

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

на правах рукописи

Гурская Александра Владимировна

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ
КИСЛОРОДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор С.С. Ермаков

Санкт-Петербург

2016

Оглавление

Перечень условных сокращений и обозначений	4
Введение.....	5
1 Обзор литературы	10
1.1 Физико-химические свойства и характеристики растворов кислорода в воде.....	10
1.2 Характеристики объектов определения растворенного кислорода	11
1.2.1 Природные воды.....	11
1.2.2 Определение кислорода в биологических материалах	12
1.2.3 Технологические водные среды	14
1.3 Методы определения концентрации растворенного кислорода.....	14
1.3.1 Химические методы определения растворенного кислорода	15
1.3.2 Оптические методы определения растворенного кислорода	17
1.3.3 Определение растворенного кислорода методом жидкостно-газовой хроматографии.....	20
1.3.4 Электрохимическое определение растворенного кислорода	21
1.3.5 Метрологическое обеспечение анализаторов растворенного кислорода	32
1.4 Теоретические основы современных методов кулонометрии и амперометрии	37
1.4.1 Кулонометрия.....	37
1.4.2 Потенциостатическая кулонометрия	39
1.4.3 Вычислительные способы сокращения времени измерений в кулонометрии.....	40
1.4.4 Аппаратные способы уменьшения времени измерений в кулонометрии.....	42

1.4.5 Метод коммутационной амперометрии.....	43
2 Теоретическое рассмотрение закономерностей кулонометрии в ячейках с газопроницаемой мембраной	48
3 Методическая часть	52
3.1 Оборудование и реактивы	52
3.2 Градуировка кислородомера АКПИМ-02.....	52
3.3 Способы задания концентраций растворенного кислорода.....	54
3.4 Алгоритмы проведения эксперимента	56
3.5 Ячейки, для проведения измерений.....	57
4 Результаты эксперимента и их обсуждение	58
4.1 Результаты измерений с ячейкой с фиксированным объемом	58
4.2 Результаты измерений с ячейкой с возможностью изменения объемов	65
4.2.1 Результаты измерений с использованием алгоритма с подачей напряжения в покоящемся растворе.....	68
4.2.2 Результаты измерений с использованием алгоритма с подачей напряжения на потоке	80
4.3 Результаты измерений с ячейкой с ионообменной мембраной.....	83
4.4 Определение растворенного в воде кислорода с помощью сенсора Кларка методом коммутационной амперометрии.....	94
Заключение	98
Список литературы	101

Перечень условных сокращений и обозначений

БПК - биохимическое потребление кислорода;

ДЭС – двойной электрический слой;

ЖГХ – жидкостно-газовая хроматография;

МЭБ - мембранно-электродный блок;

ПАВ – поверхностно-активные вещества;

ПГС - поверочная газовая смесь;

ПМСЭ - пористый металлический серебряный электрод;

АМБ - анионообменная мембрана;

КМБ - катионообменная мембрана;

БМБ – биполярная ионообменная мембрана;

Р. к. э. - ртутный капающий электрод;

Р.Э. – рабочий электрод;

В.Э. – вспомогательный электрод;

Э.С. – электрод сравнения;

Q_{∞}^{Σ} – полное суммарное количество электричества;

$Q_{\infty\text{внутр}}$ – количество электричества, соответствующее количеству растворенного кислорода во внутреннем объеме ячейки;

$Q_{\infty\text{внеш}}$ - количество электричества, соответствующее количеству растворенного кислорода во внешнем объеме ячейки;

$Q_{\text{ДЭС}}$ - количество электричества, пошедшее на заряджение двойного электрического слоя;

$V_{\text{внеш}}$ – внешний объем ячейки;

$V_{\text{внутр}}$ – внутренний объем ячейки;

k - кулонометрическая константа;

i^0 – начальный ток.

Введение

Кислород является одним из наиболее распространенных элементов на планете, входящих в состав земной коры (47,4%), морской и пресной воды (88,8%), а также - одним из важнейших компонентов атмосферы. Кислород входит в состав многих органических веществ и присутствует во всех живых клетках: практически ни один из организмов, от одноклеточных до человека, не может существовать без кислорода. Высокая распространенность и химическая активность кислорода обеспечивает не только существование биосферы Земли, но и протекание множества природных и технологических процессов, сопровождающих эволюционное развитие современной цивилизации. Несомненно, что для понимания и прогнозирования происходящих процессов определение концентрации кислорода и ее изменения является определяющим фактором, обеспечивающим возможность целенаправленного управления этими процессами.

Среди огромного числа задач по определению концентрации кислорода (изучение жизнедеятельности организмов, мониторинг окружающей среды, оптимизация технологических процессов окисления, оценка техногенной деятельности человека и т.д.) особое место занимает проблема определения концентрации растворенного кислорода в технологических средах, в первую очередь предприятий атомной и тепловой энергетики. В этих отраслях в качестве теплоносителя в подавляющем большинстве случаев используется вода. С учетом высоких температур воды на отдельных стадиях технологических процессов преобразования энергии, растворенный в ней кислород вызывает интенсивное протекание коррозионных процессов, приводящих к снижению срока службы материалов водно-парового тракта, а в критических условиях к возникновению аварийных ситуаций. Ощутимого снижения скорости коррозии удастся достичь при содержании растворенного в воде кислорода на уровне 20 мкг/дм³ и менее [1]. При этом увеличение содержания кислорода в подпиточной воде с 20 до 100 мкг/дм³ увеличивает скорость коррозии в 10 раз [2]. В связи с этим возникает необходимость постоянного контроля содержания растворенного

кислорода в водных потоках технологических сред. В конечном итоге содержание растворенного кислорода является одним из важнейших нормируемых показателей качества высокочистой воды, используемой в качестве теплоносителя.

При огромном многообразии существующих методов определения растворенного кислорода подавляющее число использующихся в настоящее время в тепловой и атомной энергетике анализаторов основано на амперометрическом принципе детектирования. В таких анализаторах в качестве чувствительного элемента используется ячейка Кларка (сенсор Кларка), где измерительная электродная система отделена от анализируемой среды диффузионной мембраной, проницаемой для кислорода. Электродная система регистрирует ток восстановления кислорода на катоде, который определяется скоростью диффузии растворенного кислорода через газопроницаемую мембрану, которая, в свою очередь, пропорциональна концентрации растворенного кислорода в анализируемой среде. При всем многообразии технических решений амперометрических датчиков растворенного кислорода для этого метода характерен ряд недостатков. Прежде всего, это существенная температурная зависимость величины отклика датчика от температуры и скорости потока среды, а также высокая чувствительность газопроницаемой мембраны к загрязнениям, например, органическими ПАВ. Последнее приводит зачастую к непредсказуемым изменениям диффузионного потока кислорода через мембрану и требует частой калибровки датчика. Эти факторы особенно значимы при контроле низких (на уровне единиц и десятков единиц мкг/дм^3) концентраций растворенного кислорода, для которых приготовление градуировочных растворов весьма проблематично. Именно эти проблемы делают актуальным поиск альтернативных методов определения концентрации растворенного кислорода.

К таким альтернативным методам можно отнести кулонометрию – электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, затраченного в результате электрохимической реакции, в соответствии с законами Фарадея. С появлением новых вариантов осуществления анализа и разработкой новых приемов математической обработки

кулонометрической информации, появилась возможность в ряде случаев автоматизировать методики анализа [3]. Кулонометрия относится к методам анализа, не требующим градуировки, что в случае определения микроконцентраций растворенного кислорода может оказаться решающим фактором применения этого метода. Настоящая работа посвящена изучению возможности использования метода прямой потенциостатической кулонометрии для определения содержания растворенного в воде кислорода.

Цель работы: теоретическое и экспериментальное обоснование новых вариантов кулонометрического и амперометрического определения кислорода в водных средах.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

- провести теоретическое рассмотрение применения кулонометрического анализа для системы с газопроницаемой мембраной;

- на основании результатов теоретического рассмотрения, разработать электрохимические ячейки для реализации кулонометрического определения кислорода с использованием газопроницаемой мембраны и без нее;

- найти оптимальные алгоритмы проведения измерений для разработанных ячеек;

- исследовать возможность применения метода коммутационной амперометрии для определения растворенного в воде кислорода.

Научная новизна

- впервые дано теоретическое обоснование возможности проведения кулонометрического анализа в системах с газопроницаемой мембраной, экспериментально доказана справедливость полученных теоретических результатов на примере определения концентрации кислорода в водных средах;

- для обеспечения электролитического контакта в кулонометрической ячейке предложено использовать биполярную ионообменную мембрану;

- разработаны варианты электрохимических ячеек и алгоритмов измерений, позволяющих определять концентрацию растворенного кислорода кулонометрическим методом, получено два патента РФ на конструкции ячеек;

- впервые применен метод коммутационной амперометрии для определения растворенного кислорода с помощью сенсора Кларка.

Практическая значимость работы:

- разработан вариант кулонометрического метода определения концентрации кислорода в ячейках с газопроницаемой мембраной, не требующий концентрационной градуировки;

- разработана проточная электрохимическая ячейка с пористым рабочим электродом, размещенным в анализируемой среде, для проведения работы, как в кулонометрическом, так и в амперометрическом режимах.

Положения, выносимые на защиту

- теоретическое обоснование возможности применения кулонометрического метода анализа для электрохимических ячеек, содержащих газопроницаемую мембрану для определения концентрации кислорода в водных средах;

- принципиальная схема ячейки с газопроницаемой мембраной, для кулонометрического определения растворенного кислорода;

- принципиальная схема электрохимической ячейки с пористым рабочим электродом, расположенным в потоке анализируемой среды;

- результаты экспериментальной проверки функционирования разработанных измерительных ячеек;

- результаты применения метода коммутационной амперометрии для определения растворенного кислорода.

Апробация работы

Отдельные разделы диссертации докладывались на VI Научно-техническом совещании "Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике "Атомэнергоаналитика - 2011" (Сосновый Бор, 2011), VI Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием "Менделеев-2012" (Санкт-Петербург, 2012), Международной конференции «International Conference of Young Chemists» (Амман, 2012), Международном симпозиуме «37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry» (Антверпен, 2012), VIII Всероссийской

конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012» (Уфа, 2012), 1-ой Зимней Молодежной школе-конференции с международным участием «Новые методы аналитической химии» (Санкт-Петербург, 2013), а так же на семинарах и заседаниях кафедры аналитической химии СПбГУ (2010-2013).

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 6 тезисов докладов на научных конференциях и 2 патента РФ.

1 Обзор литературы

1.1 Физико-химические свойства и характеристики растворов кислорода в воде

Растворенный в воде кислород находится в виде молекул O_2 . В равновесном состоянии его концентрация в воде (при контакте с атмосферой) при $20\text{ }^\circ\text{C}$ составляет около $8,2\text{ мг/дм}^3$. Содержание растворенного кислорода в природной воде зависит от температуры, атмосферного давления, степени турбулизации воды, количества осадков, минерализации воды других факторов. Наиболее полные данные о растворимости кислорода в воде и их критический обзор приведены в работе [4]. Эти данные лежат в основе справочника по растворимости кислорода в жидкостях [5], рекомендованного ИЮПАК для использования на практике.

При постоянной температуре растворимость кислорода в воде прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором и описывается Законом Генри:

$$p = k_g C, (1)$$

где p – давление газа над раствором, Па; k_g – коэффициент Генри, моль/(Па*дм³); C – молярная доля газа в растворе, моль/дм³.

Этот закон в полной мере выполняется для идеальных растворов и невысоких давлений. В области умеренных и средних давлений данные многих авторов, с учетом погрешности эксперимента, также удовлетворительно описываются законом Генри, в котором коэффициент k_g является функцией давления.

Зависимость растворимости от температуры проявляется в монотонном уменьшении растворимости с повышением температуры или в более сложных по характеру зависимостях, когда исследуют широкий температурный интервал (рисунок 1).

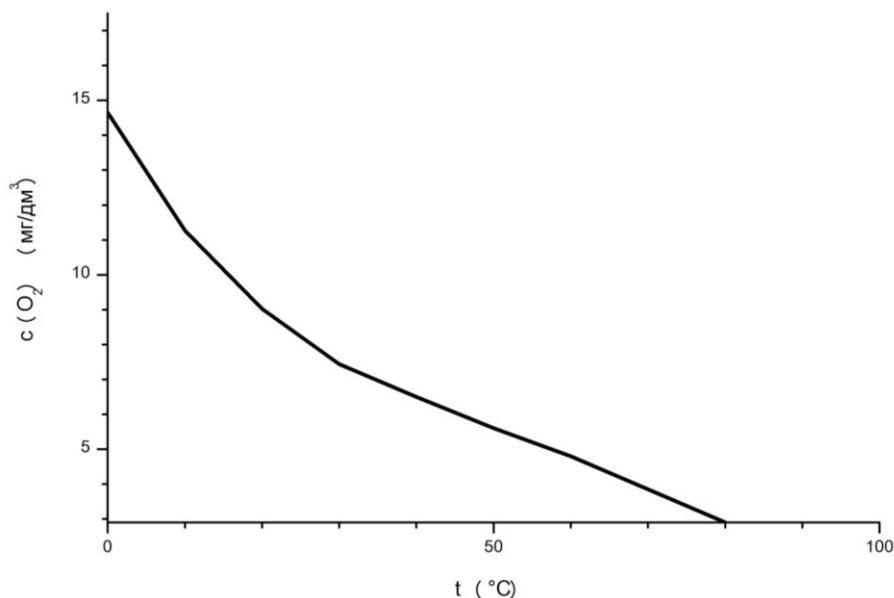


Рисунок 1 - Изменение растворимости кислорода в воде в зависимости от температуры.

Растворение кислорода протекает самопроизвольно ($\Delta G < 0$) вплоть до насыщения раствора. Растворение кислорода в воде идет с выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и с убылью энтропии ($\Delta S < 0$). Самопроизвольному течению процесса растворения способствуют низкие температуры. Чем выше температура, тем более вероятно, что величина $T\Delta S$ достигнет значения ΔH , а равенство $\Delta H = T\Delta S$ отвечает равновесию процесса растворения ($\Delta G = 0$), т.е. насыщению раствора [6], [7].

1.2 Характеристики объектов определения растворенного кислорода

1.2.1 Природные воды

Содержание растворенного в воде кислорода является одним из наиболее важных показателей ее качества; мониторинг этого показателя имеет большое значение при оценке качества поверхностных и сточных вод, при оценке и контроле станций биологической очистки, при контроле технологических процессов с участием водных сред. В природных водоемах концентрация растворенного кислорода в первую очередь, влияет на обитающие в них живые организмы: изменение данного показателя во многих случаях приводит к нарушениям в экологических системах. Содержание кислорода в воде, как правило,

около 10 мг/дм³, редко превышает значение 15 мг/дм³. Суточные колебания в основном зависят от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать 2,5 мг/дм³ растворенного кислорода. В речных водах наиболее высокие концентрации наблюдаются обычно в осеннее время, наиболее низкие — зимой, когда в результате образования ледяного покрова прекращается поступление кислорода из атмосферы [8].

В природных водоемах в естественных условиях происходит аэробное биохимическое окисление, в результате которого органические вещества, находящиеся в воде, разрушаются бактериями. Для протекания этого процесса затрачивается растворенный в воде кислород. Чем больше в водоеме содержится органических веществ, тем больше кислорода расходуется на биохимическое окисление, что приводит к увеличению организмов более устойчивых к низкому содержанию растворенного кислорода, и снижению количества кислородолюбивых видов. Соответствующий показатель качества воды, характеризующий суммарное содержание в воде органических веществ, называется биохимическим потреблением кислорода (БПК).

Поскольку анализ на БПК связан с определением растворенного кислорода, мешающее влияние на результат анализа могут оказывать те же примеси, которые отрицательно сказываются на определении растворенного кислорода (взвешенные и окрашенные вещества, биологически активные взвешенные вещества, восстановители и окислители). Следует отметить, что это негативное влияние заметно, как правило, при концентрациях, встречающихся только в сточных и загрязненных поверхностных водах [9], [10], [11].

1.2.2 Определение кислорода в биологических материалах

Молекулярный кислород является необходимым элементом для нормальной жизнедеятельности всех анаэробных организмов, в том числе для человека. Детальное понимание биологической роли кислорода представляет собой важную фундаментальную и прикладную проблему [12], [13], для решения которой необходимы специфичные и чувствительные методы изучения продукции

активных форм кислорода [14]. Следует отметить, что подобные методы анализа состояния отдельных клеток и организма в целом характеризуются малоинвазивностью и отсутствием необходимости получения клеточного материала. Эти технологии, позволяющие визуализировать физиологические и патофизиологические сдвиги, приобрели особое значение в биомедицинских науках.

Разработка методов измерения показателей оксигенации биологических объектов, активно развивается уже на протяжении многих лет. Изначально ее формирование началось с использования в исследованиях кислородных сенсоров Кларка [15], специальных фотометрических (с использованием миоглобина) [16], [17] и ЭПР-систем [18], которые показали свою информативность для фундаментальных исследований в сфере изучения процессов биоэнергетики, метаболизма, клеточной биологии и токсикологии.

В дальнейшем возможности детектирующих систем были существенно расширены за счет микроэлектродов [19], [20], [21], систем для смежных клеток [22], ЭПР-зондов [23], ^{19}F -изотопных исследований [24], применения пимонизадола в качестве красителя [25], фибро-оптических сенсоров [26], O_2 -сенсоров, основанных на гашении фосфоресценции и использовании растворимых зондов [27], кислородного имаджинга в реальном времени [28], а также было улучшено техническое обеспечение ранее разработанных инструментальных методов.

В настоящее время описан и апробирован достаточно широкий спектр различных кислородных сенсоров, протоколов измерения и прикладных инструментов для его осуществления, причем каждый из них имеет свои преимущества и ограничения. Для того чтобы адекватно подобрать и использовать их в отношении конкретной биологической модели или исследовательской задачи, необходимо оценить их аналитические возможности для рассматриваемых условий эксперимента, установить структурно-функциональные взаимоотношения и разработать детальный протокол измерения.

1.2.3 Технологические водные среды

Снижение содержания растворенного кислорода в водных технологических средах является важнейшей задачей современной промышленности. В большинстве случаев основная достигаемая при этом цель - резкое снижение коррозионного износа конструкционных материалов при их контакте с водными теплоносителями. Ощутимого снижения скорости коррозии технологического оборудования удастся достичь при содержании растворенного кислорода в воде на уровне 50 мкг/дм³ и менее [29]. Это требование относится и к высокочистой воде, используемой для других целей. В частности, присутствие кислорода в воде, используемой в электронной промышленности, становится причиной образования оксидного слоя на поверхности подложек изделий, скорость роста которого зависит от времени взаимодействия воды с поверхностью и от концентрации растворенного кислорода. Образование оксидного слоя происходит даже тогда, когда используется ультрачистая вода с низким уровнем растворенного кислорода – (40 - 60) мкг/дм³ [30]. В фармацевтической промышленности присутствие кислорода в воде способствует окислению лекарственных препаратов, что негативно сказывается на их качестве и сроке хранения. В настоящее время при производстве продуктов внутривенного (парентерального) питания, деоксигенацию воды для приготовления растворов, содержащих биологически активные субстанции, осуществляют путём прямого барботажа азота высокой чистоты [31]. При этом контроль содержания растворенного кислорода осуществляется в обязательном порядке, так как критичным параметром становится ограничение времени проведения процесса приготовления субстанций - высокочистая вода сохраняет свою апиригенность не более 24 часов. В это время входит и стадия деоксигенации.

1.3 Методы определения концентрации растворенного кислорода

Широко используемые методы определения концентрации растворенного кислорода в воде условно можно разделить на несколько групп: химические, оптические и электрохимические.

Основой химических методов определения являются химические реакции с участием аналита с последующим определением тем или иным способом окончания химических реакций (регистрация реагирующих масс, объемов реагентов). Достоинствами химических методов являются простота их осуществления, отсутствие необходимости использования сложной аппаратуры, во многих случаях удовлетворительная обеспечиваемая точность.

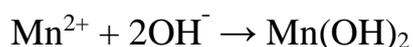
К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, которое приводит к различным энергетическим переходам. Такие переходы регистрируются экспериментально в виде поглощения, отражения или рассеяния электромагнитного излучения.

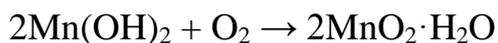
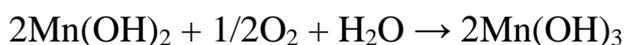
К электрохимическим методам анализа относят совокупность методов анализа, основанных на процессах, происходящих на электродах. Для аналитического определения выбирают электродный процесс, параметры которого (электродный потенциал, сила тока, количество электричества и т.д.), пропорциональны концентрации определяемых веществ.

Для разделения и выделения из водных растворов кислорода и других газов так же применяется метод жидкостно-газовой хроматографии, основанный на хроматографическом процессе со стационарной газовой фазой.

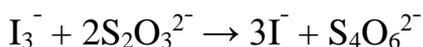
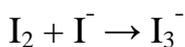
1.3.1 Химические методы определения растворенного кислорода

Титрование по Винклеру – первый известный метод определения концентрации растворенного кислорода. Предложенный более 100 лет назад, этот метод до сих пор не потерял своей актуальности. Метод основан на количественном взаимодействии растворенного кислорода со свежесажженной гидроокисью Mn(II). Для реализации метода к пробе воды добавляются растворы сульфата марганца, гидроксида калия и иодида калия. В результате образуется гидроксид Mn(II). Растворенный в пробе кислород вступает в реакцию с Mn (II) и последовательно окисляет его до Mn(III) или Mn (IV):





При подкислении соединения марганца (III), (IV) образуется свободный иод из раствора иодида, который далее титруется тиосульфатом натрия:



На определение кислорода методом Винклера оказывает мешающее влияние множество факторов, в том числе присутствие нитрит-иона, двух- и трехвалентного железа и других редокс примесей, а так же взвешенных частиц или органических веществ. Тем не менее, уже в 1925 году метод был включен в сборник стандартных химических методов анализа вод [32], благодаря своей надежности и простоте исполнения. Для устранения влияния редокс примесей были разработаны различные модификации метода Винклера [33], [34], [35], часть которых в последствие так же была включена в сборник «Standard methods» [32].

Основной проблемой обсуждаемого метода при определении его метрологических характеристик является стандартизация концентрации растворенного кислорода. Для этого используется процедура насыщения воды кислородом воздуха при фиксированной температуре. Однако отсутствие единообразия процедуры зачастую приводит к значительным погрешностям. Источниками перечисленных и многих других проблем этого метода являются: частая стандартизация из-за малой устойчивости растворов тиосульфата натрия [36], использование крахмала в качестве индикатора (его нестойкость и уменьшение чувствительности с повышением температуры) [37], а также процедура фиксации кислорода в растворе. Кроме того, наличие органических примесей как явных восстановителей будет оказывать влияние на определение содержания кислорода на всех этапах анализа [8], [38].

В работе Поттера [39] утверждается, что даже на уровне $0,0007 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ стехиометрия основополагающих реакций сохраняется, и что основным фактором, определяющим нижний предел является чувствительность иод-крахмальной

реакции, которая оценивается как $0,02 - 0,05 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Таким образом можно сказать, что уровень $0,05 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ - это нижний предел обнаружения, а уровень $0,2 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$ можно трактовать, как нижний предел метода, на котором погрешность достигает 10-20% и более.

Согласно аттестованным методикам, используемым в аналитической практике в Российской Федерации, метод Винклера обеспечивает диапазон определения растворенного кислорода от $1,0$ до $15,0 \text{ мг}/\text{дм}^3$ с погрешностью 10% для всего диапазона [40], [41]. Для производственных вод тепловых электростанций был разработан отдельный отраслевой стандарт, содержащий описание определения растворенного кислорода по методу Винклера в диапазоне от 50 до $200 \text{ мкг}/\text{дм}^3$ [42]. Но погрешность данной методики составляет 40% и для реализации метода требуется специальное оборудование для пробоотбора.

Альтернативой методу Винклера может служить пирофосфатный метод определения концентрации растворенного кислорода, предложенный Берка и Гофманом [43]. При определении кислорода этим методом не мешают высокие концентрации трехвалентного железа и другие вещества, реагирующие с иодом и иодидом. Также, метод был проверен для определения кислорода в присутствии многих веществ, и было показано, что он может быть успешно использован в случаях невозможности применения метода Винклера [44], [45]. Согласно аттестованной методике [46], разработанной ОАО «Волжский азотно-кислый завод», диапазон определения растворенного в воде кислорода этим методом составляет от $0,5$ до $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ с погрешностью 30-35%.

1.3.2 Оптические методы определения растворенного кислорода

Оптические методы включают в себя большую группу различных методов, основанных на измерении интенсивности и спектра электромагнитного излучения. При этом используется зависимость оптических свойств среды (коэффициентов преломления, отражения и т.д.) от концентрации определяемых веществ.

Фотометрический метод

Для определения кислорода часто используются фотометрические методы анализа. Определение концентрации молекулярного кислорода в видимой области спектра основано на реакциях окисления органических веществ, например, окислительно-восстановительных индикаторов: индигокармин в лейкоформе [47], антрахинон- α -сульфо кислоту [48], сафранин Т [49], метиленовый голубой [50].

Примером определения растворенного кислорода с помощью окислительно-восстановительного индикатора может служить использование индигокармина, водный раствор которого окрашен в ярко-синий цвет [51]. Аналогичным образом определяют содержание растворенного кислорода с помощью сафранина Т [49]. В обоих случаях определению мешают окислители и восстановители, а также все ионы, которые имеют собственную окраску и осаждаются в виде основных солей или гидроокисей в щелочной среде [52].

В основе большого количества фотометрических методов определения концентрации растворенного кислорода лежат реакции окисления неорганических соединений, которые затем взаимодействуют с органическими и неорганическими веществами с образованием окрашенных соединений. В качестве восстановителей кислорода в щелочной среде часто применяют соли марганца (II), железа (II), хрома(II) и (III), одновалентной или металлической меди [53], [54].

Основными недостатками применения окислительно-восстановительных индикаторов для фотометрического определения кислорода является низкая чувствительность, нестабильность аналитических форм и недостаточная специфичность [52]. Тем не менее, во многих случаях для экспрессной оценки содержания растворенного кислорода используют упрощенные варианты анализа в виде колориметрических визуальных методов [55], [56].

Люминесцентный метод

Для определения молекулярного кислорода люминесцентным методом часто используют явление возникновения или тушения флуоресценции органических красителей в результате их окисления растворенным в анализируемой пробе кислородом.

Концентрацию кислорода определяют измерением интенсивности флуоресценции при смешивании анализируемой пробы с раствором флуоресцирующего вещества, подверженного возбуждающему излучению [57], [58].

В присутствии кислорода флуоресценция и фосфоресценция многих веществ угасает (т.е. ее интенсивность ослабевает), так как при столкновении флуоресцирующих молекул в их возбужденном состоянии с молекулой кислорода избыточная энергия может передаваться кислороду. Тушение кислородом люминесценции начали изучать с 1935 года, когда Каутский и Хирш описали данное явление [59], [60]. Для обнаружения низких концентраций кислорода использовали тушение флуоресценции некоторых красителей, сорбированных силикагелем. Из числа испытанных красителей лучшие результаты были получены при применении трипафлавина [61].

На основе тушения люминесценции создано множество оптических кислородных сенсоров. Для оптических сенсоров кислорода используют множество различных флуорофоров, которые могут находиться в растворе, отделенном от анализируемой среды проницаемой для кислорода мембраной, либо наноситься на поверхность твердой фазы [62], [63], [64]. В работе [65] был проведен обзор 70 реагентов, в результате чего для оптического сенсора кислорода был выбран перилендибутират, адсорбированный на гидрофобном носителе. Так же описаны сенсоры, в которых флуорофор помещен внутрь силиконовой мембраны [66] или ионообменной матрицы [67], которая помещена точно напротив конца оптического волокна из двух нитей и закреплена пористой тефлоновой мембраной. Флуоресценцию индикатора возбуждает свет, проходящий по одному оптическому волокну, а интенсивность излучения измеряют, собирая его на другом.

Часто в оптических кислородных сенсорах используют флуоресцирующие комплексы двухвалентного рутения в качестве индикаторных красителей [68], [69]. Такие сенсоры можно применять без предварительной подготовки образцов, так как они сконструированы для анализа объектов окружающей среды и клинических образцов биохимии.

Интенсивное развитие светодиодной техники, маломощной высокоскоростной электроники привело к появлению стационарных приборов с миниатюрными кислородочувствительными оптическими датчиками, стабильными в течение длительного времени. [70], [71], [72], [73].

В таблице приведены заявляемые характеристики оптических (люминисцентных) анализаторов растворенного кислорода, выпускаемых в настоящее время рядом фирм.

Таблица 1. Люминесцентные анализаторы растворенного кислорода.

Изготовитель	Марка анализатора	Заявляемый диапазон измерений	Заявляемая погрешность
«Haffmans B.V», Нидерланды	c-AGM	(0,01-2,0) мг/дм ³	5% (отн)
"AANDERAA", Норвегия	SeaGuard O2 4330	(0,2-16) мг/дм ³	5% (отн.)
"Hach Ultra Analytics SA", Швейцария	Orbisphere 410 серия G1100	(0,0-20000) мкг/дм ³	5% (отн.)
«Hach Lange», Германия	LDO	(0,1-1,0) мг/дм ³ (1,0-20,0) мг/дм ³	$\pm 0,1$ мг/дм ³ $\pm 0,2$ мг/дм ³

1.3.3 Определение растворенного кислорода методом жидкостно-газовой хроматографии.

