

Bogdan CHACHULSKI, Piotr JASIŃSKI¹, Janusz PODSTAWCZYŃSKI², Bożenna KAWALEC-PIETRENKO³

POLITECHNIKA GDAŃSKA

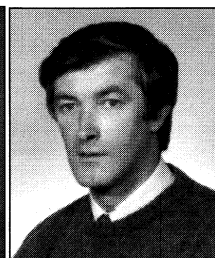
¹WYDZIAŁ CHEMICZNY

²WYDZIAŁ ELEKTRONIKI, TELEKOMUNIKACJI I INFORMATYKI

Czujniki dwutlenku węgla – elektrochemiczne czujniki z ciekłym elektrolitem

Dr inż. Bogdan CHACHULSKI

– adiunkt w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.



Streszczenie

W pracy przedstawiono aktualny stan wiedzy na temat elektrochemicznych czujników dwutlenku węgla z ciekłym elektrolitem. Opisano rozwiązania konstrukcyjne czujników potencjometrycznych i amperometrycznych, nowe kierunki badań nad nimi a także ich zastosowania w chemii analitycznej, ochronie środowiska i medycynie.

Abstract

In this paper applications of carbon dioxide electrochemical sensors with liquid electrolyte in analytical chemistry, environmental protection and medicine are reviewed. The design, typical characteristics and limitations of potentiometric Severinghaus type carbon dioxide sensors are shown. The possibilities of improvement of its parameters are described and results of our investigations in this area are presented. Problems connected with electrochemical reaction of carbon dioxide reduction in water are discussed. Tendencies of investigations and design of amperometric sensors including sensors with electrolyte solutions in nonaqueous solvents are shown.

Wstęp

Występowanie dwutlenku węgla w atmosferze i powolny wzrost jego stężenia jest główną przyczyną globalnego ocieplenia. Z faktem tym związane jest coraz większe zainteresowanie monitoringiem atmosferycznego dwutlenku węgla oraz kontrolą jego stężenia podczas emisji. Wśród wielu metod oznaczania stężenia dwutlenku węgla (tradycyjne miareczkowanie kwasem po absorpcji w roztworach zasad, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, metody termokonduktometryczne w chromatografii gazowej, itd.) dużą rolę odgrywają metody elektrochemiczne z zastosowaniem niedrogich, przenośnych czujników CO₂. W poprzedniej publikacji [11] opisaliśmy elektrochemiczne czujniki CO₂ ze stałym elektrolitem. Niniejszy artykuł jest przeglądem elektrochemicznych czujników dwutlenku węgla z elektrolitem ciekłym.

Czujniki potencjometryczne

Czujniki tego rodzaju znalazły przede wszystkim zastosowanie w medycynie do oznaczania ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla we krwi. Dwutlenek węgla dyfundujący przez membranę, rozpuszczając się w roztworze elektrolitu wewnętrznego czujnika, zmienia parametry ogniwa złożonego z elektrody wskaźnikowej

³Dr hab. inż. Bożenna KAWALEC-PIETRENKO

– profesor Politechniki Gdańskiej – Kierownik Katedry Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.

²Dr inż. Janusz PODSTAWCZYŃSKI

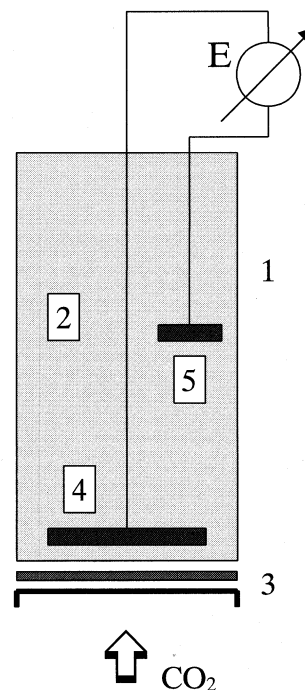
– adiunkt w Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska.

¹Mgr inż. Piotr JASIŃSKI

– asystent w Katedrze Elektroniki Medycznej i Ekologicznej, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska.

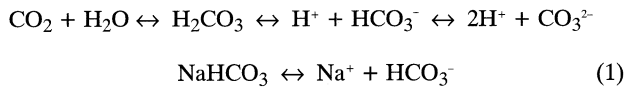
i elektrody odniesienia. W typowym, skonstruowanym według koncepcji Severinghaus czujniku CO₂ [3,10,13], który został schematycznie przedstawiony na rys.1, elektrodą wskaźnikową jest pehametryczna elektroda szklana z płaską membraną, zaś elektrodą odniesienia elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl|Cl⁻. Jako membranę stosuje się folię wykonaną z gumy silikonowej lub teflonową, zaś jako roztwór elektrolitu wewnętrznego używany jest wodny roztwór chloru potasu o stężeniu 0,1 M (mol/dm³), niezbędny dla niezakłóconej pracy chlorosrebrowej elektrody odniesienia, z dodatkiem 0,001 – 0,1 M wodorowęglanu sodu NaHCO₃.

