

УДК 541.135

ДИФФУЗИОННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ (За матеріалами доповіді на конференції СЕМСТ-2)

В. П. Чвирук, В. А. Недашковский, О. В. Линючева, А. И. Букет

Национальный технический университет Украины “КПИ”,
пр. Победы 37, Киев, Украина 03056, v_chviruk@xtf.ntu-kpi.kiev.ua

Аннотация

ДИФФУЗИОННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

В. П. Чвирук, В. А. Недашковский, О. В. Линючева, А. И. Букет

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование массопереноса газов в электрохимических сенсорах амперометрического типа для мониторинга воздушной среды. Определены внешняя и внутренние составляющие диффузионного сопротивления (ДС) сенсоров. Внешняя составляющая ДС определяется условиями конвективной диффузии анализируемого воздуха относительно сенсора. Внутренние составляющие ДС определяются параметрами конструктивных элементов сенсора, пленки электролита, а также структурой индикаторного электрода и растворимостью анализируемого газа в электролите. На примере сенсора хлора установлено, что ДС внутренних составляющих не зависит от условий конвективной диффузии анализируемой среды у сенсора. Показано, что критерием подобия разнотипных сенсоров является относительная доля ДС отдельных составляющих в общем ДС сенсора. Полученные результаты могут быть использованы при разработке и проектировании сенсоров требуемых диапазонов и разрешения.

Ключевые слова: амперометрический газовый сенсор, мониторинг воздушной среды, массоперенос, конвективная диффузия, диффузионное сопротивление, хлор.

Анотація

ДИФУЗІЙНИЙ ОПІР ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ ДЛЯ МОНИТОРИНГУ ПОВІТРЯНОГО СЕРЕДОВИЩА

Чвірук В. П., Недашківський В.О., Лінючева О.В., Букет О.І.

Проведено теоретичне й експериментальне дослідження масопереноса газів в електрохімічних сенсорах амперометричного типу для моніторингу повітряного середовища. Визначено зовнішню й внутрішню складові дифузійного опору (ДО) сенсорів. Зовнішня складова ДО визначається умовами конвективної дифузії аналізованого повітря відносно сенсора. Внутрішні складові ДО визначаються параметрами конструкційних елементів сенсора, плівки електроліту, а також структурою індикаторного електрода й розчинністю аналізованого газу в електроліті. На прикладі сенсора хлору встановлено, що ДО внутрішніх складових не залежить від умов конвективної дифузії аналізованого середовища біля сенсора. Показано, що критерієм подібності різнотипних сенсорів є відносна частка ДО окремих складових у загальному ДО сенсора. Отримані результати можуть бути використані при розробці й проектуванні сенсорів необхідних діапазонів і роздільної здатності.

Ключові слова: амперометричний газовий сенсор, моніторинг повітряного середовища, масоперенос, конвективна дифузія, дифузійний опір, хлор.

Abstract**DIFFUSION RESISTANCE OF AMMETRIC-TYPE ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR MONITORING THE AMBIENT AIR***V. P. Chviruk, V. A. Nedashkovskiy, O. V. Linyucheva, A. I. Buket*

A theoretical and experimental study has been conducted into the mass transfer of the gases determined in ammetric-type electrochemical sensors for monitoring the ambient air. External and internal component of diffusion resistance (DR) of sensors are determined. External component DR is defined by conditions of convective diffusions of analyzed air near a sensor. Internal components DR are defined by parameters of constructional elements of a sensor, a film of electrolyte, and also structure of a sensing electrode and solubility of analyzed gas in electrolyte. By the example of a sensor of chlorine it is established, that DR internal components does not depend on conditions of convective diffusions of the analyzed environment near a sensor. It has been shown that the scaling parameter for the sensors of different types is a relative part of the component resistances in the overall DR of the sensor. The received results can be used for developing and designing sensors of a required range and resolution.