Жидкостно-газовая хроматография (ЖГХ) – один из хроматографических методов, основанных на распределении веществ в системе жидкость-газ, характеризующихся по агрегатному состоянию фаз. В этом случае подвижной является жидкая фаза, стационарной – газовая. Высокая эффективность массообмена и достаточно сильно различающиеся коэффициенты распределения между водной и газовой фазой для большинства постоянных газов (в том числе и кислорода) позволяют проводить их экспрессное разделение на коротких колонках ЖГХ при относительной невысоких входных давлениях элюента [74].

Хроматографический принцип осуществления межфазного распределения в системе жидкость-газ позволяет проводить выделение газообразных веществ в существенно меньший объем газа экстрагента, чем при традиционном барботировании, и тем самым пропорционально снижать пределы обнаружения

аналитов. Так, предел обнаружения для растворенного кислорода, определяемого ЖГХ методом, составляет 3 мкг/дм³ [75].

Следует отметить, что применение хроматографического метода для определения растворенного в воде кислорода предполагает использование достаточно сложного и дорогостоящего оборудования (газовый хроматограф с приставкой для выделения растворенных газов), что препятствует широкому распространению этого метода в практике аналитического контроля.

1.3.4 Электрохимическое определение растворенного кислорода

К электрохимическим методам анализа относят методы, основанные на процессах, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве. В общем случае различают две группы электрохимических методов:

1. *Потенциометрические методы* - методы без наложения внешнего потенциала, основанные на измерении разности потенциалов, возникающих в электрохимической ячейке при изменении концентрации аналита.

2. Методы с наложением внешнего потенциала, основанные на измерении тех или иных параметров электрохимической ячейки, в том числе:

- зависимости величины тока от поляризующего напряжения (вольтамперометрия);

- частный случай вольтамперометрии - измерение величины тока при изменении концентрации аналита при постоянном значении поляризующего напряжения (амперометрия);

- времени, необходимого для прохождения электрохимической реакции - (хроновольтамперометрия);

- электрической проводимости растворов – кондуктометрия;

- количества электричества, прошедшего через раствор – кулонометрия.

Реализация кислородного электрохимического сенсора, основанного на равновесных электродных реакциях молекулярного кислорода (потенциометрический анализ) является достаточно сложной задачей. Это связано с необратимостью большинства электродных реакций с участием молекулярного

кислорода. Причем этим реакциям соответствует настолько низкая плотность тока обмена, что даже следы примесей могут успешно конкурировать с основной реакцией [76]. В качестве одного из немногочисленных примеров создания потенциометрического датчика растворенного кислорода можно привести датчик [77], в котором молекулярный кислород на электроде из стеклоуглерода обратимо реагирует с металлопорфином с образованием кислородного комплекса. В конструкции предложенного электрода газочувствительный слой, содержащий металлопорфин, отделен от анализируемой среды газопроницаемой мембраной.

Вольтамперометрические методы определения растворенного кислорода известны уже давно и относятся к достаточно распространенным. Среди этих методов большое развитие приобрел полярографический метод, основанный на электрохимическом восстановлении растворенного кислорода на ртутном каплюющем электроде (р.к.э.). Процесс восстановления протекает в две стадии. Первая стадия отвечает близкому к обратимому восстановлению молекулярного кислорода до пероксида водорода с участием двух электронов, чему соответствует на полярограмме легко измеряемая катодная волна. Далее на полярограмме регистрируется, необратимая двухэлектронная волна восстановления перекиси водорода до воды, равная по высоте волне предыдущей стадии. Таким образом, участие четырех электронов в восстановлении одной молекулы кислорода обуславливает высокую чувствительность его полярографического определения. Ртутный каплюющий электрод [78] обладает откликом тока, пропорциональным концентрации электроактивного вещества в растворе, и продолжает оставаться наиболее совершенным электрохимическим сенсором, обеспечивая определение многочисленных способных к восстановлению и окислению веществ. Достоинства р.к.э. определяются следующими факторами:

1. Поверхность р.к.э. постоянно обновляется, следовательно, кривые ток-потенциал воспроизводимы и не зависят от времени.
2. Р.к.э. характеризуется высоким перенапряжением водорода.

3. Количество вещества, подвергающееся электрохимическому превращению на малой площади поверхности р.к.э., столь мало, что концентрация этого вещества в растворе остается практически неизменной.

К недостаткам систем, использующих р.к.э., следует отнести следующее:

1. Электрод данного типа должен находиться в полном покое. Любые колебания, толчки и т.д. вносят искажения в ход измеряемых зависимостей.

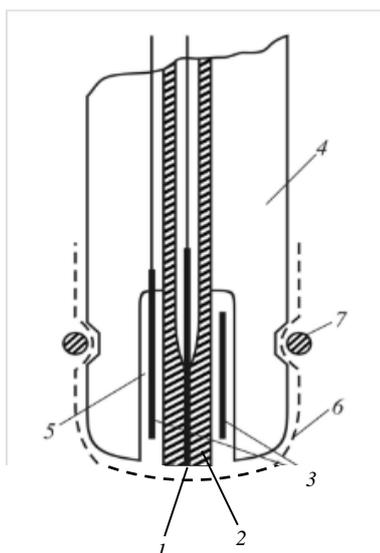
2. Системы р.к.э. имеет достаточно большие габариты, и это ограничение не устраняется даже в самых современных конструкциях приборов.

3. Ртуть токсична и может пагубно влиять на чувствительные биологические материалы.

Первое полярографическое определение кислорода описано Витеком [79] в 1935 году. Полученные им данные были подтверждены в 1938 году применительно к биологическим системам [80]. Основополагающая работа по полярографическому определению растворенного кислорода при исследовании биологических процессов проведена Баумбергером [81], определившим концентрацию кислорода в крови.

В настоящее время наиболее широкое распространение получили амперометрические анализаторы кислорода. Началом создания таких анализаторов можно считать работу Дэвиса и Бринка, предложивших для измерения парциального давления кислорода в биотканях использовать платиновый микроэлектрод [82]. В тонкостенный капилляр, имеющий расширение над впаянным металлом, впаивали тонкую платиновую проволоку, получая близкую цилиндрическую нишу, которую заполняли физиологическим раствором с изотонической концентрацией хлористого натрия по отношению к испытуемой биоткани. Электрическую цепь такого электрода, используемого в качестве рабочего и соответствующего электрода сравнения замыкали на 20 секунд на источник поляризующего напряжения и по истечении этого времени замеряли отклонение зеркального гальванометра. Затем цепь поляризации размыкали и в течение 10 мин перед повторным измерением ждали установления равновесия между концентрациями кислорода в нише и окружающей среде. Отклонение

гальванометра, то есть ток в измеряемой цепи был пропорционален концентрации растворенного кислорода. Задача создания стабильного амперометрического сенсора растворенного кислорода была решена Кларком [83], который высказал идею отделить электродную систему с электролитом от контролируемой среды мембраной, проницаемой только для газов и непроницаемой для воды и ионов (рисунок 2).



- 1 – платиновый рабочий электрод;
- 2 - изолированная часть рабочего электрода;
- 3 - электрод сравнения;
- 4 - корпус сенсора;
- 5 - пространство для электролита;
- 6 - мембрана, закрывающая электрод;
- 7 - кольцо для фиксации мембраны.

Рисунок 2 - Схема устройства сенсора Кларка.

При погружении датчика в исследуемый образец воды молекулы кислорода диффундируют в тонкую пленку электролита, контактирующую с электродами. На рабочем электроде поддерживают потенциал минус 0,7 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. При полном электрохимическом восстановлении на рабочем электроде диффундирующего через мембрану кислорода ток в системе пропорционален концентрации кислорода во внешнем растворе. Проходящий через ячейку ток измеряют и по его величине определяют концентрацию растворенного кислорода. Селективность амперометрических химических сенсоров определяется, главным образом, природой материала поверхности электрода, а, следовательно, и величиной потенциала, при котором происходят электрохимические реакции с участием анализируемого компонента [67].

Изобретение сенсора Кларка дало возможность решить проблемы, возникающие при определении кислорода в биологических материалах, включая

такие сложные по составу среды, как кровь, при измерениях на живой ткани (*in vivo*). В своих исследованиях Кларк руководствовался специфическими свойствами крови. Одной из основных проблем при определении *in situ* кислорода в крови является ее негомогенность, поскольку кровь – не раствор, а суспензия различных частиц, включая эритроциты, в которых кислород связан в гемоглобин. Единичный эритроцит, попавший случайно в незащищенный рабочий электрод, делает измерения бесполезными, поскольку электрод перестает генерировать сигнал, соответствующий средней аналитической концентрации кислорода в объеме крови, а начинает непредсказуемо реагировать на диссоциацию оксигемоглобина в эритроците, попавшем на электрод. Этот процесс сопровождается сильной адсорбцией высокомолекулярных соединений, приводящей к быстрым и невоспроизводимым изменениям активности электрода.

Средний температурный коэффициент сенсора Кларка колеблется от 6 до 8% на 1 °C в зависимости от типа мембраны и конструкции сенсора [84]. Строго говоря, работа с любым сенсором кислорода должна проводиться в термостатических условиях, которые могут достигаться как контролированием температуры раствора образца или регулированием температуры самого электрода, чтобы мембрана и диффузионный слой находились при постоянной температуре в ходе эксперимента.

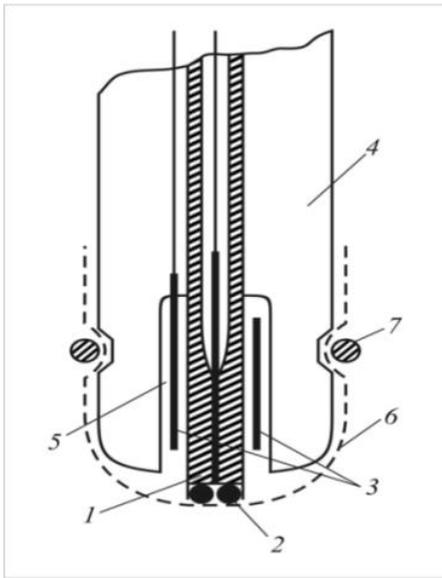
Если термостатирование невозможно, температурные эффекты должны быть скомпенсированы для получения верного значения концентрации растворенного кислорода. Примером такой компенсации может быть измерение температуры раствора рядом с мембраной с помощью термопары и использование градуировочной кривой для определения концентрации растворенного кислорода по току отклика.

Покрытые мембраной сенсоры менее чувствительны к изменению скорости потока, чем непокрытые электроды. Тем не менее, они требуют определенного потока анализируемого раствора вдоль мембраны для работы в оптимальном режиме. Для точного и воспроизводимого определения растворенного кислорода важно избегать обеднения диффузионного слоя детектора, что легче всего достигается перемешиванием [85].

В сенсорах Кларка диффузионный перенос растворенного кислорода к поверхности рабочего электрода более сложен, чем у незащищенных электродах, так как градиент концентрации кислорода определяется мембраной и тонким слоем электролита между поверхностью рабочего электрода и внутренней поверхностью мембраны в условиях постоянной поляризации сенсора (концентрация кислорода на электродной поверхности равна нулю за время измерения).

Использование сенсоров с большими рабочими электродами иногда бывает более предпочтительным, т.к. они генерируют большие сигналы благодаря градиенту концентрации кислорода, который выходит за пределы мембраны, распространяясь в контролируемый раствор. Но получаемые при этом результаты будут правильными только в том случае, если концентрационный градиент вне сенсора будет устранен путем проведения измерений в проточном или перемешиваемом растворах или перемещением самого сенсора. Различие в сигналах, зарегистрированных в неподвижной и в движущихся средах, служит на практике простым критерием возможностей сенсора в средах, в которых потребление кислорода в электродном процессе должно быть минимально возможным. Только сенсоры, дающие очень низкие сигналы ($\approx 10^{-9}$ А для воды, насыщенной воздухом) и при этом одинаковые для подвижной и неподвижной сред, можно считать пригодными для подобных целей.

Сенсор Кларка также можно применять в измерениях при поляризации короткими импульсами напряжения (рисунок 3).



- 1 - рабочий электрод;
- 2 - прокладка, обеспечивающая заданное диффузионное пространство между рабочим электродом и мембраной;
- 3 - электрод сравнения;
- 4 - корпус сенсора;
- 5 - пространство для электролита;
- 6 - мембрана, закрывающая электрод;
- 7 - кольцо для фиксации мембраны

Рисунок 3 - Схема сенсора Кларка, модифицированного для импульсных измерений.

Этот метод был описан в 1984 году [86], в работе было представлено изобретение, имеющее отношение к методу определения кислорода импульсным амперометрическим методом с одной стороны, и к сенсору, который позволяет реализовать этот метод, с другой стороны. Импульсное амперометрическое определение кислорода, растворенного в жидкостях или присутствующего в газовых смесях, заключается в поляризации сенсора прямоугольными импульсами напряжения, каждый импульс прикладывается после того, как восстанавливается концентрация кислорода в пространстве между разделительной мембраной и поверхностью рабочего электрода. Сенсор имеет заполненное электролитом пространство между мембраной и рабочим электродом, преимущественно цилиндрической формы. Площадь поверхности основания пространства колеблется от одной трети до десятикратной площади поверхности рабочего электрода, а высота от 1 до 500 мкм. Условия в методе можно подобрать таким образом, что поляризующий импульс будет повторен только спустя 10 с. Новый вариант практически устраняет недостатки сенсора Кларка, сохраняя его преимущества. Но при этом, метод нуждается в программируемом и воспроизводимом в работе переключателе импульсов.

Стабильность работы сенсора Кларка зависит от качества применяемых мембран, их толщины и проницаемости. Эти характеристики меняются во времени, поэтому сенсор Кларка нуждается в периодической градуировке. От этих же параметров и толщины слоя внутреннего раствора зависит время отклика датчика. Это время тем меньше, чем больше проницаемость и чем меньше толщина слоя внутреннего раствора.

За время использования сенсоров Кларка в его первоначальное устройство было внесено множество изменений и создано большое количество его вариаций, хотя изначальная база остается неизменной.

Например, в работе [87] описывается создание сенсора Кларка, в котором рабочий электрод сделан из промышленно выпускаемого сплава никеля и меди. Относительно большая площадь поверхности рабочего электрода ($\approx 10 \text{ см}^2$) обеспечивает довольно высокий выходной ток, что позволяет определять низкие концентрации. Этот сенсор является практически первым удачным сенсором, созданным из неблагородных металлов. Тем не менее, при его использовании наблюдается ряд недостатков: повреждение мембраны приводит к повреждению самого сенсора, отсутствие контакта между анодом и рабочим электродом приводит к пассивации поверхности рабочего электрода, сенсор довольно большой по размерам, что ограничивает область его применения.

Примером модифицированного датчика может служить, ячейка, представленная авторами в патенте [88]. Электродная система для измерения газа в растворе включает в себя пару электродов, состоящую из рабочего электрода и электрода сравнения, погруженную в раствор электролита, и мембрану, впрессованную напротив рабочего электрода. При определении газа в растворе, особенно в биологических материалах, хорошая воспроизводимость результатов, стабильное считывание показаний и большая длительность работы достигаются путем протирания поверхности рабочего электрода и использованием магнитной мешалки.

В 2004 году Джонсон и Пауль [89] предложили прибор, который позволяет проводить градуировку сенсора Кларка, при работе на потоке путем введения в

конструкцию электрода, генерирующего кислород с внешней стороны мембраны, что позволяет сгенерировать необходимое количество кислорода, не извлекая сенсора из рабочей зоны.

Так же существует тенденция к миниатюризации сенсоров. За последние десятилетия благодаря прогрессу полупроводниковых разработок и техник микрообработки были предложены различные варианты миниатюрных сенсоров Кларка.

Так, например, в исследовании [90] предлагается новая техника микрообработки для объединения миниатюрного сенсора Кларка с контейнером микролитрового объема, отделенного мембраной. Такой сенсор может быть интегрирован с микро-поточной системой образуя общую микроаналитическую систему для измерений в биологических образцов малых объемов, хотя авторы исследования столкнулись с проблемой недолговечности своего сенсора.

Миниатюрные сенсоры с рядом преимуществ могут быть получены с помощью уменьшения размера рабочего электрода до уровня нескольких микрометров. Диффузия электроактивных субстанций относительно таких микроэлектродов отличается от диффузии относительно макроэлектродов. На микроэлектродах возникает полусферический слой с радиальным компонентом диффузии. Как результат это дает увеличение плотности тока и лучшее соотношение шум-сигнал. Проблема низкой величины тока получаемой на одном микроэлектроде может быть преодолена разработкой матрицы из нескольких электродов, соединенных параллельно, как, например, в работе [91].

Другим примером миниатюризации может служить сенсор растворенного кислорода на основе ион-селективного полевого транзистора (pH-ISFET) без использования газопроницаемой мембраны [92]. Основной принцип работы такого сенсора заключается в электролизе молекул кислорода, как и в классическом сенсоре Кларка. На рабочем электроде, в непосредственной близости к pH-чувствительному элементу, восстанавливается растворенный кислород, что приводит к изменению pH. pH-ISFET сенсор детектирует это изменение pH, которое в свою очередь находится в логарифмической зависимости от

концентрации кислорода. Таким образом, предлагаемый сенсор представляет собой систему из амперометрического и потенциометрического сенсоров и может быть использован как рН-сенсор и в качестве сенсора растворенного кислорода. Недостатками такого сенсора является его зависимость от буферной емкости раствора и рН раствора образца, а также возможность загрязнения чувствительной системы из-за отсутствия мембраны.

Еще одним примером использования потенциометрического сенсора для детектирования кислорода может служить работа [93]. E MOSFET - устройство, которое может быть использовано для измерения степени окисления электрода из оксида металла, связанного с E MOSFET через электролитический затвор. С использованием данного устройства можно потенциометрически определять концентрации растворенного кислорода в диапазоне 2-20 мг/дм³. Это устройство миниатюрно и не страдает недостатками, которые появляются при миниатюризации сенсора Кларка.

В настоящее время на амперометрическом принципе детектирования основано большинство используемых анализаторов растворенного кислорода. В качестве чувствительного элемента в них выступает ячейка Кларка в том или ином исполнении. В таблице приведены технические характеристики наиболее распространенных амперометрических анализаторов кислорода.

Таблица 2. Амперометрические анализаторы растворенного кислорода.

Изготовитель	Марка анализатора	Заявляемый диапазон измерений	Заявляемая погрешность анализатора
Гомельский завод измерительных приборов, Беларусь	АЖА-101М	(0,00-19,99) мг/дм ³	(0,2 + 0,01С*) мг/дм ³
«ABB Limited», Великобритания	9437, 9438	(0-2000) мкг/дм ³	10% (отн.)
«Delta F Corporation», США	Delta F550	(0-10,0) мг/дм ³	5% (отн.) или 1 мг/дм ³
«Honeywell International Inc.», США	DirectLine 424	(0-20,0) мг/дм ³	1% (отн.)
ЗАО «АТРЭКО»	Атлант 3100	(0-20000) мкг/дм ³	(4,0 + 0,03С*) мкг/дм ³
ООО «НПФ «Альфа-Бассенс»	АКПИМ-1	(0,1-20000) мкг/дм ³ (0,01-100) мг/дм ³	(1+0,025С*) мкг/дм ³ (0,025С*) мг/дм ³
«Mettler-Toledo (Albstadt) GmbH», Германия	InTap 4000e	(0,00-19,99) мг/дм ³	5% (отн.)
ЗАО «НПП «Автоматика»	АРК-51	(0-19,99) мг/дм ³	(2,5+0,035С*) мкг/дм ³
«NACH Company», США	sensION6	(0-20,0) мг/дм ³	1% (отн.)
«Dr. Thiedig GmbH & Co KG», Германия	DIGOX 6.1	(0,01-20,0) мг/дм ³	2% (отн.)
ООО «ВЗОР»	МАРК-302Т	(0-10,00) мг/дм ³	(0,003+0,04С*)
«NACH Ultra Analytics SA», Швейцария	Orbisphere 410/510	(1-20000) мкг/дм ³	10% (отн.) или 10 мкг/дм ³

* С – измеренное значение.

При всем разнообразии существующих технических решений использование амперометрических датчиков связано с рядом ограничений, которые должны учитываться при решении конкретных аналитических задач. Эти ограничения обусловлены следующими причинами.

1. Зависимость выходного сигнала датчика от скорости потока анализируемой среды. При использовании анализаторов изготовителями регламентируется расход воды, при котором сохраняются заявленные

метрологические характеристики. Как правило, диапазон расходов среды через датчик – 3-5 дм³/час.

2. Высокая зависимость выходного сигнала от температуры, связанная, прежде всего, с существенным влиянием температуры на диффузионный поток кислорода через газопроницаемую мембрану к электродной системе. Как указывалось ранее, увеличение температуры на 1 °С может приводить к повышению тока отклика до 6%.

3. Сложность реализации устройств, работающих при повышенном давлении (более 1 атм.) анализируемой среды. Причиной этого служит использование тонких инертных мембран (5-10 мкм) при изготовлении датчиков.

4. Необходимость частой градуировки амперометрического датчика. Это связано с изменением диффузионных характеристик мембраны из-за ее старения, отложения на ее поверхности механических примесей.

Последнее замечание, касающееся градуировки амперометрических датчиков кислорода требует более детального рассмотрения. Этот момент является важным, а в ряде случаев определяющим для анализаторов растворенных газов.

1.3.5 Метрологическое обеспечение анализаторов растворенного кислорода

При определении растворенного кислорода в водных средах очень важным является корректное установление градуировочной характеристики анализатора. Градуировка составляет существенную часть процедуры измерений и представляет собой последовательность операций, которые позволяют установить соответствие между значениями, полученными с помощью измерительной системы, и значениями, переданными от некоторого эталона.

ГОСТ Р ИСО 11095-2007 «Линейная калибровка с использованием образцов сравнения» [94] определяет в качестве основного метода калибровку, по меньшей мере, по трем образцам сравнения (ОС). Причем диапазон концентраций, передаваемых выбранными ОС, должен охватывать диапазон значений, характерных для нормальных режимов работы измерительной системы.

Для высоких концентраций кислорода (на уровне 6-8 мг/дм³) наиболее простым и надежным способом задания концентрации кислорода в воде была и остается до сих пор процедура насыщения воды кислородом воздуха при фиксированной температуре. Даже отсутствие единообразия процедуры (объем раствора, условия перемешивания, способ и скорость продувания кислорода) приводит к погрешности на уровне 2% [95]. Использование в качестве метода сравнения титрования по Винклеру позволяет снизить погрешность определения до (0,5 - 1) %.

Для получения растворов с промежуточными концентрациями растворенного кислорода, выполняющих роль образцов сравнения, дистиллированную воду приводят в равновесие с предварительно аттестованными по составу азотно-кислородными смесями (поверочные газовые смеси (ПГС)). Этот метод лежит в основе ряда нормативных документов по поверке анализаторов кислорода [96], [97]. Однако этими документами для установления погрешности поверяемых приборов регламентируется использование рабочих эталонов – анализаторов кислорода более высокого класса точности, обеспечивающего погрешность измерений в «ноль» растворе не более $\pm 1,5$ мкг/дм³. Вопрос о поверке рабочих эталонов в документах не рассматривается.

Основные трудности возникают при приготовлении градуировочных растворов кислорода в области микроконцентраций. Связано это, прежде всего, с нестабильностью таких растворов, а также отсутствием нормативных документов, обеспечивающих приготовление растворов кислорода с установленной погрешностью.

Возможность относительно простого способа приготовления одной градуировочной точки позволяет частично решить проблему градуировки во всем диапазоне измеряемых концентраций. ГОСТ 11095-2007 (раздел 8) [94] предусматривает, что в специальных условиях может быть использован метод градуировки по одной точке, когда «...нет сомнений в линейности функции в данном диапазоне $[0 \div M]$ ». Использование метода градуировки по одной точке допускается, если предварительно доказаны линейность градуировочного графика

и его прохождение через точку с координатами [0;0]. Исторически этот метод называют градуировкой по одной точке, но в действительности это - градуировка по двум точкам, одна из которых является нулевой. Вышеуказанный ГОСТ 11095-2007 не рекомендует применять этот метод для целей градуировки. Практика показывает, что после измерения близких к нулю концентраций растворенного кислорода для последующего измерения растворов, насыщенных кислородом требуется повторная градуировка прибора, что, скорее всего, говорит о нелинейности градуировочной зависимости. Тем не менее, области исследований, где требуется измерение растворенного кислорода, разделяются таким образом, что не возникает необходимости работы во всем диапазоне концентраций: для экологических изысканий и анализа природных вод это диапазон от 4 до 15 мг/дм³, для контроля технологических вод электростанций – концентрации порядка 20-30 мкг/дм³.

Такой подход до некоторой степени решает проблему градуировки, однако при этом вопрос об установлении и подтверждении показателей точности анализатора, особенно в области микроконцентраций, остается открытым.

К наиболее важным решениям, предлагавшимся в ряде работ для приготовления растворов кислорода в воде в области микроконцентраций можно отнести следующие.

1. Электрохимическое дозирование кислорода.

Непосредственно в составе анализатора кислорода или в поверочной схеме устанавливается устройство, обеспечивающее дозирование в поток анализируемой среды кислорода в результате электролиза воды. Количество образующегося кислорода пропорционально току электролиза и рассчитывается в соответствии с законом Фарадея. При всей кажущейся простоте решения при таком подходе возникают, с метрологической точки зрения, достаточно серьезные проблемы, в том числе:

- доказательство 100% выхода по току и полноты растворения выделяющегося кислорода;

- обеспечение и доказательство отсутствия каталитического взаимодействия выделяющихся при электролизе кислорода и водорода;

- высокоточное измерение расхода воды через электролизер и обеспечение высокой стабильности потока.

Такой подход к градуировке анализатора кислорода в потоке реализован в некоторых импортных анализаторах, в частности в проточном кислородомере DIGOX фирмы Dr. Thiedig [98]. Благодаря встроенному в прибор электролизеру возможна его частая градуировка без снятия с потока. Однако при этом метрологические характеристики встроенного электрохимического калибратора не подтверждены.

2. Приготовление поверочных (градуировочных) растворов кислорода путем смешения в непрерывном потоке обескислороженной воды с водой, находящейся в равновесии с воздухом при стабилизации теплотехнических параметров (температуры и расхода). Такой подход реализован при создании унифицированного стенда для поверки и регулировки корабельных водно-химических лабораторий приборного типа УСПР 01.030.0000.00ТУ, предназначенного для периодического метрологического обслуживания всех типов корабельных водно-химических лабораторий. Концентрация растворенного кислорода C_x в поверочном потоке воды стенда рассчитывается по формуле:

$$C_x = \frac{C_1 G + C_2 g}{G + g}, \quad (2)$$

где C_1 , G – соответственно концентрация кислорода и расход обескислороженной воды, мг/дм³ и дм³/ч, соответственно; C_2 , g - соответственно концентрация кислорода и расход воды, насыщенной воздухом, мг/дм³ и дм³/ч соответственно;

С учетом погрешности определения расходов G и g , погрешности приготовления раствора, насыщенного воздухом C_2 , допускаемой остаточной массовой концентрации кислорода в обескислороженной воде C_1 было установлено [99], что установка позволяет получать растворы кислорода в непрерывном потоке воды с расходом от 4 до 8 дм³/ч с концентрацией в диапазоне (0,01-0,5) мг/дм³. При

этом пределы допускаемой абсолютной погрешности составляют $\pm 0,01$ мг/дм³. Стенд УСПР внесен в государственный реестр СИ РФ (№ 25712-03).

3. Приготовление градуировочных растворов кислорода приведением дистиллированной воды в равновесие с аттестованными по составу азотно-кислородными газовыми смесями (ПГС). Такие растворы готовятся в герметично закрытом объеме рабочей камеры установки в условиях постоянной температуры и заданном давлении [100]. В основу способа приготовления положен закон Генри-Дальтона. Значение концентрации растворенного кислорода C при давлении P , относительном объемном содержании в поверочной газовой смеси кислорода X (%) и температуре T рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{A \times P \times X}{P_0 \times X_0}, \quad (3)$$

где A - растворимость (равновесная концентрация) кислорода в воде (мг/дм³ или %) при нормальном давлении и температуре T (°C), P - текущее давление (кПа), P_0 – нормальное давление, равное 101,3 кПа, X_0 – относительное объемное содержание кислорода в стандартной атмосфере, равное 20,94% [101].

На этом принципе во ВНИИФТРИ разработана установка высшей точности (УВТ) [100]. Эта установка обеспечивает воспроизведение единицы концентрации растворенного в воде кислорода от 10 мкг/дм³ до 30 мг/дм³ в диапазоне температур от 15 до 50 °C. Расширенная неопределенность (при $k=2$) составляет 1,6 мкг/дм³ для нижнего диапазона от 10 до 100 мкг/дм³. Следует отметить, что даже в этом случае вопрос о погрешностях анализаторов в области менее 10 мкг/дм³ остался открытым.

Сложность градуировки анализаторов кислорода подтверждается и тем, что впервые только в 2013 году «Эталон растворенного кислорода» введен в РФ [102]. Минимальное аттестованное значений концентрации растворенного кислорода 5 мкг/дм³ с неисключенной систематической погрешностью 0,5 мкг/дм³.