Wskutek dyfuzji CO₂ w cienkiej warstwie elektrolitu znajdującej się pomiędzy cz-



Rys. 1. Schemat typowego potencjometrycznego czujnika dwutlenku węgla: 1 – obudowa, 2 – roztwór elektrolitu, 3 – membrana, 4 – elektroda wskaźnikowa - szklana elektroda pehametryczna, 5 – elektroda odniesienia - elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl|Cl⁻

tem elektrody wskaźnikowej a wewnętrzną powierzchnią membrany, zachodzą równowagowe reakcje chemiczne:



i stężenie jonów wodorowych (pH) w roztworze ulega zmianie, a co za tym idzie zmienia się wartość siły elektromotorycznej pomiędzy elektrodami czujnika:

$$E = E_0' + K \cdot \log p\text{CO}_2 \quad (2)$$

gdzie:

E – sygnał czujnika;

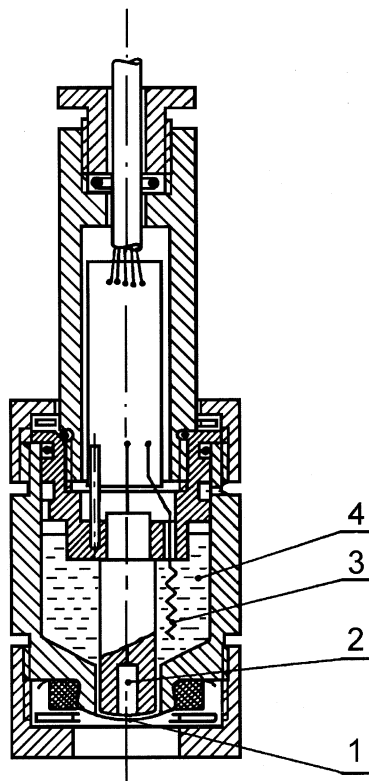
E_0' – siła elektromotoryczna czujnika dla $p\text{CO}_2 = 0$;

$p\text{CO}_2$ – stężenie dwutlenku węgla w otoczeniu czujnika w jednostkach ciśnień cząstkowych;

K – czułość czujnika, teoretycznie równa w 25°C $59 \text{ mV}/(1 \log p\text{CO}_2)$.

Czujniki tego typu produkowane są obecnie przez wiele renomowanych firm takich jak Beckman, Orion, Radiometer, itp. przy czym często wobec nich używa się określenia „gazowa elektroda jonoselektywna”. Mają one zastosowanie do oznaczania stężenia dwutlenku węgla w powietrzu (spaliny, procesy fermentacyjne...) lecz lepiej pracują w środowisku ciekłym. Okazały się szczególnie przydatne w medycynie do monitorowania poziomu dwutlenku węgla we krwi [10], przy czym znane są również konstrukcje umożliwiające nieinwazyjne, przeszokorne określenie jego stężenia [10,12].

Wartość stężenia NaHCO_3 w roztworze elektrolitu wewnętrznego czujnika decyduje o liniowości charakterystyki (2) w różnych zakresach ciśnień cząstkowych oznaczanego dwutlenku węgla.

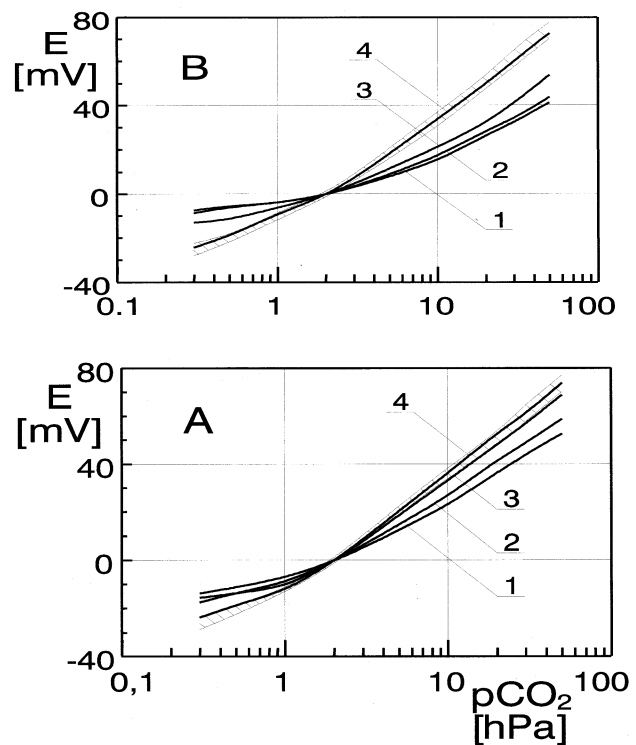


Rys. 2. Przekrój potencjometrycznego czujnika CO_2 z wskaźnikową elektrodą $\text{Pd}|\text{PdO}$ [4,5]: 1 – membrana, 2 – elektroda wskaźnikowa $\text{Pd}|\text{PdO}$, 3 – elektroda odniesienia $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$, 4 – roztwór elektrolitu wewnętrznego - $0,01 \text{ M NaHCO}_3 + 0,1 \text{ M KCl} + \text{H}_2\text{O}$

Stosując roztwór o wysokim stężeniu wodorowęglanu sodu, np. $0,1 \text{ M}$, otrzymamy czujnik, który będzie prawidłowo pracował w ośrodku o ciśnieniu cząstkowym CO_2 powyżej 1% , wykazując dla stężenia $0,04\%$ CO_2 (średnie w atmosferze Ziemi) odchylenie od liniowości ponad -14 mV [15]. Sygnał czujnika z typowym roztworem elektrolitu o stężeniu $0,01 \text{ M NaHCO}_3$ zmienia się liniowo ze zmianą stężenia dwutlenku węgla w otoczeniu czujnika w zakresie ciśnień cząstkowych $2 - 100 \text{ hPa CO}_2$ ($0,2\% - 10\%$) zaś czułość czujnika na temperaturze 25°C wynosząca teoretycznie 59 mV na dziesięciokrotną zmianę stężenia dwutlenku węgla praktycznie wynosi $55 - 57 \text{ mV}$.

Duże trudności pomiarowe sprawia zastosowanie szklanej elektrody pehametrycznej ze względu na łatwość z jaką ulega ona uszkodzeniom mechanicznym oraz jej wysoką rezystancję i podatność na zewnętrzne zakłócenia elektryczne. W Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Gdańskiej próbowano z dobrym skutkiem zastosować jako elektrodę wskaźnikową inne niż szklana elektrody pehametryczne.

