

УДК006.91: 616.152.21

В.Й. Котовський, П.О. Івченко, Е.М. Ройтман, О.П. Довженко

ВИЗНАЧЕННЯ Й АНАЛІЗ МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРА КИСНЮ

The purpose of this paper is to develop optimum designs of oxygen sensor, technologies of sensors, and new methods of processing initial signals aimed at increasing metrological characteristics of oxygen sensor. We investigate the influence of external (atmospheric pressure, ambient temperature, availability of impurity) and internal factors of the system (design features of oxygen sensors, materials of electrodes and gaze-diffusion membranes, electrolyte structure) on sensors' metrological characteristics. The increase of metrological devices' characteristics to certain borders is reached by reducing the area of working electrode which leads to reduction of oxygen expenses on the analysis and respectively the influence of device on the object under study. Studying the influence of different factors on metrological characteristics of oxygen sensor, searching for optimum conditions of their application in definite situations will open new prospects for increasing technical characteristics of the oxygen gas analyzers. Furthermore, the determined optimum characteristics of sensors at this stage will be used to develop next generations of devices in future.

Вступ

У медичній практиці широко використовуються прилади для визначення парціального тиску кисню (pO_2), в основу роботи яких покладені електрохімічні методи аналізу. Дослідження pO_2 в клінічній та експериментальній медицині залежить від можливостей аналізаторів кисню [1, 2]. Незважаючи на високі метрологічні характеристики, такі прилади все ж мають ряд недоліків, які найбільше проявляються при вимірюванні кисню в біологічних об'єктах (БО). Підвищення метрологічних характеристик приладів, зокрема швидкодії та стабільності, може бути досягнуто використанням імпульсних методів поляризації сенсорів кисню (СК), запропонованих авторами [3].

Механізм і кінетика електрохімічних процесів у СК визначають їх метрологічні характеристики, які залежать від внутрішніх, постійних для цієї системи, та зовнішніх — змінних — факторів. До перших належать такі фактори: каталітична активність індикаторного електрода; матеріал анода; склад електроліту; різниця потенціалів між анодом і катодом; характеристики газодифузійної мембрани; конструктивні особливості СК. Зовнішні фактори — це склад аналізованого середовища, температура, тиск, вологість, радіація, вібрація. Крім високих метрологічних характеристик, СК повинні мати високу надійність, довговічність, стабільність, малі габарити, масу й енергоспоживання, бути сумісними з мікроелектронними пристроями обробки інформації за низької трудомісткості виготовлення й невеликої вартості.

Результати попередніх досліджень показали, що незважаючи на високі метрологічні ха-

рактеристики, СК мають недолік: транскутанні сенсори кисню (ТСК), виготовлені за розробленою технологією і відібрані за відповідними методиками тестування, можуть бути використанні при розробленні приладів для визначення з високою точністю pO_2 в крові та міжклітинній рідині при недовготривалих вимірюваннях з періодичним калібруванням за вмістом O_2 в атмосферному повітрі, але вони не забезпечують стабільність роботи приладу в режимі моніторингу.

У медичному приладобудуванні для вимірювання pO_2 найчастіше використовуються полярографічні СК, що мають високі метрологічні характеристики. Ці СК являють собою полярографічні електроди й перетворюють енергію хімічної реакції на електричний струм [4].

Постановка задачі

Метою дослідження є визначення оптимальних метрологічних характеристик СК. Механізм і кінетика електрохімічних процесів у СК визначають їх метрологічні характеристики, які залежать від каталітичної активності індикаторного електрода та складу електроліту. Таким чином, для визначення причини нестабільності СК в артеріальній крові необхідно дослідити в них стабільність платинового катода при різних методах підготовки його поверхні.

Метрологічні характеристики

Основним елементом приладу є СК [5], який здійснює перетворення показників вмісту кисню БО на електричний сигнал. Було досліджено вплив зовнішніх (атмосферний тиск, тем-

пература навколишнього середовища, наявність домішок) і внутрішніх (конструктивні особливості СК, матеріали електродів і газодифузійних мембран, склад електроліту) факторів системи на метрологічні характеристики СК.

Створення ТСК з високими метрологічними характеристиками є актуальним завданням, вирішення якого автори даної статті бачать у використанні принципово нових підходів і проведенні досліджень у таких напрямках:

- розроблення СК підвищеної чутливості;
- пошук нових матеріалів і технологій;
- використання сучасних способів обробки інформації.

