

微量溶解氧传感器结构研究

杨卫国

(海军驻上海地区舰艇设计研究军事代表室, 上海 200011)

摘要: 空气中的分子态氧溶解在水中即为溶解氧, 是表征水体自净能力和水质监测的重要指标之一。本研究主要介绍了两电极溶解氧传感器的制作过程。对于两电极溶解氧传感器的研制主要包括工作电极、辅助电极和透氧膜的结构、性能的研究。通过实验发现: 工作电极的表面积、辅助电极的纯度和表面积会影响传感器测试性能, 透氧膜的厚度会影响电极反应速度。由此得出工作电极直径应在 5-6 mm 之间, 辅助电极选用纯银材料, 表面积 2 200 (mm)² 左右, 选择性透氧膜选用聚四氟乙烯材料, 厚度 15-25 μm 之间。

关键词: 溶解氧; 传感器; 电极; 透氧膜

中图分类号: TB94 文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.02.026

引言

空气中的分子态氧溶解在水中即为溶解氧 (DO, Dissolved Oxygen), 水中溶解氧的含量与空气中氧的分压和水的密度有关。溶解氧值是水质监测的指标之一, 也是水体自净能力的重要条件。准确、方便、快速地测量水中的溶解氧含量对环境监测、工业和农业生产均具有重要意义。

现在利用电化学和电子科学结合的方法, 出现了各种测量溶解氧的方法和仪器。常用的检测方法有碘量法、电流法、荧光法。电流法即 Clark 溶解氧电极法, 相比于其它两种方法, 操作简单, 在测量过程中受到的干扰少, 可实现连续快速的在线检测。

本研究在分析溶解氧检测的基本原理之后, 设计制作了一款两电极型极谱式溶解氧传感器, 主要包括研究电极、辅助电极和透氧膜。针对传感器的研究电极和辅助电极, 分别介绍了二者的制作过程。通过实验, 研究发现当传感器研究电极和辅助电极的表面积及制作材料发生变化时, 对传感器性能有很大影响, 同时研究了不同厚度透氧膜的选取对溶解氧检测的影响。结合实验结果, 设计传感器的参数。

1 电极法测量溶解氧的工作原理

两电极型溶解氧传感器也叫扩散型溶解氧传感器, 包括两个金属电极, 即研究电极和辅助电极, 表面覆有选择性透氧膜。研究电极为传感器的阴极, 一般采用铂或金等材料制作成; 辅助电极为传感器的阳极, 采用银或铅等材料制作成。两电极型溶解氧传感器的结构如图 1 所示。

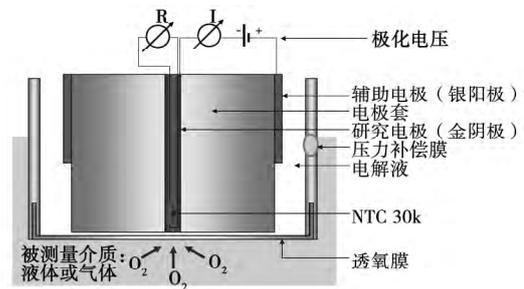
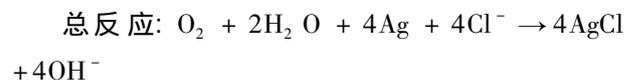
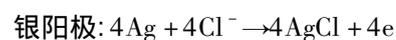
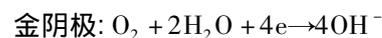


图 1 两电极溶解氧传感器结构示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the structure of a dual electrode dissolved oxygen sensor

研究电极、辅助电极和待测溶液构成的基本的电化学体系, 体系把反应物质传输到电极表面主要有 3 种方式: 对流、电迁移和扩散。当在研究电极和辅助电极之间加上恒定的极化电压时, 待测溶液中的氧分子就会通过选择性透氧膜, 连续扩散到研究电极的表面和电解液中, 此时这些氧分子就会被还原成负二价的氧, 这个过程将产生扩散电流, 其大小与扩散到研究电极表面的氧分子成正比。反应过程可以用化学方程式表示为:



收稿日期: 2014-08-20; 修订日期: 2014-09-30

作者简介: 杨卫国(1976-), 男, 江苏南通人, 海军驻上海地区舰艇设计研究军事代表室工程师。

2 传感器的结构设计

2.1 工作电极

由于金的催化活性高,不易被氧化且不溶解于电解液,故选取金作为工作电极的材料。为实现通过透氧膜的氧分子能在金电极表面发生完全反应,需对金电极采取一种特殊的制作方法。