Na rys.2 przedstawiono czujnik przeznaczony do pomiarów $p\text{CO}_2$ w hiperbarycznych mieszaninach oddechowych urządzeń do głębokiego nurkowania [4,5]. Jego charakterystyki w przypadku stosowania membran z polietylenu i gumy silikonowej oraz elektrolitów o różnym składzie zamieszczono na rys 3. Czujnik ten wykorzystuje jako elektrodę wskaźnikową elektrodę $\text{Pd}|\text{PdO}$ i charakteryzuje się dobrą czułością ($50 - 55 \text{ mV}/(1 \log p\text{CO}_2)$) a także jest mało wrażliwy na zewnętrzne zakłócenia elektryczne.



Rys. 3. Charakterystyki statyczne potencjometrycznego czujnika CO_2 [4,5] z membraną wykonaną z folii polietylenowej o grubości $20 \mu\text{m}$ (A) oraz z gumy silikonowej o grubości $60 \mu\text{m}$ (B) wypełnionej różnymi roztworami elektrolitów w wodzie:

1 – $0,01 \text{ M TRIS} + 0,001 \text{ M HCl} + 0,1 \text{ M KCl}$; $\text{pH}=9,05$,

2 – $0,001 \text{ M TRIS} + 0,0001 \text{ M HCl} + 0,1 \text{ M KCl}$; $\text{pH}=8,51$,

3 – $0,01 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,1 \text{ M KCl}$; $\text{pH}=9,12$,

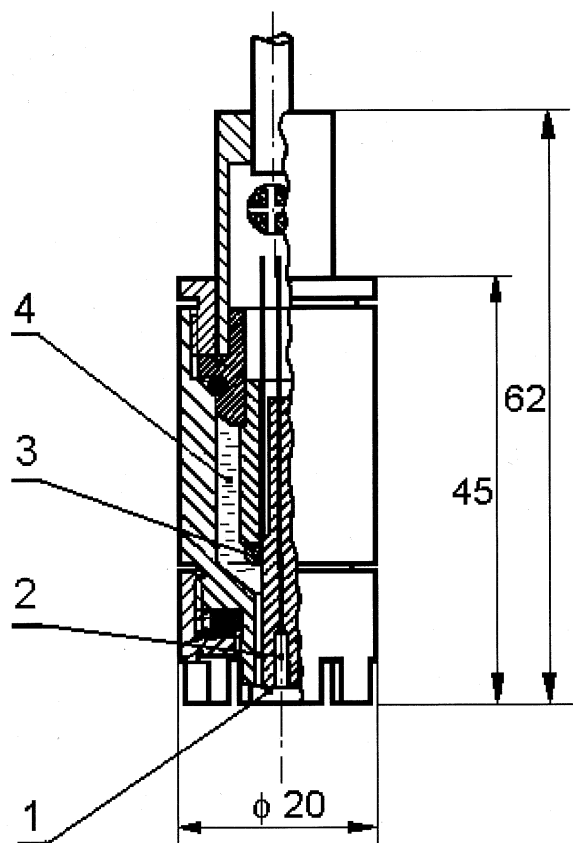
4 – $0,005 \text{ M NaHCO}_3 + 0,0025 \text{ M Na}_2\text{CO}_3 + 0,1 \text{ M KCl}$; $\text{pH}=10,02$

Obszar zakresowany - tradycyjny elektrolit $0,01 \text{ M NaHCO}_3$

+ $0,1 \text{ M KCl} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{pH}=8,78$, TRIS – trójhydroksymetyloaminometan. Czujnik kalibrowano na ciśnienie cząstkowe

2 hPa CO_2

Inne rozwiązanie konstrukcyjne przedstawiamy na rys.4. W czujniku tym jako elektrodę wskaźnikową zastosowano pehametryczną elektrodę antymonową $Sb|Sb_2O_3$. Jego charakterystyka jest podobna do tej dla czujnika z elektrodą $Pd|PdO$. Jest on jednak nieco wolniejszy i czuły jest na duże wahania stężenia tlenu w otoczeniu czujnika.



Rys. 4. Przekrój potencjometrycznego czujnika CO_2 z wskaźnikową elektrodą antymonową: 1 - membrana, 2 - elektroda wskaźnikowa - $Sb|Sb_2O_3$, 3 - elektroda odniesienia $Ag|AgCl|Cl$, 4 - roztwór elektrolitu - $0,01 M NaHCO_3 + 0,1 M KCl + H_2O$

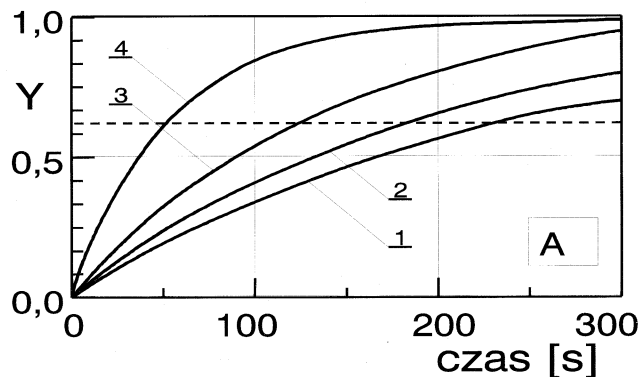
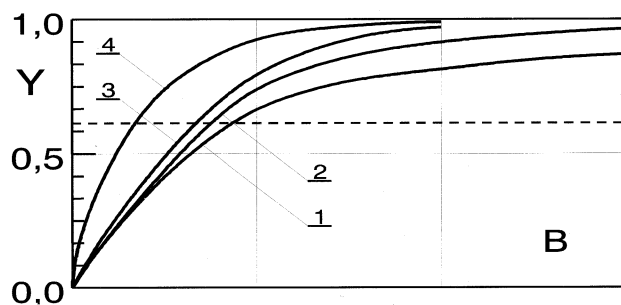
Do podstawowych wad potencjometrycznych czujników dwutlenku węgla z ciekłym elektrolitem zaliczyć można ich niską selektywność. Z uwagi na zastosowanie jako elektrody wskaźnikowej elektrody pehametrycznej, na sygnał czujnika mają wpływ obecne w jego otoczeniu inne niż CO_2 gazy, które mogą brać udział w równowadze (1) z utworzeniem protonów (np. amoniak, siarkowodor czy dwutlenek siarki). Wpływ ten można częściowo zmniejszyć poprzez dobór materiałów membranowych. Idealnym rozwiązaniem byłoby zastosowanie elektrody jonoselektywnej czulej na jony HCO_3^- (lub CO_3^{2-}), powstające również w reakcji (1), lecz znane tego typu elektrody ciągle jeszcze nie pracują zadowalająco.

