



**POLITECHNIKA  
GDAŃSKA**



**KATEDRA INŻYNIERII PROCESOWEJ  
I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**

**INSTRUKCJE DO ĆWICZEŃ LABORATORYJNYCH**

**LABORATORIUM AUTOMATYKI  
I KONTROLI WIELKOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH**

**Ćwiczenie nr 13**

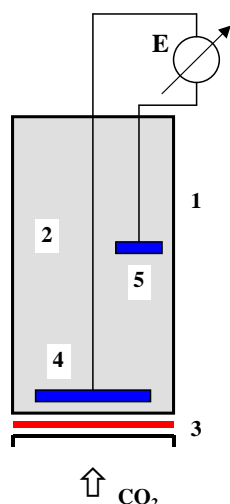
***Właściwości metrologiczne  
potencjometrycznych czujników  
gazowych***

Gdańsk, 2019

**AUTOMATYKA I POMIARY**  
**LABORATORIUM - ĆWICZENIE NR 13**  
**WŁAŚCIWOŚCI METROLOGICZNE**  
**POTENCJOMETRYCZNYCH CZUJNIKÓW GAZOWYCH**

Występowanie dwutlenku węgla w atmosferze i powolny wzrost jego stężenia jest główną przyczyną globalnego ocieplenia. Wśród wielu metod oznaczania stężenia dwutlenku węgla (tradycyjne miareczkowanie kwasem po absorpcji w roztworach zasad, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, metody termokonduktometryczne w chromatografii gazowej, itd.) dużą rolę odgrywają metody elektrochemiczne z zastosowaniem niedrogich, przenośnych, potencjometrycznych czujników CO<sub>2</sub>.

Czujniki tego rodzaju znalazły przede wszystkim zastosowanie w medycynie do oznaczania ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla we krwi. Dwutlenek węgla dyfundujący przez membranę, rozpuszczając się w roztworze elektrolitu wewnętrznego czujnika, zmienia parametry ogniwa złożonego z elektrody wskaźnikowej i elektrody odniesienia. W typowym czujniku CO<sub>2</sub>, który został schematycznie przedstawiony na Rys.1,

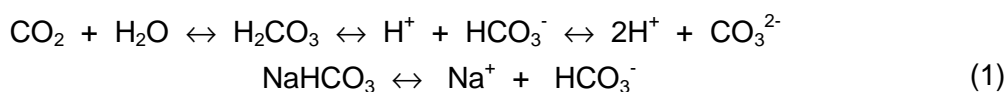


Rys.1. Schemat typowego, potencjometrycznego czujnika dwutlenku węgla:

1. obudowa,
2. roztwór elektrolitu,
3. membrana,
4. elektroda wskaźnikowa - szklana elektroda pehametryczna,
5. elektroda odniesienia - elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup>

elektrodą wskaźnikową jest pehametryczna elektroda szklana z płaską membraną, zaś elektrodą odniesienia elektroda chlorosrebrowa Ag|AgCl|Cl<sup>-</sup>. Jako membranę stosuje się folię wykonaną z gumy silikonowej lub teflonową, zaś jako elektrolit wewnętrzny używany jest wodny roztwór chlorku potasu o stężeniu 0,1M(mol/dm<sup>3</sup>), niezbędny dla niezakłóconej pracy chlorosrebrowej elektrody odniesienia, z dodatkiem 0,001÷0,1 M wodorowęglanu sodu NaHCO<sub>3</sub>.

Wskutek dyfuzji CO<sub>2</sub> w cienkiej warstwie elektrolitu znajdującej się pomiędzy czołem elektrody wskaźnikowej a wewnętrzną powierzchnią membrany, zachodzą równowagowe reakcje chemiczne:



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

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

gdzie: E - sygnał czujnika; E<sub>0</sub>' - siła elektromotoryczna czujnika dla pCO<sub>2</sub> = 0;  
pCO<sub>2</sub> - stężenie CO<sub>2</sub> w otoczeniu czujnika w jednostkach ciśnień cząstkowych;  
K – czułość czujnika.

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

Wartość stężenia NaHCO<sub>3</sub> w roztworze elektrolitu wewnętrznego czujnika decyduje o liniowości charakterystyki (2) w różnych zakresach ciśnień cząstkowych oznaczanego dwutlenku węgla. Sygnał czujnika z typowym roztworem elektrolitu o stężeniu 0,01 M NaHCO<sub>3</sub> zmienia się liniowo ze zmianą stężenia dwutlenku węgla w otoczeniu czujnika w zakresie ciśnień cząstkowych 2÷100 hPa CO<sub>2</sub> (0,2%÷10%) zaś czułość czujnika w temperaturze 25°C wynosząca teoretycznie 59 mV na dziesięciokrotną zmianę stężenia dwutlenku węgla praktycznie wynosi 55÷57 mV.