Key words: ammetric-type gas sensor, monitoring of the ambient air, mass transfer, convective diffusion, diffusion resistance, chlorine.

Введение

Электрохимические газовые сенсоры амперометрического типа характеризуются высоким разрешением, селективностью, воспроизводимостью измерений, стабильностью во времени. По этой причине газоанализаторы и системы на основе таких сенсоров заняли господствующее положение при мониторинге воздушной среды в промышленности, транспорте и других областях [1,2]. Отклик этих сенсоров в виде токового сигнала I (мкА) выражается уравнением

$$I = KC, \quad (1)$$

в котором C ($\text{мг}\cdot\text{м}^{-3}$) — концентрация определяемого газа, а K ($\text{мкА}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{м}^3$) — коэффициент преобразования. Определяемая в процессе калибровки величина K зависит от диффузионных сопротивлений конструктивных элементов, а также от условий конвективной диффузии газа у диффузионного окна сенсора. В традиционном типе электрохимических газовых сенсоров амперометрического типа определяемый компонент диффундирует через пористую гидрофобную диафрагму к рабочему газодиффузионному электроду, поверхность которого покрыта пленкой электролита. При этом массоперенос измеряемого компонента определяется как структурой границы раздела пористая диафрагма-электрод, так и свойствами пленки электролита [3,4]. В сенсорах нового поколения с твердо-

тельными газодиффузионными электродами, напрессованными на жесткие гидрофильные сепараторы [5-7], поверхность рабочего электрода структурно не сопряжена с пористой диафрагмой, что изменяет условия массопереноса определяемого компонента. Следствием этого явилось, в частности, увеличение коэффициента преобразования K для сенсоров хлора от $0,75 - 1,25 \text{ мкА}\cdot\text{ppm}^{-1}$ для традиционного [8] до $3 \text{ мкА}\cdot\text{ppm}^{-1}$ ($1 \text{ мкА}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{м}^3$) для сенсоров нового типа [5,7], что при одновременном снижении фонового тока позволило на порядок повысить разрешение последних. Таким образом, для теории и практики электрохимических газовых сенсоров представляет интерес исследовать влияние диффузионного сопротивления конструктивных элементов сенсора на его метрологические характеристики.

Теоретический анализ

В общем случае массоперенос определяемого компонента к рабочему электроду амперометрического сенсора совершается в результате конвективной диффузии этого компонента в анализируемом газе вблизи сенсора и его диффузии через последовательные барьеры в сенсоре [3,10]. На рис. 1 представлена схема базового сенсора высокого разрешения с твердотельными газодиффузионными электродами и адаптера для его калибровки. Сенсоры унифицированной серии этого типа для более

высоких концентраций определяемых газов структурно отличаются от базового наличием дополнительных диффузионных сопротивлений, обычно выполненных в виде перегородок с калиброванными каналами [5].