Inną wadą tych czujników są ich słabe własności dynamiczne. Stałe czasowe 63% odpowiedzi na skokową zmianę stężenia dwutlenku węgla (τ_{63}) są bardzo duże i w przypadku „naszych” czujników są rzędu kilku minut. Ponadto wartości stałych czasowych w znacznym stopniu zależą od bezwzględnej wartości oznaczanego stężenia dwutlenku węgla – im ono jest wyższe tym czujnik działa szybciej, a także od kierunku zmian stężenia CO_2 – dla spadku stężenia dwutlenku węgla czujnik jest prawie dwukrotnie wolniejszy niż dla takiego samego jego wzrostu.

Własności te można tylko nieznacznie poprawić poprzez zastosowanie odpowiednich materiałów membranowych o wysokiej przepuszczalności dla CO_2 lub membran mikroporowatych w miejscach homogenicznych. Przyczyna leży w kinetyce absorpcji dwutlenku

węglu w roztworach wodnych, gdzie najwolniejszym etapem jest pierwszy etap reakcji (1) z utworzeniem H_2CO_3 . Znaczną poprawę własności dynamicznych czujników można uzyskać w dwojaki sposób: rezygnując z wodnych roztworów elektrolitów wewnętrznych na rzecz rozpuszczalników używanych w przemysłowych procesach absorpcji dwutlenku węgla lub też stosując substancje katalityczne przyspieszające rozpuszczanie gazowego dwutlenku węgla w wodzie. W Katedrze Inżynierii Chemicznej i Procesowej PG próbowano z różnym skutkiem obu tych sposobów. Jako rozpuszczalniki roztworów elektrolitów wewnętrznych stosowano dimetylosulfotlenek, węgiel propylenowy oraz glikol etylenowy a także ich mieszaniny z wodą. Czujniki (ze wskaźnikową elektrodą $Pd|PdO$) wypełnione takimi roztworami pracowały poprawnie, czasem z nieco niższą czułością $45 - 50 mV / \log pCO_2$, lecz ich własności dynamiczne były tylko nieznacznie lepsze od własności czujników z elektrolitami klasycznymi. Pojawiły się natomiast duże problemy konstrukcyjne, związane z niszcącym działaniem tych rozpuszczalników na obudowę czujników, kleje epoksydowe służące do mocowania elektrod a także na chlorosrebrową elektrodę odniesienia.

Wyraźną poprawę zaobserwowano dodając do tradycyjnego elektrolitu niewielkich ilości arseninu sodowego (Na_3AsO_3) używanego jako katalizator absorpcji dwutlenku węgla [2]. Wyniki badań charakterystyk dynamicznych dla wybranego egzemplarza czujnika z elektrodą $Pd|PdO$ i elektrolitem z dodatkiem $0,01 M Na_3AsO_3$ przedstawiono na rys. 5. Analizując przebieg krzywych z tego rysunku można stwierdzić, że dodatek arseninu sodowego



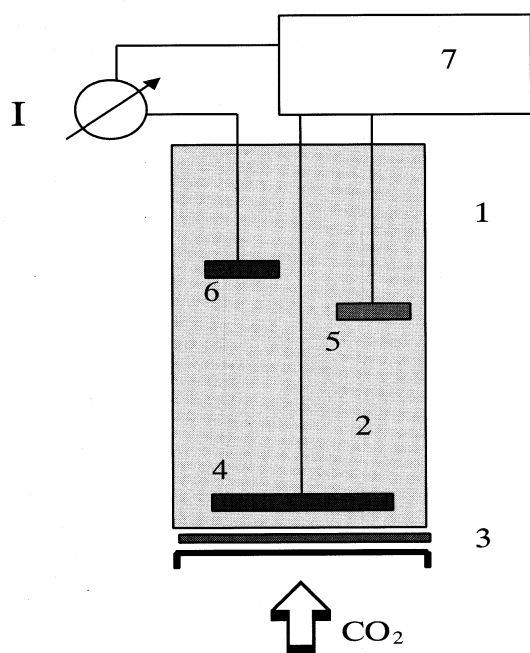
Rys. 5. Charakterystyki dynamiczne czujnika przedstawionego na rys. 2. w odpowiedzi na skokową zmianę ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla z 2 hPa na 10 hPa (A) oraz z 10 hPa na 50 hPa (B): 1 - PE (-); 2 - GS (-); 3 - PE (+); 4 - GS (+). PE - membrana z polietylenu $20 \mu m$, GS - z gumy silikonowej $60 \mu m$; (+) - dodatek $0,01 M Na_3AsO_3$. Unormowana wartość sygnału czujnika zdefiniowana została jako $Y = (E_t - E_o) / (E_{o0} - E_o)$ gdzie E_t , E_o i E_{o0} oznaczają odpowiednio wartości SEM czujnika E po czasie t od wystąpienia zakłócenia skokowego, po czasie $t = 0$ oraz w stanie ustalonym

przyspiesza działanie czujnika ponad dwukrotnie a w zakresie niskich stężeń dwutlenku węgla nawet czterokrotnie w przypadku zastosowania membrany z gumy silikonowej. Nadal jednak wartości stałych czasowych τ_{63} są wysokie i wynoszą więcej niż kilkadziesiąt sekund.

