katodę i anodę zanurzone w elektrolicie oraz zasłonięte przepuszczającą gaz membraną, która styka się z katodą.

Obie elektrody spolaryzowane są do potencjału ok **180mV**. Jakikolwiek tlen w pobliżu katody jest szybko redukowany tworząc warstwę płynu pozbawioną tlenu pomiędzy katodą a membraną.

Dopóki mierzona próbka zawiera jakikolwiek tlen, ciśnienie w próbce będzie wyższe od ciśnienia wewnątrz czujnika. Dążąc do wyrównania ciśnie tlen będzie przenikał przez membranę do katody.

Innymi słowy mechanizm działania napędzany jest przez ciśnienie cząstkowe tlenu w próbce.

RÓŻNICE POMIĘDZY CZUJNIKIEM CLARKA A CZUJNIKIEM MACKERETHA:

Czujnik **Clarka**, opatentowany w **1956** roku, posiada wykonaną ze srebra anodę oraz katodę ze złota. Elektrolit to zwykle **KCl** lub **KBr**, w rzadkich przypadkach **KOH**. Wymagany potencjał **800mV** uzyskiwany jest z zewnętrznego źródła napięcia. Ogniwo **Clarka** jest czujnikiem polaryzowanym zewnętrznie.

Czujnik **Mackeretha**, opisany po raz pierwszy w **1964** roku zawiera anodę wykonaną z bardzo elektropozytywnych metali, takich jak **Zn**, **Cd**, **Pb** lub **Amalgam**. Próbowano nawet wykonań z **Al** i **Cu**. Katoda wytwarzana jest z metali półszlachetnych lub szlachetnych np **Ag**, **Au** lub **Pt,** sprawdza się także **Cu**.

Elektrolit to osobny rozdział. Zależnie od materiałów z których wykonane są elektrody, używać można różnych elektrolitów, od **NaCl** i **KCl** przez Na_2CO_3 po skoncentrowany **KOH**. Używany jest także **KI**, pomimo tego, że łatwo się utlenia.

Elektrolit odgrywa ważną rolę w tworzeniu potencjału. Uwolnione elektrony przekazywane są poprzez wewnętrzny obwód do katody, która ładuje się negatywnie, co wytwarza polaryzację. Potencjał jest elektrochemiczny lub jak wolisz galwaniczny.

Poprawne jest nazywanie czujnika Mackeretha czujnikiem wewnętrznie spolaryzowanym lub galwanicznym.

REAKCJE CHEMICZNE W CZUJNIKU ZEWNĘTRZNIE POLARYZOWANYM (CLARKA)

Oba typy czujników z zewnątrz mogą wyglądać identycznie, jednak istnieją poważne różnice w zachodzących wewnątrz reakcjach chemicznych. Obie komory są komorami korozyjnymi w których stopień korozji zależy od ilości tlenu w próbce.

Podczas korodowania występują dwie różne reakcje. Jedną jest reakcja anody (zachodzi utlenianie), drugą zaś reakcja katody (redukcja tlenu). Mechanizm reakcji zachodzących w katodzie jest skomplikowany, wynik jednak może zostać prosto przedstawiony.

Anoda:

$$4Ag + 4Cl^- \rightarrow 4AgCl + 4e^-$$

Katoda:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Tlen jest redukowany, anoda jest utleniana oraz dla każdej cząsteczki tlenu występuje ruch czterech elektronów z anody do katody dostarczając sygnału dla czujnika. Liniowość bliska jest idealnej dlaczego więc szukać innych rozwiązań? Otóż dlatego, że występuje kilka trudnych do obejścia problemów.

Elektrolit jest pochłaniany np. Chlor i woda znikają. Tworzą się jony wodorotlenowe przez co zachowana jest neutralność elektryczna, jednak układ elektrolitu zmienia się i po pewnym czasie zależnym od ilości tlenu, ilości elektrolitu i temperatury, cały elektrolit ulega przemianie i sensor przestaje działać.