1.4 Теоретические основы современных методов кулонометрии и амперометрии

1.4.1 Кулонометрия

Классическая кулонометрия, как аналитический метод определения, предусматривает измерение силы тока за время его прохождения через электродную систему. Аналитическим сигналом в этом случае является количество электричества, необходимое для количественного протекания электродного процесса с участием аналита. Таким образом, в случае определения кислорода с помощью кулонометрии аналитический сигнал определяется только массой растворенного кислорода в фиксированном объеме пробы, в отличие от диффузионного тока, регистрируемого в амперометрическом методе, который зависит от таких параметров как скорость потока, температура анализируемой среды и состояние газопроницаемой мембраны.

В основе кулонометрических методов анализа лежат законы электролиза Фарадея:

1) Количество вещества, восстановленного или окисленного в процессе электролиза прямо пропорционально количеству прошедшего электричества.

2) Массы различных веществ, электропревращенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.

В соответствии с законами Фарадея m - масса превращенного вещества, г, зависит от количества электричества Q , Кл, и молярной массы M , г/моль [103]:

$$m = \frac{MQ}{nF} \quad (4)$$

Определяющим параметром в кулонометрии является число Фарадея $F = 96487$ Кл/моль, равное произведению заряда электрона $1,602 \times 10^{-19}$ Кл на число Авогадро $6,022 \times 10^{23}$ моль⁻¹. В отличие от других электрохимических методов в кулонометрии не требуется предварительная градуировка. Это сравнительно редкий для аналитической химии случай так называемого абсолютного метода.

Применение формулы (4) возможно только при условии, что электролиз протекает со 100% выходом электропревращаемого вещества по току. Выход по току η представляет собой отношение количества вещества, электропревращенные на электроде, к рассчитанному теоретически по закону Фарадея:

$$\eta = \frac{mnF}{itM} * 100\%, \quad (5)$$

где i – ток, протекающий в цепи за время электролиза t , A .

Одно из основных условий 100% выхода по току – устранение реакций, сопутствующих основному процессу и снижение сопротивления раствора. В нашем случае эти условия задаются конструкциями ячейки и обсуждаются для каждой ячейки в экспериментальной части работы. На практике проверка 100% выхода по току осуществляется путем сравнения экспериментальных данных со значениями, рассчитанными по закону Фарадея из показаний классического амперометрического кислородомера.

Различают прямую и косвенную кулонометрию. Прямая кулонометрия по виду применяемого фактора возбуждения подразделяется на потенциостатическую (при контролируемом потенциале) и гальваностатическую (при контролируемом токе). В первом случае фактором возбуждения служит постоянное во времени значение потенциала, а во втором – постоянный ток.

Главным условием кулонометрических измерений является максимально точное определение количества электричества.

В потенциостатическом режиме количество электричества, затраченное в ходе анализа, измеряется с помощью интеграторов тока, включенных в электрическую цепь последовательно с кулонометрической ячейкой. Различают электрохимические кулонометры и электронные интеграторы тока.

В электронных интеграторах в каждый момент времени измеряется ток, который потом интегрируют по времени для нахождения количества электричества, согласно уравнению:

$$Q = \int_0^t idt \quad (6)$$

Для кулонометрических измерений применяют трехэлектродные ячейки, в которых между рабочим и вспомогательными электродами течет большой ток, обычно равный величине предельного диффузионного, а между рабочим и электродом сравнения – существенно меньший, который называют управляющим током.

Кулонометрический анализ обладает рядом достоинств по сравнению с другими физико-химическими методами анализа:

- надежное определение чрезвычайно малых концентраций,
- легкость автоматизации,
- возможность использования неустойчивых реагентов,
- исключение стандартных растворов,
- возможность анализа без предварительной градуировки прибора по образцам с известным содержанием определяемого компонента, что выгодно выделяет его среди остальных методов (оптического, полярографического и хроматографического).

1.4.2 Потенциостатическая кулонометрия

В потенциостатической кулонометрии потенциал рабочего электрода поддерживается постоянным, равным величине потенциала предельного диффузионного тока, и измеряется зависимость тока, протекающего через электрохимическую ячейку от времени.

Потенциостатический режим или, как его часто называют, режим контролируемого потенциала, обеспечивает возможность выбора условий избирательного определения аналита, которые регламентируются величиной потенциала, соответствующего потенциалу его окислительно-восстановительных превращений.

Для того чтобы получить математическую зависимость тока электролиза от времени, необходимо представить ток как скорость электропревращения вещества:

$$i_t = nFS \left(\frac{dN}{dt} \right), \quad (7)$$

где N – количество молей вещества в системе. С другой стороны, $N=c \cdot V$, где V – объем раствора, дм^3 , поэтому, учитывая (7), для электролиза при потенциале предельного диффузионного тока:

$$i_t = nFSV \frac{dc}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dc}{dt} = -\frac{DSc}{V\delta} \quad (8)$$

В результате интегрирования этого уравнения от 0 до t , получается выражение для концентрации в любой момент времени:

$$c_t = c_0 e^{-DSt/V\delta}, \quad (9)$$

где c_0 – величина концентрации до начала электролиза, мг/дм^3 , а c_t – концентрация в момент времени t , мг/дм^3 или для тока:

$$i_t = i_0 e^{-DSt/V\delta} \quad (10)$$

Или обозначив произведение всех сомножителей, не зависящих от времени в показателе экспоненты уравнения (10) как k :

$$i_t = i^0 e^{-kt}, \quad (11)$$

где i^0 – ток в начальный момент времени, А; k – кулонометрическая константа, с^{-1} :

$$k = \frac{DS}{V\delta} \quad (12).$$

1.4.3 Вычислительные способы сокращения времени измерений в кулонометрии

Характер зависимости тока и, соответственно, концентрации от времени, показывает, что полное извлечение вещества для нахождения его количества по закону Фарадея возможно только при бесконечно большом времени электролиза (рисунок 4).

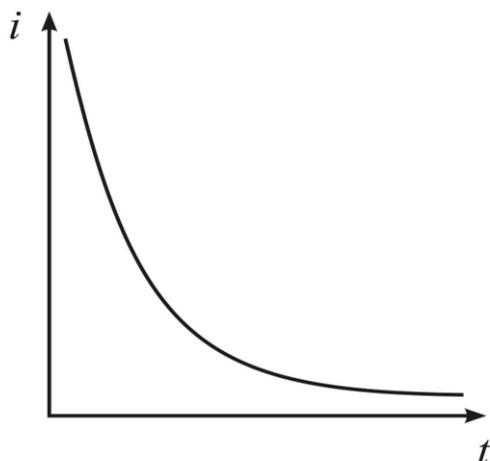


Рисунок 4 - Зависимость тока от времени при электролизе раствора.

Расчет количества электричества по Мейтсу

Количество электричества Q_∞ при бесконечно большом времени электролиза может быть найдено по формуле:

$$Q_\infty = \frac{Q_2^2 - Q_1 Q_3}{2Q_2 - (Q_1 + Q_3)}, \quad (13)$$

где Q_1 , Q_2 , Q_3 - количества электричества, Кл, затраченные к моментам времени t_1 , t_2 , t_3 , при условии $(t_2 - t_1) = (t_3 - t_2)$.

Выражение (13) было получено Л. Мейтсом [104] и носит название формулы Мейтса. Вычисления упрощаются, если принять, что $Q_1 = 0$; тогда Q_∞ - это количество электричества, которое должно быть добавлено к количеству, затраченному за время t_1 . Погрешность данного метода редко превышает $\pm 0,5\%$, если $Q_1 = 0,5Q_\infty$ и $(Q_2 - Q_1) = 0,2(Q_\infty - Q_1)$.

Расчет полного количества электричества по величине кулонометрической константы

В общем случае если выражение для тока электролиза подчиняется уравнению (11), то количество электричества Q_t , затраченное на электролиз за время t , будет определяться следующим выражением:

$$Q_t = \int_0^t i dt = \int_0^t i^0 e^{-kt} dt = \frac{i^0}{k} (1 - e^{-kt}), \quad (14)$$

а величины i^0 и k позволяют рассчитать Q_∞ по формуле:

$$Q_\infty = \frac{i^0}{k}, \quad (15)$$

и, соответственно, найти концентрацию C аналита.

Если известна величина кулонометрической константы, возможен другой способ интегрирования тока и нахождения Q_{∞} . Эту проблему можно решать, используя для расчета уравнение, которое получается из выражений (14) и (15) путем простых преобразований:

$$Q_{\infty} = \frac{Q_t}{1 - e^{-kt}}, \quad (16)$$

где Q_t – количество электричества, Кл, затраченное на превращение данного вещества за время электролиза t , с.

Использование уравнения (16) для нахождения Q_{∞} позволяет упростить схему проведения измерений, поскольку в этом случае достаточно однократного определения количества электричества Q_t , соответствующего времени накопления t , но для ее практического применения необходимо предварительное определение кулонометрической константы k .

Экспериментально кулонометрическая константа k может быть найдена из зависимости:

$$\lg(i/i_0) = -kt, \quad (17)$$

получающейся при логарифмировании выражения (11). Данный вариант обсуждаемого метода можно считать экспрессным, поскольку он не требует проведения трех измерений.

1.4.4 Аппаратные способы уменьшения времени измерений в кулонометрии

Существуют три основных аппаратных способа уменьшения времени кулонометрических измерений: увеличение площади электрода, уменьшение объема раствора, использование перемешивания.

Примером увеличения площади электрода может служить метод, представленный Э. Бейнрором [105], [106], [107] в котором он использует пористые электроды.

1.4.5 Метод коммутационной амперометрии

Коммутационная амперометрия представляет собой способ повышения чувствительности классического вольтамперометрического метода.

В случае вольтамперометрии полезным сигналом является фарадеевский ток (в частном случае - диффузионный), а шумом – остаточный ток, основной частью которого является ток заряжения ДЭС (емкостный ток). Чувствительность метода напрямую зависит от соотношения сигнал/шум. Возможен подход к повышению чувствительности, связанный не с уменьшением тока заряжения, а с таким способом формирования сигнала, при котором ток заряжения, так же, как и фарадеевский, зависит от концентрации [108].

Предлагаемый способ формирования вольтамперометрического сигнала относится к импульсным, но поляризующее напряжение поддерживается постоянным или линейно меняющимся. Импульсный ток возникает в результате периодического прерывания контура тока электрохимической ячейки, однако, несмотря на импульсное воздействие на ячейку, помеха в виде емкостного тока не порождается, а возникающий импульсный ток в основном содержит информативную емкостную составляющую (пропорциональную концентрации определяемого иона) и незначительную фарадеевскую часть [108].

Теоретическое рассмотрение метода может быть проведено с использованием эквивалентной схемы Рэндлса (рисунок 5), которая моделирует электрохимические процессы, протекающие в электрохимической ячейке для идеально поляризуемого электрода. Для осуществления прерываний в схему введен коммутатор.

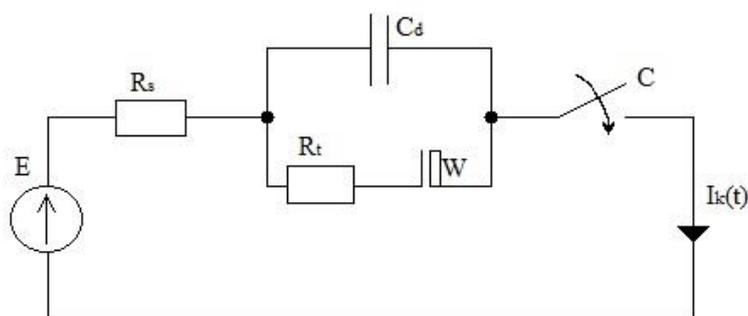


Рисунок 5 - Эквивалентная схема Рэндлса с коммутатором. E – поляризирующее напряжение, В; R_s – суммарное омическое сопротивление ячейки; R_t – сопротивление переноса заряда; C_d – емкость двойного слоя; W – импеданс Варбурга; C – коммутатор; $I_k(t)$ – коммутационный ток.

Для упрощения теоретического рассмотрения метода введем несколько допущений, которые легко реализовать на практике, и они не искажают суть реальных процессов:

- измерение происходит в условиях стационарной диффузии, при интенсивной принудительной конвекции анализируемого раствора;
- поляризирующее напряжение постоянно и равно потенциалу предельного тока электрохимической реакции;
- концентрация определяемого вещества мала.

Согласно первому допущению, диффузионный поток к рабочему электроду постоянен, что, согласно первому закону Фика, определяет постоянный ток электрохимической реакции. Поэтому в схеме Рэндлса (рисунок 5) ветвь, содержащую последовательно соединенные сопротивление переноса заряда R_t и импеданс Варбурга W , можно заменить на источник постоянного тока, значение которого определяется по следующей формуле:

$$I_{\text{эx}} = nFA \frac{D}{\delta} C_x^0, \quad (18)$$

где n – число электронов, участвующих в реакции; F – число Фарадея, Кл/моль⁻¹; A – эффективная площадь поверхности рабочего электрода, см²; D – коэффициент диффузии, м²/с; δ – толщина диффузионного слоя, см; C_x^0 – объемная концентрация определяемого вещества.

Тогда схема протекания тока при коммутационных измерениях примет следующий вид для замкнутого (рисунок 6а) и разомкнутого (рисунок 6б)

состояний коммутатора. Напряжение в ячейке при разомкнутом состоянии коммутатора будет поддерживаться ранее заряженным ДЭС.

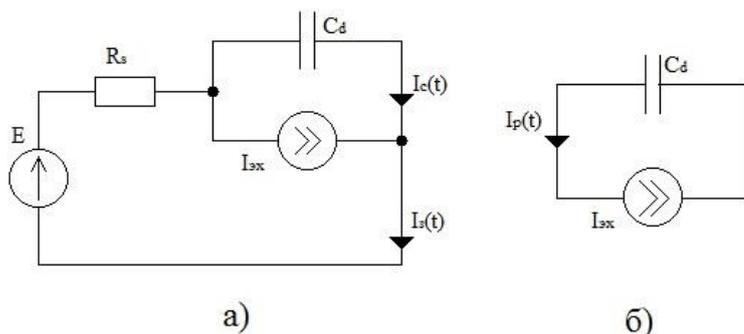


Рисунок 6 - Схема протекания тока при коммутационных измерениях: а) для замкнутого состояния коммутатора С; б) для разомкнутого состояния коммутатора С.

Для идеально поляризуемого электрода выполняется следующее условие:

$$Q_з = Q_р, \quad (19)$$

где $Q_з$ – заряд, сообщаемый емкости двойного слоя на этапе замыкания, Кл; $Q_р$ – заряд, теряемый на поддержание электрохимической реакции на этапе размыкания, Кл. Так как заряд есть произведение среднего на некотором временном интервале тока на длительность этого интервала, то из формулы (19) следует:

$$I_з t_з = I_р t_р, \quad (20)$$

где $I_з$ – средний за время замыкания ток заряда емкости, А, $t_з$ – длительность интервала замыкания, мкс, $I_р$ – средний за время размыкания ток разряда емкости, А, $t_р$ – длительность интервала размыкания, мс. Применив к данной схеме первый закон Кирхгофа, можно получить выражение среднего тока:

$$I_{\text{комм}} = \frac{t_з + t_р}{t_з} I_{\text{ЭР}} = \frac{T_{\text{к}}}{t_з} I_{\text{ЭР}}, \quad (21)$$

где $I_{\text{комм}}$ – средний ток за период коммутации, А; $(t_з + t_р) = T_{\text{к}}$ – период коммутации, мс; $t_з$ – длительность интервала замыкания, (~100 мкс); $t_р$ – длительность интервала размыкания, (~100 мс); $I_{\text{ЭР}}$ – ток электрохимической реакции за время размыкания, А; $T_{\text{к}}/t_з = K_{\text{усиления}}$ – коэффициент усиления.

Таким образом, из формулы 21 следует, что при небольших временах замыкания (~100 мкс) и относительно больших временах размыкания (~100 мс) коммутационный ток будет существенно превосходить ток электрохимической

реакции, при этом будет сохраняться прямо пропорциональная зависимость от концентрации.

В общем случае, например, для твердых электродов, остаточный ток будет связан со всеми процессами, протекающими на границе электрод-раствор.

Основные составляющие фонового тока в этом случае:

- зарядка ДЭС (I_{cp});
- ток разряда (ионизации) примесей (I_i), который, как правило, связан с током разряда кислорода;
- ток, связанный с процессами, происходящими на поверхности электрода ($I_{неид}$), обуславливающие его «неидеальную» поляризуемость (электрохимическое растворение материала электрода, образование оксидных пленок, адсорбция компонентов растворителей (для воды – кислорода, водорода)).

Таким образом, ток разряда ДЭС на стадии размыкания будет расходоваться не только на поддержание электрохимической реакции, но и на все сопутствующие процессы. Поэтому ток за период коммутации будет определяться соотношением:

$$I_{комм} = \frac{T_k}{t_3} (I_{ЭР} + I_{неид} + I_i) \quad (22)$$

Чем больше будет соотношение времен размыкания и замыкания, тем больше будет коэффициент усиления тока электрохимической реакции, равный их отношению. Следовательно, регулируя отношение времен замыкания и размыкания, можно управлять чувствительностью амперометрических измерений.

Обобщая результаты обзора литературы, можно констатировать, что в настоящее время существует множество методов и средств контроля растворенного кислорода в воде. Применительно к определению микроконцентраций растворенного кислорода в высокочистой воде наибольшее распространение получил амперометрический метод анализа. При этом для всех используемых методов наиболее сложным является проведение градуировки анализаторов, а также подтверждение правильности получаемых результатов. Учитывая описанные выше трудности градуировки и определения погрешности определения в области микроконцентраций, несомненный интерес могут представлять так называемые методы анализа, не требующие концентрационной градуировки, к которым относится кулонометрический анализ.

При проведении литературного поиска нами не было найдено работ, в которых обсуждался бы вопрос применения кулонометрического анализа для определения концентрации растворенного в воде кислорода. Можно предположить, что основной причиной отсутствия научно-исследовательских работ в этом направлении является большие успехи в создании амперометрических сенсоров кислорода, для которых характерна простота исполнения, миниатюрность, простые варианты работы в проточном режиме, достаточно малые времена отклика детектора. Однако отсутствие надежных и простых методов градуировки анализаторов кислорода в области микроконцентраций оправдывает поиск альтернативных вариантов анализа, в которых эта проблема может быть решена.

В настоящей работе сделана попытка оценить возможности кулонометрического анализа применительно к определению растворенного в воде кислорода.

2 Теоретическое рассмотрение закономерностей кулонометрии в ячейках с газопроницаемой мембраной

Простейшим вариантом реализации кулонометрического определения растворенного кислорода следует считать использование амперометрического сенсора с газопроницаемой мембраной в условиях ограничения (фиксации) объема анализируемой среды. Поскольку классическая кулонометрия не рассматривает системы с мембранами, необходимо было провести теоретическое рассмотрение функционирования кулонометрических датчиков при наличии газопроницаемой мембраны, отделяющей измерительную среду от электродной системы. Для уменьшения времени электролиза необходимо, увеличивать соотношение S/V и минимизировать значение толщины диффузионного слоя δ . Оптимизация этих параметров может быть обеспечена при конструировании ячейки.

Рассмотрим задачу минимизации времени кулонометрических измерений, применительно к ячейке, приведенной на рисунке 7, которая представляет собой амперометрический сенсор кислорода, модифицированный для кулонометрических измерений.

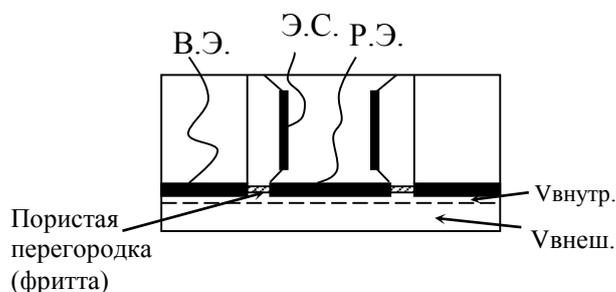


Рисунок 7 - Схема конструкции амперометрического сенсора, используемого для кулонометрических измерений.

Для рассматриваемого случая суммарное количество электричества, обусловленное протеканием фарадеевского тока в ячейке, будет определяться следующим выражением:

$$Q_{\infty}^{\Sigma} = Q_{\infty\text{внутр}} + Q_{\infty\text{внешн}} + Q_{\text{дЭС}}, \quad (23)$$

где $Q_{\infty\text{внутр}}$ - количество электричества, соответствующее количеству растворенного кислорода во внутреннем объеме, Кл, $Q_{\infty\text{внешн}}$ - количество

электричества, соответствующее количеству растворенного кислорода во внешнем объеме, Кл, $Q_{ДЭС}$ - количество электричества, пошедшее на заряджение двойного электрического слоя, Кл.

Очевидно, что оптимальным случаем определения $Q_{\infty\text{внеш}}$, с точки зрения точности измерений, является выполнение условия $Q_{\infty\text{внеш}} \gg Q_{\infty\text{внутр}}$, т.к. при этом $Q^{\Sigma_{\infty}} \rightarrow Q_{\infty\text{внеш}}$. Однако, это осуществимо только если $V_{\text{внеш}} \gg V_{\text{внутр}}$, что приведет к тому, что время измерений, учитывая диффузионные ограничения в мембране, также будет стремиться к бесконечности.

Известно, что для уменьшения времени отклика амперометрических сенсоров используют слой внутреннего электролита минимальной толщины. Это же условие должно выполняться для кулонометрических сенсоров. Минимизации времени отклика сенсора (и, соответственно, времени полного электропревращения кислорода во внутреннем растворе) в кулонометрическом режиме способствует и увеличение соотношения площади S рабочего электрода к внутреннему объему $V_{\text{внутр}}$. Это же условие способствует уменьшению времени электролиза внешнего раствора и, соответственно, нахождения $Q_{\infty\text{внеш}}$.

Оптимальным условием проведения кулонометрических измерений в данной системе будет близость величин внутреннего и внешнего объема $V_{\text{внеш}} \approx V_{\text{внутр}}$, т.к. при сильном уменьшении внешнего объема, (относительно внутреннего) вырастет погрешность определения $Q_{\infty\text{внеш}}$.

Третьим фактором, вносящим вклад в величину $Q^{\Sigma_{\infty}}$ является количество электричества $Q_{ДЭС}$, которое затрачивается на заряджение двойного электрического слоя (ДЭС).

Зависимость тока заряджения конденсатора от времени описывается следующим уравнением:

$$i_z = \frac{U}{R} e^{-\frac{t}{RC}}, \quad (24)$$

где R - суммарное электрическое сопротивление цепи заряда (провода, внутреннее сопротивление источника и т.д.), Ом, C - емкость ДЭС, Ф. При мгновенном включении напряжения на постоянное значение U , V , приведенная

формула дает при $t=0$ мгновенный скачок тока в цепи до значения начального тока заряжения $i_3^0 = U/R$, а затем его экспоненциальный спад.

Исходя из уравнения (24), $Q_{ДЭС}$ может быть найдено интегрированием тока заряжения по времени:

$$Q_{ДЭС} = i_3^0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{t}{RC}} dt, \quad (25)$$

Уравнение 25 может быть записано в единицах токов следующим образом:

$$i_{\Sigma}^0 = i_{ДЭС}^0 + i_{внутр}^0 + i_{внешн}^0, \quad (26)$$

В начальный момент времени ($t \rightarrow 0$), после включения тока у поверхности электрода, ток заряжения принимает максимальное значение i_3^0 ($i_3 \rightarrow \max$), $i_{внутр}^0$ определяется начальной концентрацией кислорода во внутреннем растворе и также имеет максимальное значение. Начальный ток, определяемый концентрацией кислорода во внешнем растворе, при включении напряжения в начальный момент времени минимален ($i_{внешн}^0 \rightarrow 0$).

Данная модель в первом приближении подразумевает, что скорость диффузии через мембрану существенно ниже, чем в растворе. (Коэффициент диффузии кислорода в воде при 25 °С составляет $2,5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а коэффициент диффузии кислорода через мембрану составляет $1,5 \cdot 10^{-7}$ см²/с.)

В этом случае можно считать, что сумма первых двух слагаемых становятся существенно меньше, чем третье через некоторое время $t_{внутр}$, необходимое для выработки большей части кислорода во внутреннем растворе и минимизации тока заряжения. Тогда выражение для суммарного количества электричества может быть переписано в виде:

$$Q_{\infty}^{\Sigma} = \frac{U}{R} \int_0^{t_3} e^{-\frac{t}{RC}} dt + i_{внутр}^0 \int_0^{t_{внутр}} e^{-k_1 t} dt + i_{внешн}^0 \int_{t_{внутр}}^{\infty} e^{-kt} dt. \quad (27)$$

Таким образом, величина $t_{внутр}$ будет определять время отклика сенсора, работающего в кулонометрическом режиме.

На основании вышеизложенного можно сформулировать основные требования, обеспечивающие оптимальное функционирование кулонометрического анализатора растворенного кислорода с использованием ячейки с газопроницаемой мембраной. Это, прежде всего:

- увеличение площади газопроницаемой мембраны сенсора при минимизации объема внешней камеры ячейки с анализируемым раствором за счет уменьшения толщины слоя раствора;

- определенное соотношение объемов измерительной и электродной камер – суммарное количество растворенного кислорода в электродной камере должно быть сравнимо или меньше суммарного количества кислорода в измерительной камере.

Последнее требование может быть выполнено принудительным удалением растворенного кислорода из электродной камеры тем или иным способом (продувка инертным газом, химическое удаление кислорода и т. д.)

В случае отсутствия газопроницаемой мембраны, отделяющей анализируемую среду от электродной системы, требования к измерительной системе меняются. Возникает проблема обеспечения высокой ионной проводимости, она может быть решена при реализации двух условий:

- отделение рабочего электрода от вспомогательного электрода и электрода сравнения (функционирующих в условиях высокой ионной силы раствора хлористого калия) перегородкой с ионной проводимостью без массопереноса;

- использование рабочего электрода с высокой удельной площадью поверхности, что обеспечит снижение омических потерь в электродной системе.

Эти предпосылки легли в основу разработок конструкций ячеек, с использованием которых осуществлялось экспериментальное изучение возможностей кулонометрического определения кислорода.

3 Методическая часть

3.1 Оборудование и реактивы

В качестве анализируемой среды, как наиболее интересный объект исследований, в работе использовалась высокочистая вода, полученная ионообменной деионизацией дистиллированной воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом.

Все измерения в потенциостатическом режиме проводили с использованием потенциостата-гальваностата Р-30I (ООО «Элинс»). Измерения в коммутационном режиме проводили на коммутационном потенциостате ComPot (г. Томск). Обработку результатов проводили с помощью программ Origin8® и MS Excel®.

Контроль концентрации растворенного кислорода осуществлялся промышленно выпускаемым кислородомером АКПМ-02 (ООО "Фирма "Альфа БАССЕНС"). В паспорте прибора заявлены следующие технические характеристики:

- диапазоны показаний концентрации кислорода: $(0 - 20000) \text{ мкг/дм}^3$,
 $(0 - 20,00) \text{ мг/дм}^3$;
- диапазон температуры анализируемой жидкости: $(0 - 50) \text{ }^\circ\text{C}$;
- пределы допускаемого значения погрешности анализатора при измерении концентрации кислорода в жидкостях в диапазонах:
 $(0 - 2000) \text{ мкг/дм}^3 - (2,5 + 0,02375 \cdot A)$;
 $(2 - 20) \text{ мг/дм}^3 - 0,025 \cdot A$, где A - показания анализатора в выбранной единице измерения;
- время установления 90% показаний при “скачкообразном” изменении концентрации кислорода при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ не более 30 сек.

3.2 Градуировка кислородомера АКПМ-02

Результатом аналитического контроля кислорода в жидкостях принято считать его парциальное давление (pO_2) или концентрацию (cO_2). Парциальное давление кислорода в жидкости равно парциальному давлению кислорода в

газовой фазе, с которой жидкость находится в состоянии динамического равновесия.

Сигнал сенсора считается линейной функцией парциального давления кислорода. Поэтому для градуировки анализатора используют всего две точки: эталонную нулевую точку и точку, определяемую средой с известным парциальным давлением кислорода, например, атмосферный воздух или поверочную газовую смесь (ПГС). Понятно, что от точности градуировки зависит точность измерений. Так, например, при измерениях в области низких значений pO_2 точность анализа в большей степени зависит от точности градуировки нулевой точки, и наоборот, точность измерений в области больших pO_2 в большей степени зависит от точности градуировки анализатора по воздуху.

В качестве стандартного образца с нулевым содержанием кислорода производитель рекомендует использовать «Ноль-раствор» или инертный газ высокой степени чистоты (аргон, азот). В нашей работе использовался «Ноль-раствор». Для его приготовления ($10 \pm 0,5$) г сульфита натрия растворяли в 200 см³ водопроводной воды и добавляли 20-50 мг растворимой соли кобальта (в нашем случае, кобальта сернокислого семиводного – $CoSO_4 \cdot 7H_2O$). Добавка солей тяжелых металлов используется в качестве катализатора реакции окисления сульфита натрия. Через 10 минут после приготовления «Ноль-раствор» использовали для градуировки.