Kilkanaście sekund wynoszą wartości stałych czasowych τ_{63} czujników CO_2 z elektrolitem zawierającym niewielkie ilości ($0,5 - 1,0 \text{ mg/cm}^3$) enzymu *carbonic anhydrase* [15], który przyspiesza hydratację gazowego dwutlenku węgla 10^5 razy. Niestety, szybkość działania takich czujników jest ciągle niewystarczająca np. w zastosowaniu do analizy powietrza bezpośrednio w ludzkich płucach (wdech – wydech).

Czujniki amperometryczne

Czujniki amperometryczne są obecnie najczęściej wykorzystywanymi czujnikami elektrochemicznymi z ciekłym elektrolitem w urządzeniach do kontroli atmosfery [3, 8]. Ich budowa jest podobna do wcześniej opisanych czujników potencjometrycznych i została schematycznie przedstawiona na rys. 6 W tego rodzaju czujniku oznaczany składnik mieszaniny gazowej dyfunduje z otaczającego czujnik środowiska poprzez membranę do powierzchni



Rys. 6. Schemat amperometrycznego, trójelektrodowego czujnika gazów z ciekłym elektrolitem: 1 – obudowa czujnika, 2 – roztwór elektrolitu, 3 – membrana, 4 – elektroda wskaźnikowa („pracująca”), 5 – elektroda odniesienia, 6 – przeciwelektroda, 7 – potencjostat

elektrody pracującej, gdzie ulega elektrodowej reakcji utlenienia lub redukcji. Elektroda pracująca powinna być odpowiednio spolaryzowana względem elektrody odniesienia, zaś na tzw. przeciwelektrodzie zachodzi reakcja uzupełniająca bilans elektronów. Prąd płynący w układzie czujnika jest proporcjonalny do stężenia (ciśnienia cząstkowego) oznaczanego składnika:

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot (D/d) \cdot C \quad (3)$$

gdzie:

- I – graniczny prąd dyfuzyjny,
- n – liczba elektronów wymienianych w reakcji elektrodowej,
- F – stała Faradaya,
- A – powierzchnia elektrody pracującej,
- D – średni współczynnik dyfuzji cząsteczek oznaczanego gazu wzdłuż drogi dyfuzji,

- d – długość drogi dyfuzji cząsteczek oznaczanego gazu z otoczenia czujnika do powierzchni elektrody pracującej,
- C – stężenie oznaczanego gazu.

Praktycznie, czułość czujników amperometrycznych jest proporcjonalna do powierzchni elektrody pracującej, przepuszczalności membrany dla oznaczanego gazu oraz odwrotnie proporcjonalna do grubości membrany.

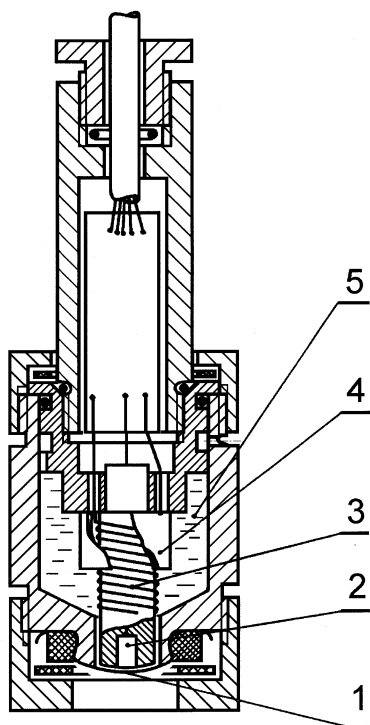
W konstrukcjach przeznaczonych do oznaczeń niskich stężeń gazów (rzędu ułamków ppm) proponuje się znaczne zwiększenie powierzchni elektrody pracującej z uwagi na konieczność uzyskania sygnału (prądu) czujnika o wartości przewyższającej poziom szumów. Metalową elektrodę umieszcza się wówczas bezpośrednio na wewnętrznej powierzchni mikroporowatej membrany polimerowej techniką próżniowego napyłania. Stosuje się również tzw. elektrody gazodyfuzyjne, w których reakcje elektrodowe zachodzą w porach membrany w miejscach bezpośredniego kontaktu gazowego analitu, ciekłego roztworu elektrolitu wewnętrznego oraz rozdrobnionego metalicznego materiału elektrody. Czujniki wyposażone w tego typu elektrody, skonstruowane w oparciu o zasadę działania ogniw paliwowych, charakteryzują się wysoką czułością i stosunkowo słabą selektywnością [8]. Selektywność czujników amperometrycznych jest pochodną wartości zastosowanego potencjału polaryzacji elektrody pracującej, rodzaju elektrolitu i materiałów elektrodowych. Do precyzyjnego utrzymywania stałej wartości potencjału polaryzacji elektrody pracującej wykorzystuje się elektroniczne układy potencjostacyjne oraz umieszczoną wewnątrz czujnika dodatkową (trzecią) elektrodę odniesienia.

Czujniki amperometryczne charakteryzują się ponadto dobrymi własnościami dynamicznymi. Wartości stałych czasowych τ_{63} odpowiadają na skokową zmianę stężenia oznaczanego gazu są na ogół niższe niż 20 sekund, osiągając w wielu przypadkach wartości kilku sekund niezależnie od kierunku zmian stężenia.