Krótko zanim to nastąpi wyjście czujnika staje się bardzo niestabilne lub zakłócone. Aby wydłużyć czas pracy czujnika wyposaża się go w sporej wielkości zbiornik elektrolitu, jednak nie zmienia to faktu, że prędzej czy później sonda przestanie działać.

Kolejny problem to pokrywanie się anody warstwą **AgCl**. Z początku wydłuża to czas odpowiedzi. Czas ten stopniowo wydłużony staje się nieakceptowalnie długi, aż do całkowitego zablokowania pracy czujnika.

Opisane powyżej problemy prowadzą do zmian w nachyleniu i liniowości czujnika. Efekty mogą być zmniejszane poprzez częstą kalibrację, jednak przyjąć należy, że sensor **Clarka** może być naprawdę dokładny jedynie krótko po kalibracji.

Istnieje jeszcze jeden problem, mianowicie występowanie prądu szczątkowego przy zerowej zawartości tlenu. Jak można wnioskować z zapisu reakcji, przy braku tlenu prąd nie powinien płynąć, tak się jednak nie dzieje. Warto nadmienić, że prąd szczątkowy to problem dotyczący obu typów czujników.

REAKCJE CHEMICZNE W CZUJNIKU GALWANICZNYM (MACKERETHA)

Ponieważ anoda może być wykonana z różnych metali do opisu reakcji przyjęty został zastępczy symbol Me, który oznaczać może w rzeczywistości **Zn**, **Cd**, **Hg**, **Pb, Al**, **Cu** lub inne metale zależnie od materiałów z których wykonane są katoda i elektrolit.

Większość przytoczonych powyżej metali reaguje dokładnie w ten sam sposób podczas utleniania. Reakcja anody wygląda następująco:

$$2Me \rightarrow 2Me^{2+} + 4e^{-}$$

Reakcja katody wygląda dokładnie tak samo jak w czujniku zewnętrznie polaryzowanym:

$$4e^{-} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4OH^{-}$$

Reakcja sieci:

$$O_2 + H_2O + 2Me \rightarrow 2Me^{2+} + 4OH^{-}$$

Jeśli skupimy sie na prawej stronie równania zauważymy, że związek ten utworzy wodorotlenek metalu

$$2Me^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow 2Me(OH)_2$$

Wodorotlenki wymienionych wyżej metali są słabo rozpuszczalne, jednak ich tlenki rozpuszczają się jeszcze gorzej, co oznacza, że nastąpi kolejna przemiana:

$$2Me(OH)_2 \rightarrow 2Me + 2H_2O$$

Reakcja sieci może zostać teraz przedstawiona w prostej formie:

$$2Me + O_2 \rightarrow 2MeO$$

Tlen uderza w katodę i jest redukowany podczas utleniania się anody. Nie występuje wchłanianie wody ani elektrolitu. Elektrolit nie bierze już udziału w reakcji chemicznej. Reakcja może trwać dopóki anoda nie zostanie zablokowana lub nie wyczerpie się. W rzeczywistości dość prosto jest utrzymać pełną aktywność anody. Rozwiązaniem jest zarówno użycie stopu zamiast czystego metalu do jej produkcji lub też dokonywanie “małych cudów” z elektrolitem.

Pomysł użycia stopu zamiast czystego metalu wynika z tego, że czyste metale, pasywując łatwo, zaś stopy mogą zostać skomponowane w taki sposób, aby ich pasywacja nie występowała. Jeśli struktura krystaliczna tlenku jest wystarczająco nieregularna, warstwa tlenku jest słabo związana z metalowym podłożem. Jony wodorotlenowe nie są w takim przypadku powstrzymywane przez warstwę tlenku i przenikają do metalu w anodzie. Dostępne są specjalne szybko korodujące i nie podlegające pasywacji stopy metali.

Uwzględnić należy także “małe cudy” jakich producenci dokonują z elektrolitem – większość z nich zachowana jest w tajemnicy i chroniona patentami. Sztuka polega na tym, aby wymieszać elektrolit w ten sposób by tlen powstały w reakcji możliwie najszybciej się rozpuszczał.