В качестве второго градуировочного стандарта использовали градуировку атмосферный воздух, насыщенный парами воды. Для проведения градуировки сенсор доставали из измерительной камеры, тщательно промывали его чувствительную часть в водопроводной воде и с помощью фильтровальной бумаги удаляют оставшиеся капли воды с поверхности сенсора. Затем на дно склянки для градуировки наливали немного водопроводной воды и устанавливают в нее сенсор. Для проведения градуировки анализатора по атмосферному воздуху, насыщенному парами воды, дожидаются стабилизации показаний сенсора в режиме градуировки, вводят значение атмосферного давления и сохраняют измеренные значения.

В соответствии с руководством по эксплуатации, при проведении измерений

анализатор АКПМ-02 вносит двойную температурную компенсацию, учитывающую как диффузионные свойства газопроницаемой мембраны, так и температурную зависимость коэффициента растворимости кислорода в воде. При этом также компенсируется систематическая погрешность измерений «Жидкость-газ».

3.3 Способы задания концентраций растворенного кислорода

Изменение концентрации растворенного кислорода в воде достигалось двумя способами. В первом варианте в воду, находящуюся в равновесии с воздухом, добавлялось фиксированное количество сульфита натрия, обеспечивающее уменьшение концентрации растворенного кислорода до требуемых значений. Далее анализируемая среда пропусклась через измерительную ячейку (рисунок 8а).

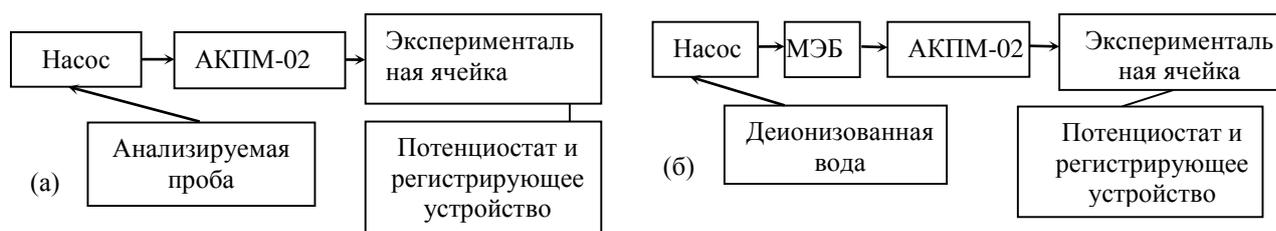


Рисунок 8 - Схема экспериментальной установки при задании концентрации кислорода химическим способом (а) и при использовании электрохимического варианта изменения концентрации кислорода (б).

Для изменения концентрации растворенного кислорода в воде без изменения ее химического состава использовался электромембранный метод электрохимической деоксигенации высокочистой воды [109]. Сущность метода заключается в реализации процесса взаимодействия растворенного в воде кислорода с водородом, электрохимически генерируемом на катодной поверхности катионообменной мембраны, с двух сторон покрытой каталитически активным слоем платины или палладия. При пропускании воды через проточную катодную камеру такого устройства и наложении электрического поля на электроды

происходит электролиз деионизованной воды. При этом на катоде протекают следующие электрохимические реакции:

- ионизация растворенного кислорода: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$;
- образование атомарного водорода: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}^+$;

Образующийся атомарный водород на каталитической палладиевой поверхности взаимодействует с растворенным в воде кислородом с образованием воды. Для обеспечения полноты взаимодействия электрохимически генерируемого водорода с растворенным кислородом после мембранного модуля устанавливалась колонка, заполненная каталитически активным сорбентом (ионообменная смола, поверхность которой покрыта палладием).

В работе использовалось устройство для обескислороживания воды, разработанное и изготовленное во ФГУП НИТИ им. А. П. Александрова для получения обескислороженной воды в составе испытательного стенда автоматизированного химического контроля [110]. Устройство включало в себя мембранный модуль фильтр-прессного типа (8x7x23 см), и колонку с каталитически активным сорбентом (диаметр 30 мм, высота 250 мм), установленную после мембранно-электродного блока (МЭБ). Внешний вид, используемого МЭБ, представлен на рисунке 9.

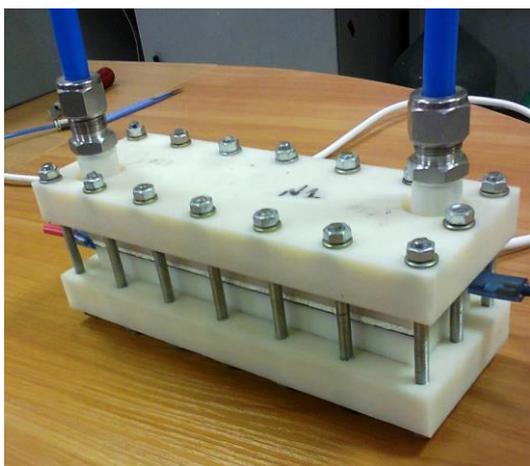


Рисунок 9 - Внешний вид мембранного модуля обескислороживания воды

Остаточное содержание растворенного кислорода на выходе из устройства определялось током, протекающим через мембранный модуль, и контролировалось проточным кислородомером АКМП-02. Так, при скорости потока воды 2,5 дм³/час,

содержании растворенного кислорода на входе в устройство 8 мг/дм^3 , величине тока подаваемого на устройство 70 мА – содержание растворенного кислорода в финишной воде – менее 10 мкг/дм^3 . Уменьшение величины тока приводило, в соответствии с законом Фарадея, к увеличению концентрации растворенного кислорода в получаемой на выходе воде. На рисунке 10 продемонстрированы зависимости постепенного обескислороживания анализируемой среды при изменении величины тока, подаваемого на МЭБ, схема экспериментальной установки приведена на рисунке 8 (б).

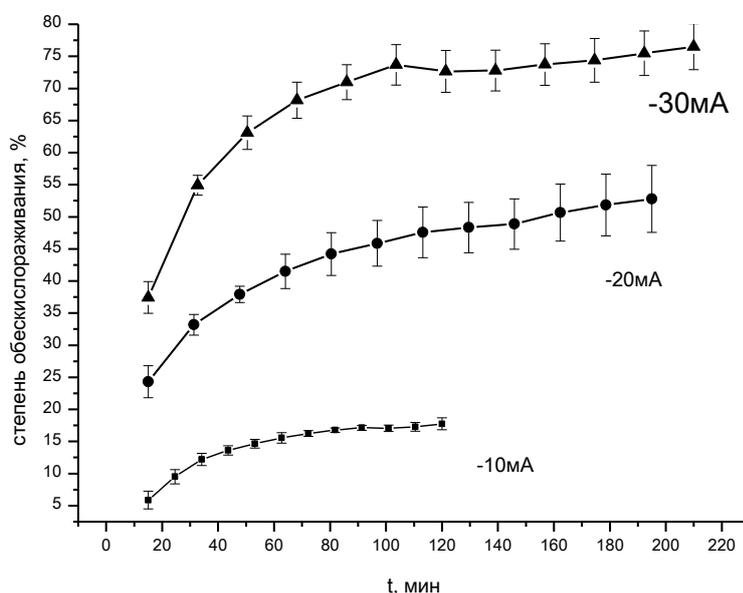


Рисунок 10 - Степень обескислороживания анализируемой среды в зависимости от величины тока.

3.4 Алгоритмы проведения эксперимента

В ходе работы было отработано несколько алгоритмов проведения экспериментов, в том числе:

1. Алгоритм с подачей напряжения в покоящемся растворе - заполнение измерительной камеры сенсора анализируемой средой в потоке раствора, остановка потока, включение «поляризующего» напряжения (минус $0,7 \text{ В}$), регистрация хроноамперограммы;

2. Алгоритм с подачей напряжения на потоке - заполнение измерительной

камеры сенсора средой в потоке раствора, включение поляризующего напряжения (минус 0,7 В), остановка потока (после стабилизации значения тока), регистрация хроноамперограммы;

3. *Алгоритм амперометрического измерения* - заполнение измерительной камеры сенсора средой в потоке раствора, включение «поляризующего» напряжения (минус 0,7 В), измерение тока в системе.

3.5 Ячейки, для проведения измерений

В работе было опробовано три варианта конструкции ячейки для проведения кулонометрических измерений.

1. Для проверки возможности осуществления на практике теоретических рассуждений, изложенных в главе 2, была использована *ячейка с фиксированным объемом* анализируемого раствора, представляющая собой ячейку Кларка, модифицированную для проведения кулонометрических измерений.

2. Для проверки влияния объема анализируемого раствора на значение константы была разработана *ячейка с возможностью изменения объемов*, позволяющая варьировать значения внутреннего и внешнего объема ячейки (т.е. толщину электролита между рабочим электродом и мембраной и объем анализируемого раствора).

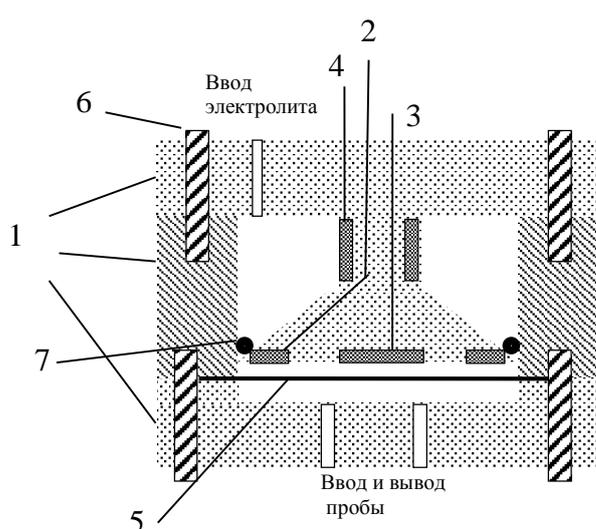
3. Для исключения влияния газопроницаемой мембраны на результаты была разработана *ячейка с ионообменной мембраной*, в которой рабочий электрод расположен непосредственно в анализируемой среде.

Детально конструкции ячеек рассмотрены в экспериментальной части.

4 Результаты эксперимента и их обсуждение

4.1 Результаты измерений с ячейкой с фиксированным объемом

Для проверки возможности осуществления на практике теоретических рассуждений, изложенных в главе 2 диссертации, была использована ячейка, представляющая собой ячейку Кларка, модифицированную для проведения кулонометрических измерений (рисунок 11). Ячейка разработана ОАО «НПО ЦКТИ им. И.И. Ползунова» для контроля концентрации растворенного кислорода в оборотных водах ТЭЦ. Корпус ячейки выполнен разъемным и состоящим из трех частей (1) из полиметилметакрилата, которые скрепляются между собой винтами (6). Средняя часть корпуса представляет собой полый цилиндр с толщиной стенок 16 мм. Нижняя часть корпуса содержит отверстия для ввода и вывода анализируемой пробы, объем анализируемой пробы ограничен ($0,32 \text{ см}^3$). Верхняя часть представляет собой электродную систему, с тремя плоскими серебряными электродами. Площади поверхности электродов: рабочий – $78,5 \text{ мм}^2$, вспомогательный – 314 мм^2 , сравнения – 452 мм^2). Приэлектродное пространство отделяется от анализируемой среды газопроницаемой тефлоновой мембраной (5) толщиной 30 мкм.



- 1 – корпус
- 2 – вспомогательный эл-д
- 3 – рабочий эл-д
- 4 – эл-д сравнения
- 5 – газопроницаемая мембрана
- 6 – винты, скрепляющие части корпуса
- 7 – уплотнительное кольцо

Рисунок 11 - Схема ячейки с фиксированным объемом.

Большая площадь поверхности рабочего электрода и поток анализируемой среды позволяют уменьшить сопротивление среды, использование газопроницаемой мембраны обеспечивает селективность в работе сенсора, отсутствие сопутствующих реакций, и соответственно обеспечивает 100% выход по току.

При работе с ячейкой с фиксированным объемом использовался *алгоритм с подачей напряжения в покоем растворе*, а концентрации растворенного кислорода задавали с помощью сульфита натрия: готовили и анализировали растворы сульфита натрия с концентрациями 1, 2, 5 и 7,5 г/дм³. Обескислороживание воды происходит за счет окисления сульфита натрия кислородом до сульфата натрия:



По уравнению реакции для полного обескислороживания воды насыщенной кислородом (≈ 8 мг/дм³) необходимо приготовить раствор сульфита с концентрацией 63 мг/дм³. Согласно литературным данным реакция идет полностью в присутствии катализатора – растворимой соли кобальта или серебра. Без добавления катализатора реакция идет медленно и, учитывая постоянное дополнительное растворение кислорода воздуха в воде, в литературе, в качестве раствора с нулевой концентрацией растворенного кислорода, предлагается готовить раствор сульфита с концентрацией 10 г/дм³. Используемые в данной работе растворы с различными концентрациями сульфита натрия были приготовлены без использования катализатора и были предварительно проанализированы с помощью кислородомера АКПМ-02 (таблица 3), поскольку рассчитать концентрацию растворенного кислорода теоретически не представляется возможным.

Таблица 3. Значения полученных концентраций растворенного кислорода.

$C(\text{Na}_2\text{SO}_3)$, г/дм ³	$C(\text{O}_2)_{\text{АКПМ}}$, мг/дм ³
1,0	7,24
2,0	4,17
5,0	2,33
7,5	1,57

Согласно теоретическим предположениям и формуле 23 главы 2 диссертации полное количество электричества для кулонометрического сенсора кислорода Q_{∞}^{Σ} представляет собой сумму трех слагаемых: количество электричества, соответствующее количеству растворенного кислорода во внутреннем объеме ($Q_{\infty\text{внутр}}$), количество электричества, соответствующее количеству растворенного кислорода во внешнем объеме ($Q_{\infty\text{внеш}}$) и количество электричества, пошедшее на зарядку двойного электрического слоя ($Q_{\text{дэс}}$). Таким образом, ключевым моментом при разработке сенсора является изучение зависимости начального тока и общего количества электричества Q_{∞}^{Σ} от концентрации кислорода. На рисунке 12 представлены хроноамперограммы для ячейки с фиксированным объемом, полученные с использованием растворов сульфита натрия разных концентраций.

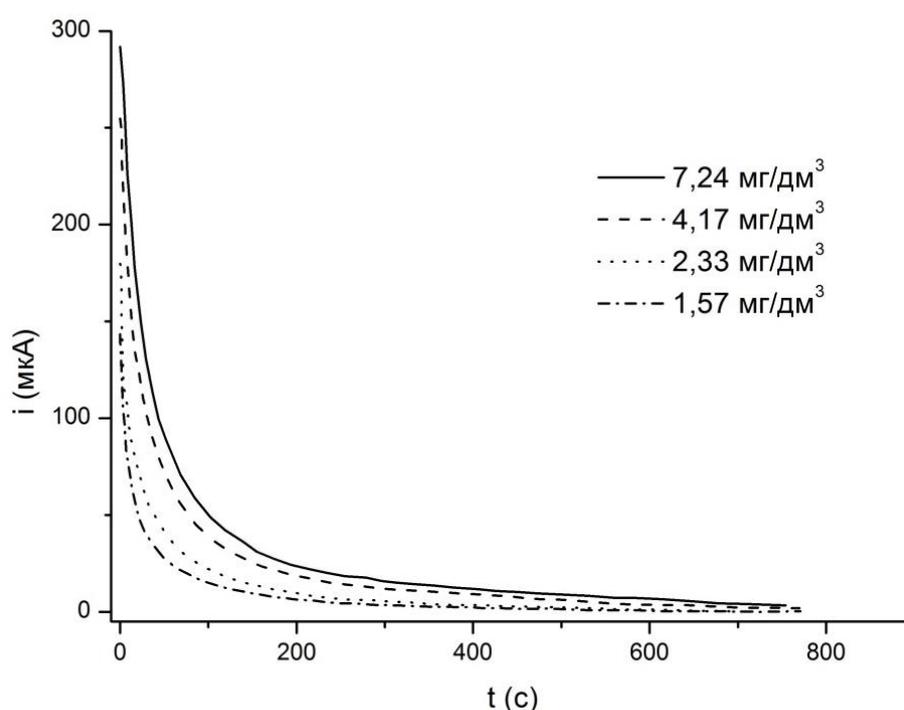


Рисунок 12 - Хроноамперограммы для разных концентраций растворенного кислорода.

В первую очередь, по представленным зависимостям прямым интегрированием во всем диапазоне времени электролиза были рассчитаны полные количества электричества для всех исследуемых концентраций кислорода. Вторым использованным способом — расчет полного количества электричества с использованием кулонометрической константы по формуле: $Q_{\infty} = i^0/k$. Для

определения кулонометрической константы исследуемой ячейки были построены логарифмические зависимости тока от времени для разных концентраций кислорода (рисунок 13).

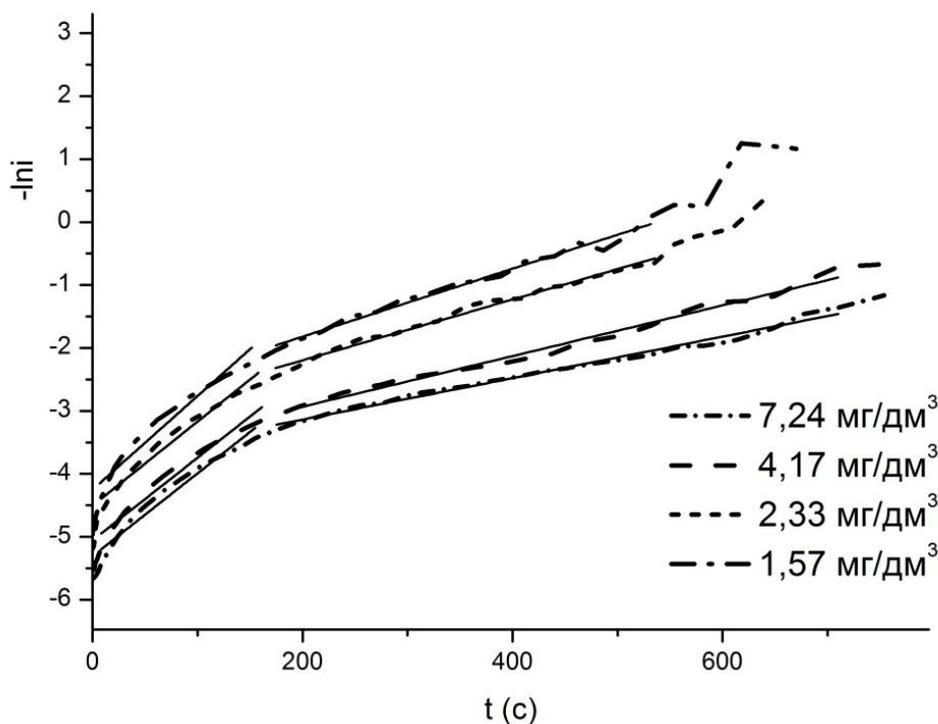


Рисунок 13 - Логарифмические зависимости тока от времени для разных концентраций растворенного кислорода.

В классическом случае эта зависимость представляет собой прямую линию, а кулонометрическая константа находится как тангенс угла наклона этой прямой. Однако, в случае исследуемой ячейки, эта зависимость состоит из двух линейных участков. Это связано с особенностями процесса диффузии, рассмотренными в главе 2: начальный участок связан с расходом кислорода из внутреннего объема, а конечный – непосредственно с диффузионным током во внешнем объеме. Для расчета константы использовался линейный участок (при $t \geq t_{внутр}$) усредненной логарифмической зависимости, как это показано на рисунке 14.

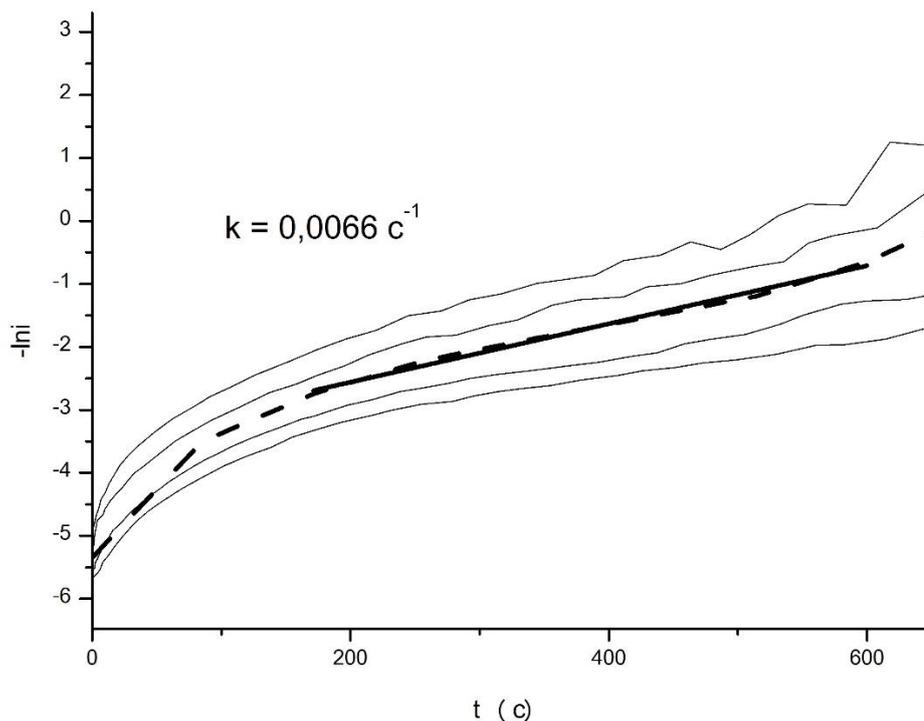


Рисунок 14 - Определение кулонометрической константы ячейки.

Вторым параметром необходимым для расчета полного количества электричества по кулонометрической константе является начальный ток, значения которого можно определить, как из экспериментальных данных, так и из пересечения логарифмических зависимостей с осью абсцисс (рисунок 15). Из рисунка видно, что экспериментально определенные значения являются завышенными, так как в начальный момент времени большой вклад в процесс вносит ток заряжения ДЭС (формула 26), поэтому для расчетов полного количества электричества были использованы значения, найденные из логарифмических зависимостей.

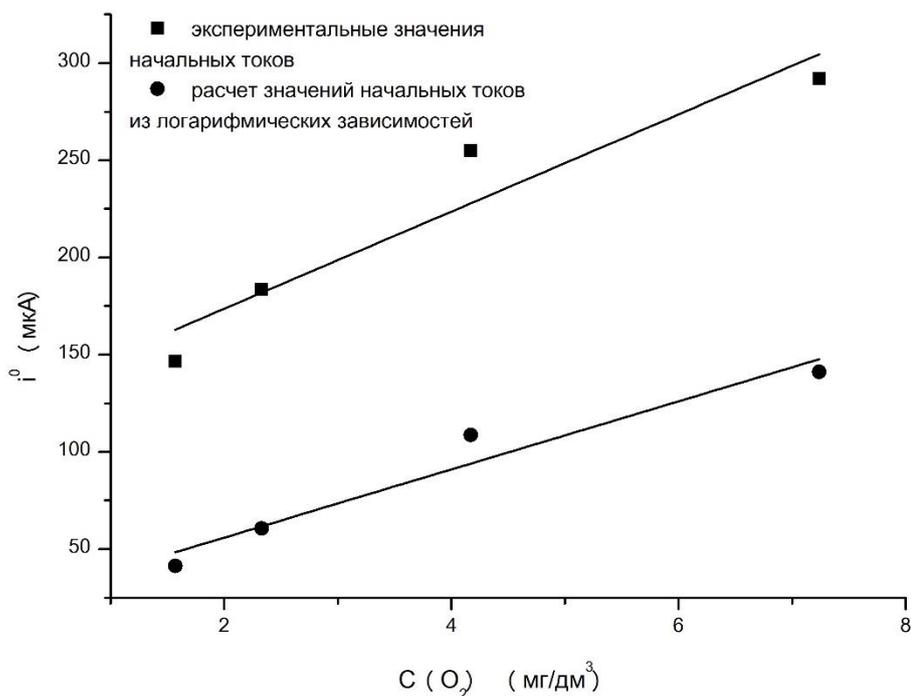


Рисунок 15 - Зависимости значений начальных токов от концентрации растворенного кислорода, найденные разными способами.

Из полученных значений k и i^0 были рассчитаны значения полного количества электричества и концентрации растворенного в воде кислорода, проведено их сравнение со значениями, полученными с помощью амперометрического датчика. Результаты приведены в таблице 4. Полученные результаты подтверждают предположение о 100% выходе по току при работе с ячейкой.

Таблица 4. Значения концентраций растворенного в воде кислорода, рассчитанные интегрированием хроноамперограмм и кулонометрическим способом.

Показания кислородомера АКПМ-02	Расчет интегрированием			Расчет по константе $k=0,0066 \text{ с}^{-1}$			
	Q , мКл	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %	i^0 , мкА	Q , мКл	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %
$7,58 \pm 0,19$	27,7	7,17	1,01	141	28,9	7,48	3,28
$4,17 \pm 0,10$	15,9	4,11	1,42	109	16,5	4,27	2,34
$2,33 \pm 0,06$	8,31	2,15	7,64	61	9,20	2,38	2,24
$1,57 \pm 0,04$	5,75	1,49	5,09	41	6,27	1,62	3,43

Таким образом, для определения содержания растворенного в воде кислорода с использованием ячейки с фиксированным объемом разработан алгоритм работы, представленный на рисунке 16:

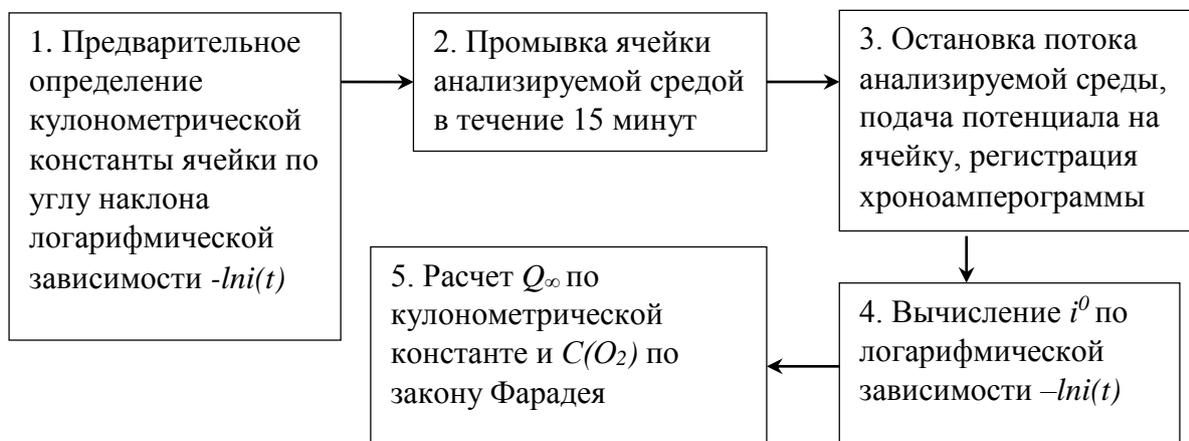


Рисунок 16 - Алгоритм кулонометрического определения концентрации растворенного в воде кислорода с использованием ячейки с фиксированным объемом.

На конструкцию данной ячейки получены следующие патенты:

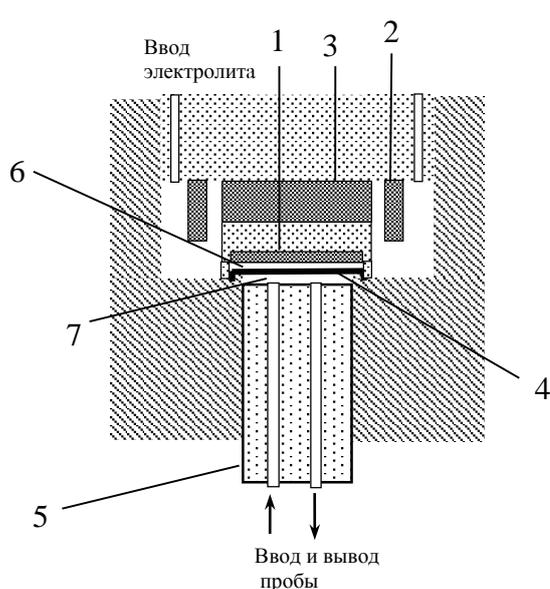
- С.С. Ермаков, А.В. Гурская. Устройство для определения концентрации кислорода в водных и газовых средах /патент РФ № 2469306 от 11.08.2011;
- С.С. Ермаков, А.В. Гурская Кислородный сенсор /патент РФ №111671 от 12.08.2011.

В процессе работы с ячейкой с фиксированным объемом были выявлены следующие недостатки конструкции:

- невозможность регулирования внутреннего и внешнего объемов с целью выбора оптимальных объемов;
- площадь поверхности рабочего электрода оказалась недостаточно большой.

Кроме того, в связи со сложностью задания концентраций с помощью сульфита натрия не удалось осуществить эксперимент в диапазоне низких концентраций растворенного кислорода.

4.2 Результаты измерений с ячейкой с возможностью изменения объемов



- 1 – рабочий электрод;
- 2 – вспомогательный электрод;
- 3 – электрод сравнения;
- 4 – газопроницаемая мембрана;
- 5 – поршень с резьбой, позволяющий менять внешний объем;
- 6 – внутренний объем ячейки;
- 7 – внешний объем ячейки;

Рисунок 17 - Конструкция ячейки с возможностью изменения объемов.