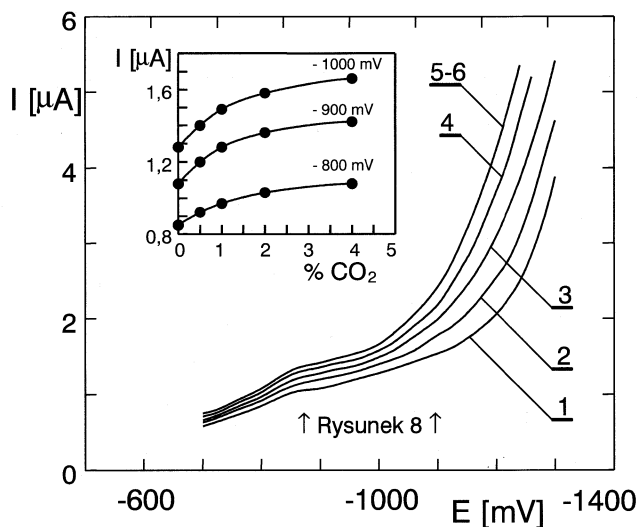
Wszystkie te pozytywne cechy czujników amperometrycznych, w porównaniu do potencjometrycznych, zaowocowały szeregiem prac nad amperometrycznym czujnikiem dwutlenku węgla. Już w oparciu o wyniki wstępnych badań, dotyczących elektrochemicznej redukcji dwutlenku węgla w roztworach wodnych, problem okazał się nielatwy do rozwiązania. Otóż, niemal niezależnie od materiału z jakiego wykonana byłaby elektroda pracująca (katoda), proces elektroredukcji CO_2 zachodzi przy dużych nad napięciach, tzn. przy bardzo ujemnych wartościach potencjału katody. W takich warunkach procesowi temu towarzyszą inne reakcje elektrochemiczne takie jak elektroredukcja tlenu znajdującego się zwykle w otoczeniu czujnika lub też wydzielanie się wodoru z wody będącej rozpuszczalnikiem w elektrolicie wewnętrznym czujnika. Wówczas sygnał czujnika jest funkcją nie tylko stężenia CO_2 . Przykładem mogą być rezultaty badań przeprowadzonych nad czujnikiem, przedstawionym na rys. 7, z elektrodą pracującą wykonaną z indu i różnymi roztworami wodnych elektrolitów wewnętrznymi [7]. Proces elektroredukcji CO_2 w tych roztworach odpowiada reakcji:



Zależność sygnału czujnika wypełnionego elektrolitem o składzie $0,1 \text{ M NaHCO}_3 + 0,1 \text{ M KCl}$ od zastosowanego potencjału pracy oraz od stężenia CO_2 przedstawiono na rys. 8. Krzywe woltametryczne przedstawione na tym rysunku charakteryzują się dość dużym nachyleniem pomimo stosunkowo wolnego przebiegu zmian przykadanego do elektrody pracującej potencjału. Bardzo istotny w takim przypadku jest problem doboru właściwego potencjału polaryzacji katody, gdyż przy potencjałach do -1100 mV czułość czujnika jest niewysoka, zaś przy potencjałach bardziej ujemnych sygnał czujnika jest funkcją nie tylko stężenia CO_2 i czujnik przestaje być nań czuły powyżej 4% jego stężenia w powietrzu. Tak więc, pomimo dobrych własności dynamicznych ($\tau_{63} = 2,5 \text{ s}$), zakres zastosowań tego czujnika jest ograniczony a jego praca mało



Rys. 7. Przekrój amperometrycznego czujnika dwutlenku węgla [7]:
1 – membrana polietylen 12 μm , 2 – katoda In, 3 – anoda Pt,
4 – elektroda odniesienia $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}$, 5 – roztwór elektrolitu wewnętrznego $-0,1\text{M NaHCO}_3 + 0,1\text{M Na}_2\text{CO}_3 + 0,1\text{M KCl} + \text{H}_2\text{O}$



Rys. 8. Krzywe voltametryczne dla amperometrycznego czujnika CO_2 przedstawionego na rys. 7. Stężenia dwutlenku węgla w otoczeniu czujnika: 1 – 0, 2 – 0,5%, 3 – 1%, 4 – 2%, 5 – 4% i 6 – 6%. Strzałkami zaznaczono użyteczny zakres polaryzacji katody. Diagram wewnątrz rysunku – zależność sygnału tego czujnika od stężenia dwutlenku węgla

stabilna i wymagająca częstej kalibracji z uwagi na fakt, że nieznaczne zmiany w położeniu punktu pracy mają duży wpływ na czułość czujnika.

W bardzo obszernej pracy [14] znaleźć można wiele przykładów zastosowań różnych materiałów elektrodowych i różnych wodnych roztworów elektrolitów zawierających dodatki rozmaitych substancji i związków kompleksowych lecz brak jest w późniejszych donie-

sieniach literaturowych wykorzystania tych informacji w praktycznych rozwiązaniach konstrukcyjnych. Jedyne czujnik zaproponowany przez Pletcher'a i wsp. [9], którzy zastosowali elektrodę pracującą i przeciw elektrodę sporządzone z czerni platynowej, chlorosrebrową elektrodę odniesienia oraz wodny roztwór 1 M KCl z dodatkiem 0,002 M kompleksowego związku $[\text{Cu}(\text{1,3-diaminopropan})_2]\text{Cl}_2$, posiada przyzwoite parametry. Jego czułość wynosi 4 $\text{mA}/1\% \text{CO}_2$ przy potencjale polaryzacji +160 mV a wartość stałej czasowej odpowiedzi czujnika na skokową zmianę stężenia dwutlenku węgla do 0,1% na 0,5 % wynosi $\tau_{63} = \text{ok. } 3,5$ sekundy. Granica wykrywalności dlań wynosi poniżej 0,05 % CO_2 lecz charakterystyka czujnika pozostaje liniowa jedynie do stężenia 1,5 % CO_2 ulegając dla wyższych stężeń poważnemu zakrzywieniu.