首先,将选择一小段圆柱体金料,使用聚四氟乙烯材料作为电极套,然后在金柱体的表面涂薄一层环氧树脂密封胶,再将金柱体置入电极套的孔中,待环氧树脂密封胶充分固化之后即可制得金电极。由于环氧树脂密封胶在高温和低温条件下仍可以保持抗化学腐蚀和高绝缘性能,因此使用环氧树脂将金柱体固定在电极套的孔中,防止了金电极的渗漏现象,电极套用来保护密封胶膜。

将做成的金电极的端面打磨成圆弧状,如图2所示。如果电极表面粘附了杂质,将出现非目的性的电流,例如负电流,造成实验测量误差,因此工作电极表面应该是打磨光亮且要保持清洁。另外,传感器工作电极经过长期使用后,表面会受到污染,会减缓响应速度,测量微量氧时造成结果不准确,因此必须经常对工作电极进行清洗再生。

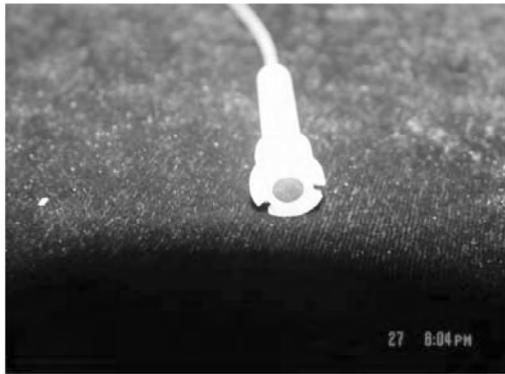


图2 工作电极实物图

Fig. 2 Chart showing the real object of the electrode being studied

2.2 辅助电极

辅助电极与电解液和工作电极串联为一个测量通路,电流通过辅助电极和电解液到达工作电极表面,保证扩散到工作电极表面的溶解氧发生电化学反应,产生扩散电流。为保证工作电极能够被充分

极化,辅助电极的面积应比工作电极面积更大。

根据传感器对辅助电极特性的要求,采用阻值小的银丝制作辅助电极。首先取一段直径1 mm、长度合适的银丝,用砂纸打磨至电极表面光亮,除去银丝表面的氧化层;然后将电极浸泡在氨水中约1 h,清洗干燥后用绕线器将银丝绕制成螺旋状。

传感器长期工作后,特别是经常测量含氧量高的水样时,辅助电极会参与电化学反应而生成黑色AgCl,造成电极反应速度过慢,所以需定期检查和维修辅助电极。

2.3 透氧膜

透氧膜覆盖在工作电极表面,成功将被测样品溶液和电解液隔离开。膜的选取会直接影响到电极的响应速度,需选择氧分子透过性强且不透过水分子的材料,同时溶解氧传感器需要耐温50℃左右,因此膜材料一般选用聚特氟龙、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等,厚度一般在0.01~0.05 mm的范围,透氧膜越薄,灵敏度越高;透氧膜越厚,韧性越好。

3 传感器性能测试

3.1 研究电极的性能实验

氧分子是在工作电极表面进行电化学反应的,扩散电流与工作电极表面积有关。传感器的工作电极和辅助电极加上极化电压时,样品中的溶解氧发生电化学反应,回路中产生扩散电流。电极的反应速度与一定时间内电极在无氧条件的电流值有很大关系。

在25℃环境温度下,取表面积分别为7.85 (mm)²和9.42 (mm)²的两只金电极作为工作电极,辅助电极采用银丝,采用20 μm厚的聚四氟乙烯材料作为透氧膜,制作两套传感器探头。无氧水可以利用5 g无水亚硫酸钠溶解在100 mL的去离子水中得到。

在辅助电极和工作电极上加0.68 V的极化电压极化2 h,分别测量传感器在无氧条件下30 min内的电流平均值和6 h内的残余电流平均值,结果如图3、图4所示。

由图3可以看出,将两种传感器置入无氧水中后,经过相同时间,表面积为7.85 (mm)²的工作电极组装的传感器的电流平均值均比表面积为9.42 (mm)²的电流平均值小。在无氧条件下传感器在