Конструкция ячейки с возможностью изменения объемов (рисунок 17) разработана с учетом недостатков ячейки с фиксированным объемом. Сборка конструкции упрощена, ячейка более удобна в работе, детали корпуса крепятся на резьбе. Появилась возможность варьировать внутренний и внешний объемы ячейки. Ячейка состоит из корпуса, с поршнем с микрометрической резьбой (5), позволяющим регулировать внешний объем ячейки. Внешний объем ячейки (7) представляет собой цилиндр, с постоянным диаметром (19 мм) и переменной высотой. Один оборот поршня по резьбе на 360° изменяет высоту цилиндра на 1 мм. Минимальная высота цилиндра – 0,5 мм, максимальная – 7 мм, значения объемов, соответствующих указанным высотам, равны $0,14 \text{ см}^3$ и $1,9 \text{ см}^3$. В ходе работы были проведены эксперименты с внешними объемами следующих величин: 0,14; 0,28; 0,43; $0,57 \text{ см}^3$. Через отверстия в поршне осуществляется ввод и вывод анализируемой пробы. Объем ячейки над газопроницаемой мембраной (4) заполняется электролитом. Внутренний объем ячейки (6) представляет собой пространство между газопроницаемой мембраной и рабочим электродом, ограниченное по краям прижимным кольцом с прорезями для поступления электролита. При увеличении толщины прижимного кольца увеличивается

величина внутреннего объема. Минимально возможный объем для данной конструкции составил 0,04 см³. С использованием большего прижимного кольца, был также проведен эксперимент при значении величины внутреннего объема равной 0,30 см³. В электролит помещается электродная система, состоящая из рабочего электрода (серебряный диск $S_{нов} = 2,84 \text{ см}^2$) (1), вспомогательного электрода (серебряная пластинка $S_{нов} = 15,83 \text{ см}^2$) (2) и электрода сравнения (серебряная проволока $S_{нов} = 4,7 \text{ см}^2$) (3). 100% выход по току для ячейки с возможностью изменения объемов обеспечивается таким же образом, как и на ячейке с фиксированным объемом: за счет газопроницаемой мембраны, препятствующей переносу в электродную камеру веществ, которые могут принимать участие в электродных реакциях и большой площади поверхности рабочего электрода, уменьшающей электрическое сопротивление среды.

В работе использовались мембраны Ф-4МБ-2 (предоставлены НПО «Пластполимер») изготовленные по ТУ 2245-043-00203521-98 "Пленка из фторопласта - 4МБ". Фторопласт 4МБ-2 – полностью фторированный сополимер, обладающий превосходной химической стойкостью, высокими диэлектрическими характеристиками, мало зависящими от температуры и частоты тока, достаточной прочностью, термостабильностью. Коэффициент диффузии кислорода через фторопластовую мембрану составляет $1,52 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ [111].

Свойства мембран представлены в таблице 5.

Таблица 5. Свойства мембран Ф-4МБ-2.

Параметр мембраны, ед. изм.	Значение параметра
Толщина, мкм	10 - 45
Ширина, мм, не менее	90 - 300
Прочность при разрыве, кгс/см ² , не менее	170 - 200
Относительное удлинение, %, не менее	200 - 300
Интервал рабочих температур, °С	-150 ÷ +200
Электрическая прочность, кВ/мм, не менее	150
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 ⁶ Гц,	≤ 0,0009
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом×см, не менее	1×10^{17}
Диэлектрическая проницаемость при 10 ³ Гц	1,9-2,1

На рисунке 18 представлена схема формирования диффузионных слоев в электролитах разделенных мембраной. Если с одной стороны мембраны поддерживается концентрация диффундирующего вещества \hat{c}_i^I , а с другой - \hat{c}_i^II , то в общем случае при неизменных условиях перемешивания устанавливается стационарный диффузионный поток, схематически представленный на рисунке [111].

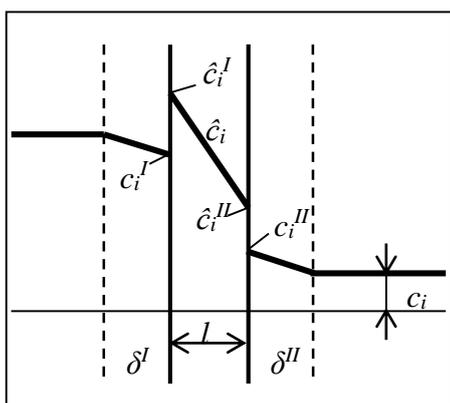


Рисунок 18 - Схема формирования диффузионных слоев в двух электролитах, разделенных мембраной

Чем больше толщина мембраны (при одинаковой пористости), тем больше градиент концентрации между внутренним и внешним раствором. Таким образом, для четкого отделения количества электричества, пошедшего на восстановление кислорода во внутреннем растворе, от количества электричества, пошедшего на восстановление кислорода в анализируемой среде, лучше всего подходит наиболее толстая мембрана. Это соответствует теоретическим представлениям, изложенным в главе 2. Для проведения эксперимента была выбрана мембрана толщиной 40 мкм.

При работе с ячейкой с возможностью изменения объемов был опробован, как алгоритм с подачей напряжения в покоем растворе, так и алгоритм с подачей напряжения на потоке.

4.2.1 Результаты измерений с использованием алгоритма с подачей напряжения в покоем растворе

Одними из факторов, определяющих время и точность кулонометрических измерений, являются величины внешнего и внутреннего объемов ячейки, поэтому на первом этапе работы были выбраны их оптимальные значения. Кроме того, для выбора оптимальных условий эксперимента была изучена зависимость выходного сигнала от концентрации внутреннего электролита.

Для выбора оптимального внешнего объема ячейки проводились эксперименты с объемами разной величины ($0,14 \text{ см}^3$, $0,28 \text{ см}^3$, $0,43 \text{ см}^3$ и $0,57 \text{ см}^3$). Хроноамперограммы и логарифмические зависимости $-\ln i(t)$ для исследуемых объемов приведены на рисунках 19 и 20. Из полученных результатов следует, что наивысшей скоростью изменения тока характеризуется наименьший объем $0,14 \text{ см}^3$, который и был выбран в качестве рабочего.

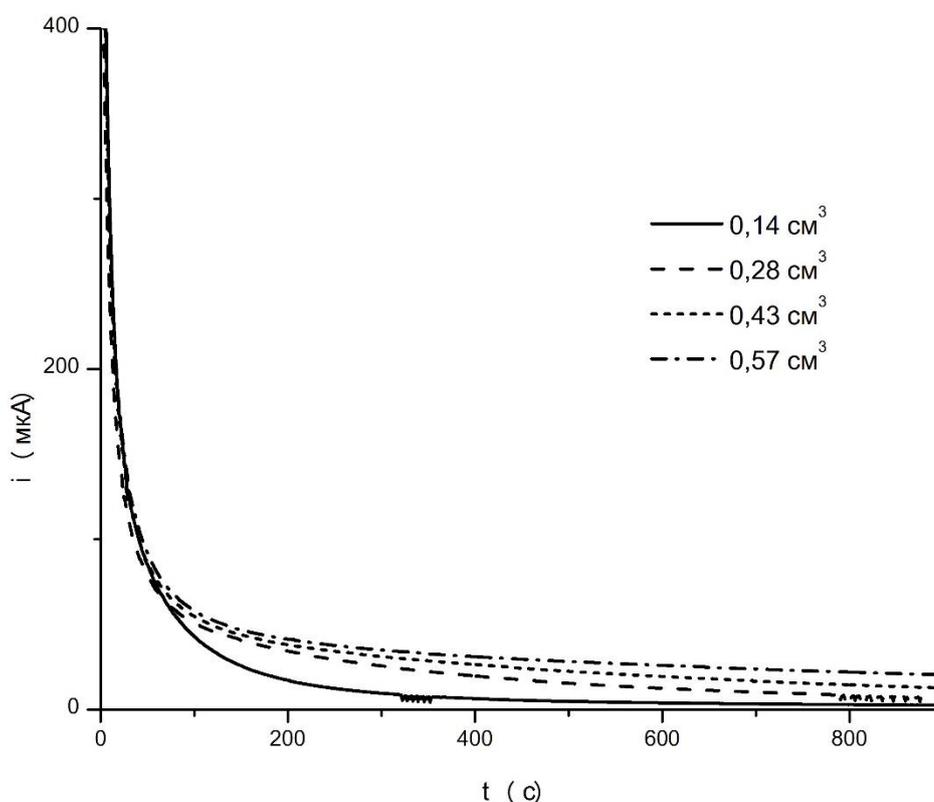


Рисунок 19 - Хроноамперограммы для разных величин внешних объемов.

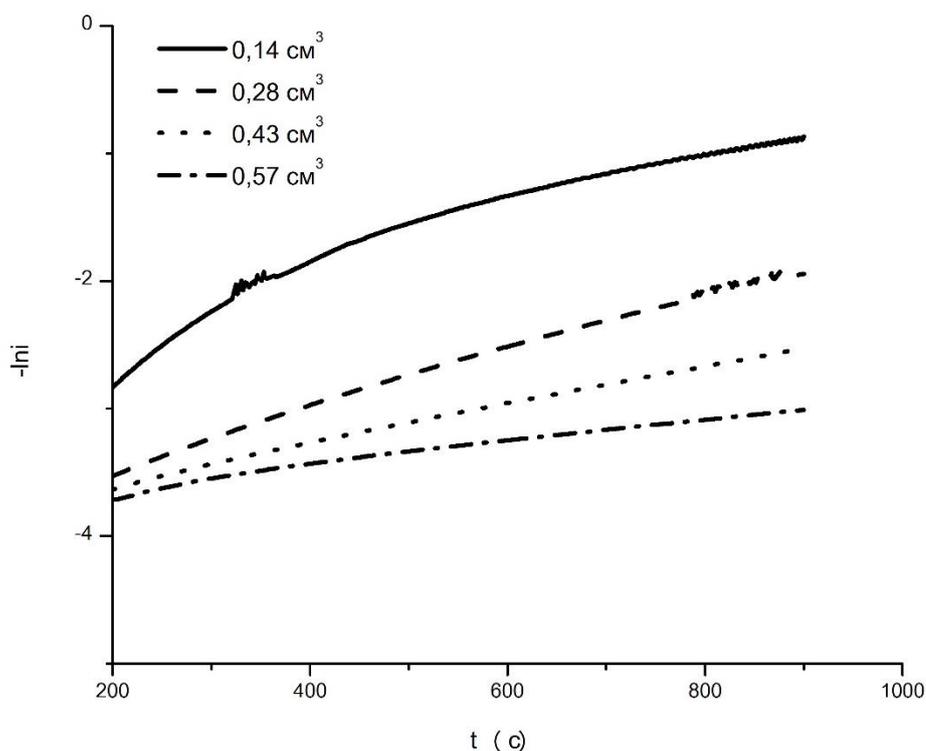


Рисунок 20 - Зависимости $-\ln i$ от времени для разных величин внешних объемов

В таблице 6 представлены количества электричества для разных внешних объемов, найденные интегрированием хроноамперограмм.

Таблица 6. Величины количества электричества, рассчитанные прямым интегрированием хроноамперограмм (Q_s), и кулонометрические константы, рассчитанные для разных внешних объемов (k).

$V_{\text{внешн.}}$ см^3	V_{Σ} , см^3	Q_s , мКл	k
0,14	0,18	16,5	0,0031
0,28	0,32	23,8	0,0018
0,43	0,47	29,9	0,0012
0,57	0,61	35,1	0,0009

Согласно формуле 12 главы 2, увеличение объема ячейки должно приводить к пропорциональному уменьшению кулонометрической константы. Как видно из таблицы 6, соотношение внешних объемов не соответствует соотношению значений констант соответствующих объемов. Это связано с тем, что в формуле 12 должен учитываться не только внешний, но и внутренний объем ($V_{\Sigma} = V_{\text{внешн}} + V_{\text{внутр}}$). Значения соотношений суммарных объемов ячейки находятся в обратно пропорциональной зависимости от соотношений констант.

Для выбора оптимального внутреннего объема ячейки был проведен аналогичный эксперимент с различными внутренними объемами ($0,04 \text{ см}^3$ и $0,30 \text{ см}^3$) и с минимальным внешним объемом заполненным раствором с нулевым содержанием кислорода. Результаты представлены на рисунке 21. Исходя из результатов, была выбрана величина внутреннего объема ячейки равная $0,04 \text{ см}^3$.

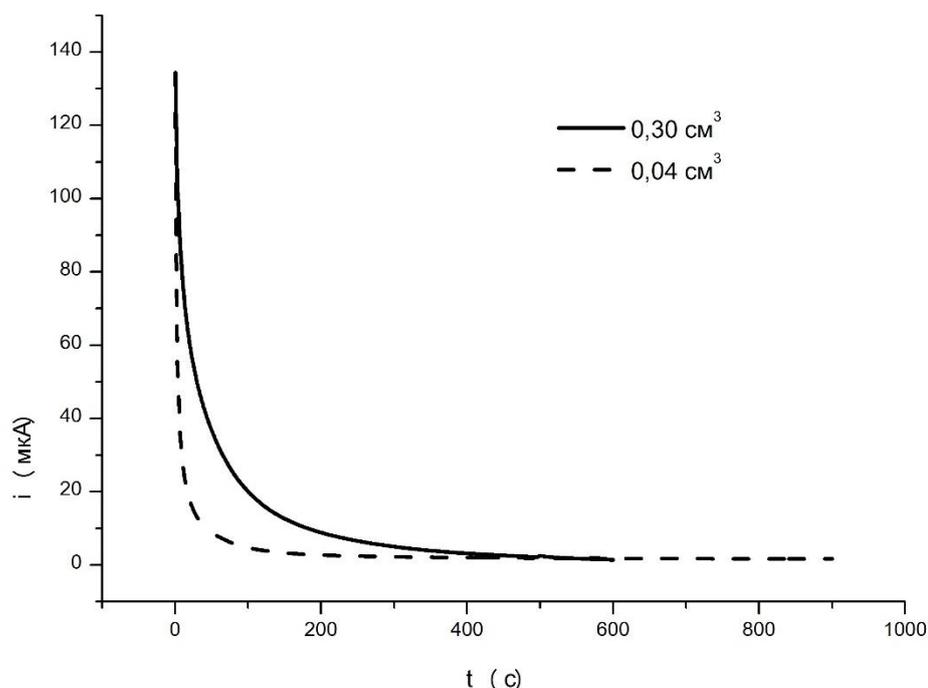


Рисунок 21 - Хроноамперограммы для разных внутренних объемов ячейки, полученные для раствора с концентрацией растворенного кислорода во внешнем растворе равной "0".

Полное количество электричества, согласно формуле 23, включает в себя $Q_{дэс}$, величина которого зависит от сопротивления цепи [112]. В нашем случае все составляющие сопротивления цепи в ходе эксперимента остаются неизменными, варьировать сопротивление цепи можно только изменением сопротивления внутреннего электролита. Поэтому было изучено влияние концентрации электролита на экспериментальные результаты. Были получены хроноамперограммы с использованием 1М и 0,1М KCl в качестве электролита. Результаты представлены на рисунке 22. Очевидно, что с менее концентрированным электролитом начальные токи электролиза меньше и зависимость тока от времени быстрее выходит на ноль.

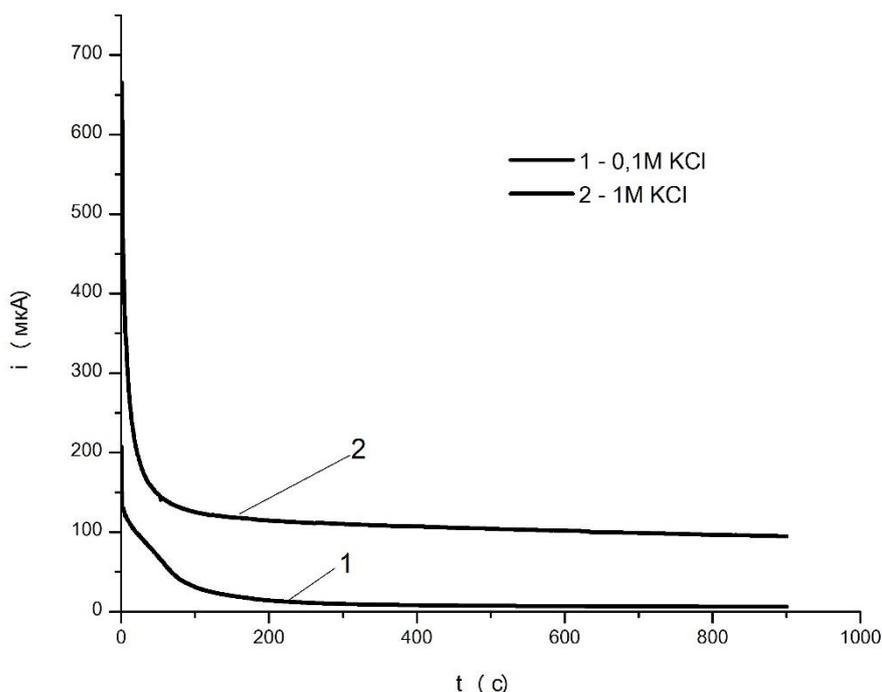


Рисунок 22 - Хроноамперограммы для разных концентраций электролита.

Согласно формуле 24 главы 2, чем меньше сопротивление цепи, тем больше ток заряжения ДЭС. Электропроводность растворов KCl с концентрациями 1М и 0,1М при 20 °С составляет соответственно 10,207 и 1,167 Ом⁻¹м⁻¹. На основании этих данных рабочим электролитом был выбран раствор хлорида калия с концентрацией 0,1М.

На основании теоретических рассуждений и проведенных экспериментов были выбраны параметры измерительной ячейки, приведенные в таблице 7.

Таблица 7. Оптимальные параметры для измерительной ячейки с возможностью изменения объемов.

Параметр измерительной ячейки	Значение параметра
Величина внешнего объема ячейки	0,14 см ³
Величина внутреннего объема ячейки	0,04 см ³
Концентрация внутреннего электролита KCl	0,1М
Толщина мембраны	40 мкм

В процессе работы с данной конструкцией ячейки было замечено потемнение поверхности вспомогательного электрода, связанное с его поляризацией при измерениях, вызванной различием в площадях электродов. Для устранения этого недостатка конструкция была усовершенствована, путем увеличения площади вспомогательного электрода с 204 мм² до 1583 мм².

После выбора оптимальных рабочих условий были изучены хроноамперограммы для различных концентраций растворенного кислорода. Концентрация кислорода задавалась различными способами: изменением концентрации сульфита натрия (рисунок 23) или с помощью МЭБ (рисунок 24).

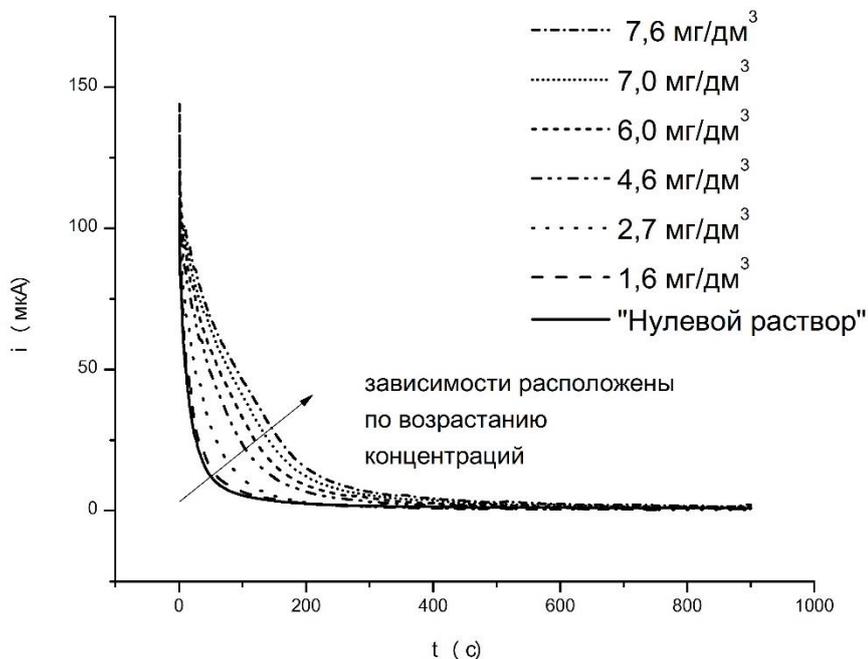


Рисунок 23 - Хроноамперограммы для различных концентраций растворенного кислорода (растворы Na_2SO_3).

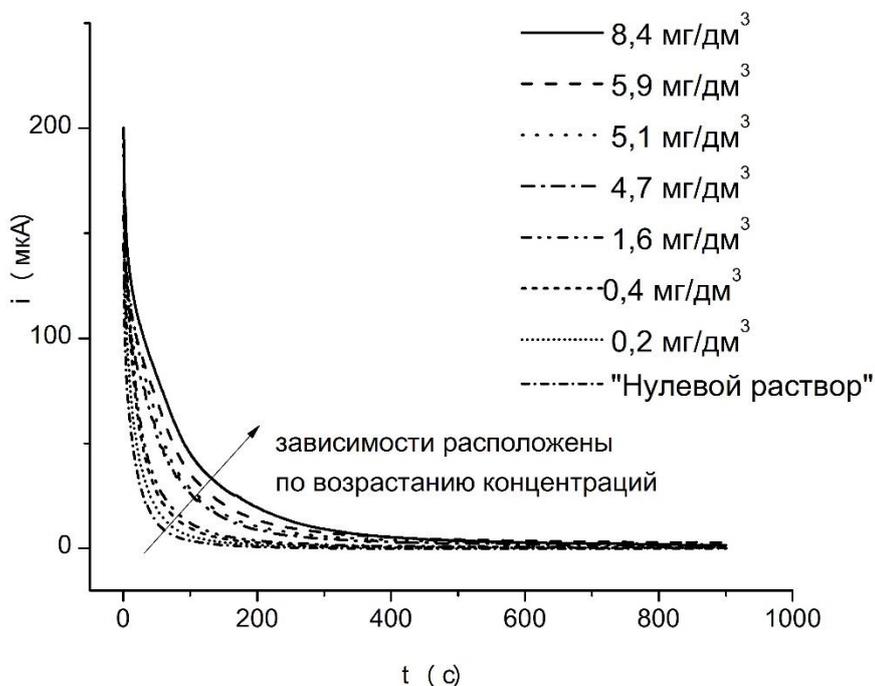


Рисунок 24 - Хроноамперограммы для различных концентраций растворенного кислорода (электрохимический способ задания концентраций).

Из приведенных на этом рисунке данных были получены зависимости начальных токов и количеств электричества от концентрации кислорода, которые представляют собой прямые линии (рисунок 25 и 26).

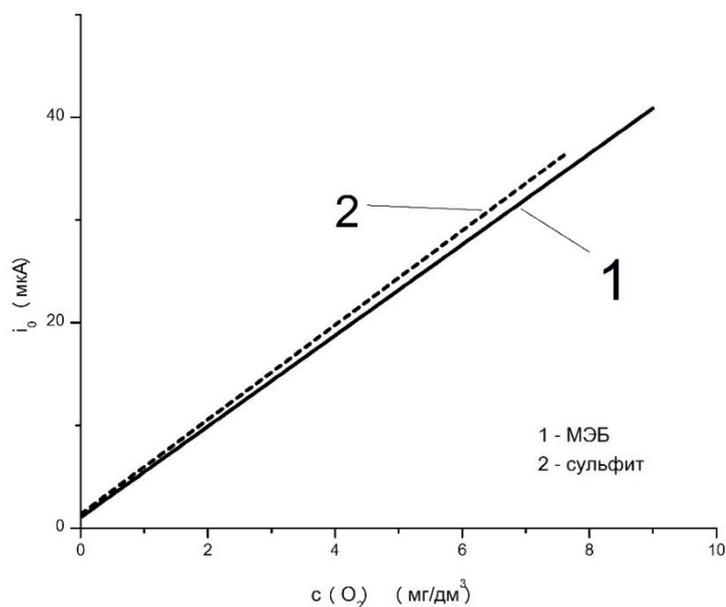


Рисунок 25 - Зависимость начальных токов от концентрации растворенного кислорода

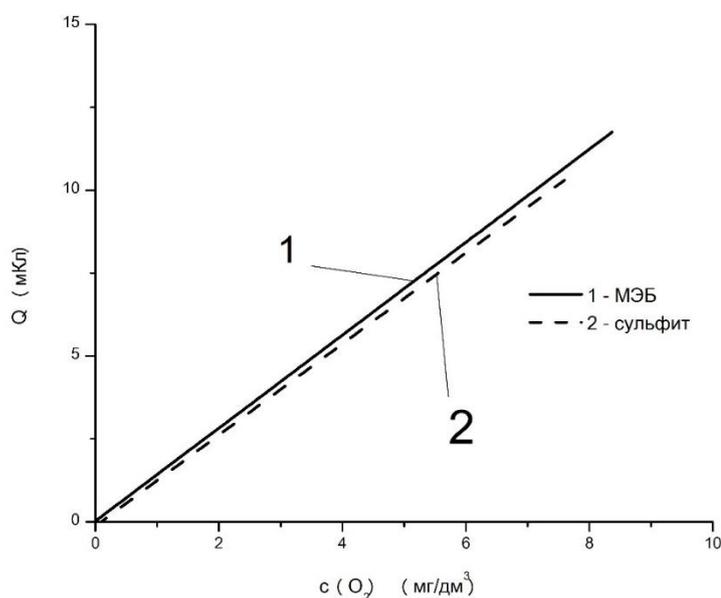


Рисунок 26 - Зависимость количества электричества, найденного интегрированием хроноамперограмм, от концентрации растворенного кислорода.

Поскольку суммарное значение i^0_{Σ} зависит от концентрации кислорода и тока заряжения ДЭС, то значение фарадеевского тока i^0 , связанное с концентрацией прямо пропорциональной зависимостью (следовательно, которое может быть использовано для расчета Q_{∞} по формуле 11), найти довольно сложно (рисунок 27).

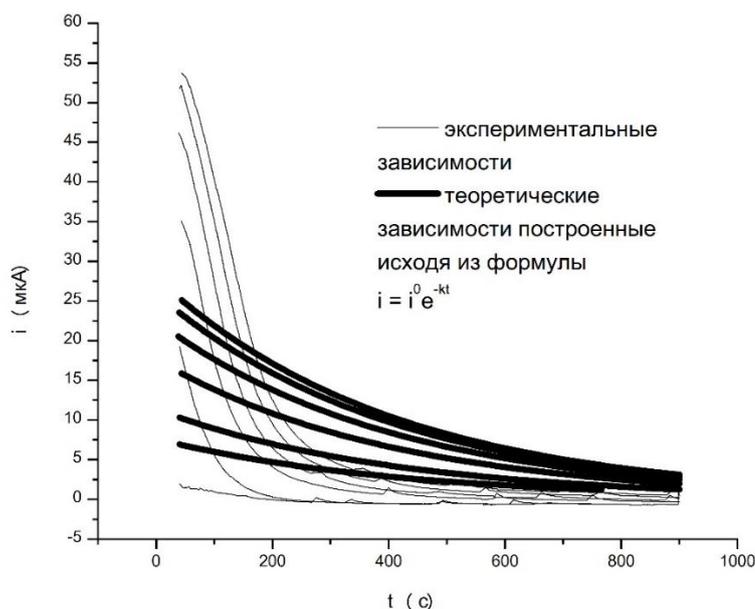


Рисунок 27 - Хроноамперограммы, полученные экспериментально и рассчитанные теоретически по формуле $i = i^0 e^{-kt}$ для различных концентраций растворенного кислорода.

С другой стороны, i^0 может быть найдено экстраполяцией зависимости $\ln i(t)$ при $t=0$ [113]. В таблице приведены значения i^0 найденные из этих зависимостей. Для проверки истинности рассчитанных величин были измерены стационарные значения предельных токов кислорода при его различных концентрациях, в ячейке с большим внешним объемом (рисунок 28).

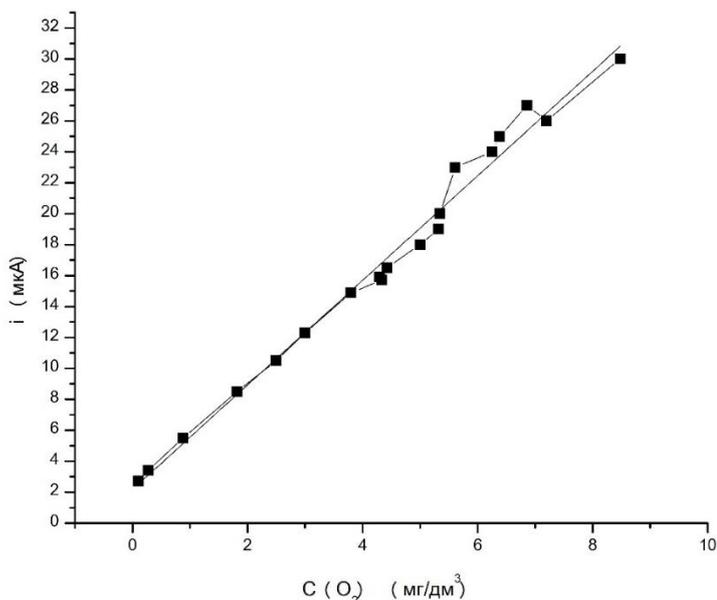


Рисунок 28 - Стационарные значения предельных токов кислорода при его различных концентрациях, в ячейке с большим внешним объемом ($1,4 \text{ см}^3$).