Дослідження впливу атмосферного тиску та домішок на метрологічні характеристики СК. В літературі майже не розглядаються питання, пов'язані з впливом тиску навколишнього середовища як на стабільність, так і на інші метрологічні характеристики СК. Вплив тиску може, по-перше, проявитись як додаткове механічне навантаження, що може призвести до втрати дієздатності, та, по-друге, як переважання за вимірвальним компонентом, що знижує стабільність і строк служби СК.

При коливанні атмосферного тиску пропорційно збільшується pO_2 , що призводить до похибки майже 2%. Дослідження впливу тиску на вихідні сигнали СК при сталому значенні pO_2 досліджували в спеціальній барокамері. Підвищення тиску до 1,2 атм. у СК для вимірювання pO_2 транскутанним методом і до 1,5 атм. у СК для вимірювання кисню в газовому середовищі призводить до незначного підвищення вихідних сигналів СК у межах 2–3%. Подальше збільшення тиску призводить спочатку до зниження вихідних сигналів, а потім до втрати дієздатності.

Важливим зовнішнім фактором, що впливає на метрологічні характеристики електрохімічних СК, є наявність домішок у середовищі, що аналізується, вплив яких може проявлятися в результаті протікання побічних електрохімічних реакцій, які зменшують або збільшують вихідний сигнал СК, або в результаті отруєння каталітичної поверхні індикаторного електрода. Зменшення впливу домішок досягається за рахунок використання спеціальних газодифузійних мембран та застосуванням спеціальних електричних схем, які забезпечують сталу величину електродного потенціалу. В деяких випадках для усунення впливу домішок застосовують хімічні фільтри.

Встановлено, що такі домішки, як вуглекислий газ, сірководень, пари спирту та ацетону, не впливають на метрологічні характеристики.

Дослідження впливу температури на метрологічні характеристики СК. Важливим зовнішнім фактором, який визначає метрологічні характеристики СК, є температура. Дослідження впливу температури на метрологічні характеристики СК проводилося на однакових сенсорах кисню, які різняться лише матеріалом газодифузійної мембрани (ТСК1 з поліпропіленовою мембраною, ТСК2 з поліетиленою мембраною; ТСК3 з фторопластовою мембраною). Результати випробувань наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Залежність вихідних сигналів (U) СК від температури (t)

$t, ^\circ\text{C}$	$U, \text{ мВ}$		
	ТСК1	ТСК2	ТСК3
10,0	5,79	6,37	2,86
12,0	6,28	6,79	3,08
13,0	6,72	7,45	4,56
14,5	7,11	7,93	5,33
16,5	7,73	8,64	6,06
20,5	8,93	10,5	7,26
23,5	11,41	12,38	8,30
27,0	13,91	14,70	9,75
33,0	18,66	19,54	11,65
39,0	25,60	26,71	15,11
36,0	22,01	22,89	12,93
42,0	27,68	29,14	18,32
45,5	31,95	33,26	29,01

Як видно з табл. 1, вихідні сигнали СК значною мірою залежать від температури, причому збільшення сигналів при підвищенні температури для СК із поліетиленовими та поліпропіленовими мембранами майже однакове, на відміну від фторопластових, які мають кращу температурну залежність, але меншу чутливість.

Дослідження впливу конструкцій СК на їх метрологічні характеристики. Одним із важливих факторів, який визначає метрологічні характеристики електрохімічних СК, є їх конструкція. У патентній літературі описуються різноманітні конструкції СК. У праці [6] наведена класифікація існуючих конструкцій електрохімічних СК. За розміщенням робочого електрода СК поділяються на такі типи:

- з торцевими макро- та мікроелектродами, вклеєними в корпус СК;
- з катодом, розміщеним під мембраною на зовнішній боковій поверхні перфорованого циліндричного корпуса;
- з катодом, розміщеним у комірці для електроліту нижче анода.

Тип конструкції СК вибирається на основі аналізу літературних даних, заданих технічних характеристик приладу, що розробляється, та конкретних умов експлуатації.

У СК другого типу катод розміщується вздовж зовнішньої поверхні циліндричного корпуса у вигляді мотків дроту або сітки, на яку одягається газодифузійна мембрана. Перевага такого типу СК – низькі фонові токи, висока чутливість. Разом із тим у таких СК поганий притиск газодифузійної мембрани до індикаторного електрода, що призводить до погіршення швидкодії.

У працях [7, 8] описується третій тип СК, які виготовляються у вигляді інтегрального пристрою за допомогою мікроелектронної технології. Катод у таких СК розміщений у комірці для електроліту нижче анода, що призводить до зменшення швидкодії. Крім того, такі СК мають невеликий ресурс роботи.