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

Do podstawowych wad potencjometrycznych czujników dwutlenku węgla z ciekłym elektrolitem zaliczyć można ich niską selektywność. Z uwagi na zastosowanie jako elektrody wskaźnikowej elektrody pehametrycznej, na sygnał czujnika mają wpływ obecne w jego

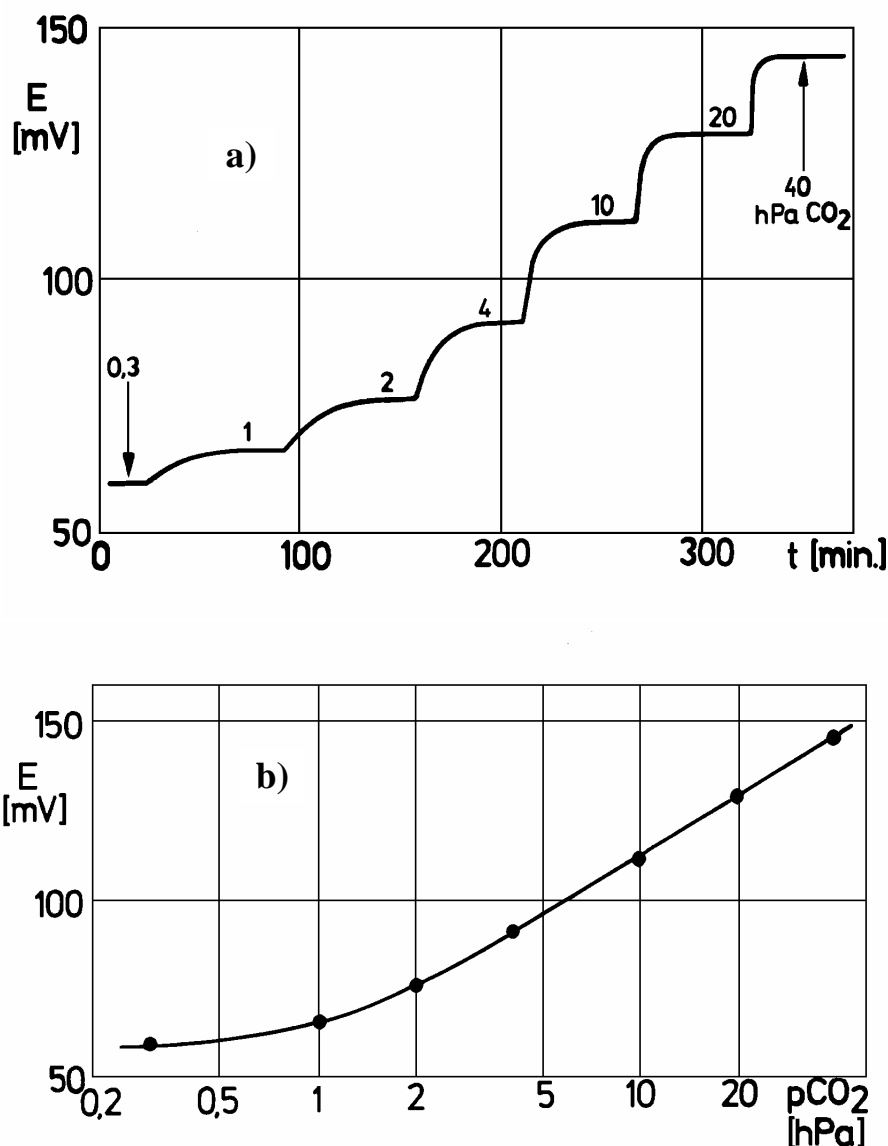
otoczeniu inne niż CO<sub>2</sub> gazy, które mogą brać udział w równowadze (1) z utworzeniem protonów (np. amoniak, siarkowodór czy dwutlenek siarki). Wpływ ten można częściowo zmniejszyć poprzez dobór materiałów membranowych. Idealnym rozwiązaniem byłoby zastosowanie elektrody jonoselektywnej czułej na jony HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (lub CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), powstające również w reakcji (1), lecz znane tego typu elektrody ciągle jeszcze nie pracują zadowalająco.

Inną wadą tych czujników są ich słabe właściwości dynamiczne. Stałe czasowe 63% odpowiedzi na skokową zmianę stężenia dwutlenku węgla ( $\tau_{63}$ ) są bardzo duże i w przypadku „naszych” czujników są rzędu kilku minut. Ponadto wartości stałych czasowych w znacznym stopniu zależą od bezwzględnej wartości oznaczanego stężenia dwutlenku węgla – im ono jest wyższe tym czujnik działa szybciej, a także od kierunku zmian stężenia CO<sub>2</sub> – dla spadku stężenia dwutlenku węgla czujnik jest prawie dwukrotnie wolniejszy niż dla takiego samego jego wzrostu.