OxyGuard prowadził gruntowne prace badawcze nad obydwoma rozwiązaniami. Dla pomiarów niskiego poziomu rozpuszczonego tlenu zdecydowaliśmy się na "cuda" z elektrolitem uzyskując znakomite rezultaty.
Sonda **OxyGuard** potrafi pracować od **5** do **10** lat pomiędzy kolejnymi renowacjami. Dodatkowo utrzymuje ona bardzo dobrze kalibrację ze względu na stałe wewnętrzne warunki chemiczne.

Dobrze zaprojektowany czujnik typu galwanicznego potrafi utrzyma dokładność i kalibrację o wiele dłużej niż "tradycyjny" czujnik Clarka. Popierają to nasze wieloletnie doświadczenia z sondami. Jeśli membrana utrzymywana jest we względnej czystości, sondy nie trzeba kalibrować przez wiele miesięcy.

Niektórzy "miłośnicy komory **Clarka**" wysuwali twierdzenia jakoby czujniki galwaniczne podlegały zniekształceniom parametrów wraz z upływem czasu. Jak wynika z powyższych argumentów twierdzenia te nie sprawdzają się ani w teorii, ani w praktyce.

PRĄD SZCZĄTKOWY

Jak zostało wcześniej wspomniane, zewnętrznie polaryzowany czujnik ma dodatkowe źródło prądu szczątkowego. Niestety niemożliwa jest pewna odpowiedź na pytanie o składową tego prądu wspólną dla obu czujników, dużo jednak wskazuje na kluczowe znaczenie dopasowania katody i izolatora.

Nawet przy najlepszym dopasowaniu istnieje ryzyko rdzewienia szczeliny, co przypuszczalnie może być przyczyną powstawania prądu zera. Osobiście nie jestem przekonany, że to takie proste, jednakże oczywiste jest, że szczególna dbałość i dokładność wykonania są niezbędne do uzyskania dobrych rezultatów, szczególnie kiedy do czynienia mamy z czujnikami przeznaczonymi do pomiarów niskich stężeń. Produkcja sondy niskiego poziomu rozpuszczonego tlenu (pomiary w **ppb**) jest wręcz niewyobrażalnie trudna, można by podsumować to krótko, że jest tysiąc razy trudniejsza niż wykonanie sondy do pomiarów w **ppm**.

Drugie źródło prądu szczątkowego w czujniku polaryzowanym zewnętrznie jest o wiele prostszy do opisania, jakkolwiek rzadko wspominany przez producentów tego typu sond.

Srebrne anody tych czujników pokrywają się chlorkiem srebra (lub chlorkiem bromu, ew. tlenkiem srebra). Te sole srebra są trudno rozpuszczalne, jednak nadal rozpuszczalne.

$$\mathbf{AgX \rightarrow Ag^{+} + X^{-}}$$

Z tego powodu w elektrolicie znajdują się małe ilości jonów srebra, jeśli jon taki zbliży się do katody, dołącza się do niej.

$$\mathbf{Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag}$$

Występują w tym przypadku dwa problemy. Jeden to zmiana nachylenia charakterystyki sondy, drugi to wytwarzanie prądu szczątkowego.

Po pewnym czasie katoda zmienia kolor na szary – nie jest już katodą ze złota, a katodą pokrytą srebrem. Prowadzi to do zmian nachylenia charakterystyki sondy. Efekt ten kompensować trzeba przeprowadzając częste kalibracje.

Drugi problem może być nawet poważniejszy. Prąd wytwarzany jest podczas reakcji powlekania, przetwornik zaś nie ma możliwości odróżnienia tego prądu od prądu powstałego wskutek prawidłowej pracy czujnika, co powoduje zakłócenia na wyjściu czujnika. Teoretycznie problem jest największy gdy jako elektrolit stosowany jest **KOH** i najmniejszy gdy stosujemy **KBr**.

Problem powlekania dotyczy tylko typu zewnętrznie polaryzowanego (Clarka).