СК з торцевими мікрокатодами відзначаються високою швидкістю, яка досягається в результаті щільного прилягання газодифузійної мембрани до поверхні катода завдяки еластичності мембрани, для них характерні невеликі габарити та маса.

Дослідження впливу матеріалів катодів на метрологічні характеристики СК. Істотний вплив на метрологічні характеристики СК має індикаторний електрод: його матеріал, спосіб попередньої обробки, геометрія електродів. Вплив каталітичної активності індикаторного електрода на метрологічні характеристики СК досліджувався для визначення pO_2 в БО транскутанним методом з катодами, виготовленими з різних матеріалів: платини, золота, нікелю та родію.

Чутливість СК визначається швидкістю протікання електрохімічної реакції, яка загалом залежить від каталітичної активності металу, тобто його матеріалу та засобів обробки. Коли відновлення кисню проходить з уповільненою стадією доставки кисню до поверхні електрода, а саме такі умови необхідно забезпечити для нормальної роботи СК, величина струму визначається параметрами газодифузійної мембрани.

Таблиця 2. Залежність метрологічних характеристик СК для визначення pO_2 в БО транскутанним методом від матеріалу катода

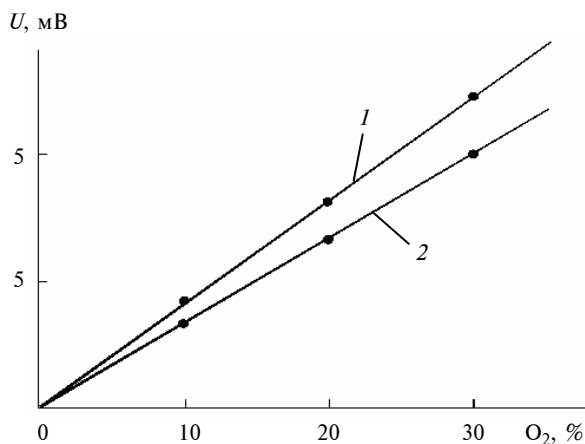
Матеріал катода	Густина струму, ма/см ² (концентрація кисню 20 %)	Фоновий сигнал, % від вихідного сигналу СК	Відносна похибка вимірювання, %	Час повного встановлення вихідного сигналу, с
Pt	0,0022	2,0	1,8	21
Au	0,0022	1,8	2,0	22
Ni	0,0018	3,5	3,4	30
Rh	0,0012	10,0	5,1	35

Як видно з табл. 2, на металах з високою каталітичною активністю (Pt, Au) густина струму однакова. На таких металах розряд кисню йде з приєднанням 4 електронів, і єдиною уповільненою стадією є дифузія кисню. На нікелі густина струму нижча. Певно, стехіометричне число реакції відновлення кисню менше 4. Найнижча чутливість на радієвому електроді. Крім того, фоновий сигнал на радієвому електроді становить 10 % від вихідного сигналу СК.

Дослідження впливу газодифузійних мембран на метрологічні характеристики СК. Однією із проблем при виготовленні СК є кріплення мембрани на корпусі. Мембрана кріпиться на корпус анода, й при цьому дуже важливо створити її рівномірний натяг, який би не змінювався за кожної зміни мембрани. Стабільність досягається за рахунок спеціально розробленого авторами пристосування для закріплення мембрани на поверхні електродів, що фіксується за рахунок обтиску. Як правило, всі закріпні гумові кільця одягаються на хвилясту бічну поверхню СК. При цьому гума працює на розтягання й згодом втрачає свою еластичність, що призводить до слабшання натягу й нестабільності роботи СК. Авторами запропоновано оригінальний спосіб кріплення мембрани, за якого гума працює не на розтягнення, а на стиск. Така конструкція дає можливість утримувати мембрану в робочому стані тривалий час.

На метрологічні характеристики СК впливають також матеріал і товщина газодифузійних мембран. На рисунку показано залежність вихідних сигналів СК від концентрації кисню.

Як видно з рисунка, залежність вихідних сигналів СК від концентрації кисню для всіх



Залежність вихідних сигналів СК від його вмісту в газовій суміші: 1 – поліпропіленова мембрана, 2 – фторопластова мембрана

мембран лінійна згідно з теорією розряду іонів із дифузійними обмеженнями. Найвищий вихідний сигнал спостерігається в СК з поліпропіленовими мембранами, найнижчий – з фторопластовими мембранами. Відповідно, коефіцієнт дифузії кисню у фторопласті менший, ніж у поліетилені та поліпропілені. Вплив товщини поліетиленової мембрани на вихідні сигнали обернено пропорційний.

