

Jerzy Czerniec, Zbigniew Gregorowicz,  
Jarosław Fligier, Jerzy Zieliński,  
Włodzimierz Leszczyński

TLENOMIERZ T-01 UPROSZCZONY PRZYRZĄD  
DO ELEKTROCHEMICZNEGO OZNACZANIA TLENU  
ROZPU SZCZONEGO W ROZTWORACH WODNYCH

**Streszczenie.** Opracowano uproszczony przyrząd do pomiaru zawartości tlenu rozpuszczonego w roztworach wodnych.

Uproszczenie układu pomiarowego polega na pomiarze prądu wyjściowego bez wzmacniacza oraz automatycznej kompensacji temperatury. Odpowiednio dobrane wielkości elektrod czujnika przyrządu dają prąd wyjściowy rzędu 120-160  $\mu\text{A}$ , przy prądzie szczytkowym rzędu 0-2  $\mu\text{A}$ .

Do oznaczenia tlenu rozpuszczonego w wodzie i ściekach stosowanych jest wiele technik instrumentalnych. Spośród nich duże zainteresowanie wzbudza technika amperometryczna pomimo istotnej wady, jaką jest bezpośredni kontakt elektrod z badanym środowiskiem. Efektem tej niedogodności są niepewne wyniki pomiarów na skutek ubocznych reakcji redukcji zawartych obok tlenu w roztworze jonów i cząsteczek.

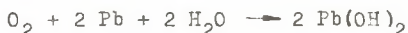
Możliwość uniknięcia niedogodności techniki amperometrycznej stworzył CLARK [1] izolując elektrody od badanego środowiska cienką membraną nieprzepuszczalną dla wody, jonów, związków organicznych, a przenikliwą dla gazów. Membrana nieprzepuszczalna dla zanieczyszczeń zawartych w wodzie, a przepuszczalna dla cząstek tlenu pozwala na stałe utrzymanie czystych powierzchni elektrod. W ten sposób usuwa się przeszkadzający wpływ wielu substancji występujących w wodzie i ściekach.

W opracowanym przez nas urządzeniu do pomiaru tlenu rozpuszczonego zastosowany został układ elektrod zaproponowany przez MANCY i OKUNA [2]. Rozwiązanie konstrukcyjne czujnika pomiarowego przyjęto według MACKARETHA [3].

Katodę w układzie tym stanowi perforowany walec srebrny. Anoda wykonana jest z chemicznie czystego ołowiu odpowiednio spreparowanego w formie kulek o granulacji 0,5 - 1,5 mm w cylindrycznym pojemniku z perforowanego winiduru. Ilość ołowiu użyta do wykonania anody jest rzędu 150 g. Elektrolyt stanowi nasycony roztwór kwaśnego węgla potasowego, względnie mieszanina w stosunku 1:1 z 6% roztworem węgla sodowego.

Membranę w tym ogniwie stanowi folia polietylenowa o grubości około 0,04 mm.

Prąd wyjściowy będący produktem reakcji elektrodowej:



wynosi w temperaturze 20°C około 200  $\mu\text{A}$  przy pełnym nasyceniu tlenem. Prąd szczytkowy w zależności od szczelności głowicy czujnika wynosi od 0-2  $\mu\text{A}$ .

Zużycie tlenu w 20°C przy pełnym nasyceniu wody powietrzem wynosi 0,05 mg  $\text{O}_2$ /godzinę, natomiast zużycie ołowiu 0,72 mg/godzinę pracy czujnika.

Czas pracy omawianego czujnika membranowego zależy od temperatury roztworu i stężenia zawartego w nim tlenu. Jakkolwiek teoretycznie możliwa jest roczna ciągła praca czujnika bez regeneracji, w praktyce wskutek spadku natężenia prądu, powtarzalne wyniki pomiarów uzyskuje się w ciągu 300 godzin. W tym przedziale czasu zaleca się kontrolowanie wskazań tlenomierza inną techniką pomiarową.

Dyfuzja tlenu z roztworu do elektrody, a stąd i wielkość natężenia prądu jest uzależniona od szybkości przepływu roztworu. W celu zapewnienia optymalnych warunków dyfuzji szybkość przepływu powinna wynosić 10 - 30 cm/sec. W trakcie pomiarów laboratoryjnych powyższą szybkość przepływu uzyskuje się mieszając roztwór przy pomocy mieszadła magnetycznego.