### Wykonanie ćwiczenia

Charakterystykę statyczną potencjometrycznego czujnika ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w najprostszy sposób można wyznaczyć umieszczając go w zamkniętym, termostatowanym naczyniu o znanej objętości. Posługując się statyczną metodą sporządzania gazowych mieszanin wzorcowych, pożądane stężenia dwutlenku węgla w atmosferze naczynia uzyskuje się poprzez kolejne wstrzykiwanie znanych, uprzednio obliczonych, ilości CO<sub>2</sub> pobranych z butli gazowej. Każdorazowo, po ustaleniu się wartości sygnału czujnika należy dokonać odczytu wartości jego siły elektromotorycznej SEM. Zależność SEM od wartości logarytmu z ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla w powietrzu otaczającym czujnik powinna być liniowa o współczynniku nachylenia równym 59 mV na dziesięciokrotną zmianę ciśnienia cząstkowego (w temperaturze 25°C). Sposób wyznaczania charakterystyki statycznej, typowy jej przebieg oraz niektóre właściwości skonstruowanych w Katedrze czujników przedstawione zostały na Rysunku 2.

Z uwagi na fakt występowania zakrzywienia charakterystyki SEM = f(log pCO<sub>2</sub>) dla małych wartości ciśnień cząstkowych dwutlenku węgla (cecha charakterystyczna wszystkich typów czujników potencjometrycznych) a także ze względu na słabe właściwości dynamiczne skonstruowanych w Katedrze czujników (długie czasy odpowiedzi) celem ćwiczenia jest wyznaczenie jedynie wartości stałej czasowej czujnika dla określonego przez prowadzącego wymuszenia skokowego pCO<sub>2</sub> - najlepiej podczas dziesięciokrotnego wzrostu stężenia dwutlenku węgla w naczyniu, np. z 2 na 20 hPa lub z 5 na 50 hPa CO<sub>2</sub>.



**Rys.2.** a) Sposób wyznaczania charakterystyki statycznej potencjometrycznego czujnika ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla;  
b) Charakterystyka statyczna jednego z czujników.

Odczytując wartości sygnału czujnika dla początkowej i końcowej wartości stężenia  $\text{CO}_2$  w naczyniu możemy ocenić również czułość czujnika w tym zakresie stężeń (nachylenie charakterystyki  $\text{SEM} = f(\log p_{\text{CO}_2})$ ).

Sprawozdanie powinno zawierać krótki opis wykonywanych czynności, fragment taśmy z rejestratora z zapisanym przebiegiem zmian sygnału czujnika od czasu dla pojedynczego wymuszenia skokowego wraz z zarejestrowanym etapem wstępnym. Etap ten obejmuje zmiany sygnału czujnika będące odpowiedzią na wymuszenie skokowe wywołane dodaniem podanej przez prowadzącego ilości  $\text{CO}_2$  koniecznej do uzyskania w naczyniu

atmosfery o stężeniu CO<sub>2</sub> dla którego charakterystyka statyczna czujnika powinna mieć już przebieg liniowy w funkcji log pCO<sub>2</sub>. Ilości dwutlenku węgla dla określonych ciśnień cząstkowych w naczyniach o różnej objętości zamieszczono w Tablicy 1.

**Tablica 1.**

Ilości CO<sub>2</sub> w temperaturze 25°C i pod ciśnieniem 760mm Hg zawarte w naczyniach o objętości 1000 lub 3000 cm<sup>3</sup>.

pCO <sub>2</sub> [hPa]	Ilość CO <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> ] w naczyniu o pojemności	
	1000 cm <sup>3</sup>	3000 cm <sup>3</sup>
0,3 (powietrze)	<b>0,29</b>	<b>0,86</b>
1,0	<b>0,93</b>	<b>2,8</b>
2,0	<b>1,85</b>	<b>5,6</b>
3,0	<b>2,8</b>	<b>8,4</b>
4,0	<b>3,7</b>	<b>11,2</b>
5,0	<b>4,7</b>	<b>14,0</b>
10	<b>9,3</b>	<b>27,9</b>
20	<b>18,5</b>	<b>55</b>
30	<b>28</b>	<b>84</b>
40	<b>36</b>	<b>107</b>
50	<b>45</b>	<b>135</b>
100	<b>90</b>	<b>270</b>
200	<b>180</b>	<b>540</b>