Duże nadzieje wiązano z zastosowaniem takich rozpuszczalników jak acetonitryl, dimetylosulfotlenek czy dimetyloformamid zamiast wody w roztworach elektrolitów wewnętrznych [14]. Jak już opisano wyżej, rozpuszczalniki te powodują istotne problemy konstrukcyjne oddziałując niszcząco na niektóre zwykle stosowane materiały. Niemniej jednak z powodu możliwości zastosowania bardziej ujemnych wartości potencjałów uzyskano, szczególnie stosując dimetylosulfotlenek, czujniki o obiecujących parametrach, lecz tylko do oznaczeń stężenia CO_2 w gazach nie zawierających tlenu. Albery i Baron [1] zbudowali kombinowany czujnik, w którym tlen usuwany jest elektrochemicznie na zewnętrznej metalizowanej membranie, tak jak w klasycznym, amperometrycznym czujniku tlenu. Pozostały dwutlenek węgla dyfunduje dalej poprzez wewnętrzną membranę do roztworu dimetylosulfotlenku i ulega redukcji na katodzie wykonanej ze srebra. Oczywiście czujnik ten posiadał gorsze niż spodziewane dla czujników amperometrycznych własności dynamiczne z uwagi na długą drogę dyfuzji CO_2 i prace nad kolejnymi jego modyfikacjami nie były kontynuowane.

Ostatnio Hahn [10] przedstawił czujnik, który może służyć do równoczesnego oznaczania stężenia tlenu i dwutlenku węgla. Czujnik ten zaopatrzony jest w mikroporowatą teflonową membranę o grubości 12 μm i wypełniony dimetylosulfotlenkiem zaś procesy redukcji obu oznaczanych gazów zachodzą na złotej katodzie w postaci dysku o średnicy 2 μm , podczas jej chwilowej polaryzacji prostokątnymi impulsami prądu o określonej amplitudzie i czasie ich trwania. Analiza uzyskanych krzywych odpowiedzi czujnika (prąd w funkcji czasu) na tego rodzaju impulsowe zakłócenia pozwala na kalibrowanie czujnika oraz na wykorzystanie go do ciągłej analizy wdychanego i wydychanego przez organizm ludzki powietrza.

Podsumowanie

Elektrochemiczne czujniki dwutlenku węgla znalazły wiele zastosowań w technologii chemicznej, ochronie środowiska, chemii analitycznej i medycynie. W szczególności czujniki potencjometryczne typu Severinghausa są w różnych wersjach stosowane do oznaczania ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla we krwi. Posiadają one szereg wad, z których najważniejsze to niska selektywność, stosunkowo wysoka dolna granica wykrywalności oraz słabe własności dynamiczne. Pewne możliwości poprawy parametrów tych czujników zaprezentowano w niniejszym artykule. Przedstawiono w nim również kilka rozwiązań czujników amperometrycznych, których własności są na ogół wyraźnie lepsze lecz, z różnych względów, w odniesieniu do oznaczania dwutlenku węgla, nie spełniają pokładanych w nich nadziei.

Literatura

- [1] W. J. ALBERY, P. BARRON: A membrane electrode for the determination of CO_2 and O_2 . J. Electroanal. Chem. 1982, nr 138.
- [2] V. AUGUGLIARO, L. RIZZUTTI: Kinetics of carbon dioxide absorption into catalysed potassium carbonate solutions, Chem. Engineering Sci., 1987, nr 42.
- [3] Z. BRZÓZKA, W. WRÓBLEWSKI: Sensory chemiczne. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1998.

- [4] B. CHACHULSKI, J. DRZAZGOWSKI, A. KOSIŃSKI, J. PODSTAWCZYŃSKI, J. SZCZEPANIAK: Czujnik do pomiaru ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla zwłaszcza w warunkach hiperbarycznych. Patent PL-149147, Warszawa 1990.
- [5] B. CHACHULSKI, J. PODSTAWCZYŃSKI, J. SZCZEPANIAK, A. KOSIŃSKI: Pomiar zawartości dwutlenku węgla w komorach ciśnieniowych do prac podwodnych. Inżynieria Morska i Geotechnika 1991, nr 12.
- [6] B. CHACHULSKI, J. PODSTAWCZYŃSKI: Własności dynamiczne potencjometrycznego czujnika ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla. Streszczenia Komunikatów Zjazdu PTCh i SITPChem, Toruń 1993, S-6, P-93.
- [7] B. CHACHULSKI, J. PODSTAWCZYŃSKI: Czujnik do pomiaru stężenia dwutlenku węgla w układach dwufazowych gaz-ciecz. Materiały IV Ogólnopolskiej Konferencji „Przepływy Wielofazowe”, Gdańsk 1994.
- [8] B. CHACHULSKI: Czujniki chemiczne w monitoringu gazowych zanieczyszczeń środowiska. Chemia i Inżynieria Ekologiczna 1998, nr 5.
- [9] J. EVANS, D. PLETCHER, P.R.G. WARBURTON, T.K. GIBBS: Amperometric sensor of carbon dioxide: design, characteristics, and performance. Anal. Chem. 1989, nr 61.
- [10] C.E.W. HAHN: Electrochemical analysis of clinical blood-gases, gases and vapours. Analyst 1998, nr 123.
- [11] P. JASIŃSKI, B. CHACHULSKI, A. NOWAKOWSKI: Czujniki dwutlenku węgla - elektrochemiczne czujniki ze stałym elektrolitem. Pomiar, Automatyka, Kontrola 1999, nr 10.
- [12] T. PAŁKO: Pomiar zawartości CO₂ we krwi i w gazach oddechowych. Elektronizacja 1995, nr 3.
- [13] J.W. SEVERINGHAUS, A.F. BRADLEY: Electrodes for blood pO₂ and pCO₂ determination. J. of Appl. Physiol. 1958, nr 13.
- [14] I. TANIGUCHI: Electrochemical and photoelectrochemical reduction of carbon dioxide. Modern Aspects of Electrochemistry. J.O'M. BOCKRIS, R.E. WHITE, B.E. CONWAY eds. Plenum Press, New York & London 1989.
- [15] P. ZHAO, W. CAI: An improved potentiometric pCO₂ microelectrode. Anal. Chem. 1997, nr 69.