Przy pomiarze zawartości tlenu czujnikiem membranowym bardzo istotnym jest wpływ temperatury, wynoszący 5-6% różnicy wskazań przyrządu pomiarowego przy zmianie temperatury badanego roztworu o 1°C. Wynika to głównie ze zmiany przepuszczalności membrany polietylenowej, która zależna jest od temperatury. W praktyce wpływ temperatury niweluje się automatyczną kompensacją przy użyciu układu termistorowo-oporowego. Układ ten pozwala w zakresie zmiany temperatury  $\pm 5^\circ\text{C}$  w stosunku do temperatury w jakiej przyrząd został wycechowany, otrzymać wynik pomiaru z dokładnością 3%. Urządzenia tego typu stosowane przez wyspecjalizowane firmy zagraniczne (BECKMAN, EIL, PROTECH, WTW) wymagają precyzyjnych podzespołów i powodują że koszt aparatury jest dość znaczny. W opracowanym przez nas urządzeniu pomiarowym chwilowo zaniechaliśmy automatycznej kompensacji wpływu temperatury, posługując się opracowanymi diagramami. Przyrząd wyposażony został w elektryczny czujnik temperatury, pozwalający na bieżąco określić temperaturę badanego roztworu.

Przyrząd wykonany został w sposób jak najbardziej prosty przy użyciu dostępnych w kraju elementów.

Na uproszczenia te składają się:

1. Odpowiednio dobrane wielkości elektrod, pozwalające na pomiar prądu bez wzmacniacza (prąd mierzony rzędu 80-140  $\mu\text{A}$ , prąd szczytkowy rzędu 0 - 2  $\mu\text{A}$ ).
2. Nie zastosowanie kompensacji temperatury - w miejsce, której opracowano diagram możliwy do stosowania w zakresie temperatur 0-25°C.

Wyszczególnienie elementów użytych do konstrukcji układu pomiarowego  
"TLENOMIERZA T-01"

- $R_1$  - opór 3,3 k $\Omega$   
 $R_{2/3}$  - opór 2x1,0 k $\Omega$   
 $R_4$  - opór 720 k $\Omega$   
 $R_5$  - opór 4,7 k $\Omega$   
 $R_6$  - opór 23 k $\Omega$   
 $R_7$  - opór 4,3 k $\Omega$   
 $R_8$  - opór 6,2 k $\Omega$   
 $R_9$  - opór 470 k $\Omega$   
 $R_{10}$  - opór 150 $\Omega$   
 $R_{11}$  - opór 30 k $\Omega$   
 $T_n$  - termistor Ze-3 - 4,3 k $\Omega$  w 25 $^{\circ}$ C  
 $b_1$  - bateria 2xDR 12  
 $A$  - mikroamperomierz MEA-1 0-100  $\mu$ A  
 $W$  - wyłącznik "Izostat"  $W_1$ - $W_5$  zależne  
 $W_6$  - niezależny  
 $D_1$  - dioda Zenera - BZ 1 C 5 v 6  
 $D_2$  - dioda Zenera BZ 1 C 3 v 9

Jeżeli chodzi o koszty związane z wykonaniem prototypu TLENOMIERZA T-01 to wstępna kalkulacja przedstawia się następująco:

1. Materiały	- 3.500,- zł
2. Robocizna pracownika technicznego 300 godzin a 25,- zł	- 7.500,- zł
3. Robocizna pracownika naukowego 300 godzin a 40,- zł	- 12.000,- zł
Razem:	23.000,- zł