Приведенные в таблицах 8 и 9 данные свидетельствуют о хорошем согласии измеренных и рассчитанных величин.

Таблица 8. Сравнение значений начальных токов (i^0) определенных разными способами (способ задания концентрации растворенного кислорода – добавки сульфита натрия).

Показания АКПИМ-02	i^0 , мкА			
	1	2	3	4
$C(O_2)$, мг/дм ³	эксперимент	$-lni(t)$	$Q_{теор} * k$ ($k = 0,00284 \text{ с}^{-1}$)	$V=1,4 \text{ см}^3$
7,60	35,23	29,04	31,89	27,96
7,01	33,51	25,02	25,31	25,96
6,03	30,41	21,53	22,16	22,53
4,65	22,92	19,71	19,35	17,75
2,68	15,39	11,09	11,20	11,37
1,58	6,43	6,41	6,63	7,66

Примечание: способы определения i^0 : 1 - из экспериментальных зависимостей тока от времени, 2 - из пересечения зависимостей $-lni$ от t с осью ординат, 3 - рассчитанные по формуле $i^0_{расчетное} = Q_{теор}k$, 4 – предельные токи кислорода в ячейке в большом внешнем объеме ($1,4 \text{ см}^3$).

Таблица 9. Сравнение значений начальных токов (i^0) определенных разными способами (электрохимический способ задания концентрации растворенного кислорода)

Показания АКПИМ-02	i^0 , мкА			
	1	2	3	4
$C(O_2)$, мг/дм ³	эксперимент	$-lni(t)$	$Q_{теор} * k$ ($k = 0,00243 \text{ с}^{-1}$)	$V=1,4 \text{ см}^3$
8,37	37,23	29,73	30,04	30,54
5,95	32,11	22,21	21,43	22,25
5,06	27,05	18,25	18,19	19,38
4,65	22,12	16,40	16,71	17,95
1,60	7,16	7,41	5,74	7,67
0,40	2,04	2,67	1,38	3,53
0,21	2,00	1,19	0,71	2,89

Примечание: способы определения i^0 : 1 - из экспериментальных зависимостей тока от времени, 2 - из пересечения зависимостей $-lni$ от t с осью ординат, 3 - рассчитанные по формуле $i^0_{расчетное} = Q_{теор}k$, 4 – предельные токи кислорода в ячейке в большом внешнем объеме ($1,4 \text{ см}^3$).

Вторым параметром, необходимым для нахождения Q_{∞} является кулонометрическая константа k , которая была найдена из зависимости $lni/i^0, t$. (см. рисунки 29-30).

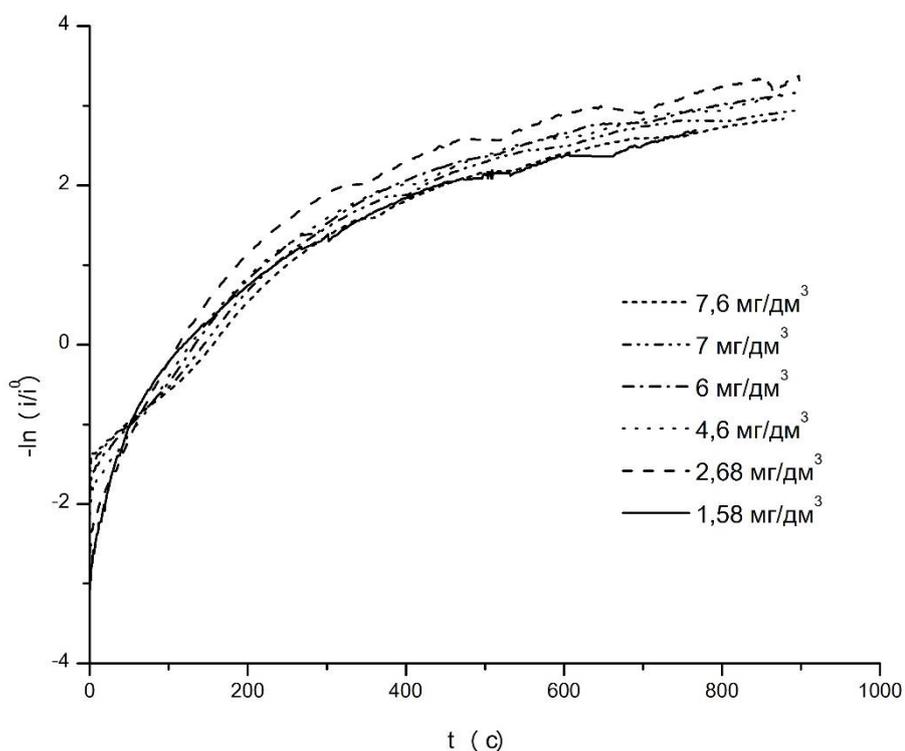


Рисунок 29 - Зависимость $-\ln(i/i^0)$ от времени (растворы Na_2SO_3).

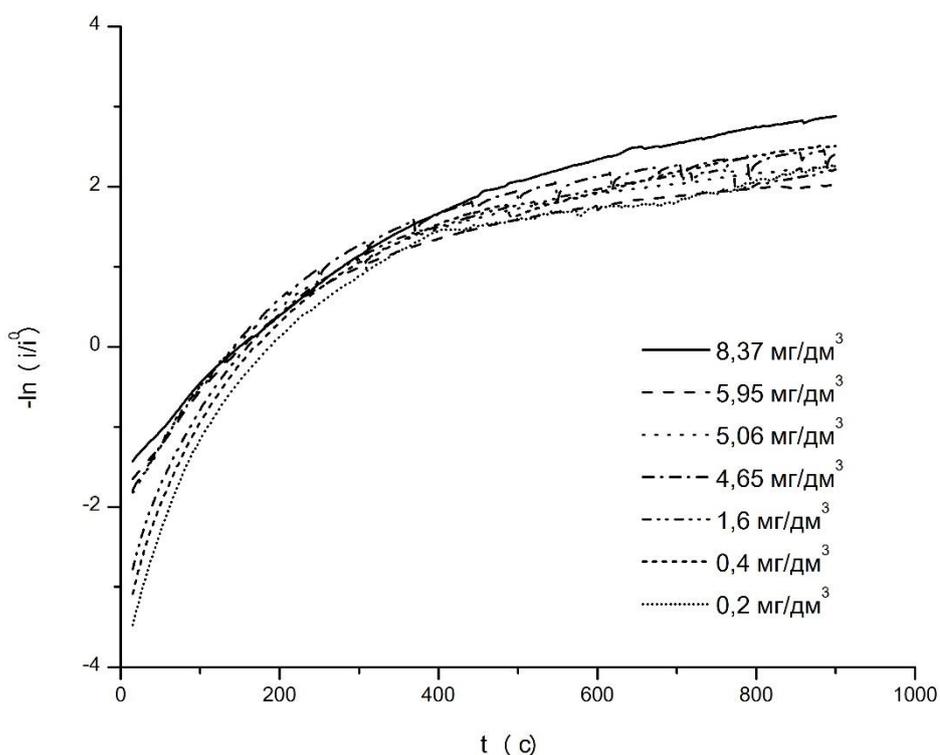


Рисунок 30 - Зависимость $-\ln(i/i^0)$ от времени (электрохимический способ задания концентраций).

Как было отмечено ранее, в связи с особенностями процесса диффузии в системы с мембраной, эта зависимость состоит из двух линейных участков. Начальный участок связан с расходом кислорода из внутреннего объема, а

конечный – непосредственно с диффузионным током из внешнего объема. Поэтому для расчета константы использовались конечные линейные участки приведенных зависимостей, как это показано на рисунках 31-32.

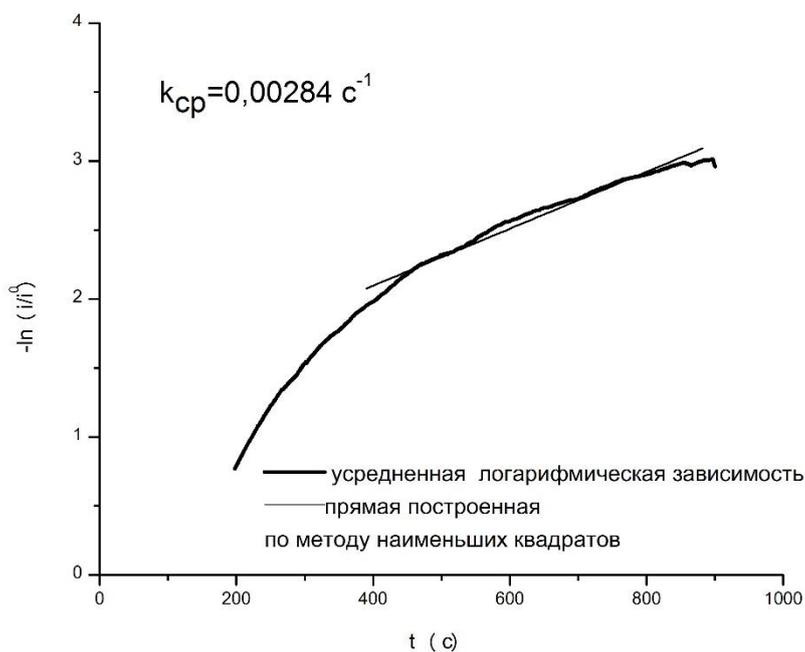


Рисунок 31 - Определение кулонометрической константы (растворы Na_2SO_3).

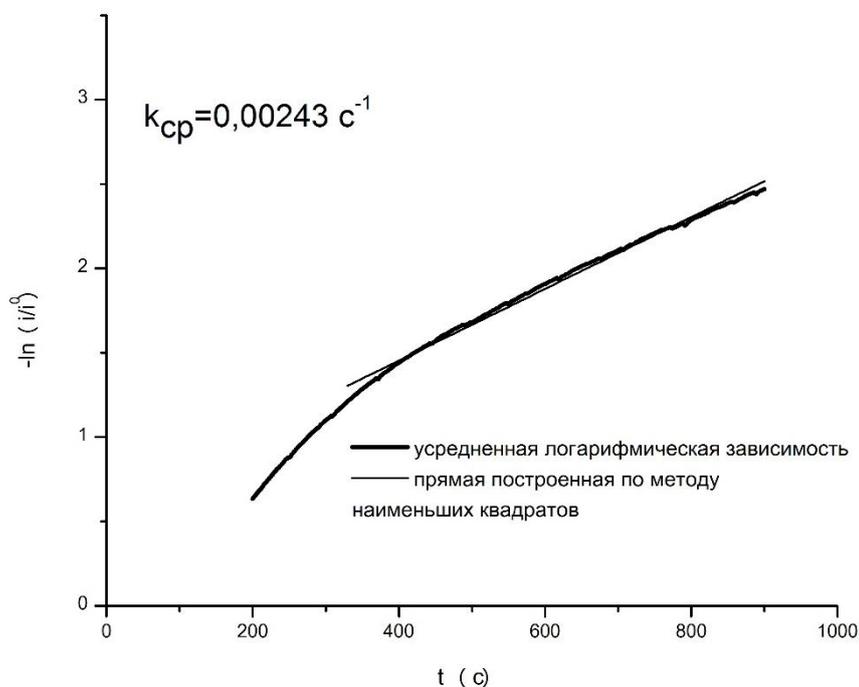


Рисунок 32 - Определение кулонометрической константы (электрохимический способ задания концентраций).

Из найденных величин i^0 и k были рассчитаны полные количества электричества Q_∞ (таблицы 10-11), и концентрации растворенного кислорода (таблицы 12-13).

Таблица 10. Сравнение значений величин полного количества электричества, определенных разными способами (способ задания концентрации растворенного кислорода – добавки сульфита натрия).

Показания АКПИМ-02	Q_∞ , мКл			
	1	2	3	4
$C(O_2)$, мг/дм ³	$Q_{теор}$	Q_S	$Q_{Мейтс}$	$Q_k (k=0,002457)$
7,60	12,99	10,23	13,80	12,70
7,01	11,96	8,78	12,20	11,80
6,03	10,26	7,08	10,00	10,30
4,65	7,86	5,37	7,30	8,30
2,68	4,58	2,37	4,40	4,40
1,58	2,70	0,85	2,10	2,80

Примечание: способы определения Q_∞ : 1 – по закону Фарадея, 2 – по площади под кривой, 3 – по формуле Мейтса, 4 – по кулонометрической константе.

Таблица 11. Сравнение значений величин полного количества электричества, определенных разными способами (электрохимический способ задания концентрации растворенного кислорода).

Показания АКПИМ-02	Q_∞ , мКл			
	1	2	3	4
$C(O_2)$, мг/дм ³	$Q_{теор}$	Q_S	$Q_{Мейтс}$	$Q_k (k_{cp}=0,002073)$
8,37	14,30	12,00	13,40	13,98
5,95	10,20	9,96	10,70	10,08
5,06	8,60	8,04	8,90	8,58
4,65	7,90	6,55	7,50	7,88
1,60	2,70	3,05	4,60	2,98
0,40	0,68	2,20	3,40	0,98
0,21	0,34	0,73	4,60	0,27

Примечание: способы определения Q_∞ : 1 – по закону Фарадея, 2 – по площади под кривой, 3 – по формуле Мейтса, 4 – по кулонометрической константе.

Таблица 12. Значения концентраций растворенного кислорода, определенные разными способами (способ задания концентрации растворенного кислорода – добавки сульфита натрия).

Показания АКПМ-02	Расчет по Мейтсу		Расчет интегрированием		Расчет по константе $k=0,002073$	
	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %
7,60±0,19	8,07	6	5,98	21	7,41	2,44
7,01±0,18	7,14	2	5,13	27	6,89	1,59
6,03±0,15	5,85	3	4,14	31	6,01	0,22
4,65±0,12	4,27	7	3,14	32	4,85	5,34
2,68±0,07	2,57	4	1,39	48	2,57	4,86
1,58±0,04	1,23	22	0,49	69	1,63	2,17
7,60±0,19	8,07	6	5,98	21	7,41	2,44

Таблица 13. Значения концентраций растворенного кислорода, определенные разными способами (электрохимический способ задания концентрации растворенного кислорода).

Показания АКПМ-02	Расчет по Мейтсу		Расчет интегрированием		Расчет по константе $k=0,002073$	
	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %
8,37±0,21	7,84	6	7,02	16	8,16	2,84
5,95±0,15	6,26	5	5,83	2	5,88	0,26
5,06±0,13	5,21	3	4,70	7	5,01	1,78
4,65±0,12	4,39	6	3,83	18	4,60	2,12
1,60±0,04	2,69	68	1,78	11	1,74	8,74
0,40±0,01	1,99	400	1,29	223	0,57	43,01
0,21±0,008	2,69	125	0,43	115	0,16	21,21

Полученные результаты демонстрируют расхождение между значениями полученными интегрированием и методом кулонометрической константы, что связано со сложностями разделения слагаемых, составляющих значение суммарного полного количества электричества Q_{∞}^{Σ} (формула 23). Для того, чтобы исключить вклад двух первых слагаемых в величину полного количества электричества, нами был разработан алгоритм работы с подачей поляризующего напряжения при включенном потоке анализируемой среды через ячейку и регистрацией хроноамперограммы после стабилизации значения тока.

4.2.2 Результаты измерений с использованием алгоритма с подачей напряжения на потоке

Условия измерений и параметры ячейки использовались те же, что и при алгоритме с остановкой потока (п.4.2.1).

На рисунке 33 представлены хроноамперограммы для растворов с различной концентрацией кислорода, полученные по алгоритму с включением поляризующего напряжения на потоке.

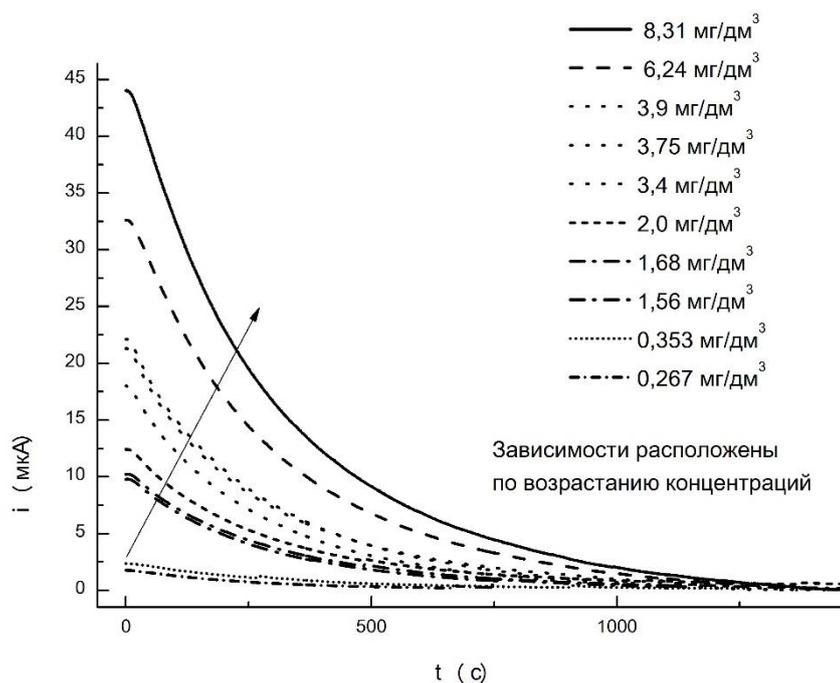


Рисунок 33 – Хроноамперограммы для различных концентраций растворенного кислорода.

При использовании этого алгоритма значение полного количества электричества уже не включает в себя количество электричества, затраченное на зарядку ДЭС и восстановления кислорода из внутреннего объема.

Из приведенных на рисунке 33 данных были определены начальные значения фарадеевского тока для разных концентраций кислорода. Полученные значения хорошо согласуются со значениями, рассчитанными из логарифмических зависимостей тока от времени (рисунок 34).

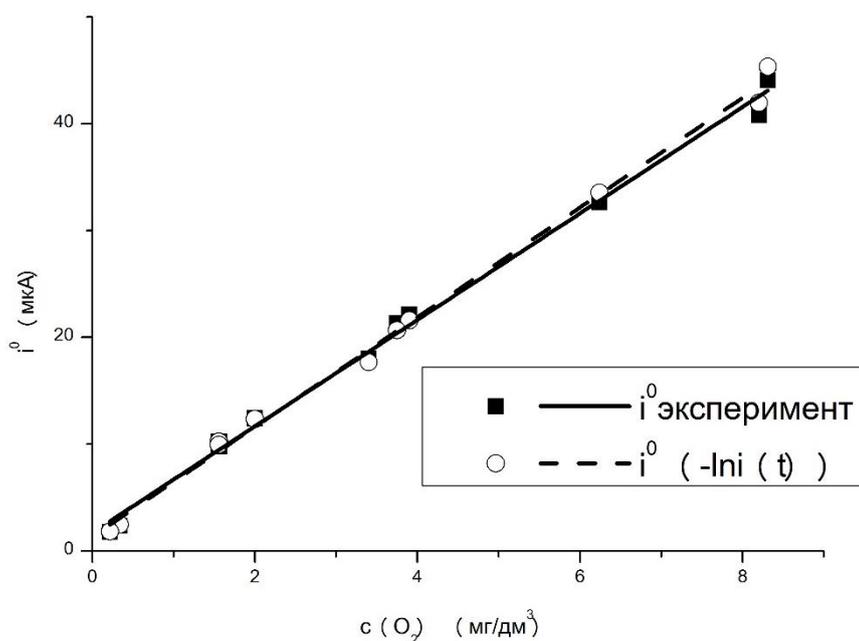


Рисунок 34 - Сравнение начальных значений фарадеевского тока, полученных экспериментальным способом и рассчитанных из зависимостей $-\ln i(t)$.

Для расчета кулонометрической константы k использовались начальные линейные участки логарифмических зависимостей, как это показано на рисунке 35.

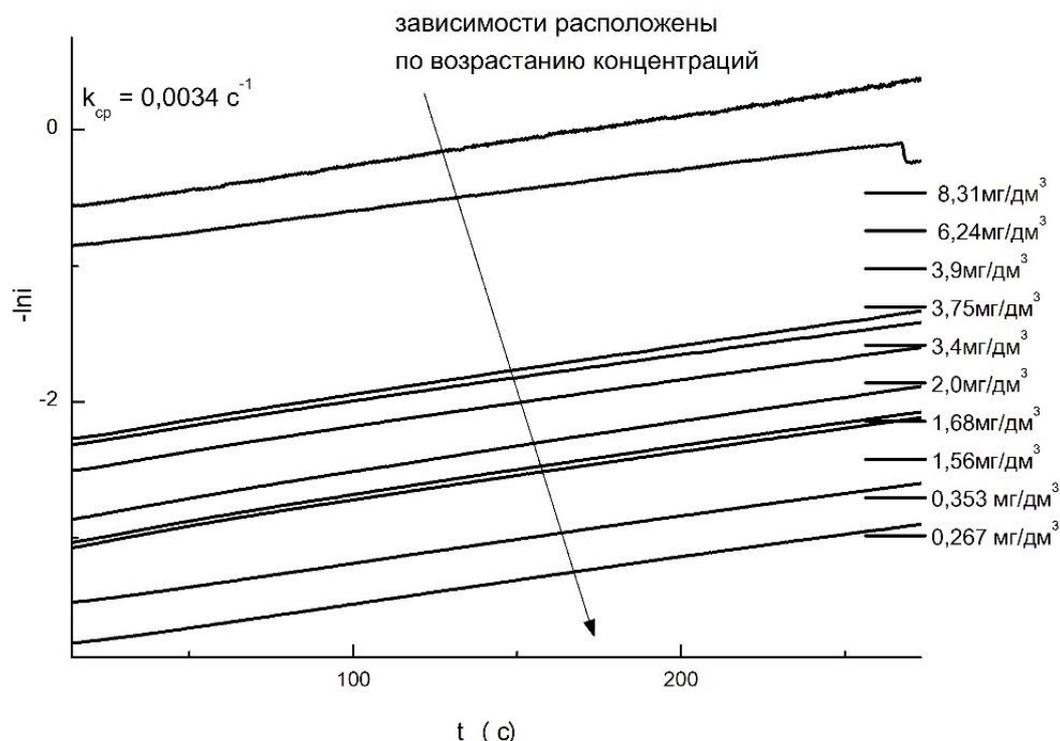


Рисунок 35 - Расчет константы ячейки по линейным участкам логарифмических зависимостей.

Из найденных величин i^0 и k были рассчитаны значения концентраций растворенного кислорода, которые приведены в таблице 14.

Таблица 14. Значения величин концентраций растворенного кислорода, рассчитанные разными способами и их отклонение от показаний амперометрического датчика.

Показания АКПМ-02	Расчет интегрированием		Расчет по константе	
	$C(O_2), \text{ мг/дм}^3$	$\delta_c, \%$	$C(O_2), \text{ мг/дм}^3$	$\delta_c, \%$
$8,31 \pm 0,21$	8,13	2,14	7,91	4,81
$6,24 \pm 0,16$	5,99	3,90	5,86	6,14
$3,9 \pm 0,10$	3,64	6,69	3,77	3,42
$3,75 \pm 0,09$	3,63	3,27	3,61	3,85
$3,4 \pm 0,09$	2,91	14,31	3,08	9,28
$2,0 \pm 0,05$	2,33	16,72	2,16	7,81
$1,68 \pm 0,04$	1,88	11,79	1,79	6,48
$1,56 \pm 0,04$	1,70	8,76	1,74	11,50
$0,353 \pm 0,011$	0,41	16,35	0,42	18,84
$0,267 \pm 0,009$	0,29	9,56	0,31	17,09

Приведенные в таблице 14 результаты показывают хорошее соответствие результатов измерений амперо- и кулонометрического сенсоров.

Для ячейки с возможностью изменения объемов был отработан алгоритм определения содержания растворенного в воде кислорода, приведенный на рисунке 36.

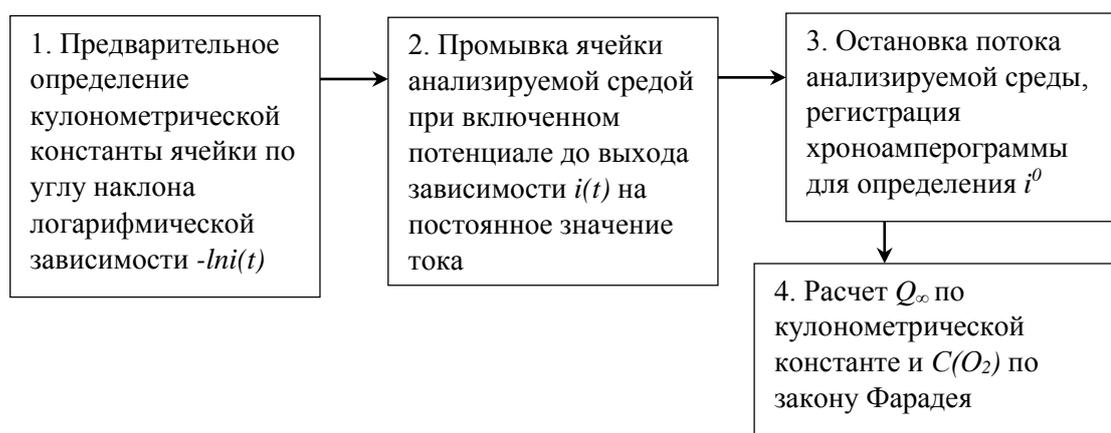


Рисунок 36 - Алгоритм кулонометрического определения концентрации растворенного в воде кислорода с использованием ячейки с возможностью изменения объемов.

Таким образом, для определения концентрации растворенного кислорода с помощью разработанного сенсора необходимо рассчитать значение константы ячейки для конкретного устройства и измерить начальное значение фарадеевского тока. Такой способ измерений позволяет избежать периодической градуировки сенсора.

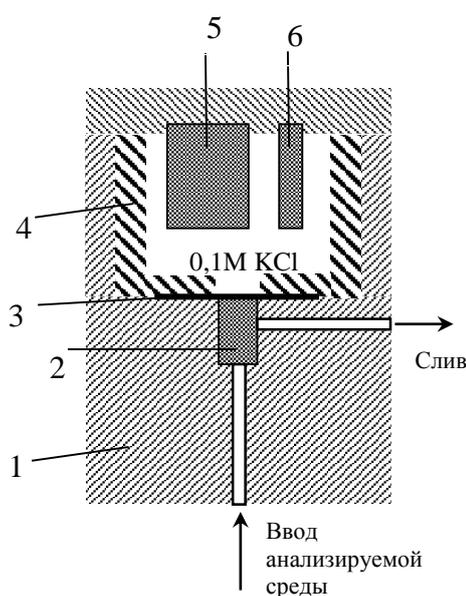
Предложенный способ реализации кулонометрического определения растворенного кислорода технически связан с необходимостью строгой фиксации геометрии объема ячейки, заполняемой анализируемой средой. С учетом необходимости использования достаточно большой площади газопроницаемой мембраны (для сокращения времени кулонометрического измерения), обеспечить жесткую геометрию газопроницаемой мембраны толщиной 20-40 мкм весьма проблематично. Кроме того, загрязнение газопроницаемой мембраны в процессе ее длительной эксплуатации будет приводить к необходимости повторного определения кулонометрической константы ячейки.

4.3 Результаты измерений с ячейкой с ионообменной мембраной

На примере описанных выше ячеек была показана возможность применения кулонометрического метода для определения растворенного кислорода. Тем не менее, устройство использованных нами ячеек не исключает возможности изменения свойств мембраны. С целью исключения влияния мембраны была разработана и экспериментально апробирована ячейка для определения концентрации растворенного кислорода, в которой рабочий электрод находится непосредственно в анализируемой среде. В этом случае 100% выход по току обеспечивается отсутствием других электрохимически активных веществ в анализируемой среде, за счет использования высокочистой (высокоомной) воды в качестве объекта анализа.

Измерительная ячейка представляет собой трехэлектродную ячейку (рисунок 37), в которой рабочий электрод (1) был отделен от электрода сравнения (2) и вспомогательного (3) электрода ионообменной мембраной (4). Мембрана обеспечивает электролитический контакт в электродной системе. В качестве

рабочего электрода использовался пористый металлический серебряный электрод, заполняющий проточную измерительную камеру ячейки в виде цилиндра диаметром 4 мм и высотой 10 мм. В процессе измерений анализируемая среда пропусклась через рабочий электрод. Рабочий электрод изготавливался путем прессования смеси, состоящей на 70 вес.% из порошкообразного металлического серебра и на 30 вес.% политетрафторэтилена в качестве связующего, с последующим спеканием. Пористость данного материала составляет около 70%, ранее он использовался в качестве основы пористых металлических серебряных электродов (ПМСЭ) анионного потенциометрического сенсора на хлорид-ионы работающего на потоке [114], [115]. Большая площадь поверхности пористого электрода позволяет минимизировать омическое сопротивление деионизованной воды, что в свою очередь позволяет поместить рабочий электрод непосредственно в анализируемую среду и отказаться от газопроницаемой мембраны для переноса кислорода к поверхности рабочего электрода.



- 1 – корпус;
- 2 – рабочий электрод;
- 3 – ионообменная мембрана;
- 4 – фиксирующее кольцо;
- 5 – вспомогательный электрод;
- 6 – электрод сравнения.