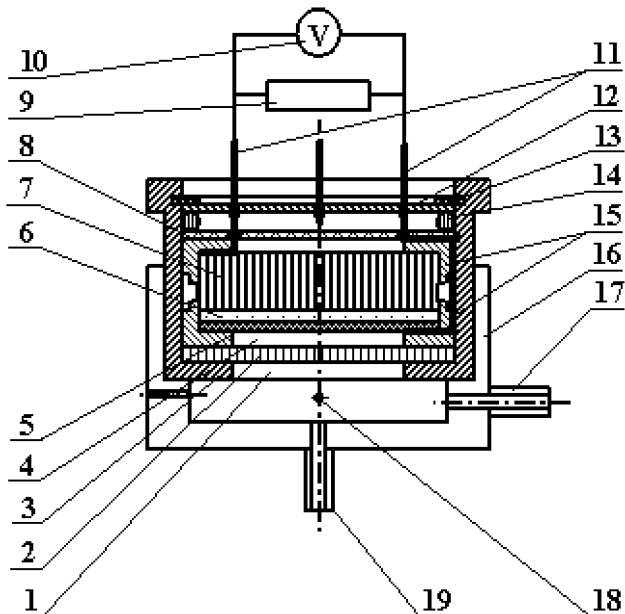


Рис. 1. Схема сенсора высокого разрешения: 1 — диффузионное окно; 2 — пористая диафрагма; 3 — корпус сенсора; 4 — газовый зазор; 5 — индикаторный электрод; 6 — сепаратор; 7 — вспомогательный электрод; 8 — контактная площадка; 9 — нагрузочный резистор; 10 — милливольтметр; 11 — токоподводы к электродам; 12 — диск из диэлектрика; 13 — стопорное кольцо; 14 — уплотняющее кольцо; 15 — обойма из диэлектрика; 16 — адаптер; 17 — штуцер радиальной подачи анализируемого газа; 18 — отверстия для вывода анализируемого газа; 19 — штуцер осевой подачи анализируемого газа.

На рис. 2 кривой 1 схематически представлены профили градиентов концентрации определяемого компонента у диффузионного окна сенсора со стороны анализируемого газа ($C - C_1$), в пористой диафрагме ($C_1 - C_2$), газовом зазоре ($C_2 - C_3$) и пленке электролита на индикаторном электроде ($C_3 - 0$).

В стационарном режиме токовый сигнал сенсора I характеризуется постоянством массопереноса анализируемого газа через все последовательные диффузионные барьеры. При условии, что парциальное давление определяемого газа в воздухе намного меньше атмосферного, на основе первого закона Фика и закона Фарадея массоперенос конвективной диффузией на участке 0 — 1 рис. 2 в токовых единицах выразится уравнением [10]

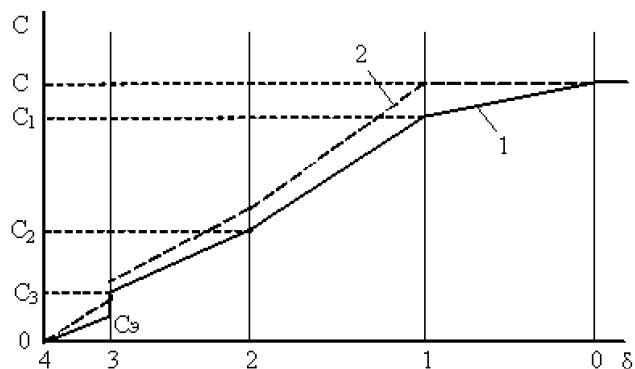


Рис. 2. Профили концентрации определяемого компонента в диффузионных сопротивлениях сенсора амперометрического типа: 0 — 1 — у диффузионного окна сенсора; 1 — 2 — пористая диафрагма; 2 — 3 — газовый зазор; 3 — 4 — слой электролита на индикаторном электроде. Кривые: 1 — в присутствии и 2 — в отсутствие градиента концентраций определяемого компонента у диффузионного окна.

$$I = \frac{zFSD(C - C_1)}{\delta_{0-1}}, \quad (2)$$

в котором I — модульное значение токового сигнала сенсора, z — количество электронов в реакции окисления или восстановления определяемого компонента на рабочем электроде, D — коэффициент диффузии определяемого компонента в воздухе, δ_{0-1} — толщина диффузионного слоя газа у пористой диафрагмы сенсора, S — поперечное сечение диффузионного окна сенсора. В условиях массопереноса конвективной диффузией величина δ_{0-1} в уравнении (4) определяется скоростью движения воздуха и ориентацией его потока относительно диффузионного окна сенсора. В проведенных опытах эти факторы определялись объемным расходом V и осевой или радиальной подачей газа в адаптер (рис. 1). Связь между этими величинами можно представить в виде

$$\delta_{0-1} = \delta / V, \quad (3)$$

где δ — коэффициент пропорциональности, зависящий от геометрии адаптера.