### 1. Instrukcja obsługi

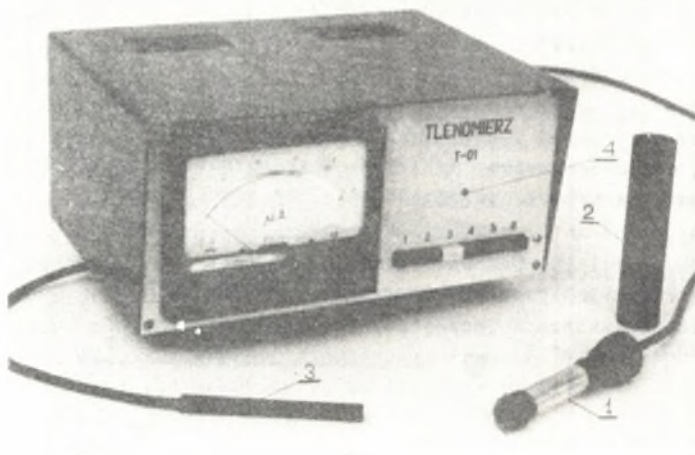
Tlenomierz T-01 jest urządzeniem bateryjnym i może być stosowany do prowadzenia pomiarów w warunkach laboratoryjnych i polowych. Skala przyrządu pomiarowego służy do odczytywania temperatury badanego środowiska

jak i danych do określenia stężenia tlenu. Przyrządy pomiarowe przyrządu umieszczone są na ozołowej ścianie i ponumerowane od 1 do 6.

1. Wciśnięcie klawisza "6" (czerwonego) powoduje włączenie baterii.

Uwaga: klawisz "6" - wyłącza się przez podwójne naciśnięcie.

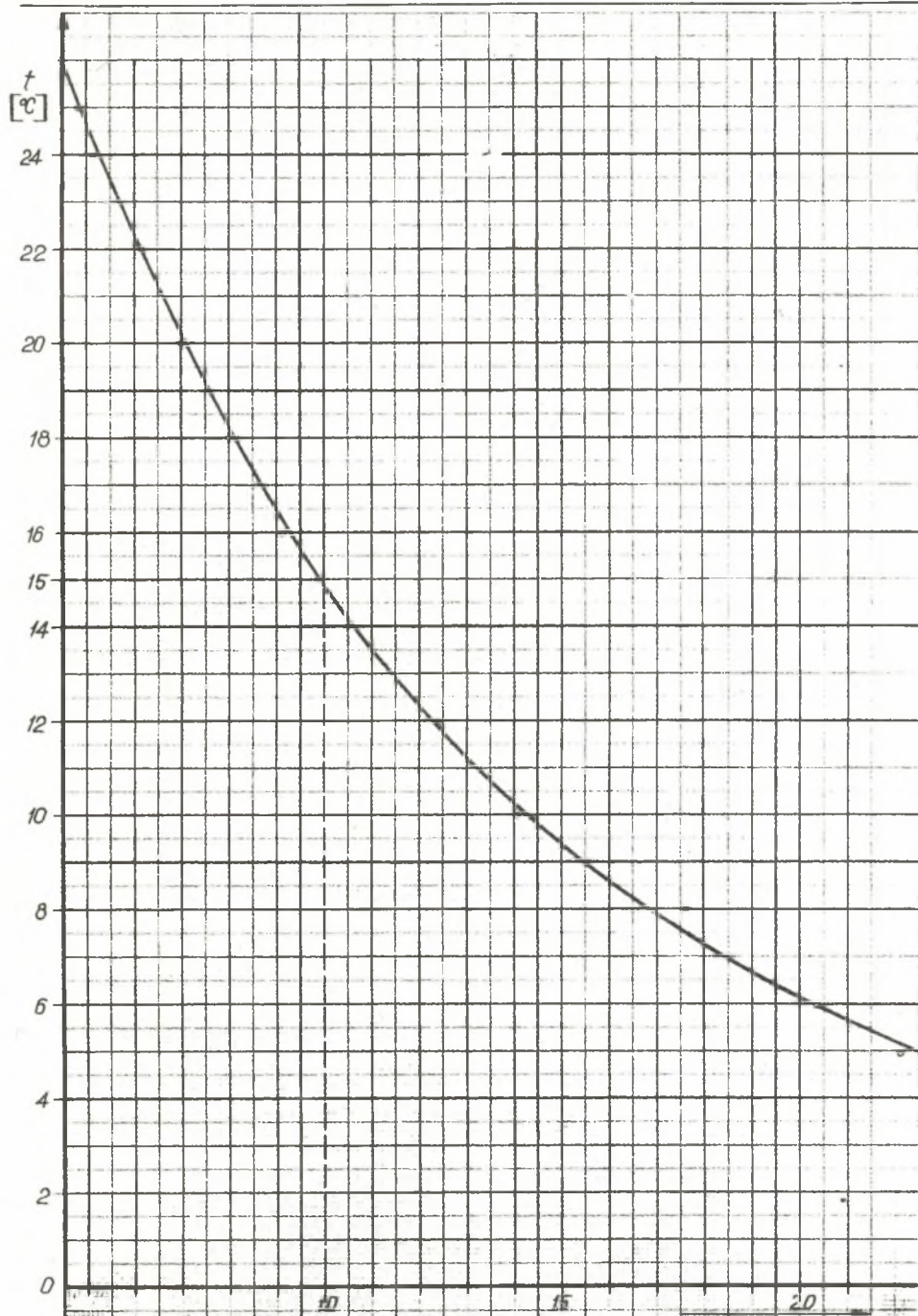
2. Klawisz "1" - wykazuje stan zużycia baterii.
3. Klawisz "2" - służy do sprawdzenia skali przyrządu, wskazówka powinna się wychylić na oazy zakres skali.
4. W celu wykonania pomiaru temperatury i stężenia tlenu czujnik tlenowy i temperaturowy zanurza się w badanym roztworze. Roztwór powinien być mieszany w celu właściwej dyfuzji tlenu przez membranę.
5. Pomiar zawartości tlenu wykonuje się przez wciśnięcie klawiszy "4" lub "5" (klawisz "5" posiada mnożnik 2). Zakres dobiera się tak, by wychylenie przyrządu było maksymalne i jednocześnie mieściło się na skali.
6. Pomiar temperatury wykonuje się przez wciśnięcie klawisza "3". Skala przyrządu pomiarowego 0-100  $\mu\text{A}$  odpowiada zakresowi 0-25 $^{\circ}\text{C}$ .
7. Dla danej temperatury z zależności przedstawionej na rys. 2 znajduje się współczynnik korekcyjny, przez który mnoży się odczytany wynik pomiaru zawartości tlenu. Na krzywej wzorcowej - rys. 3 znajduje się stężenie tlenu w mg/l.



