

Wydział Chemii UMCS  
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Ryszard DUMKIEWICZ, Kazimierz SYKUT,  
Anna KUSAK, Maria ORZECZOWSKA

**Potencjometryczny czujnik (do oznaczania dwutlenku węgla)  
z quasi-ciekłą elektrodą wewnętrzną**

Gas Sensing Probe (for Determination Carbon Dioxide)  
with Pseudoliquid Internal Electrode

Potencjometryczne czujniki gazowe stosowane są w praktyce analitycznej od kilkunastu lat [1–7]. Jednym z elementów decydujących o właściwościach czujnika gazowego jest wewnętrzna elektroda pehametryczna. W znanych konstrukcjach czujników gazowych stosowane są elektrody szklane o płaskich membranach [2, 3]. Takie właśnie elektrody charakteryzuje duża oporność wewnętrzna rzędu 100–1000 M $\Omega$ , znacznie ograniczająca praktyczne stosowanie czujników gazowych, zwłaszcza w niższych temperaturach.

W niniejszej pracy przedstawiono budowę i właściwości czujnika gazowego stosowanego do oznaczeń dwutlenku węgla. Elektrodę wewnętrzną stanowi w tym czujniku opracowana przez nas quasi-ciekła elektroda o funkcji wodorowej [8]. Charakteryzuje się ona niską opornością  $\approx 25$  k $\Omega$ , prawie nernstowskim przebiegiem charakterystyki  $\approx 60$  mV/pH w dość szerokim zakresie pH. Trwałość elektrody w zetknięciu z roztworami wynosi mniej więcej 30 dni, a przechowywanej w stanie suchym – 1 rok [8]. Sposób konstruowania takich elektrod jest stosunkowo prosty, a koszt wytwarzania – niewielki. Ze względu na zastosowaną konstrukcję czujnika gazowego, elektroda może być wymieniana wraz z zużytą membraną dyfuzyjną. Niska oporność elektrody wewnętrznej pozwala na stosowanie czujników gazowych

w szerszym zakresie temperatur oraz mierników o przeciętnej oporności wejściowej ( $10^9 \Omega$ ).

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 1. KONSTRUKCJA ELEKTRODY Z QUASI-CIEKŁĄ FAZĄ MEMBRANOWĄ O FUNKCJI WODOROWEJ

Elektrodę stanowi cylindryczny teflonowy zbiornik, w którym znajduje się elektroda wyprowadzająca Ag/AgCl oraz pseudociekła faza membranowa – głęboko plastyfikowany PCW z rozpuszczonym w nim ciekłym wymienniczem. Rolę ciekłego wymiennicza spełniają trzeciorzędowe aminy alifatyczne. Badano właściwości dwóch elektrod wewnętrznych o następującym składzie pseudociekłej masy membranowej:

#### Elektroda I

Alamina 336	– 5%
Ftalan dwubutyłowy	– 64,5%
PCW	– 30%
Czterofenyloboran potasowy	– 0,5%

#### Elektroda II

Trójoktyloamina	– 5%
Ftalan dwubutyłowy	– 64,5%
PCW	– 30%
Czterofenyloboran potasowy	– 0,5%

Szczegóły konstrukcyjne elektrody podane zostały we wcześniejszych pracach [8, 9, 10, 11].

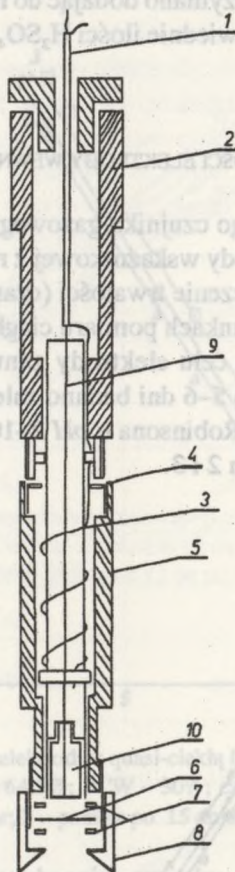
### 2. KONSTRUKCJA CZUJNIKA GAZOWEGO Z QUASI-CIEKŁĄ ELEKTRODĄ WEWNĘTRZNA

Konstrukcję czujnika gazowego z quasi-ciekłą elektrodą wewnętrzną przedstawiono na rycinie 1 (s. 3).

Czujnik składa się z korpusu, wewnątrz którego znajduje się quasi-ciekła elektroda wewnętrzna z elektrodą wyprowadzającą Ag/AgCl. Korpus od strony elektrody wewnętrznej zamknięto membraną dyfuzyjną, umocowaną przy pomocy nakrętki. Po między powierzchnią elektrody wewnętrznej a membraną dyfuzyjną znajduje się

cienka porowata przekładka nasączona wodnym roztworem wewnętrznym o składzie:  $2 \cdot 10^{-2} \text{M NaCl}$ ,  $5 \cdot 10^{-3} \text{M NaHCO}_3$  oraz 0,1% metylcelulozy.