30 min 时的电流值越低,越容易反映出无氧条件下的值,但此时后续电路处理时精度就越达不到;反之当电流值越高,越不容易反映出无氧条件下的值,但是后续电路处理时精度就越高。表面积为 9.42 (mm)^2 的金电极,虽然无氧下的电流值大,但是反应速度却不理想。由图 4 发现,表面积为 7.85 (mm)^2 的残余电流要比表面积为 9.42 (mm)^2 的残余电流小。残余电流虽然很小,但是在微量测量时仍不能忽略,特别是当传感器长期工作时,残余电流的影响就会越来越大。出现残余电流的原因是多方面的,工作电极材料的纯度,表面积的大小和表面上的杂质都可能引起残余电流。

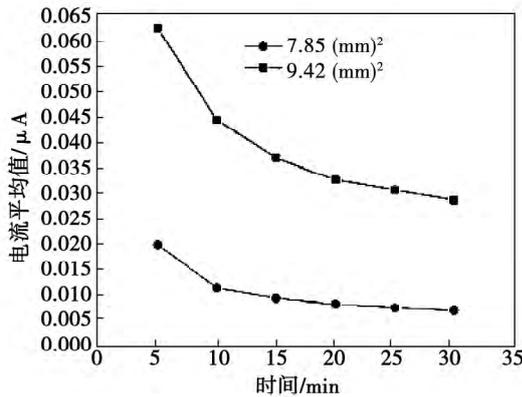


图 3 不同表面积的工作电极在无氧条件下的电流值

Fig. 3 Electrical current value of the electrode being studied with various surface areas under the condition of being in the absence of oxygen

在工作电极和辅助电极上加 0.68 V 的极化电压,测量传感器在空气中 5 min 内的电流值,所得数据如图 5 所示。

由图 5 可以发现,经过相同的时间时,工作电极表面积越大的传感器在饱和氧条件下电流值也就越大,经过 5 min,两传感器都能达到稳定。两者在饱和氧条件下电流值在后续电路系统进行处理时精度都可以达到。

以上 3 个实验表明:工作电极的表面积过大或过小均不利于溶解氧测量。当表面积越大残余电流越大;表面积越小时无氧下的电流值越小,越不容易处理。综合以上因素,应采用直径 5-6 mm 的金柱体作为工作电极,表面制成圆弧形。电极覆盖上透

氧膜后,二者之间形成薄而均匀的电解液膜层,形成电荷输送通道。

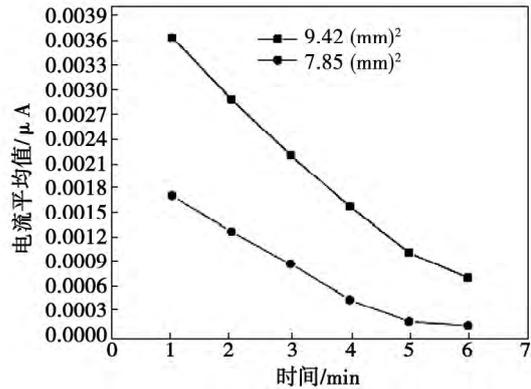


图 4 不同表面积的工作电极在无氧条件下残余电流值

Fig. 4 Residual current value of the electrode being studied with various surface areas under the condition of being in absence of oxygen

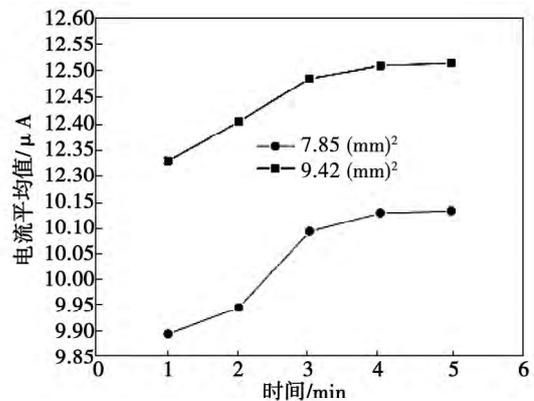


图 5 不同表面积的工作电极在饱和氧条件下的电流值

Fig. 5 Residual current value of the electrode being studied with various surface areas under the condition of oxygen saturation