Рисунок 37 - Конструкция ячейки с ионообменной мембраной.

Верхняя часть ячейки заполнялась электролитом (0,1 М KCl) и герметизировалась крышкой с закрепленными на ней вспомогательным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения. Для создания большой площади поверхности вспомогательного электрода в качестве последнего использовался ПМСЭ в виде цилиндра диаметром 10 мм и высотой 15 мм.

При работе с исследуемой ячейкой необходимо было выбрать подходящую мембрану для электролитического контакта между рабочим электродом и системой из вспомогательного электрода и электрода сравнения. В работе были опробованы несколько видов ионообменных мембран: катионообменная (МФ4ск), анионообменная (FTAM) и биполярная (МБЗ) мембраны.

Разделение электродной системы рабочий электрод/вспомогательный электрод ионообменной мембраной приводит к изменению носителей заряда, обеспечивающих электропроводность системы. Причем тип носителя определяется, прежде всего, типом используемой мембраны. Так, при использовании катионообменной мембраны (числа переноса катионов приближаются к единице) ионный электромиграционный перенос через мембрану осуществляется катионами (рисунок 38а). В экспериментальной ячейке в нашем случае это приводило к переносу ионов калия в анализируемый раствор, в результате миграционные токи существенно превосходили аналитический сигнал.

При разделении электродной системы анионообменной мембраной (числа переноса анионов приближаются к 1), ионный электромиграционный перенос осуществляется анионами. В случае использования в качестве пробы высокочистой воды – это гидроксил-ионы, образующиеся в результате диссоциации воды (рисунок 38б). Их низкая концентрация (порядка 10^{-7} г-ион/дм³) приводила к крайне высокому электрическому сопротивлению мембраны и, как следствие, плохой воспроизводимости получаемых результатов.

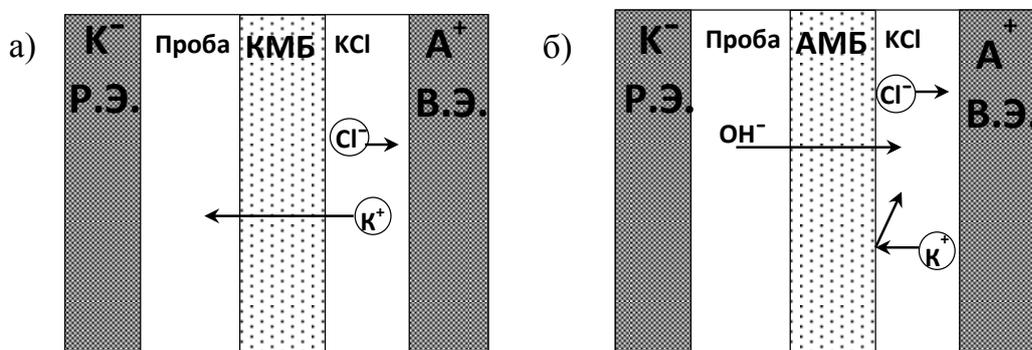


Рисунок 38 - Схемы переноса ионов при использовании ионообменных мембран: а) катионообменная мембрана (КМБ), б) анионообменная мембрана (АМБ).

Особым случаем являются биполярные мембраны, представляющие собой ионообменные мембраны, состоящие из двух слоёв ионообменников с разным знаком электрического заряда ионогенных групп (катионообменных и анионообменных) (рисунок 39).

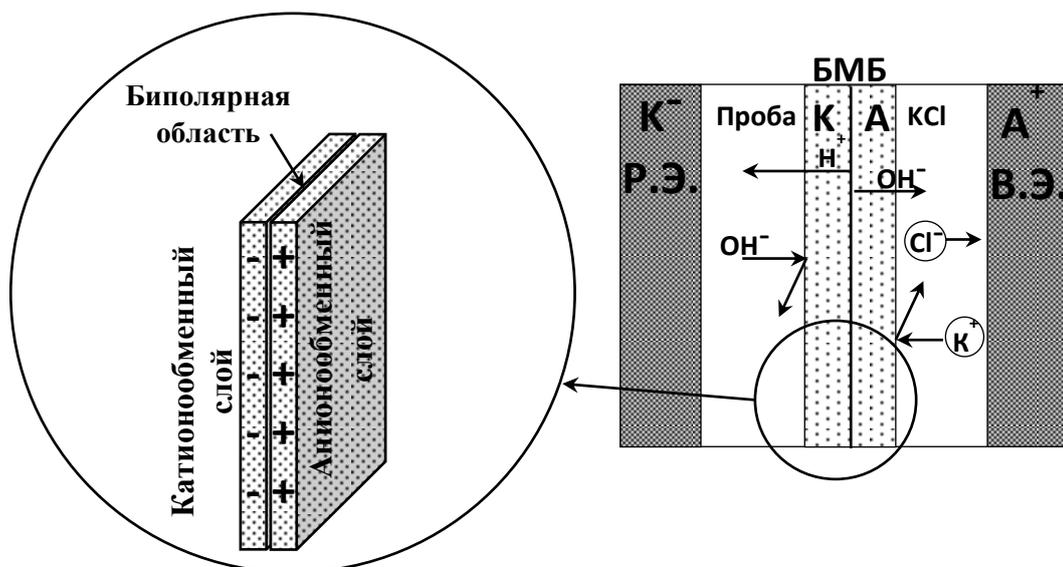


Рисунок 39 - Схема строения биполярной ионообменной мембраны и схема переноса ионов при ее использовании. В слоях мембраны показан знак электрического заряда фиксированных ионогенных групп.

Особенностью биполярных мембран является их способность генерировать ионы водорода и гидроксиды при пропускании через мембрану электрического тока. К настоящему времени установлено [116], что реакция диссоциации воды в биполярных мембранах протекает по каталитическому механизму с непосредственным участием в ней фиксированных ионогенных групп. Это обеспечивает высокие концентрации носителей заряда – гидроксил-ионов и ионов гидроксония, за счет которых и осуществляется ионный перенос в мембране. Эта особенность биполярных мембран придает им уникальные свойства – достаточно низкое электрическое сопротивление при отсутствии «сквозного» переноса ионов (рисунок 39).

Для предотвращения переноса ионов из раствора электролита катионная сторона биполярной мембраны обращена в сторону рабочего электрода, что

обеспечивает минимизацию диффузионного переноса и миграционных токов в системе.

Предварительные результаты изучения характеристик ячейки с ПМСЭ показали низкую воспроизводимость значений тока в начальный момент эксперимента при подаче напряжения. Вероятнее всего это связано с тем, что ток заряжения ДЭС, определяющий начальный скачок тока, для сложной поверхности «фторопласт - металлическое серебро» в отсутствии фонового электролита, зависит от множества трудновоспроизводимых факторов. Как было выяснено позже, на поверхности ПМСЭ присутствует слой газовой фазы переменного состава, что также усложняет процесс зарядки ДЭС. Эти причины побудили использовать алгоритм работы с подачей поляризующего потенциала (минус 0,7 В) в потоке анализируемого раствора и регистрации хроноамперограмм после выхода величины тока на постоянное значение. С целью изучения зависимости полного количества электричества от концентрации растворенного кислорода согласно алгоритму с подачей напряжения на потоке, были получены хроноамперограммы в растворах с разными концентрациями растворенного кислорода (рисунок 40).

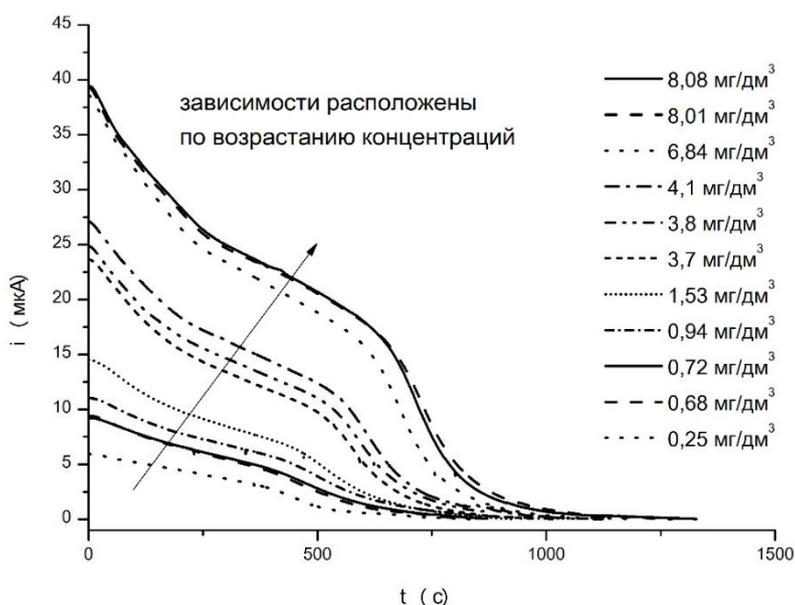


Рисунок 40 - Хроноамперограммы для разных концентраций растворенного кислорода.

Как показано ранее, при использовании классической ячейки Кларка для кулонометрических измерений хроноамперограммы представляют собой экспоненциально убывающие зависимости. Наличие перегиба на

экспериментальной кривой, скорее всего, свидетельствует о протекании на рабочем электроде электрохимического процесса восстановления по двум механизмам с различными скоростями. Явление может быть объяснено на основании результатов исследований в области жидкостно-газовой хроматографии, которые показали [117], [118], что в несмачиваемом пористом носителе (в частности, пористый фторопласт) даже относительно крупные поры (порядка нескольких микрометров) не заполняются водой из-за действия отрицательного капиллярного давления. В результате при фильтрации воды через ПМСЭ кислород будет содержаться как в поровом растворе, так и в газовой фазе микропор фторопласта, используемого в качестве связующего ПМСЭ. Причем в используемом режиме проведения экспериментов содержание кислорода в газовой фазе определяется соотношением объемов газовой и жидкой фаз в соответствии с законом Генри. Для ионизации кислорода, находящегося в газовой фазе, последний должен предварительно перейти в водную фазу, что в конечном итоге приводит к снижению скорости его ионизации. В результате одновременного протекания двух процессов с разными скоростями экспериментально наблюдается перегиб на хроноамперограммах. В предположении, что первая часть хроноамперограмм соответствует восстановлению кислорода, растворенного в объеме анализируемого раствора, а вторая – содержанию кислорода, диффундирующего из пор электрода в раствор в результате уменьшения объемной концентрации кислорода, для расчетов были выбраны отрезки хроноамперограмм в области до перегиба (рисунок 41).

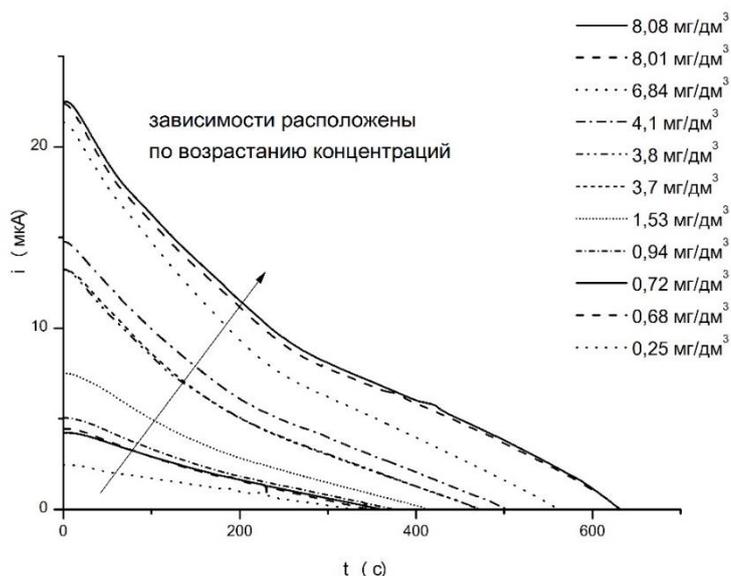


Рисунок 41 - Участки хроноамперограмм по которым проводились расчеты.

По представленным отрезкам хроноамперограмм путем интегрирования кривых были рассчитаны полные количества электричества по площади под кривой.

Далее для каждой кривой были рассчитаны начальные значения фарадеевского тока и кулонометрическая константа ячейки в соответствии с описанными выше процедурами (рисунок 42).

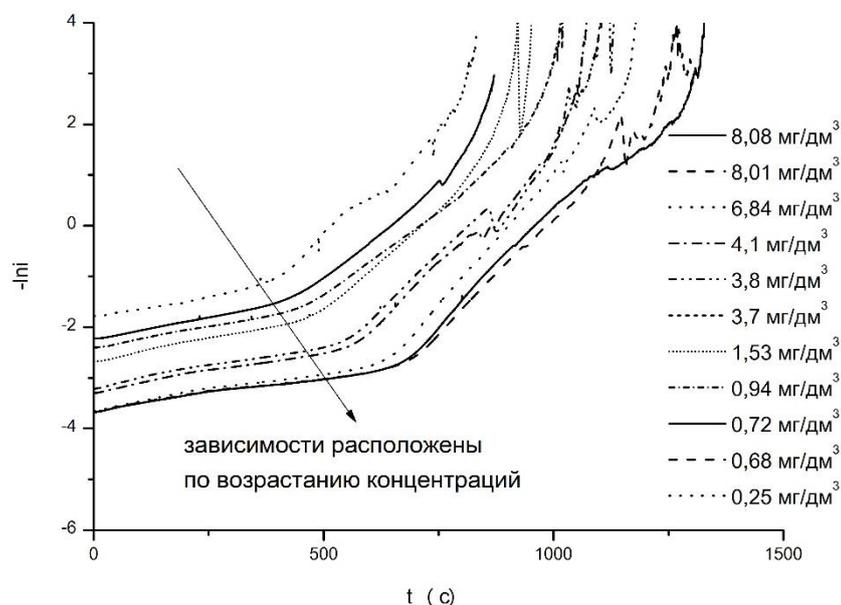


Рисунок 42 - Логарифмические зависимости тока от времени для разных концентраций растворенного кислорода.

Для расчетов констант так же использовались начальные участки логарифмических зависимостей тока от времени (рисунок 43).

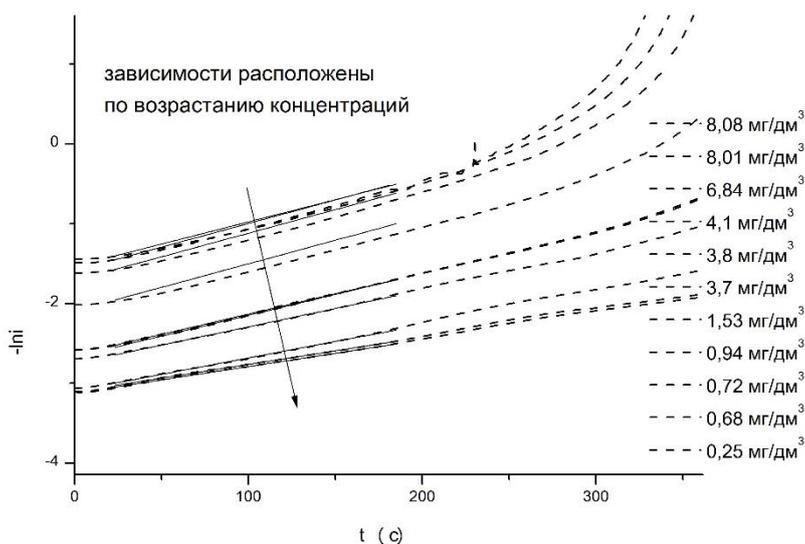


Рисунок 43 - Расчет кулонометрической константы.

Полученные значения констант и начальных токов были использованы для расчета полного количества электричества, пошедшего на восстановление растворенного кислорода в анализируемой среде и для расчета концентраций кислорода. Результаты приведены на рисунке 44 и в таблице 15.

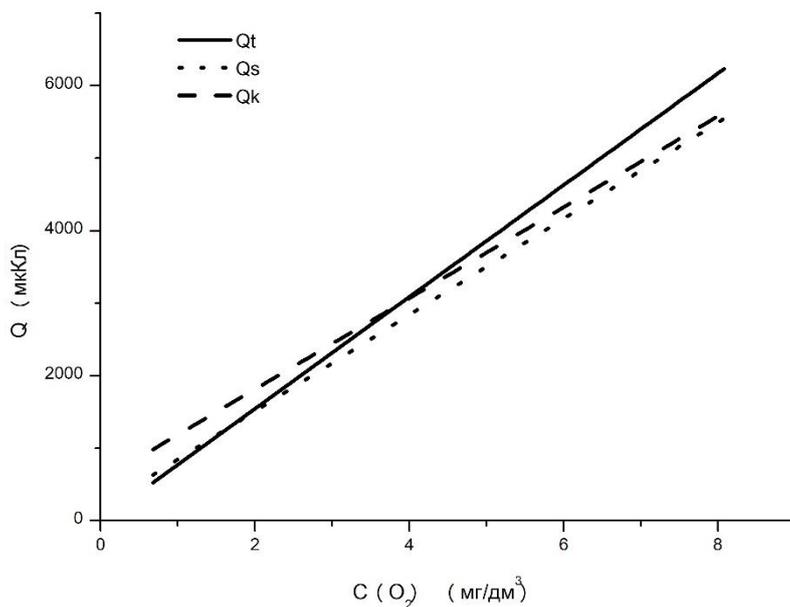


Рисунок 44 - Зависимости количества электричества (до точки перегиба) от концентрации растворенного кислорода (Q_t – рассчитанное теоретически по закону Фарадея, Q_s – рассчитанное интегрированием хроноамперограмм, Q_k – рассчитанное по константе).

Таблица 15. Значения величин концентраций растворенного кислорода, рассчитанные разными способами и их отклонение от показаний амперометрического датчика.

Показания АКМП-02	Расчет интегрированием		Расчет по константе	
	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %	$C(O_2)$, мг/дм ³	δ_c , %
8,08±0,20	7,46	7,70	7,44	7,96
8,01±0,20	7,24	9,66	7,39	7,80
6,84±0,17	5,95	13,01	5,99	12,50
3,8±0,095	3,13	17,61	3,79	0,16
3,7±0,09	3,15	14,83	3,67	0,74
1,53±0,04	1,72	12,18	2,31	51,13
0,94±0,03	1,09	16,26	1,53	62,22
0,72±0,02	0,94	29,82	1,26	74,45
0,68±0,02	0,92	35,74	1,12	64,39
0,25±0,009	0,35	41,56	0,43	71,98

Анализ полученных результатов показывает, что в области концентраций кислорода свыше 2 мг/дм³ наблюдается удовлетворительное соответствие между концентрацией кислорода в потоке анализируемого раствора (кислородомер АКМП-02) и измеренными с использованием предложенной ячейки. Существенные различия между измеренными и рассчитанными на основании кулонометрических констант результатами наблюдаются в области концентраций растворенного кислорода менее 2 мг/дм³, причем расчетные значения превышают измеренные с помощью проточного анализатора кислорода. Вероятнее всего, при снижении концентрации растворенного кислорода смещается равновесие между объемной концентрацией кислорода и концентрацией кислорода в порах. Кислород из газовой фазы фторопласта диффундирует в раствор, вследствие чего наблюдается завышение значений концентрации кислорода по сравнению с показаниями амперометрического датчика в низком диапазоне концентраций. Кроме того, в области малых концентраций точность расчетов концентрации снижается за счет сложности определения точки перегиба на хроноамперограммах.

Фактически хроноамперограммы, получаемые с использованием ПМСЭ, характеризуют общее количество кислорода в рабочем электроде, находящегося в водной (поровое пространство электрода) и газовой (микропоры фторопласта)

фазах. С учетом того, что в условиях измерений распределение кислорода между фазами находится в равновесном состоянии, для установления градуировочной характеристики было предложено использовать «общую величину отклика». Для этого были построены зависимости величин сигналов (площади под кривой во всем диапазоне измерений) от концентрации растворенного кислорода (рисунок 45). Для сравнения приведена теоретическая зависимость, рассчитанная исходя из количества кислорода, которое может находиться в водной фазе порового пространства ПМСЭ (исходя из геометрии электрода и его пористости). Как видно из рисунка, в исследованном диапазоне концентраций наблюдается линейная зависимость сигнала от концентрации, причем абсолютная величина сигнала превышает рассчитанную теоретически, что косвенно подтверждает наличие в рабочем электроде «избыточного» количества кислорода.

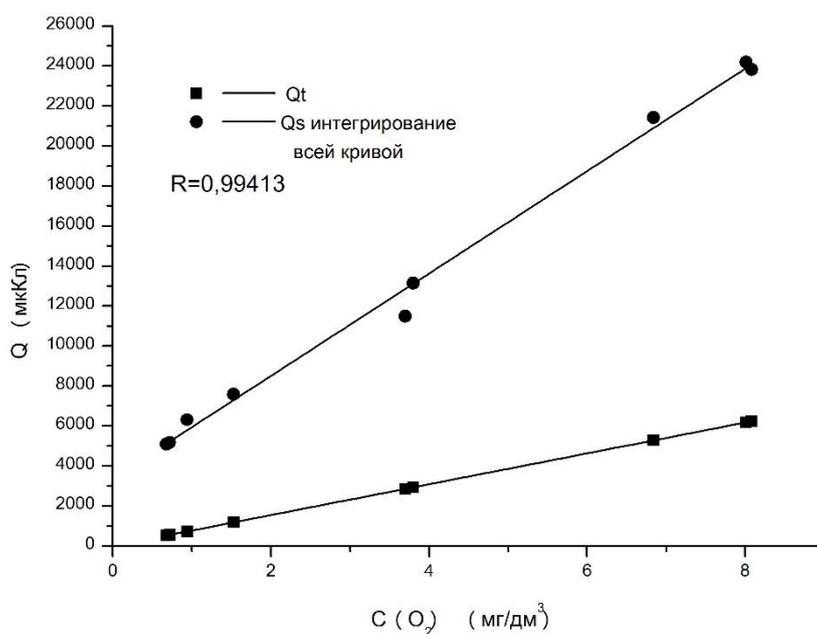


Рисунок 45 - Зависимости количества электричества от концентрации кислорода (Q_t - рассчитанное теоретически по закону Фарадея, Q_s полное - рассчитанное интегрированием хроноамперограмм во всем диапазоне измерений).

На основании полученных результатов можно предположить, что общее содержание кислорода в порах электрода, по меньшей мере, сравнимо с его содержанием в водной фазе, заполняющей поровое пространство электрода. Более точные оценки сделать достаточно трудно из-за неопределенности площади поверхности микропор фторопласта (и, соответственно, объема газовой фазы) в смешанной фазе серебро-фторопласт. Таким образом, при проведении

предварительной градуировки, предложенная электрохимическая ячейка с проточным ПМСЭ может быть использована для определения концентрации растворенного кислорода. К достоинствам предложенной схемы можно отнести возможность проведения анализа в режиме остановленного потока, что, прежде всего, снимает проблемы зависимости аналитического сигнала от расхода и давления среды.

Как было установлено, предложенная конструкция ячейки может быть использована и для амперометрического определения растворенного кислорода. На рисунке 46 приведена зависимость начальных токов хроноамперограмм от концентрации растворенного кислорода при фиксированной скорости потока анализируемой пробы через рабочий электрод. И в этом случае наблюдается линейная зависимость измеренного сигнала от концентрации растворенного кислорода с коэффициентом корреляции на уровне 0,99.

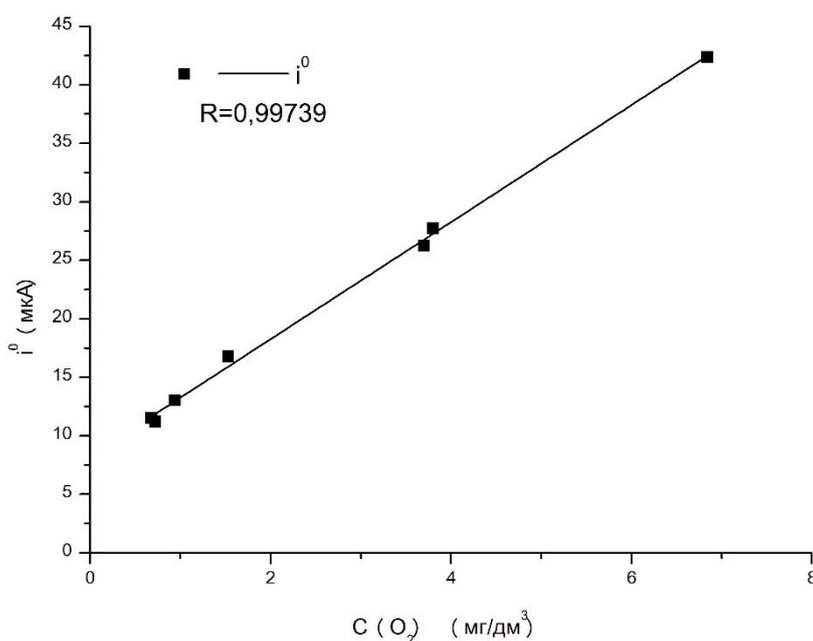


Рисунок 46 - Зависимость начальных токов хроноамперограмм от концентрации кислорода.

Предложенная схема может быть использована для контроля высокочистых (высокоомных) водных сред. Прогресса использования предлагаемой схемы измерений следует ожидать при замене связующего в пористом серебряном электроде или при использовании спеченного пористого серебряного электрода с большой поверхностью [119].

4.4 Определение растворенного в воде кислорода с помощью сенсора Кларка методом коммутационной амперометрии

Альтернативой классическому амперометрическому методу с ячейкой Кларка может служить использование метода коммутационной амперометрии. Для проверки возможности определения концентрации растворенного кислорода методом коммутационной амперометрии нами была собрана следующая экспериментальная установка.

В стакан с деионизованной водой объемом 300 см³ был опущен датчик кислородомера АКПМ-02, который был подключен к потенциостату, позволяющему проводить измерения в коммутационном режиме. Для контроля концентраций растворенного кислорода в ходе эксперимента в стакан так же был помещен датчик промышленно выпускаемого кислородомера МАРК-302Т (ООО «ВЗОР»). Стакан был помещен на магнитную мешалку, закрыт пленкой, не пропускающей кислород, воздух над раствором продувался аргоном.

Параметры измерений для коммутационной амперометрии: диапазон тока – 1 мА, потенциал – минус 700 мВ, коэффициент усиления – 1000.

После установления показаний содержания растворенного кислорода на кислородомере МАРК-302Т и выхода регистрируемой хроноамперограммы на постоянное значение для воды насыщенной кислородом производились добавки сульфита натрия в анализируемую среду (~10 мг). На рисунке 47 представлена полученная зависимость тока от времени.

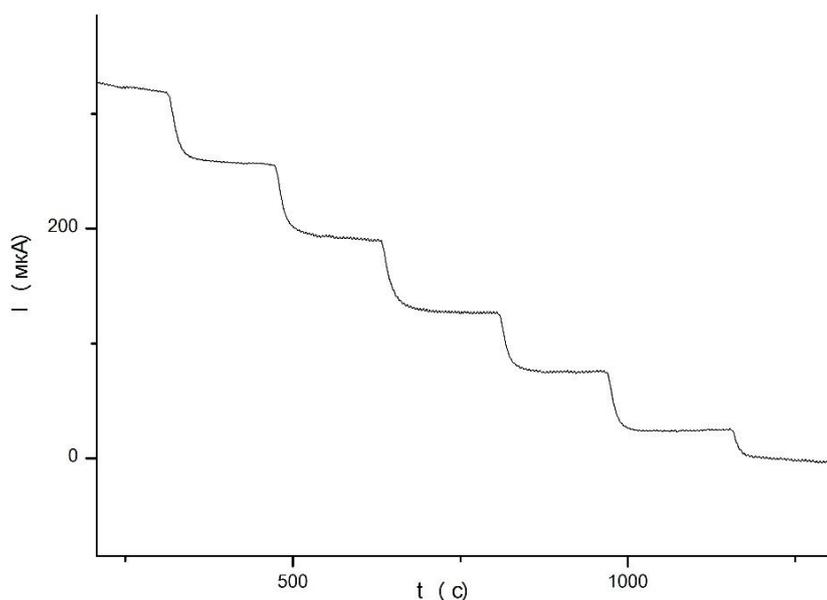


Рисунок 47 - Хроноамперограмма для датчика АКПМ-02, работающего в коммутационном режиме при добавлении навесок сульфита натрия в анализируемый раствор.

Из полученных данных была построена градуировочная зависимость для датчика АКПМ-02 (рисунок 48).