Дослідження впливу складу електроліту на метрологічні характеристики СК. Наступним внутрішнім фактором, який впливає на метрологічні характеристики СК, є склад електроліту. Згідно з літературними джерелами, розряд іонів кисню протікає з приєднанням 4 електронів лише в лужному або нейтральному середовищі на каталітично активних металах. Тому для забезпечення лужного середовища в розчин додається кислий вуглекислий натрій до рН = 9,5. Для забезпечення постійного потенціалу анода до складу електроліту входив хлористий калій. При використанні більш концентрованих розчинів у поєднанні з етиленгліколем може пройти кристалізація розчину, що значно зменшує чутливість СК і може навіть призвести до втрати його дієздатності.

Детальне вивчення механізмів електрохімічних процесів і їх взаємного зв'язку дає можливість розробляти СК, які мають оптимальні характеристики за конкретних умов експлуатації.

Висновки

Підвищення метрологічних характеристик приладів до певних границь може бути досягнуто двома шляхами:

- визначенням характеру нестабільності СК в артеріальній крові та її усуненням компенсацією при закладанні в прилад відповідно до розроблених програм;
- визначенням причини нестабільності СК та її усуненням заміною матеріалів корпусу СК клейових швів, підвищенням каталітичної активності електродів, вибором нового складу електроліту, заміною технології виготовлення СК, розробленням нових методів підготовки електродів.

Досліджено вплив конструктивних особливостей електрохімічних СК. Досліджено вплив матеріалів катодів на кінетику протікання процесів відновлення кисню та на метрологічні характеристики електрохімічних СК. Досліджено вплив матеріалів газодифузійних мембран на метрологічні характеристики СК. Встановлено, що вихідні сигнали та швидкодія СК залежать від товщини та коефіцієнта дифузії газодифузійних мембран. Газодифузійні мембрани, виготовлені з поліпропілену, забезпечують надійність роботи та задані метрологічні характеристики СК. Встановлено, що найкращі характеристики СК забезпечуються за використання газодифузійних мембран з поліпропілену та температурна залежність в основному визначається матеріалом газодифузійної мембрани.

Досліджено вплив складу електроліту на метрологічні характеристики СК. Встановлено, що величина рН електролітів впливає на механізм відновлення кисню. В лужних електролітах превалує розряд молекул кисню за участю чотирьох електронів, у кислих електролітах кисень відновлюється спочатку до перекису водню, що значно погіршує метрологічні характеристики СК.

У подальшому особливості розроблення ТСК, які визначені у даній статті, ляжуть в основу створення багатоканальних сенсорів O_2 .

1. M.A. Milross, "Low-flow Oxygen and Bilevel Ventilatory Support. Effects on ventilation during sleep in cystic fi-

brosis", Am. J. Respir Crit Care Med., vol. 163, no. 1, pp. 129–134, 2001.

2. *P.J. Hanly and A. Pierratos*, "Improvement of sleep apnea in patients with chronic renal failure who undergo nocturnal hemodialysis", *Eng. J Med.*, vol. 344, no. 2, pp. 102–107, 2001.
3. *Дослідження* впливу поляризації на метрологічні характеристики сенсору кисню / С.О. Воронов, Е.М. Ройтман, П.О. Голець та ін. // Вісник НТУУ "КПІ". Сер. Приладобудування. – 2012. – Вип. 43. – С. 142–147.
4. *Дагаев В.А., Коваленко Л.А.* Первичные измерительные преобразователи в газоаналитическом приборостроении // Сб. науч. тр. ВНИИАП. – К., 1988. – С. 12.
5. *Воронов С.О., Котовський В.Й., Голець П.О.* Сенсор для вимірювання парціального тиску кисню в підшкірних тканинах // Вісник НТУУ "КПІ". Сер. Приладобудування. – 2011. – Вип. 41. – С. 125–130.
6. *Афанасьева В.П., Смрчков В.И., Никитина Н.В.* Электрохимические первичные измерительные преобразователи кислорода амперометрического типа // Измерения, контроль, автоматизация. – 1990. – 73, № 1. – С. 44–50.
7. *Polarographic-amperometric three-electrode sensor*, US Patent 5 007 424, April 16, 1991.
8. *Тернер Е., Карубу І., Уилсон Дж.* Биосенсоры, основы та застосування. – М.: Мир, 1992. – 614 с.

Рекомендована Радою
Фізико-технічного інституту
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
30 травня 2012 року