В пористых средах со средним радиусом пор больше 1 мкм при атмосферном давлении газ можно считать сплошной средой, а его течение в порах — вязким, которое описывается законом Фика [11], поэтому массоперенос определяемого компонента через диафрагму на участке 1 — 2 рис. 2 в токовых единицах выразится уравнением

$$I = \frac{zFSD(C_1 - C_2)}{\delta_{1-2} \cdot \lambda}, \quad (4)$$

в котором δ_{1-2} — толщина пористой диафрагмы, а λ — коэффициент относительного увеличения диффузионного сопротивления диафрагмы.

Массоперенос определяемого компонента через газовый зазор сенсора толщиной δ_{2-3} на участке 2 — 3 рис. 2 описывается уравнением, аналогичным выражению (2)

$$I = \frac{zFSD(C_2 - C_3)}{\delta_{2-3}}. \quad (5)$$

Для условий окисления или восстановления на предельном диффузионном токе массоперенос определяемого компонента через слой электролита на рабочем электроде (участок 3 — 4 рис. 2) формально можно выразить уравнением

$$I = \frac{zFSD_3 C_3}{\delta_{3-4} \cdot H}, \quad (6)$$

в котором D_3 — коэффициент диффузии определяемого компонента в электролите, δ_{3-4} — толщина слоя электролита, приведенная к геометрической (видимой) площади электрода S , а H — коэффициент Генри.

В соответствии с рис. 1 значения S в уравнениях (2) и (4) — (6) одинаковы. Решение уравнений (2) — (6) относительно C дает

$$\frac{C}{I} = R \frac{\delta}{V^\alpha} + R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} + R \cdot \delta_{2-3} + R_3 \cdot \delta_{3-4}, \quad (7)$$

где

$$R = (zFSD)^{-1}, \quad (8)$$

$$R_3 = H (zFSD_3)^{-1}. \quad (9)$$

Из уравнений (1) и (7) следует, что общее диффузионное сопротивление сенсора $\frac{1}{K} = \frac{C}{I}$ при расходе газа V составляет

$$\frac{1}{K} = R \frac{\delta}{V^\alpha} + R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} + R \cdot \delta_{2-3} + R_3 \cdot \delta_{3-4}, \quad (10)$$

т.е. величина, обратная коэффициенту преобразования K , является аналогом диффузионного сопротивления сенсора.

Определив величину K для сенсора при различных скоростях подачи газа в адаптер V , экстраполяцией зависимости $1/K$, $1/V$ можно определить величину K_0 при $V \rightarrow \infty$, т.е. $\delta/V = 0$. Для этих условий уравнение (10) принимает вид

$$\frac{1}{K_0} = R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} + R \cdot \delta_{2-3} + R_3 \cdot \delta_{3-4}, \quad (11)$$

в котором $1/K_0$ является внутренним диффузионным сопротивлением сенсора.

Из экспериментальной зависимости величины $1/K$ от толщины пористой диафрагмы экстраполяцией при $\delta_{1-2} = 0$ можно определить значение $1/K_d^0$, отвечающее диффузионному сопротивлению сенсора без пористой диафрагмы. Соответствующие преобразования уравнения (10) для этого случая дают величину диффузионного сопротивления пористой диафрагмы

$$R \cdot \lambda \cdot \delta_{1-2} = \frac{1}{K} - \frac{1}{K_d^0}. \quad (12)$$

Аналогичные преобразования уравнения (10) дают величину диффузионного сопротивления газового зазора $\frac{1}{K_g^0}$

$$R \cdot \delta_{2-3} = \frac{1}{K} - \frac{1}{K_g^0}. \quad (13)$$

Диффузионное сопротивление слоя электролита можно определить по разности между общим диффузионным сопротивлением базового сенсора $1/K$ и суммой внешнего диффузионного сопротивления сенсора и диффузионных сопротивлений пористой диафрагмы и газового зазора или по разности между внутренним диффузионным сопротивлением сенсора $1/K_0$ и суммой сопротивлений газового зазора и диафрагмы.

