

## ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МЕМБРАНЫ НА РАБОТУ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОГО КИСЛОРОДНОГО ДАТЧИКА ЗАКРЫТОГО ТИПА

М.В. Миняев, Н.О. Иванова

*Изучалось влияние толщины полиэтиленовой мембраны на основные эксплуатационные характеристики кислородного датчика закрытого типа. Определена оптимальная толщина мембраны – 50 мкм. Кроме толщины мембраны большое значение имеют ее механическая прочность, проницаемость для воды и кислорода. По всем перечисленным показателям лучшим материалом для мембран является тефлон.*

Одним из наиболее существенных источников погрешностей при использовании закрытых кислородных датчиков является неудачный выбор пленочного материала для мембраны. Считается, что с этой точки зрения наилучшими физико-химическими свойствами обладает тефлон, который применяется в виде пленки толщиной от 10 до 100 мкм [2]. Его преимущества заключаются в высокой проницаемости для кислорода и механической прочности. В то же время тефлоновая пленка является материалом дорогим и дефицитным. Поэтому тефлон довольно часто заменяют другими полимерными материалами – чаще всего полиэтиленом [4].

Именно поэтому **целью** данной работы явилось изучение влияния толщины полиэтиленовой мембраны на основные эксплуатационные характеристики кислородного датчика закрытого типа.

**Методика.** В работе использовалась термостатированная при 37°C открытая измерительная ячейка объемом 4 мл с вмонтированным в нее полярографическим кислородным датчиком закрытого типа [3] совместно с кислородомером N5221 (пр-во ПНР) и регистратором ЭПП-09 мЗ. Во избежание осмотических эффектов в качестве реакционной среды использовался раствор КСl (60 г/л), изотоничный по отношению к электролиту кислородного датчика. В качестве поглощающего кислород объекта использовали 100 мкл свежеприготовленного 0,01Н раствора сульфита натрия, концентрация которого перед каждым замером уточнялась путем трехкратного титрования. Расчетное количество поглощенного кислорода определяли по результатам предварительного титрования поглотителя.

**Результаты и их обсуждение.** Были проведены четыре серии по 10 замеров поглощения кислорода 0,01Н раствором сульфита натрия. В первой серии использовался датчик, снабженный мембраной из полиэтилена высокого давления толщиной 20 мкм, во второй – 35 мкм, в третьей – 50 мкм, в четвертой – 100 мкм. Попытки использования полиэтиленовой мембраны толщиной 20 мкм к успеху не привели, так как датчик каждый раз выходил из строя на стадии формирования по причине разрыва мембраны. Для сравнения служил датчик, снабженный штатной тефлоновой мембраной толщиной 20 мкм. Результаты замеров представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерения поглощения кислорода, полученные с использованием полиэтиленовых и тефлоновых мембран различной толщины

Материал мембраны	Полиэтилен			Тефлон
	35	50	100	20
Толщина мембраны (мкм)	35	50	100	20
Время отклика (мин)	3,84±1,27	0,53±0,03	1,02±0,05	0,55±0,02
Поглощено титр. (моль·10 <sup>-7</sup> )	5,51±0,28	4,92±0,02	4,71±0,02	4,79±0,02
Поглощено приб. (моль·10 <sup>-7</sup> )	4,14±0,09	4,62±0,05	4,30±0,07	4,16±0,03

В таблице представлено время отклика датчика, количество поглощенного кислорода, рассчитанное по результатам титрования поглотителя (Поглощено титр.), количество кислорода, полученное на основании показаний прибора (Поглощено приб.). На основании этих данных вычислялись основные эксплуатационные характеристики мембран, которые сведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная характеристика использованных мембран

Материал мембраны	Полиэтилен			Тефлон
	35	50	100	20
Толщина мембраны (мкм)	35	50	100	20
A (%)	-22,82	-6,00	-8,78	-13,20
P (%)	19,07	2,54	4,46	1,75
Время отклика (мин)	3,84	0,53	1,02	0,55

Из таблицы видно, что худшими характеристиками, ставящими под вопрос возможность практического применения, обладает полиэтиленовая мембрана толщиной 35 мкм. Следует отметить и низкую механическую прочность мембраны: при проведении серии из 10 замеров датчик трижды выходил из строя.

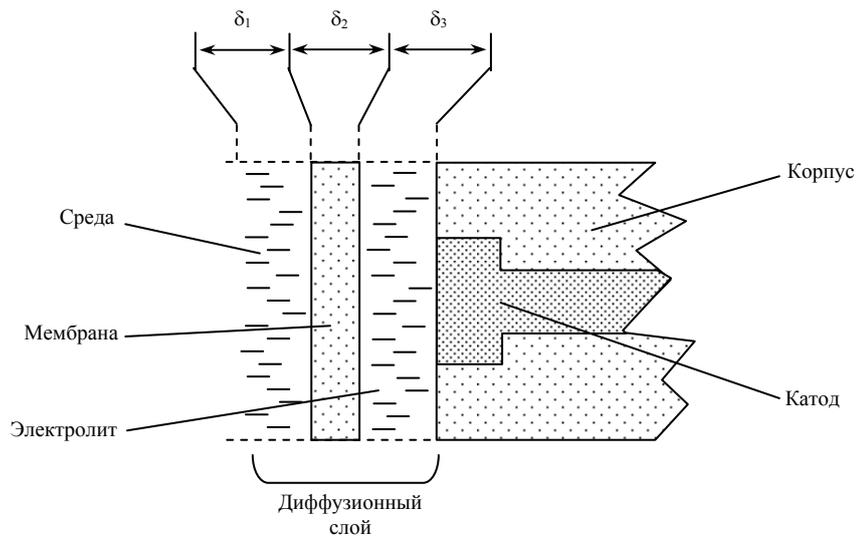
Показатели остальных мембран достаточно близки за исключением времени отклика, которое у мембраны толщиной 100 мкм оказалось приблизительно в 2 раза выше, но тем не менее не вышло за максимально допустимые пределы, которые для датчиков данного типа составляют 100 с. Наилучшие результаты показала полиэтиленовая мембрана толщиной 50 мкм, которая по всем показателям, за исключением погрешности повторяемости, превзошла даже рекомендованную заводом изготовителем тефлоновую мембрану толщиной 20 мкм.