3.2 辅助电极的性能实验

确定工作电极后,辅助电极的纯度对传感器测量精度的也有影响。选用纯度分别为 17%、20% 和 80% 的银丝绕制辅助电极。同样在辅助电极和工作电极上加 0.68 V 的极化电压极化 2 h,然后分别测量传感器在无氧条件下 30 min 内的电流平均值和传感器在饱和氧条件下 5 min 内的电流平均值,所得数据如表 1、表 2 所示。

表 1 不同纯度的辅助电极在无氧下的电流平均值
Tab.1 Average current value of the auxiliary electrode at various purities under the condition of being in the absence of oxygen

时间 /min	17% 的银丝电 流平均值/ μA	20% 的银丝电 流平均值/ μA	80% 的银丝电 流平均值/ μA
5	0.0413	0.0417	0.0278
10	0.0280	0.0248	0.0141
15	0.0225	0.0198	0.0116
20	0.0197	0.0172	0.0103
25	0.0182	0.0157	0.0094
30	0.0165	0.0150	0.0087

表 2 不同纯度的辅助电极在饱和氧下的电流平均值
Tab.2 Average current value of the auxiliary electrode at various purities under the condition of oxygen saturation

时间 /min	17% 的银丝电 流平均值/ μA	20% 的银丝电 流平均值/ μA	80% 的银丝电 流平均值/ μA
1	10.375	10.420	10.415
2	10.560	10.600	10.645
3	10.655	10.690	10.685
4	10.665	10.695	10.695
5	10.660	10.690	10.705

由表 1 可以发现,当传感器置入无氧水中 5 min 时,纯度分别为 17%、20% 和 80% 的银丝的平均电流值分别为 0.04130、0.04165 和 0.027 75 μA 。经过相同的时间,辅助电极的纯度越高,电流值下降的越快。同样,经过 30 min,用纯度为 80% 的银丝做成的辅助电极组装的传感器的辅助电极的平均电流值要比纯度为 20% 和纯度为 17% 的平均电流值分别小 0.007 75 μA 和 0.006 25 μA ,说明辅助电极的纯度对无氧条件下的电流值影响较大,辅助电极的纯度越高,无氧条件下的电流越小。

而由表 2 的数据分析,不同纯度的银辅助电极在饱和氧条件下的电流值进行对比试验发现,经过相同的时间时,由不同纯度的银辅助电极组合而成的传感器在饱和氧条件下电流值基本不变,经过 5 min,传感器都能达到稳定。

通过以上两个试验,可以得出辅助电极的纯度对饱和氧电流值基本无影响,但对无氧值影响很大,辅助电极的纯度越高,无氧条件下的电流值越小。根据溶解氧传感器的原理反应方程式,考虑到辅助

电极发生腐蚀反应,为了延长辅助电极的寿命,采取纯度为 100% 的银丝制作辅助电极。

工作电极的表面积会影响测量结果,同样辅助电极表面积也会影响传感器性能。在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,选择纯度为 100%、表面积为 314、942、1 570 和 2 200 (mm^2) 的 4 种银丝绕制成螺旋形作为辅助电极,极化 2 h,分别测量传感器在无氧条件下 30 min 内的电流值,如表 3 所示。

表 3 不同表面积的辅助电极在无氧下的电流平均值
Tab.3 Average current value the auxiliary electrode at various purities under the condition of being in the absence of oxygen

时间 /min	314 (mm^2) 电 流 值/ μA	942 (mm^2) 电 流 值/ μA	1 570 (mm^2) 电 流 值/ μA	2 200 mm^2 电 流 值/ μA
5	0.0366	0.0293	0.0244	0.0227
10	0.0304	0.0249	0.0178	0.0119
15	0.0251	0.0212	0.0149	0.0102
20	0.0215	0.0174	0.0116	0.0084
25	0.0176	0.0135	0.0089	0.0065
30	0.0136	0.0101	0.0071	0.0051

由上表得出,当传感器置入无氧水中时,经过时间相同时,辅助电极的表面积越大,电流值下降的越快,说明辅助电极的表面积越大,消耗掉传感器腔体中的氧的速度越快。

3.3 透氧膜的性能试验

由于极谱式溶解氧传感器需要一层只允许气体通过的选择性透氧膜,透氧膜的厚度对无氧条件下传感器的电流值有很大的影响,它的选取是传感器性能的关键。

本研究所采用的选择性透氧膜是一种特殊的聚四氟乙烯材料。制作透氧膜厚度为 15、20 和 30 μm 的传感器,测量在无氧条件下 30 min 内的电流值,结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出,对于不同厚度的透氧膜,膜越薄,透氧率越高,30 min 时的电流值越大,但是传感器稳定性越容易受到样品流速的干扰;透氧膜越厚,透氧率越低,30 min 时的电流值越小。由于溶解氧传感器需要工作在一些特殊环境中,例如在一些污水处理厂的曝气池和电厂排出的高温冷却水等条件下,要求对传感器透氧膜的厚度和韧性综合考虑,透氧膜薄韧性就差,传感器使用时间短和后期保养频