Результаты и обсуждение

Экспериментальная часть работы выполнена с использованием сенсоров хлора, для базового варианта которых величина $K = 1 \pm 0,1$ мкА·мг⁻¹·м³ [6]. Выбор этих сенсоров в качестве объекта исследования обусловлено тем, что они широко используются в газоанализаторах и в системах обнаружения аварийных выбросов при производстве и потреблении хлора. Наряду с базовым сенсором хлора с одной пористой диафрагмой толщиной 0,40 мм опыты проводили с партией сенсоров, в которых количество однотипных пористых диафрагм составляло 2, 3, 4, 5 и 6 штук при постоянной толщине газового зазора 0,40 мм. Во второй партии сенсоров с одной пористой диафрагмой увеличивали толщину газового зазора от 0,40 для базового сенсора до 6 мм с помощью фторопластовых шайб толщиной 0,7 мм и внутрен-

ним диаметром 15 мм (соответственно 1, 2, 3, 4, 5 и 8 шайб). Сенсор монтировали в адаптер из фторопласта со штуцерами для радиальной или осевой подачи хлоровоздушной смеси. Последнюю с заданной концентрацией хлора получали в электрохимическом генераторе [9]. Опыты с расходом воздуха V в диапазоне от 10 до 100 л·ч⁻¹ проводили при постоянной концентрации хлора 10 мг·м⁻³. Точковый сигнал сенсора регистрировали двухкоординатным потенциометром типа ПДА-1-01. Величины K рассчитаны по уравнению (1) из экспериментальных значений токовых сигналов сенсора.

На рис. 3 представлены зависимости $1/K$, $1/V$, экстраполирование значения $1/K$ при $1/V \rightarrow 0$ при осевой и радиальной подаче газа в адаптер удовлетворительно совпадают и для базового сенсора отвечают 0,66 мг·мкА⁻¹·м³. Последняя величина согласно уравнению (11) отвечает внутреннему диффузионному сопротивлению базового сенсора $1/K_0$, т.е. диффузионному сопротивлению сенсора в отсутствие градиента концентрации газа у наружной стороны пористой диафрагмы, что возможно при достаточно высоких скоростях подачи газа в адаптер ($V \rightarrow \infty$). На рис. 3 также приведены результаты опытов для двух сенсоров, в которых по сравнению с базовым увеличено внутреннее диффузионное сопротивление за счет установки дополнительных пористых диафрагм (№ 2 — в 4,3 и № 3 — в 18,3 раза). Из этих данных следует, что сенсоры с различным внутренним диффузионным сопротивлением $1/K_0$ (№ 2 — 2,82 и № 3 — 12,05 мг·мкА⁻¹·м³), как и базовый сенсор ($1/K_0 = 0,66$), характеризуются одинаковыми значениями внешнего диффузионного сопротивления, величина которого в соответствии с уравнением (14) определяется скоростью и режимом подачи газа в адаптер.

Диффузионное сопротивление пористой диафрагмы базового сенсора определяли из экспериментальной зависимости $1/K$ от количества однотипных диафрагм пористостью $b = 0,40$ и толщиной $\delta = 0,4$ мм при $V = 20$ л·ч⁻¹. Как видно из рис. 4, диффузионное сопротивление сенсора без диафрагмы (экстраполяция на $\delta = 0$) отвечает $1/K_d^0 = 0,85$, а при одной диафрагме — $1/K = 1,24$, т.е. согласно уравнению (12) сопротивление пористой диафрагмы базового сенсора составляет $1/K - 1/K_d^0 = 0,39$ мкА⁻¹·мг·м⁻³. Последняя величина составляет 31,5% общего сопротивления при

$V = 20$ л·ч⁻¹ и 59,1% внутреннего сопротивления базового сенсора.