CZAS REAKCJI

Czas reakcji w czujniku **ppb** rozpuszczonego tlenu powinien być możliwie najmniejszy. Mało ważne jest czy czujnik potrzebuje paru sekund więcej by osiągnąć wartość ustaloną podczas pomiaru, istotne jest jednak, aby czujnik powrócił szybko do pracy po kalibracji. Jedynie ultraszybkie sondy nadają się do dokładnych pomiarów niskich poziomów tlenu.

Powrót na poziom **10 ppb** po kalibracji w powietrzu nie powinien zabierać więcej niż **3-4** minuty. Im dłuższa jest przerwa, tym bezpieczniejszy jest pomiar. Zwykle czas, jakiego potrzebuje sonda, aby powrócić do niskiego zakresu zależy od czasu, przez jaki poddana była wysokim stężeniom, a więc im krótszy jest czas kalibracji tym szybszy jest powrót do pracy.

Podczas kalibracji sensor zostaje mniej lub bardziej nasączony tlen. Ze względu na budowę chemiczną i mechaniczną potrzebny jest pewien czas, aby tlen w sondzie został pochłonięty przez katodę.

Jeśli weźmiemy sondę, która kalibruje się w minutę, będzie ona w stanie wrócić do pomiaru po **5** minutach. Dla porównania, czujnik potrzebujący **20** minut w powietrzu na kalibrację,będzie potrzebował paru godzin na zejście z powrotem do niskiego zakresu.

Czas reakcji jest jeszcze ważniejszy, jeśli mamy do czynienia z niskimi temperaturami, ponieważ obniżenie temperatury skutkuje zawsze jego wydłużeniem. Sonda ustalająca się w 20 minut w **25°C,** będzie potrzebowała prawdopodobnie kilku godzin jeśli temperatura spadnie do **5°C**. Po pozostawieniu w powietrzu na parę godzin, potrzebne być mogą nawet 2 dni, zanim sonda zacznie poprawnie mierzyć na poziomie ppb.

Dużo czynników ma wpływ na czas reakcji, za dużo aby wymienić w tym tekście. Najważniejsze z nich to konstrukcja mechaniczna i chemiczna, grubość i materiał wykonania membrany jak i masa termiczna.

Czas reakcji powinien być możliwie najkrótszy. Praca z szybkim czujnikiem jest o wiele łatwiejsza. Jeśli nie jesteś pewien pomiaru możesz wyjąć czujnik, przekalibrować go, i mierzyć z powrotem w ciągu pięciu minut. Możesz także zapomnieć o wymyślnych (i bardzo drogich) miksturach kalibracyjnych, automatycznym wtrysku tlenu itd.

Sensor galwaniczny szybkiej reakcji z doskonałą charakterystyką zera, może być łatwo, tanio i dokładnie skalibrowany powietrzem i powrócić do dokładnego pomiaru w bardzo krótkim czasie.

Sonda OxyGuard jest jedną z najszybszych dostępnych sond.

PRACA I KONSERWACJA

Koszty pracy i konserwacji są w rzeczywistości o wiele ważniejsze niż się to wielu osobom wydaje. Specyfikacje sprzętu i koszt zakupu to rzeczy które łatwo sprawdzić przed zakupem sprzętu, jednak prawdziwy koszt utrzymania sprzętu często ocenić można dopiero po zainstalowaniu sprzętu w aplikacji.

W rzeczy samej, koszty części zamiennych, roboczogodzin spędzonych na tworzenie kopii zapasowych w celu uniknięcia utraty danych pomiarowych i serwisu mogą nawet podwoić początkową cenę sprzętu. Sprawdza się to szczególnie w przypadku zastosowań takich jak np elektrownie jądrowe – operowanie skażonymi obiektami jest drogie.

Ponieważ nowoczesne urządzenia elektroniczne nie powinny wymagać stałej obsługi, koszt operowania i konserwacji systemu pomiaru rozpuszczonego tlenu skupia się na czujniku. Trzy rzeczy które robi się z czujnikiem rozpuszczonego tlenu to kalibracja, czyszczenie membrany i renowacja czujnika.

1. Kalibracja

Komora Clarka potrzebuje o wiele częstszej kalibracji niż komora galwaniczna.