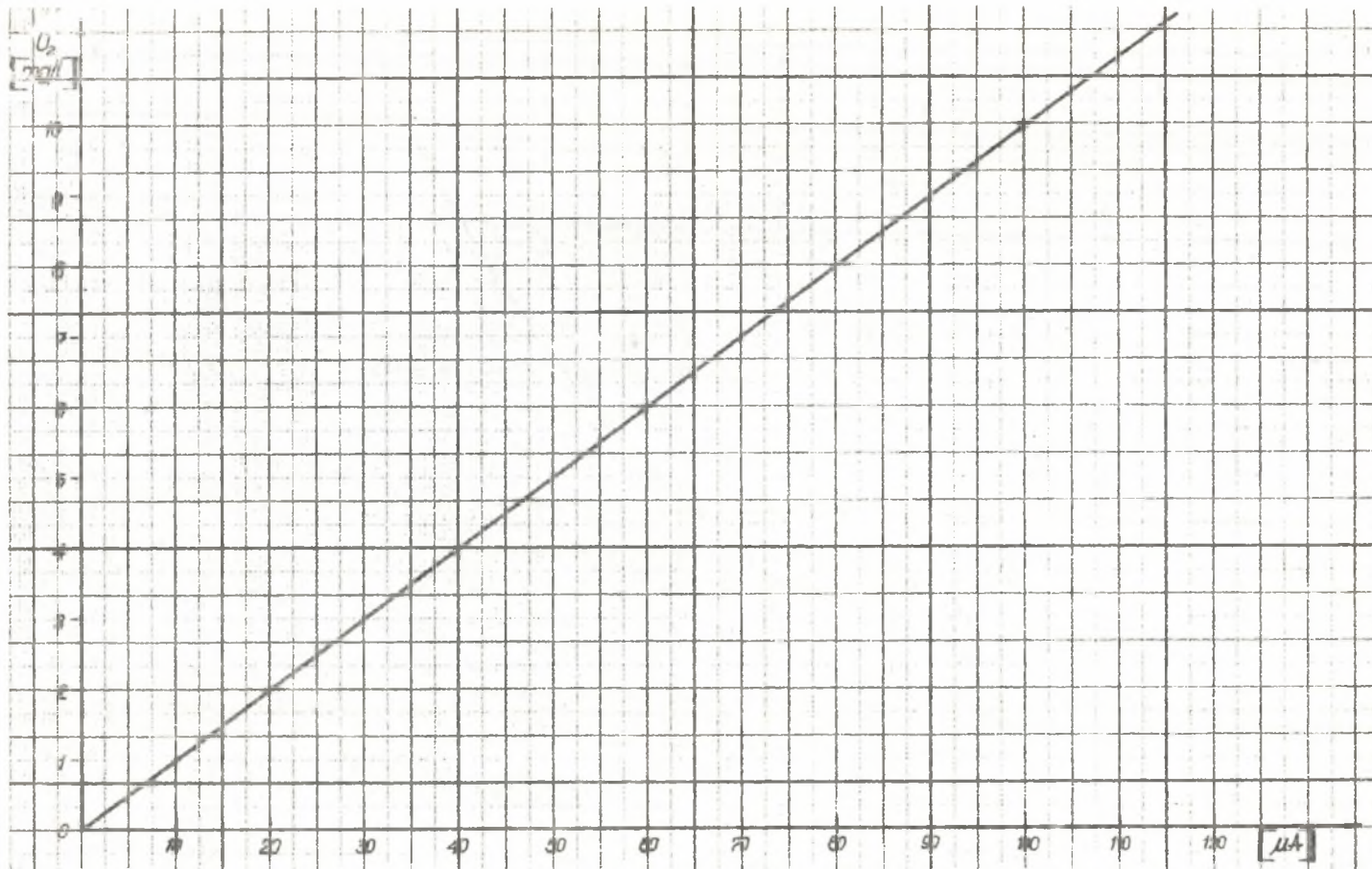
Rys. 1. Tlenomierz T-01

1 - czujnik pomiarowy, 2 - zbiornik z wodą do przechowywania czujnika pomiarowego w przerwach między pomiarami, 3 - elektryczny czujnik temperaturowy, 4 - zmienny opór suwakowy do kalibrowania przyrządu

Temperaturowy współczynnik korekcyjny przyjmuje jednakowe wartości dla wszystkich wykonywanych przez nas czujników pomiarowych. Krzywą wzorcową uzyskuje się przez cechowanie. Jeżeli otrzymamy w trakcie następnego cechowania punkt nie znajduje się na wykreślonej uprzednio krzywej wzorco-



Rys. 2. Zależność wartości współczynnika korekcyjnego od temperatury



Rys. 3. Zależność zawartości tlenu rozpuszczonego ( $\text{mg/l}$ ) o roztworze wodnym od wielkości natężenia prądu ( $\mu\text{A}$ ) w temperaturze  $15,0^\circ\text{C}$

wej należy przy pomocy tego punktu wykreślić nową krzywą. Krzywą pierwotną należy pozostawić dla porównania i oceny stopnia zużycia anody oraz momentu w którym należy ją wymienić. W okresie kiedy zwiększy się szybkość spadku prądu wyjściowego należy częściej przeprowadzać cechowania. Jeżeli elektroda jest używana w sposób ciągły w temperaturze powyżej 20°C należy również zwiększyć częstotliwość cechowania z uwagi na znacznie szybsze zużycie anody.