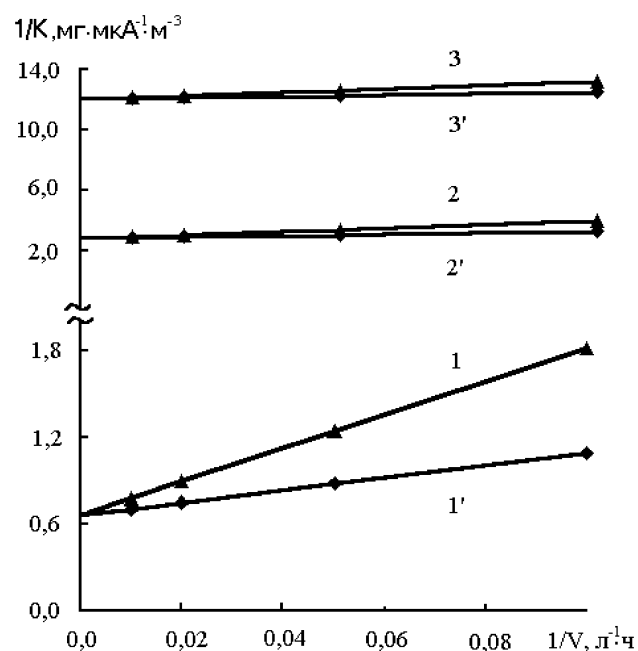


Рис. 3. Зависимость диффузионного сопротивления сенсоров № 1 (базовый), № 2 и № 3 от расхода газа: 1, 2, 3 — радиальная подача; 1', 2', 3' — осевая подача анализируемого газа.

Диффузионное сопротивление газового зазора базового сенсора определяли из экспериментальной зависимости $1/K$ от его толщины при $V = 20$ л·ч⁻¹. Как следует из рис. 4, диффузионное сопротивление сенсора, экстраполированное на $\delta_{2-3} = 0$, составляет $1/K_g^0 = 1,17$, а при $\delta_{2-3} = 0,4$ мм для базового сенсора — $1/K = 1,24$, т.е. согласно уравнению (13) диффузионное сопротивление газового зазора отвечает 0,07 мг·мкА⁻¹·м³. Последняя величина составляет лишь 5% от общего при $V = 20$ л·ч⁻¹ и ~11% внутреннего ($1/K = 0,66$) диффузионного сопротивления базового сенсора.

Диффузионное сопротивление слоя электролита индикаторного электрода, равное внутреннему сопротивлению базового сенсора (0,66) за вычетом суммы сопротивлений пористой диафрагмы (0,39) и газового зазора (0,07), отвечает 0,20 мг·мкА⁻¹·м³, что составляет 16% от общего при $V = 20$ л·ч⁻¹ или 30% от внутреннего сопротивления сенсора.

В табл. сведены параметры сенсоров № 1 (базовый), № 2, и № 3, в которых использованы диафрагмы различной пористости при постоянстве остальных составляющих диффузионного сопротивления (рис. 3). Как видно,

с увеличением общего диффузионного сопротивления сенсоров снижаются доли внешнего диффузионного сопротивления у пористой диафрагмы и сопротивления рабочего электрода. Последняя величина определяет стабильность сенсоров при старении и изменении внешних условий. Например, увеличение диффузионного сопротивления электрода на порядок в результате изменения условий смазывания, степени затопления пор рабочего электрода и уменьшения его активной повер-

хности приводит к возрастанию общего диффузионного сопротивления и, соответственно, увеличению относительной погрешности измерения сенсора № 3 на 14 — 15%, а №1 (базового сенсора) — на 250 — 300%. Однако при этом минимальная измеряемая концентрация хлора для сенсора № 3 составляет $0,5 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ при ее значении для базового сенсора $0,03 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$, что не позволяет его использовать для определения ПДК хлора в воздухе жилой зоны.