Из табл. 2 видно, что абсолютные значения всех изученных характеристик мембран с ростом толщины изменялись по общей закономерности, что свидетельствует о их взаимозависимости: наблюдалось резкое снижение показателей от 35 до 50 мкм с последующим отлогим увеличением к 100 мкм.

Определяющим показателем, на наш взгляд, является время отклика: чем выше время отклика, тем выше и общая продолжительность замера, в ходе которого кислород, поступающий в реакционную среду из атмосферы, способствует занижению результата измерения и соответствующему росту абсолютной погрешности.

Согласно литературным данным, время отклика закрытого кислородного датчика определяется толщиной и строением диффузионного слоя, т.е. слоя раствора, в котором концентрация кислорода изменяется в направлении, перпендикулярном плоскости катода [4]. Для закрытых кислородных датчиков в диффузионном слое выделяют три зоны (см. рисунок).

Считается, что при интенсивном перемешивании среды и правильной сборке датчика значения  $\delta_1$  и  $\delta_3$  ничтожно малы. Таким образом, толщину диффузионного слоя для закрытого кислородного датчика обычно считают равной толщине мембраны [1], что противоречит результатам, представленным в настоящей работе.



Строение диффузионного слоя закрытого кислородного датчика

Данное противоречие, на наш взгляд, объясняется тем, что толщина слоя электролита между катодом и мембраной ( $\delta_3$ ) не является постоянной и имеет склонность к увеличению, что существенно сказывается на работе датчика. Одной из движущих сил, вызывающих ее увеличение и соответственно снижение чувствительности датчика, является осмотическое давление электролита, развивающееся за счет проникновения воды в электролит сквозь мембрану. К такому выводу приводит сравнение мембран, изготовленных из различного материала: тефлоновая мембрана толщиной 20 мкм является вполне работоспособной, тогда как мембрана из полиэтилена, почти в 4 раза более проницаемого для воды, при той же толщине не выдерживает и одного замера, а при толщине 35 мкм растягивается до такой степени, что чувствительность датчика падает до неприемлемых величин.

Не менее показательным является и пример полиэтиленовой мембраны толщиной 50 мкм, высокая механическая прочность которой позволила эффективно противостоять осмотическому давлению и практически по всем параметрам превзойти тефлоновую мембрану, несмотря на более высокую толщину и низкую проницаемость для кислорода (полиэтилен приблизительно в 2 раза менее проницаем для кислорода, чем тефлон).

Второй движущей силой, способствующей увеличению  $\delta_3$ , являются перепады давления, возникающие при нагревании и охлаждении системы. Дело в том, что сборка и хранение датчика производятся при комнатной температуре, тогда как во время работы он прогревается до  $37^{\circ}\text{C}$ . В этом случае стабильность работы датчика также определяется механическими свойствами мембраны.

Таким образом, для мембран, использующихся в кислородных датчиках закрытого типа, низкая проницаемость для воды и высокая механическая прочность являются не менее, а иногда и более важными, чем высокая проницаемость для кислорода. По всем перечисленным показателям лучшим материалом для мембран является тефлон. В то же время необходимо отметить, что толщина штатной тефлоновой мембраны, поставляемой заводом-изготовителем кислородного датчика, недостаточна для реализации высоких эксплуатационных параметров данного материала.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альперин В.З. Современные электрохимические методы и аппаратура для анализа газов в жидкостях и газовых смесях. М., 1988.
2. Кузьмин А. А., Патетюк В. М. Современные методы и аппаратура автоматического контроля и регулирования кислородного режима нефтесодержащих сточных вод в аэрационных очистных сооружениях. М., 1970.
3. Миняев М.В. Гальванический кислородный датчик с пониженной собственной кислородной емкостью // Актуальные проблемы биохимии и биотехнологии. Тверь, 2001. С. 154-161.
4. Руководство по изучению биологического окисления полярографическим методом / Под ред. Г. М. Франка и др. М., 1973.

### INFLUENCE OF THE POLYETHYLENE MEMBRANE THICKNESS ON THE FUNCTIONING OF THE CLOSED TYPE POLAROGRAPHIC OXYGEN GAUGE

**M.V. Minyaev, N.O. Ivanova**

*The influence of thickness of the polyethylene membrane on the basic operation characteristics (absolute measuring error, repetition error and time of the response) of the closed type polarographic oxygen gauge has been studied. It has been found, that the optimal thickness of the membrane is 50  $\mu\text{m}$ . At the thickness of the membrane less than the mentioned value its transmittivity becomes not as much as critical as its ability to resist against the osmotic pressure of the electrolyte inside the gauge.*