## 2. Cechowanie czujnika pomiarowego

Wyznacza się temperaturę wody będącej w równowadze z powietrzem. Następnie przy pomocy oporu suwakowego (na rys. 1 oznaczony nr 4) koryguje się wskazania miernika na wartość uzyskaną z równania:

$$\% \text{ nasycenia} = \frac{P - v}{760 - v} \cdot 100$$

P - ciśnienie atmosferyczne

v - ciśnienie cząstkowe pary wodnej w danej temperaturze.

Przy pomiarze procentu nasycenia skalę przyrządu 0-100  $\mu\text{A}$  wykorzystujemy jako zakres 0-100%.

W celu wykonania krzywej wzorcowej względnie bezpośredniego przeliczenia % nasycenia na stężenie wskazania miernika dla wody o dowolnej temperaturze, będącej w równowadze z powietrzem, mnoży się przez współczynnik korekcyjny.

Zależność zawartości tlenu rozpuszczonego od temperatury w wodzie destylowanej przyjęto według ELMORE'a [4]: w temperaturze 15,1°C 100% nasycenia wody tlenem odpowiada 10,01 mg/l, przy spełnieniu warunków, że jest to woda w równowadze z powietrzem pod ciśnieniem 760 mm Hg. Przy pomocy TLENOMIERZA T-01 pomiar temperatury wykonuje się z dokładnością  $\pm 0,25^\circ\text{C}$ , a dokładność pomiarów zawartości tlenu mieści się w granicach  $\pm 5\%$ .