Artykuł recenzowany



Automatic Systems Engineering



**PRZETWORNIKI
MIĘDZYSYSTEMOWE
FIRMY WATSON+SMITH**

- Przetwarzanie prądu na ciśnienie lub napięcia na ciśnienie
- Wysoka dokładność
- Nowatorska technologia oparta na zaworze iglicowym w miejsce układu dysza/przysłona
- Wersje obiektowe i nalistwowe
- Wykonania ognioszczelne i iskrobezpieczne
- Krótkie terminy dostaw

Przykładowe ceny:

- przetwornik obiektowy serii 425 w cenie 1488 zł
- przetwornik nalistwowy serii 422 w cenie 1360 zł

WatsonSmith

CENTRALA:
ul. Narwicka 6, 80-557 Gdańsk, tel. (058) 34 31 412, 34 32 425, 34 64 515, fax (058) 34 64 344
e-mail: przetworniki@ase.com.pl

ODDZIAŁY:

ASE Bytom: tel. (032) 28 62 889, fax (032) 28 80 348	ASE Płock: tel. (024) 26 27 737, fax (024) 26 28 498
ASE Warszawa: tel. (022) 65 94 700, fax (022) 82 26 854	ASE Rzeszów: tel. 0 601 966 509, (017) 27 75 894
ASE Szczecin: tel. (091) 45 92 169, fax (091) 45 92 170	ASE Toruń: tel./fax (056) 66 94 474

DO KOŃCA ROKU - 30% RABATU BEZ WZGLĘDU NA ILOŚĆ

A U T O M A T Y K A

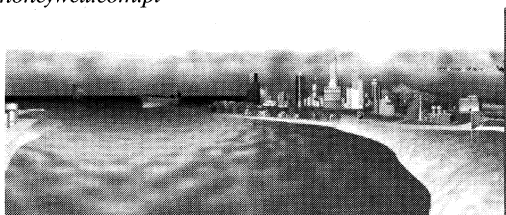
INFORMACJE

NOWOŚCI FIRMY **Honeywell**

1) **PlantScape Vista™ SCADA dla małych zakładów**

Od niedawna dostępna jest zminiaturyzowana wersja wielokrotnie nagradzanego oprogramowania PlantScape - PlantScape Vista. Standardowo oprogramowanie posiada drivery dla sterowników Honeywell, Allen Bradley, Siemens, Moore oraz wielu innych. Architektura systemu jest skalowalna, może posiadać od 20 do 1000 punktów procesowych i posiadać do 3 stacji operatorskich typu „rotary”. W przypadku gdy ilości te są niewystarczające można w bardzo prosty sposób zmienić oprogramowanie na system PlantScape. Pracuje ono pod systemem Windows 95/98/NT4.0 i używa takich standardów przemysłowych jak: OPC, ODBC, AdvanceDDE, Active X, TCP/IP. Niska cena i duże możliwości czynią go bardzo atrakcyjnym produktem na polskim rynku.

Zachęcamy do odwiedzin strony internetowej
www.honeywell.com.pl



2) **„DocuMint” – System do zarządzania majątkiem automatyki**

Wymagania dotyczące bezawaryjnej produkcji, utrzymywania odpowiedniego poziomu jakości, wchodzące jako standard normy ISO zmuszają służby utrzymania ruchu do systematycznej kontroli urządzeń pomiarowych w zakładzie. W dużych zakładach pracy jak elektrownie zawodowe, elektrociepłownie, zakłady chemiczne są tysiące czujników pomiarowych, przetworników pomiarowych temperatury, ciśnienia, różnicy ciśnień i innych. Wykonanie sprawdzeń i kalibracji na czas, zachowanie porządku w bazie danych dotyczącej tak wielu urządzeń różnych producentów, odpowiednia gospodarka urządzeniami zamiennymi jest pracą pochłaniającą wiele wysiłku i czasu pracowników wydziałów pomiarowych i laboratorium. Dostępna w dniu dzisiejszym technika ułatwia i usprawnia to zadanie.

Firma Honeywell wprowadza na polski rynek system do zarządzania majątkiem automatyki o nazwie handlowej „DocuMint”.

Jest to system umożliwiający:

- Dokumentację wszystkich urządzeń PiA i innych
- Automatyzację procesów kalibracji, testowania, sprawdzeń oraz prowadzenia dokumentacji
- Zapewnia procedury zgodne z normami ISO 9000, OSHA 1910, FDA i EPA
- Zmniejszenia nakłady pracy i środki przeznaczone na utrzymanie ruchu
- Jest łatwy w implementacji, użyciu i obsłudze
- Posiada przyjazny interfejs graficzny

Wdrożono już pierwsze aplikacje na tym systemie.

Więcej informacji na stronie internetowej: www.honeywell.com.pl