Таблица

Параметры сенсоров хлора с различными диффузионными сопротивлениями

№ сенсора	Подача газа, V = 20 л/ч	K, мкА·м ³ мг ⁻¹	Диапазон [Cl ₂], мг·м ⁻³		Общее диффузионное сопротивление 1/K, мг·мкА ⁻¹ ·м ⁻³	Доля от общего диффузионного сопротивления, %			
			C _{min}	C _{max} при I=50 мкА		внешнее	пористая диафрагма	газовый зазор	индикаторный электрод
№1	Радиальная	0,81	0,05	60	1,24	47	31	6	16
	Осевая	1,15	0,03	45	0,87	24	45	8	23
№2	Радиальная	0,29	0,14	170	3,40	14	75	3	8
	Осевая	0,33	0,12	150	3,03	7	84	2	7
№3	Радиальная	0,079	0,5	630	12,63	5	93	0,5	1,5
	Осевая	0,082	0,5	610	12,26	2	96	0,5	1,5

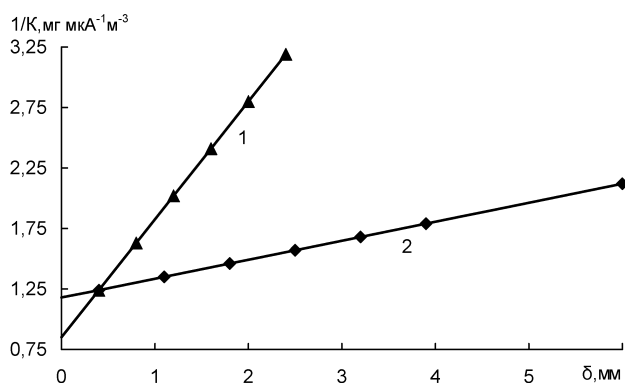


Рис. 4. Зависимость диффузионного сопротивления базового сенсора от толщины пористой диафрагмы (1) и высоты газового зазора (2).

Таким образом, разнотипные амперометрические сенсоры для определения одних и тех же компонентов характеризуются различными значениями коэффициентов преобразования K и, следовательно, отличающимися величинами составляющих диффузионного сопротивления сенсора. Однако параметры сенсоров определяются не абсолютными величинами этих составляющих, а их долей в общем диффузионном сопротивлении, т.е. последняя ве-

личина является критерием подобия сенсоров. Полученные данные могут быть использованы при разработке и проектировании сенсоров требуемых диапазонов и разрешения.

Литература

1. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир: Бином ЛЗ, 2003, — 592с.
2. Goepel W., Hesse I., Zemel I.N. Sensors: Comprehensive Survey. V2 Chemical and Biochemical Sensors, Berlin, VCH, 1991, p.178.
3. Hitchman M.L., Cade N.J., Gibb T.K., Hedley N.J.M. // Analyst, 1997, v. 122, p.1411.
4. Simmonds M.C., Hitchman M.L., Kheyranish H., Colligon J.S., Cade N.J., Iredal P.J. // Electrochimica Acta, 1998, v.43, n21 — 22, p.3285.
5. Чвирук В.П., Линючева О.В., Кушмирук А.И., Нефедов С.В., Букет А.И., Заверач Е.М. // Вопросы химии и химической технологии, 1999, №1, С. 359.
6. Chviruk V.P., Linucheva O.V., Zaverach E.M. // Sensors and Actuators, 2003, V.B 92, p.60.
7. Чвирук В.П., Нефедов С.В. Патент №43414 (Украина), 2001.

8. Product Data Handbook. CiTiceLs®, Safety, — England, Portsmouth, 1997, Issue 4.0, vol. 1: Safety.
9. Kroll A.V., Chviruk V.P. // Sensors and Actuators, 1995, B24-25, p.320.
10. Чвирук В.П., Недашковский В.А., Линючева О.В., Букет А.И. // Электрохимия, 2006, №1, С. 80-90.
11. Чизмаджев Ю.А, Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. — М.: Наука, 1971. — 420с.