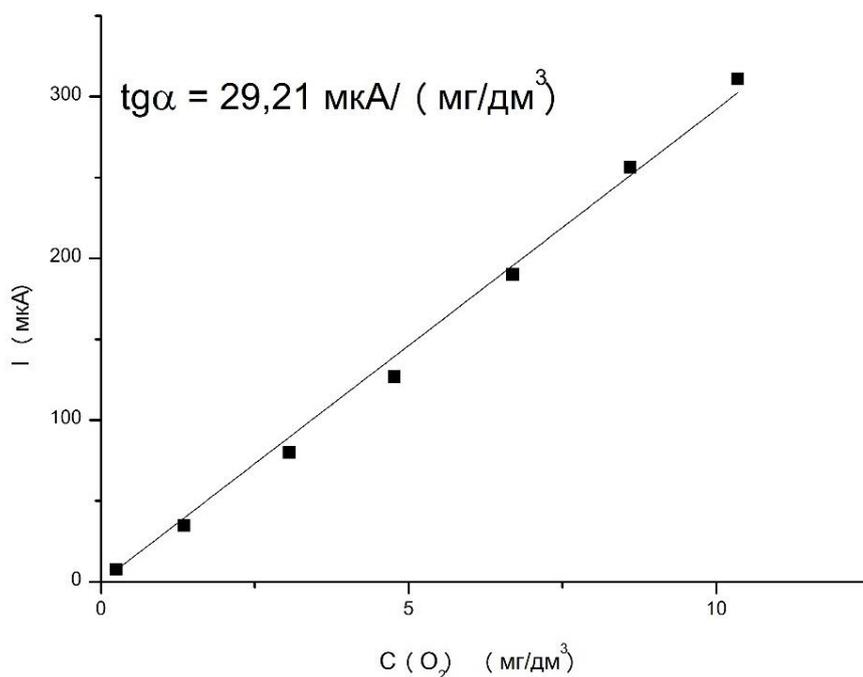


Рисунок 48 - Градуировочная зависимость для датчика АКПМ-02 в коммутационном режиме.

Для сравнения аналогичный эксперимент был проведен в классическом потенциостатическом режиме. Результаты представлены на рисунках 49 и 50.

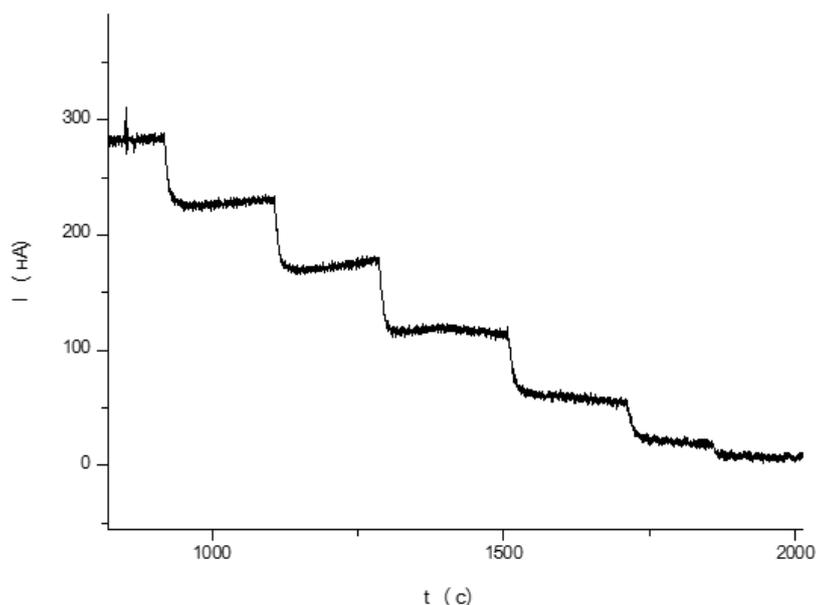


Рисунок 49 - Хроноамперограмма для датчика АКПМ-02, работающего в классическом потенциостатическом режиме при добавлении навесок сульфита натрия в анализируемый раствор.

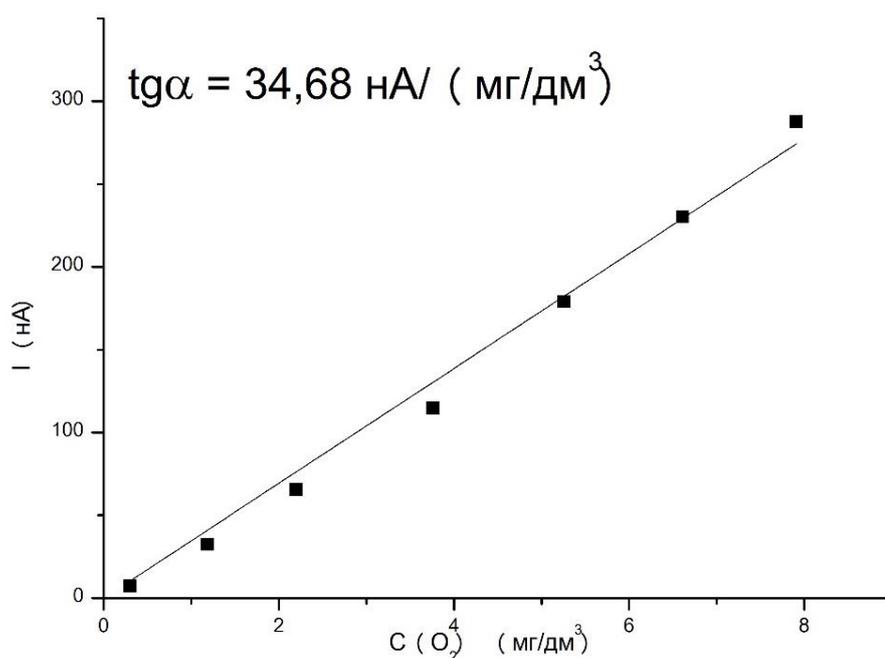


Рисунок 50 - Градуировочная зависимость для датчика АКПМ-02 в классическом потенциостатическом режиме.

Значения токов шума для проведенных экспериментов составили 1-2 мкА для коммутационного режима, и 5-8 нА для классического потенциостатического режима. Из полученных данных была определена чувствительность для сенсора Кларка при работе в классическом потенциостатическом режиме и в режиме коммутационной амперометрии, как тангенс угла наклона градуировочной

зависимости.

Из-за сложности задания и поддержания низких концентраций растворенного в воде кислорода провести эксперимент в области низких концентраций не представлялось возможным. Тем не менее, из приведенных зависимостей видно, что применение коммутационного режима измерений при определении содержания растворенного кислорода дает выигрыш по чувствительности на три порядка.

Заключение

В результате комплекса проведенных исследований были теоретически и экспериментально обоснованы новые подходы к электрохимическому определению растворенного кислорода в водных средах.

Экспериментально изучена возможность использования классического сенсора Кларка при его работе в режиме коммутационной амперометрии. Установлено, что в этом случае наблюдается принципиальное увеличение чувствительности сенсора (практически на три порядка) по сравнению с традиционным амперометрическим режимом. Это открывает новые возможности для совершенствования измерительных схем анализаторов с использованием сенсора Кларка, широко используемых в настоящее время в аналитической практике.

На основании теоретического рассмотрения кулонометрического определения растворенного кислорода с использованием ячейки Кларка определены основные параметры, обуславливающие корректность применения метода.

Экспериментально установлена возможность использования метода прямой кулонометрии для определения концентрации растворенного кислорода с использованием ячейки Кларка. Для устранения мешающего влияния тока заряжения предложен алгоритм работы ячейки, заключающийся в подаче напряжения на ячейку в потоке раствора и с последующей регистрацией кулонометрической кривой после остановки потока. Для количественного определения предложен метод прямой кулонометрии с расчетом полного количества электричества по величине кулонометрической константы, рассчитаны величины кулонометрических констант для разработанных ячеек. Результаты, полученные в работе, показывают хорошее соответствие между величинами рассчитанными кулонометрическим способом и измерениями с помощью амперометрического сенсора.

В работе экспериментально доказана возможность использования кулонометрического метода определения растворенного кислорода в ячейке,

пористый рабочий электрод которой находится в непосредственном контакте с анализируемой средой. Показано, что воспроизводимые результаты могут быть получены в случае, если для электролитического контакта в кулонометрической ячейке используется биполярная ионообменная мембрана, обеспечивающая устранение электромиграции фонового электролита.

В результате изучения процессов электрохимического восстановления растворенного кислорода был разработан алгоритм кулонометрических измерений, обеспечивающий полное устранение влияния тока заряжения на аналитический сигнал.

Особый интерес предложенные подходы могут представлять при создании анализаторов растворенного кислорода в области его микроконцентраций. На сегодняшний день основной проблемой таких измерений является отсутствие метрологически обоснованной процедуры их градуировки. В этом плане предлагаемый в настоящей работе метод кулонометрического определения, не требующий концентрационной градуировки, может оказаться решающим фактором дальнейшего развития и прикладного использования кулонометрического метода определения растворенного кислорода.

Выводы

- теоретически доказана возможность использования кулонометрического метода определения концентрации растворенного в воде кислорода;
- разработаны и экспериментально апробированы конструкции электрохимических ячеек с отделением электродной системы от анализируемой среды газопроницаемой мембраной и с расположением рабочего электрода в потоке анализируемой среды;
- предложен алгоритм кулонометрических измерений, обеспечивающий устранение влияния токов заряжения на аналитический сигнал;
- для обеспечения электролитического контакта в кулонометрической ячейке предложено использовать биполярную ионообменную мембрану, обеспечивающую устранение электромиграции фонового электролита;
- предложен метод прямой кулонометрии с расчетом полного количества электричества по величине кулонометрической константы, рассчитаны величины кулонометрических констант для разработанных ячеек;
- показано, что применение метода коммутационной амперометрии позволяет повысить чувствительность определения концентрации растворенного в воде кислорода на три порядка.

Список литературы

1. Кострикин Ю.М., Мещерский Н.А., Коровина О.В. Водоподготовка и водный режим энергоблоков низкого и среднего давления. Москва: Энергоатомиздат, 1990. 54 с.
2. Сухотин А.М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Ленинград: Химия, 1988. 360 с.
3. Ермаков С.С. Инверсионная кулонометрия. Теоретические основы и аналитические возможности метода. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. 5-11 с.
4. Battino R., Rettich T.R., and Tominaga T., "The Solubility of Oxygen and Ozone in Liquids," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 12, No. 2, 1983. pp. 163-178.
5. Battino R, editor. IUPAC Solubility Data Series. Oxygen and Ozone IUPAC SDS, Vol7. 1981.
6. Стромберг А. Г., Семченко Д.П. Физическая химия. Москва: Высшая школа, 1988. 496 с.
7. Разумовский С.Д.. Кислород – элементарные формы и свойства. Москва: Химия, 1979. 304 с.
8. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. Ленинград: Гидрометеиздат, 1973. 36-44 с.
9. Муравьев А.Г.. Руководство по определению показателей качества воды полевыми методами. 3-е-е изд. Санкт - Петербург: Крисмас+, 2004. 248 с.
10. Лурье Ю.Ю., Рыбникова. Химический анализ производственных сточных вод. 4-е-е изд. Москва: Химия, 1974. 45–54 с.
11. Фомин Г.С. Вода. Протектор, 2000. 848 с.
12. Semenza G.L., "Life with oxygen," *Science*, Vol. 318, No. 5847, 207. pp. 62–64.

13. Wilson , "Quantifying the role of oxygen pressure in tissue function," *American Journal of Physiology - Heart and Circulatory Physiology*, Vol. 294, No. 1, 2008. pp. H11–H13.
14. Dmitriev , Papkovsky , "Optical probes and techniques for O₂ measurement in live cells and tissue," *Cellular and Molecular Life Sciences*, Vol. 69, 2012. pp. 2025–2039.
15. Clark , Wolf R., Granger D., and Taylor Z., "Continuous recording of blood oxygen tension by polarography," *Journal of Applied Physiology*, Vol. 6, No. 3, 1953. pp. 189–193.
16. Wittenberg J.B., "Myoglobin-facilitated oxygen diffusion: role of myoglobin in oxygen entry into muscle," *Physiological Reviews*, Vol. 50, No. 4, 1970. pp. 559–636.
17. Sullivan S.M., Pittman , "In vitro O₂ uptake and histochemical fiber type of resting hamster muscles," *Journal of Applied Physiology*, Vol. 57, No. 1, 1984. pp. 246–253.
18. Williams B.B., "Clinical electron paramagnetic resonance oximetry using India ink Oxygen transport to tissue," *Advances in Experimental Medicine and Biology*, Vol. 662, 2010. pp. 149–156.
19. Braun , "Comparison of tumor and normal tissue oxygen tension measurement using OxyLite or microelectrodes in rodents," *American Journal of Physiology - Heart and Circulatory Physiology*, Vol. 280, No. 6, 2001. pp. H2533–H2544.
20. Cringle , Yu P.K., Su , and Yu , "Oxygen distribution and consumption in the developing rat retina," *Investigative Ophthalmology & Visual Science*, Vol. 47, No. 9, 2006. pp. 4072–4076.
21. Dewhirst M.W., "Determination of local oxygen consumption rates in tumors," *Cancer Research*, Vol. 54, No. 13, 1994. pp. 3333–3336.
22. Wu C.C., "A Clark-type oxygen chip for in situ estimation of respiratory activity of adhering cells," *Talanta*, Vol. 81, No. 1-2, 2010. pp. 228–234.

23. Bobko A.A., "Trityl-based EPR probe with enhanced sensitivity to oxygen," *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 47, No. 5, 2009. pp. 654–658.
24. Diepart C., "Comparison of methods for measuring oxygen consumption in tumor cells in vitro," *Analytical Biochemistry*, Vol. 396, No. 2, 2010. pp. 250–256.
25. Rosenberg , "Pimonidazole adduct immunohistochemistry in the rat kidney: detection of tissue hypoxia," *Methods in Molecular Biology*, Vol. 466, 2009. pp. 161–174.
26. Liu Q., Vo-Dinh T., "Spectral filtering modulation method for estimation of hemoglobin concentration and oxygenation based on a single fluorescence emission spectrum in tissue phantoms," *Medical Physics*, Vol. 36, No. 10, 2009. pp. 4819–4829.
27. Rumsey W.L., Vanderkooi J.M., and Wilson , "Imaging of phosphorescence: a novel method for measuring oxygen distribution in perfused tissue," *Science*, Vol. 241, No. 4873, 1988. pp. 1649–1651.
28. Huppert T.J., "A multicompartiment vascular model for inferring baseline and functional changes in cerebral oxygen metabolism and arterial dilatation," *Journal of Cerebral Blood Flow and Metabolism*, Vol. 27, No. 6, 2007. pp. 1262–1279.
29. Лапотышкина М.П., Сазонов Р.П. Водоподготовка и водохимический режим тепловых сетей. Москва: Энергоиздат, 1998. 200 с.
30. Волков В.В., Петрова И.В., Ярославцев А.Б., Терещенко Г.Ф. Глубокая очистка воды от растворенного кислорода для микроэлектроники, электростанций и пищевой промышленности.
<http://www.memtech.ru/index.php/ru/glavnaya/publications/200-> // Научно-информационный портал "Мембраны и мембранные технологии". 2014.
URL: <http://www.memtech.ru/index.php/ru/glavnaya/publications/200-udalenie-kisloroda-iz-vody>
31. Чуешов В.И., Гладух Е.В. Промышленная технология лекарств. Электронный учебник. Харьков. 2010. URL: <http://ztl.nuph.edu.ua/html/medication/index.html>

32. Standard methods of water analysis. N-Y. 1925. 6 pp.
33. G. A., "Die Winklersche Bestimmungsmethode fuer im Wasser geloesten, elementaren Sauerstoff sowie ihre Anwendung bei Anwesenheit oxyderbaren Substanzen.," *Biochemische Zeitschrift*, Vol. 30, 1926. P. 130.
34. Ridel S., Steward C.G., "Determination of dissolved oxygen in seawater in the presence of nitrites and organic matter," *Analyst*, Vol. 26, 1901. pp. 141-148.
35. Скопинцев Б.А., Овчинникова Ю.С. Определение растворенного кислорода в водах, содержащих различные окислители и восстановители. // ЖПХ. 1933. Т. 6. С. 1173-1179.
36. Carpenter J.H., Carrit D.E., "Comparison and evaluation of currently employed modifications of the Winkler method for determining dissolved oxygen in seawater," *Journal Of Marine Research*, Vol. 24, No. 3, 1966. pp. 286-313.
37. Кольтгоф И.М., Сендэл Е.Б. Количественный анализ. Москва: Госхимиздат, 1948. 639 с.
38. Standard methods for the examination of water, sewage and industrial wastes. 10th ed. New York: APHA, 1955. 250-260 pp.
39. Potter , "The microdetermination of dissolved oxygen in water.," *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 7, No. 6, 1957. pp. 285-328.
40. ПНД Ф 14.1:2.101-97 «Методика выполнения измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах природных и очищенных сточных вод йодометрическим методом».
41. РД 52.24.419-2005 «Массовая концентрация растворенного кислорода в водах. Методика выполнения измерений йодометрическим методом».
42. ОСТ 34-70-953.23-92. Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения кислорода.
43. Berka A., Hofman P., *Chemicky Průmysl*, Vol. 13, No. 6, 1963. P. 287.

44. Лурье Ю.Ю., Николаева З.В. Гидрохиноновый метод определения растворенного кислорода // В кн.: Очистка производственных сточных вод Сборник 4 / ред. Замышляева И.Н. Москва: Издательство литературы по строительству, 1969. С. 197-199.
45. Лурье Ю.Ю., редактор. Унифицированные методы анализа вод. 2-е изд. Москва: Химия, 1973.
46. ФР.1.31.2010.07933. Методика (метод) измерений. Методика измерений массовой концентрации растворенного кислорода в пробах сточных вод гидрохиноновым методом.
47. Loomis W.F., "Rapid Microcolorimetric Determination of Dissolved Oxygen," *Analytical chemistry*, Vol. 26, No. 2, 1954. pp. 402-404.
48. Brady L.J., "Determination of Small Amounts of Oxygen in Gases," *Analytical chemistry*, Vol. 20, No. 11, 1948. pp. 1033-1037.
49. Ковальцев В.А., Алесковский В.Б. Определение растворенного в воде кислорода. Москва: Госхимиздат, 1961. 31 с.
50. Девдариани И.В., Пархаладзе К.Г., Петрузашвили, Шмальцель Г.Н., "Спектрофотометрическое определение растворенного в воде кислорода с метиленовым голубым," *Теплоэнергетика*, Т. 10, 1970. С. 76.
51. Buchoff L.S., Ingber N.M., and Brady J.H., "Colorimetric determination of low concentrations of dissolved oxygen in water.," *Analytical Chemistry*, Vol. 27, No. 9, 1955. pp. 1401-1404.
52. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. Москва: Химия, 1974. 359 с.
53. Ovenston T.C.J., Watson T.J.E., "The spectrophotometric determination of small amounts of oxygen in waters.," *Analyst*, Vol. 79, No. 939, 1954. pp. 383-387.
54. Sastry G.S., Hamm R.E., and Pool K.H., "Spectrophotometric determination of dissolved oxygen in water.," *Analytical Chemistry*, Vol. 41, No. 6, 1969. pp. 857-858.

55. ОСТ 34-70-953.23-92 «Отраслевой стандарт. Воды производственные тепловых электростанций. Методы определения кислорода».
56. ГОСТ 26449.3-85 «Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод и дистиллята на содержание газов.
57. Константинова-Шлезингер М.А., "К методике флуоресцентного анализа. Новый метод количественного флуоресцентного анализа и некоторые случаи его применения.," *Журнал физической химии*, Т. 11, № 6, 1938. С. 772.
58. Константинова-Шлезингер М.А., Краснова В.С., "Количественный флуоресцентный метод определения следов кислорода в воде.," *Заводская лаборатория*, Т. 11, № 6, 1945. С. 567.
59. Kautsky H., Hirsch A., "Nachweis geringster Sauerstoffmengen durch Phosphoreszenztilgung," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 222, No. 2, 1935. pp. 126-134.
60. Kautsky H., "Quenching of luminescence by oxygen," Vol. 35, 1939. pp. 216-219.
61. Теренин А.Н. Избранные труды. Том 2. Элементарные фотопроцессы в сложных органических молекулах. Ленинград: Наука, 1974. 71-80 с.
62. Lübbers D.W., Opitz N., "The pCO₂/pO₂ optrode: A new probe for measuring pCO₂ and pO₂ of gases and liquids," *Zeitschrift für Naturforschung C*, Vol. 30 (C), 1975. pp. 532-533.
63. Lübbers D.W., Opitz N., "Optical fluorescence sensors for continuous measurement of chemical concentration in biological systems.," *Sensors and Actuators*, Vol. 4, 1983. pp. 641-654.
64. Wolfbeis O.S., Offenbacher H., Kroneis H., and Marsoner H., "A fast responding fluorescence sensor for oxygen.," *Microchimica Acta*, Vol. 82, No. 1-2, 1984. pp. 153-158.

65. Peterson J.I., Fitzgerald R.V., and Buckhold D.K., "Fiber-optic probe for in vivo measurement of oxygen partial pressure," *Analytical Chemistry*, Vol. 56, No. 1, 1984. pp. 62-67.
66. Kroneis H.W., Marsoner H.J., "A fluorescence-based sterilizable oxygen probe for use in bioreactors," *Sensors and Actuators*, Vol. 4, 1983. pp. 587-592.
67. В. К.Р. Химические сенсоры. Москва: Научный мир, 2000.
68. Bacon J.R., Demas J.N., "Determination of oxygen concentrations by luminescence quenching of a polymer-immobilized transition-metal complex," *Analytical Chemistry*, Vol. 59, No. 23, 1987. pp. 2780-2785.
69. Singer E., Duveneck G.L., Ehrat M., and Widmer H.M., "Fiber optic sensor for oxygen determination in liquids.," *Sensors and Actuators A*, Vol. 42, No. 1-3, 1994. pp. 542-546.
70. Bergman I., "Rapid response atmospheric oxygen monitor based on fluorescence quenching," *Nature*, Vol. 218, 1968. P. 396.
71. Lübbers D.W. *Advances in Biosensors 2*. Vol 2. 1992. 215-260 pp.
72. Klimant I., Meyer V., and Kühl M., "Fiber-optic oxygen microsensors, a new tool in aquatic biology," *Limnology and Oceanography*, Vol. 40, No. 6, 1995. pp. 1159-1165.
73. Holst G., Glud R.N., Kühl M., and Klimant I., "A microoptode array for fine-scale measurement of oxygen distribution," *Sensors and Actuators B*, Vol. 38, No. 1-3, 1997. pp. 122-129.
74. Москвин Л.Н., Горшков А.И., Гумеров М.Ф. // Доклад АН СССР. 1982. Т. 265. С. 378-382.
75. Родинков О.В. Жидкостно-газовая хроматография и ее аналитические возможности // В кн.: Химические проблемы атомной энергетики. Том 1. Химико-технологический контроль. Санкт-Петербург: ВВМ, 2012. С. 132-134.

76. Bockris J.O., Shamshul Huq A.K.M., "The Mechanism of the Electrolytic Evolution of Oxygen on Platinum," *Proceedings of the Royal Society A*, Vol. 237, No. 1209, 1965. pp. 277-296.
77. Валиотти АБ и др., "Потенциометрический датчик молекулярного кислорода," 1804622, 1991.
78. Heyrovský J., "Electrolysa se rtutovou kapkovou kathodou," *Chemické Listy*, Vol. 16, 1922. pp. 256-304.
79. Vitek V., "Polarographic studies with the dropping mercury kathode. Part LVII. The estimation of oxygen contained in gases and solutions," *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, Vol. 7, 1935. P. 537.
80. Petering H.G., Daniels F., "The Determination of Dissolved Oxygen by Means of the Dropping Mercury Electrode, with Applications in Biology," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, No. 11, 1938. pp. 2796-2802.
81. Baumberger J.P., "Proceedings of the American Physiological Society," *American Journal of Physiology*, Vol. 129, No. 2, 1940. P. P308.
82. Davies P.W., Brink F., "Microelectrodes for Measuring Local Oxygen Tension in Animal Tissues," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 13, No. 12, 1942. P. 524.
83. Clark L.C., "Monitor and control of blood and tissue tensions," *Transactions—American Society for Artificial Internal Organs*, Vol. 2, 1956. pp. 41-48.
84. Р. К. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. Москва: Химия, 1990.
85. Falck D., "Amperometric oxygen electrodes," *Current Separations*, Vol. 16, No. 1, 1997. pp. 19-22.
86. Serak L and Cap J, "Method and sensor for the voltametric determination of oxygen," GB2127977A, Apr 18, 1984.
87. Nei L., Compton R.G., "An improved Clark-type galvanic sensor for dissolved oxygen," *Sensors and Actuators B*, Vol. 30, 1996. pp. 83-87.

88. Oita M and Tonoka N, "Dissolved oxygen gas measuring electrode system," US4472261, Sep 18, 1984.
89. Jhonson C.D., Paul D.W., "In situ calibrated oxygen electrode," *Sensors and actuators B*, Vol. 30, 2005. pp. 322-328.
90. Wu C.C., Yasukawa T., Shiku H., and Matsue T., "Fabrication of miniature Clark oxygen sensor integrated with microstructure," *Sensors and actuators B*, Vol. 110, 2005. pp. 342-349.
91. Wittkampf M., Chemnitus G.C., Cammann K., Rospert M., and Mokwa W., "Silicon thin film sensor for measurement of dissolved oxygen," *Sensors and actuators B*, Vol. 43, 1997. pp. 40-44.
92. Sohn B.K., Kim C.K., "A new pH-ISFET based dissolved oxygen sensor by employing electrolysis of oxygen," *Sensors and actuators B*, Vol. 34, 1996. pp. 435-440.
93. Hendrikse J., Olthuis W., and Bergveld P., "The EMOSFET as a potentiometric transducer in an oxygen sensor.," *Sensors and actuators B*, Vol. 47, 1998. pp. 1-8.
94. ГОСТ Р ИСО 11095-2007 «Линейная калибровка с использованием образцов сравнения».
95. Carpenter , "New measurements of oxygensolubility in pure and natural water," *Limnology And Oceanography*, Vol. 11, No. 2, 1966. pp. 264-277.
96. Р 50.2.045-2005. Государственная система обеспечения единства измерений. Анализаторы растворенного в воде кислорода. Методика поверки. Рекомендации по метрологии.
97. ГОСТ Р 8.754-2011 ГСИ. Анализаторы растворенного в воде кислорода. Методика поверки. 2011.
98. Pfenning J et al., "Elektrochemisches Meßgerät," DE2514997 A1, Apr 04, 1975.
99. Годон Л.А., Гурский В.С., Надеев А.В., Олейникова А., Савинова Н.В., Шматко А.Г. Метрологическое обеспечение анализаторов состава воды

высокой чистоты // сборник тезисов докладов Всероссийской конференции по аналитической химии «Аналитика России». Москва. 2004. С. 35.

100. Уколов А.А., Карпов О.В., Брянский Л.Н., "Установка высшей точности для воспроизведения единицы концентрации растворенного в воде кислорода," *Измерительная техника*, № 6, 2009. С. 62-63.
101. ISO 5814:1990(E). Water quality-Determination of dissolved oxygen-Electrochemical probe method.
102. ГОСТ Р 8.766-2011. Государственная поверочная схема для средств измерений массовой концентрации растворенных в воде газов (кислорода, водорода). Введен 01.01.2013.
103. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. Москва: Химия, 1984. 168 с.
104. Meites L., "End Point Location in Controlled-Potential Coulometric Analysis," *Analytical Chemistry*, Vol. 31, No. 7, 1959. pp. 1285-1286.
105. Beinrohr E., "Flow-through coulometry as a calibrationless method in inorganic trace analysis," *Accreditation and Quality Assurance*, Vol. 6, No. 7, 2001. pp. 321-324.
106. Beinrohr E., Dzurov J., Annus J., and Broekaert J.A.C., "Flow-through stripping chronopotentiometry for the monitoring of mercury in waste waters," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 362, No. 2, 1998. pp. 201-204.
107. Jurica L., Manová A., Dzurov J., Beinrohr E., and Broekaert J.A.C., "Calibrationless flow-through stripping coulometric determination of arsenic(III) and total arsenic in contaminated water samples after microwave assisted reduction of arsenic(V)," *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 366, No. 3, 2000. pp. 260-266.
108. Мошкин и Хустенко ЛА, "Способ коммутационной хроноамперометрии," Изобретение 2489710, февраль 20, 2010.

109. Гурский В.С. и др., "Устройство для электрохимической деоксигенации высокочистой воды.," 2494974, апрель 12, 2012.
110. Харитонов Е.Ю., Гарголин В.П., Шматко А.Г., Гурский В.С. Получение обескислороженной воды высокой чистоты с использованием мембранно-электродных блоков // тезисы докладов V Научно-технического совещания «Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике». Сосновый Бор. 2009. С. 16.
111. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. Москва: Химия, 1980. 46 с.
112. Нейман Л.Р., Демирчан К.С. Теоретические основы электротехники. Том 1. Ленинград: Энергоиздат, 1981. 131 с.
113. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. Москва: Мир, 2003. 592 с.
114. Москвин Л.Н. и др., "Способ потенциометрического определения концентрации хлорид ионов в водных растворах," 658459, январь 31, 1975.
115. Шматко А.Г., Воронина Н.В., *Электрохимия*, Vol. 27, No. 9, 1991. pp. 1098-1102.
116. Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Биполярные ионообменные мембраны. Получение. Свойства. Применение. // В кн.: Мембраны и мембранные технологии. Научный мир, 2013. С. 612.
117. Москвин Л.Н., "Хроматомембранный метод разделения веществ," *Доклады академии наук*, Т. 334, № 5, 1994. С. 599-601.
118. Moskvin L.N., Rodinkov O.V., "Analytical application of liquid-gas and liquid-gas-solid chromatography // 1994. Vol. 24. P. 317.]," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 5-6, 1994. pp. 317-325.
119. Зеленский В.А., Трегубова И.В., Анкундинов А.Б., Забелин С.Ф., "Получение пористого материала из порошков серебра," *Учёные записки ЗабГУ. Физика, математика, техника, технология.*, Т. 3, № 50, 2013. С. 35-42.