繁;透氧膜厚,韧性好,使用时间长,但是灵敏度下降。综合考虑,一般应选用 15 – 25 μm 厚的聚四氟乙烯作为所开发传感器的选择性透氧膜。

表 4 不同厚度的透氧膜在无氧条件下的平均电流值
Tab.4 Average current value of the oxygen penetration membrane with various thicknesses under the condition of being in the absence of oxygen

时间 /min	15 μm 的电 流值/ μA	20 μm 的电 流值/ μA	30 μm 的电 流值/ μA
5	10.375	10.420	10.415
10	10.560	10.600	10.645
15	10.655	10.690	10.685
20	10.665	10.695	10.695
25	10.660	10.690	10.705
30	10.375	10.420	10.415

4 结 论

本研究设计了一款两电极溶解氧传感器,主要介绍其工作电极、辅助电极和选择性透氧膜的制作。工作电极选择金材料,辅助电极选用纯银材料,透氧膜选用聚四氟乙烯材料。

通过实验发现,工作电极、辅助电极和透氧膜对传感器性能有重要影响。工作电极的表面直径应在 5 – 6 mm 之间,过大会造成残余电流越大,过小会使无氧下的电流值越小,不容易处理;辅助电极的纯度越高,无氧条件下的电流值越小,故应选取纯度为 100% 的银丝制作辅助电极,同时表面积越大,消耗掉传感器腔体中的氧的速度越快;透氧膜的薄厚会影响透氧速率及膜韧性,膜厚一般在 15 – 25 μm 之间。

参考文献:

- [1] 傅洁,陈娟,殷华宇. 便携式微量溶解氧检测仪的研制[J]. 电子测量技术, 2013, 36(2): 64 – 67.
FU Jie, CHEN Juan, YIN Hua-yu. Development of a portable trace dissolved oxygen detector [J]. Electronic Measurement Technology, 2013, 36(2): 64 – 67.
- [2] D. J. Hydes, M. C. Hartman, J. Kaiser, J. M. Campbell. Measurement of Dissolved Oxygen Using Optodes in a Ferry Box System [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, 83: 485 – 490.
- [3] 邱发强, 祁欣. 溶解氧检测及传感技术的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
QIU Fa-qiang, QI Xin. Dissolved oxygen testing and study of the sensing technology [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [4] 尚景玉, 唐玉宏. 溶解氧传感器研究进展[J]. MEMS 与传感器, 2014, 51(3): 168 – 175.
SHANG Jing-yu, TANG Yu-hong. Latest research findings in the study of dissolved oxygen sensors [J]. MEMS and Sensors, 2014, 51(3): 168 – 175.
- [5] YoshioUtaka, Yutaka Tasaki, Shixue Wang, Toru Ishiji, Shoich Uchikoshi. Method of Measuring Oxygen Diffusivity in Microporous Media [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2009, 52: 3685 – 3692.
- [6] 刘彬, 刘咏松, 金庆辉. 溶解氧传感器微电极的制作及测试[D]. 浙江: 浙江理工大学, 2012.
LIU Bin, LIU Yong-song, JIN Qing-hui. Fabrication and testing of the microelectrode of a dissolved oxygen sensor [D]. Zhejiang: Zhejiang University of Science and Technology, 2012.
- [7] 朱亚明, 丁为民. 一种在线检测溶解氧的方法[J]. 电子测量技术, 2009, 32(7): 122 – 124.
ZHU Ya-ming, DING Wei-min. A method for on-line measuring dissolved oxygen [J]. Electronic Measurement Technology, 2009, 32(7): 122 – 124.