Jak zostało wcześniej pokazane, zmiany chemiczne, które zachodzą w komorze **Clarka** wpływają na jej wyniki poprzez zmiany nachylenia i liniowości, więc niezbędne jest kalibrowanie sondy w celu kompensacji tych zmian. Komora galwaniczna, konstrukcyjnie lepsza od komory **Clarka**, może zostać zaprojektowana w ten sposób, aby nie odczuwać tych efektów.

Ciągłe zmiany przepuszczalności tlenu przez membranę dotykają obu typów czujników – właściwie jest to jedyny czynnik wpływający na czułość dobrze zaprojektowanego czujnika galwanicznego. Zwiększony czas odpowiedzi czujnika **Clarka** kiedy się zestarzeje sprawia, że kalibracja staje o wiele bardziej czasochłonna.

2. Czyszczenie membrany

Osady zbierające się na membranach wszystkich typów czujników wpływa na przenikalność tlenu. Częstość oczyszczania zależy od typu, warunków użytkowania i projektu czujnika. Co najmniej jedna sonda dostępna komercyjnie jest zaprojektowana w sposób utrudniający osadzanie się zanieczyszczeń. Sztuka polega na tym, aby aby materiał z którego wykonana jest membrana posiadał wysoką impedancję dyfuzyjną. Zwykle wysoka impedancja ma negatywny wpływ na czas odpowiedzi, jednak poprzez zastosowanie właściwych materiałów, możliwe jest otrzymanie jednocześnie wysoce odpornej na dyfuzję i bardzo szybkiej sondy!

3. Renowacja czujnika

Jest znacząca różnica pomiędzy dwoma typami czujników jeśli chodzi o potrzeby i trudność renowacji.

Komora Clarka będzie zawsze potrzebować renowacji, a nawet wymiany po upływie pewnego czasu.

Komora galwaniczna – w przypadku kiedy wykonana optymalnie – potrzebuje renowacji właściwie tylko w przypadku uszkodzenia membrany.

Wystarczy spojrzeć na procesy chemiczne. W komorach **Clarka** elektrolit się wyczerpuje, anoda jest blokowana poprzez pokrywanie się **AgCl**, a katoda pokrywa się srebrem. W komorze galwanicznej anoda jest powoli zużywana – jeżeli jednak policzyć ile zajęłoby pochłonięcie całej anody przy pomiarze tlenu na poziomie około **10 ppb**, to wyjdzie okres dziesiątek, a nawet setek lat.

Odnawianie niektórych czujników tlenu może być skomplikowanym procesem włączając dziesiątki stron instrukcji, drogie części zamienne, specjalne narzędzia, maczanie części w skoncentrowanych chemikaliach itd. Może być potrzebne specjalne szkolenie. Przynajmniej jeden producent zrobił film na ten temat.

My, **OxyGuard**, jesteśmy dumni z tego, że nasz czujnik jest prosty w obsłudze. Proces nazywamy wymianą membrany – jakkolwiek jest jednocześnie całkowitą renowacją sondy:

Odkręć przykrywkę, wylej elektrolit, odkręć pierścień z przykrywki, wyjmij starą membranę i O-ring, wypłucz i wysusz pozostałe części, załóż nowy O-ring i membranę i wkręć pierścień. Napełnij przykrywkę elektrolitem i skręć z obudową sondy.

I to wszystko. Wprawdzie rozciągnęliśmy tą instrukcję na pół strony i dodaliśmy obrazki, jednak naprawdę jest to na tyle łatwe, że każdy może to zrobić w parę minut. Poza tym części potrzebne do pięciokrotnej wymiany membrany dostarczane są w zestawie z sondą.

Dotychczasowe doświadczenia mówią nam, że średnio wymagane jest przeprowadzenie tej operacji raz na 5-10 lat.

Źródła:
Hitchman, Michael A.; Measurement of Dissolved Oxygen; John Whiley and Sons 1978
Gnaiger E., Forstner H.; Polarographic Oxygen Sensors; Springer-Verlag 1983
ISBN 3-540-11654-0 i 0-387-11654-0