Podany zakres dokładności pomiarów pozwala na przyjęcie z przybliżeniem zależności opracowanej przez ELMORE a w temperaturze 15°C 100% nasycenia tlenem odpowiada 10,0 mg  $\text{O}_2$ /l. Przybliżenie to przy wartości temperaturowego współczynnika korekcyjnego 1,0 dla temperatury 15°C umożliwia bezpośrednie przeliczanie i porównywanie wyników oznaczeń wyrażonych w procentach nasycenia i w jednostkach stężenia - mg/l.

Dodatkowym efektem zastosowanego uproszczenia jest sprowadzenie roli krzywych wzorcowych do ilustracji stopnia zużycia anody.

### 3. Uwagi ogólne

Jeżeli aparat został wysechowany zgodnie z przedstawioną instrukcją, to dla dokonania pomiaru należy zanurzyć elektrodę oraz czujnik temperatury w wodzie i włączyć przełącznik funkcyjny w odpowiednie położenie dla pomiaru zawartości tlenu lub temperatury.

Woda powinna się poruszać względem elektrody z prędkością 10-30 cm/sek dla uniknięcia spadku stężenia tlenu w pobliżu elektrody.

Po zakończeniu pomiarów elektroda powinna być wkręcona w zbiornik wypełniony wodą, a końcówki jej zwarte lub podłączone do przyrządu.

W obsłudze ruchowej istotne jest sprawdzanie sprawności elektrody i baterii.

Sprawdzanie elektrody polega na porównaniu wskazań przyrządu z oznaczeniami tlenu inną techniką w tej samej próbce wody, będącej w równowadze z powietrzem. W przypadku znacznego spadku prądu wyjściowego należy elektrodę zregenerować wymieniając anodę, elektrolit i membranę.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały przydatność urządzenia tak w warunkach laboratoryjnych jak i polowych. Uproszczenia zastosowane w opracowaniu nie zmniejszają roli jego zastosowania, przy czym na podkreślenie zasługuje fakt, że wszystkie podzespoły wykonano z elementów krajowych, łatwo dostępnych.

Przyrząd ten skonstruowano do ciągłej kontroli pracy aeratora powierzchniowego. W przyszłości planuje się opracowanie automatycznego sterowania aeratora powierzchniowego z zastosowaniem tlenomierza.

Nadmienić należy, że zakres zastosowania opracowanego przyrządu może być znacznie poszerzony poza dziedzinę gospodarki komunalnej i ochrony środowiska na przemysł chemiczny, farmaceutyczny i inne, gdzie zachodzi potrzeba oznaczania tlenu rozpuszczonego w roztworze.

#### LITERATURA

- [1] Clark L.C., Weld R.C., Taylor Z.: J. Appl. Physiol, 6, 189 (1953).
- [2] Mancy K., Okun D., Reilley C.: J. Electroanal. Chem., 4, 65 (1962).
- [3] Mao Kareth F.J.H.: J. Soien. Instr., 41, 38 (1964).
- [4] Elmore H., Hayes T.W.: J. Sew. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil. Engrs., 86, 41 (1960).



ОКСИМЕТР Т-01 УПРОЩЕННЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА  
РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДЕ

## Р е з ю м е

Обработано упрощенный прибор для измерения количества растворенного кислорода в воде.

Упрощение измерительной части прибора в том что не имеет он предварительного усиления и автоматической температурной компенсации. Датчик имеет выходной ток 120-160 мкА при остаточном токе 0-2 мкА.

DISSOLVED OXYGEN ANALYZER T-01 A SIMPLE APPARATUS FOR  
ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF DISSOLVED OXYGEN IN WATER

## S u m m a r y

A galvanic cell consisting of a silver-lead couple separated from the test sample by a polyethylene membrane provides the basis of a simple dissolved oxygen analyzer. The simplification was a result of measurements of output current without amplifier and automatic temperature compensation.

The area of the silver electrode here described gives an output of some 120-160  $\mu$ A with residual current 0-2  $\mu$ A.