(丛敏 编辑)

tion dispatch

基于数字化软件系统的离心泵叶轮水力设计及性能对比分析 = **Hydraulic Design of the Impeller of a Centrifugal Pump Based on a Digitalization Software System and Performance Contrast and Analysis** [刊 汉]

JIN Yong-xin ,SONG Wen-wu ,XU Yao-gang (College of Energy Source and Power Engineering ,West China University ,Chengdu ,China ,Post Code: 610039) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015 30(2) . -272 -276

To design and develop best quality centrifugal impellers ,proposed was a digitalization system established by using the digitalization software Cfturbo ,Ansys-CFX and UG to conduct a hydraulic design and development of impellers for centrifugal pumps ,thus forming a new method for designing and developing impellers for centrifugal pumps. To verify the performance of the centrifugal impellers thus designed ,the authors conducted a contrast and analysis of the impellers designed by using the new method with that of impellers designed by using the traditional method and fully understood the characteristics of the impellers designed by using both methods ,further judging the feasibility of the new method. **Key Words:** digitalized design ,hydraulic design ,centrifugal impeller ,performance contrast and analysis

微量溶解氧传感器结构的研究 = **Study of the Structure of a Trace Dissolved Oxygen Sensor** [刊 汉]YANG

Wei-guo (Military Representative Office of the Naval Forces of Chinese PLA Resident in Shanghai Region Responsible for Naval Vessel Design and Research ,Shanghai ,China ,Post Code: 200011) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015 30(2) . -277 -281

Molecule-state oxygen in air becomes dissolved oxygen when it is dissolved in water and constitutes one of indexes for monitoring water quality ,representing an important index indicating the self-purification ability of a body of water. The authors mainly described the fabrication process of a dual-electrode dissolved oxygen sensor. The development of a dual-electrode dissolved oxygen sensor mainly includes the study of the structure and performance of working electrodes ,auxiliary electrodes and oxygen penetration membrane. It has been found during the tests that the surface area of the electrode under investigation ,purity and surface area of the auxiliary electrode may influence the performance of the sensor being tested and the thickness of the oxygen penetration membrane may affect the reaction speed on the electrodes. From this ,one can arrive at a conclusion that the diameter of the working electrode should

be between 5 and 6 mm. The auxiliary electrode should choose pure silver materials with their surface area being around 2 200 mm². The selective oxygen penetration membrane should choose polytetrafluoroethylene material with the thickness being between 15 μm and 25 μm. **Key Words:** dissolved oxygen sensor, electrode, oxygen penetration membrane

糠醛渣流化床燃烧污染物排放特性试验研究 = Experimental Study of the Pollutant Emissions Characteristics of Furfural Residue During Its Combustion in a Fluidized Bed [刊 汉] LI Hao-yu, LI Shi-yuan, XU Ming-xin (Engineering Thermophysics Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China, Post Code: 100190) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30(2) . - 292 - 286

On a small-scale bubbling fluidized bed test rig a combustion experiment was conducted of furfural residue to study the law governing the influence of the bed temperature and excess air coefficient on SO₂, N₂O, NO and HCl emissions. It has been found that in the range of the bed temperature (700 - 900 °C) being tested, the emission mass concentration of SO₂ is relatively high and its maximal value is about 625. 8 mg/m³. With an increase of the bed temperature, the N₂O emissions can be down effectively, however, in the meantime, an increase of the NO emissions may result. The SO₂ emissions will assume a variation tendency of first decrease and then increase. When the bed temperature exceeds 800 °C, the SO₂ emissions will increase relatively quickly, however, the HCl emissions will assume a variation tendency of first increase and then decrease and when the bed temperature reaches 750 °C, the HCl emissions arrives at its maximum value. With an increase of the excess air coefficient, the SO₂ emissions will increase, however, the HCl and N₂O emissions will basically keep unchanged. **Key Words:** furfural residue, fluidized bed, combustion, pollutant emissions

压水堆核电厂安全壳喷淋环管水锤效应的分析 = Analysis of the Water Hammer Effect of the Sprinkling Annular Tube in the Containment Dome of a Pressurized Water Reactor In a Nuclear Power Plant [刊 汉] ZHAO Dan-ni, YANG Peng, LI Juan, LIU Yu (Reactor and Safety Analysis Department, Center for Nuclear and Radiation Safety, Ministry of Environmental Protection, Beijing, China, Post Code: 100082) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2015, 30(2) . - 287 - 290

A method for evaluating the water hammer effect in the sprinkling system of a pressurized water reactor nuclear power plant was described and with the sprinkling system in an improved type (M310) nuclear power plant in China in