Używano membran dyfuzyjnych do dwutlenku węgla (nr 477575), produkowanych przez firmę Corning. Testowano dwa czujniki, w których zastosowano elektrody wewnętrzne o podanym wcześniej składzie fazy membranowej.



Ryc. 1. Budowa czujnika gazowego: 1 – kabel wyprowadzający; 2, 5 – korpus elektrody; 3 – elektroda odniesienia Ag/AgCl; 4 – uszczelka; 6 – membrana dyfuzyjna; 7 – uszczelka membrany dyfuzyjnej; 8 – nakrętka mocująca; 9 – elektroda wewnętrzna; 10 – czujnik z quasi-ciekłą fazą membranową

### 3. KALIBRACJA CZUJNIKA

Kalibrację czujnika wyznaczono w termostatowej komorze pomiarowej w temp.  $20 \pm 0,1^\circ \text{C}$  używając gazów oraz wodnych roztworów kalibracyjnych. Stosowane gazy (poza  $\text{O}_2$  i  $\text{N}_2$ ) miały następującą zawartość  $\text{CO}_2$ :

Skład [%]

1. 2,3

2. 4,4

3. 5,3

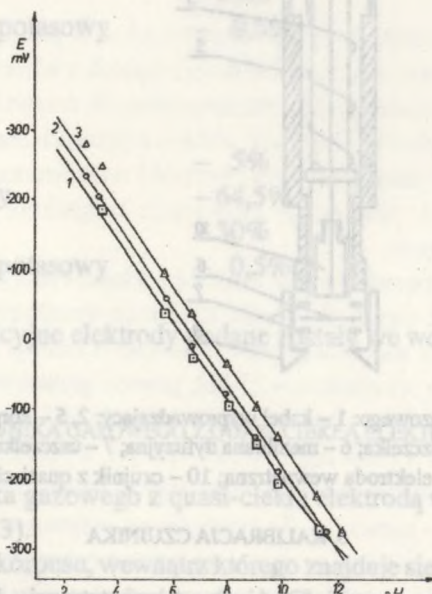
4. 10,4

Równowagowe stężenie  $\text{CO}_2$ [M] $9,44 \cdot 10^{-4}$  $1,8 \cdot 10^{-3}$  $2,17 \cdot 10^{-3}$  $4,27 \cdot 10^{-3}$ 

Wodne roztwory kalibracyjne otrzymano dodając do roztworów  $\text{NaHCO}_3$  o stężeniach  $2,3 \cdot 10^{-2}$  –  $2,3 \cdot 10^{-4}$  M odpowiednie ilości  $\text{H}_2\text{SO}_4$  według ogólnie stosowanej procedury [12].

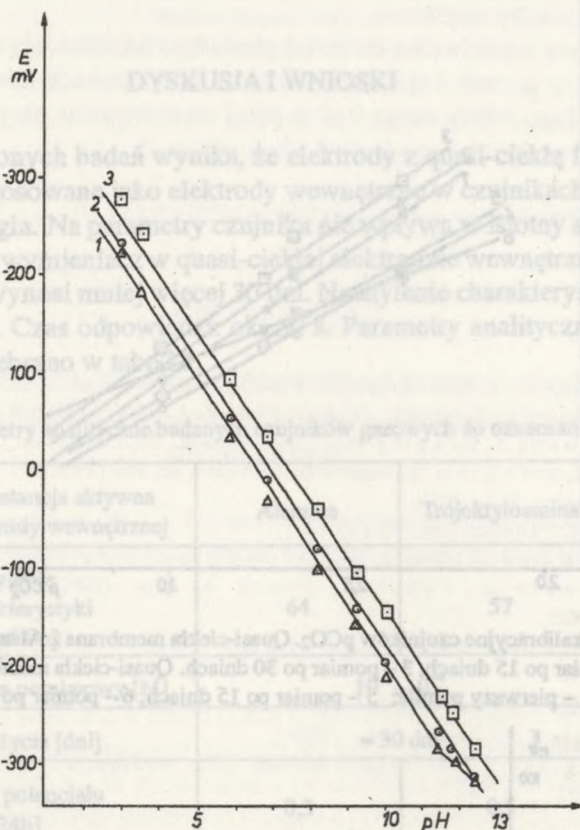
#### 4. BADANIE TRWAŁOŚCI ELEKTRODY WEWNĘTRZNEJ

Konstrukcja potencjometrycznego czujnika gazowego narzuca wymóg ciągłego stykania się wewnętrznej elektrody wskaźnikowej z roztworem wewnętrznym. Dlatego też konieczne było wyznaczenie trwałości (czasu życia) elektrody z quasi-ciekłą fazą membranową w warunkach pomiaru ciągłego w roztworze wewnętrznym elektrody gazowej. W tym celu elektrody zanurzano w roztworze wewnętrznym elektrody gazowej i co 5–6 dni badano zależność  $\text{SEM} = f(\text{pH})$  tych elektrod w serii buforów Brittona–Robinsona o  $\text{pH}$  2–10. Uzyskane krzywe kalibracyjne przedstawiono na rycinach 2 i 3.



Ryc. 2. Krzywe kalibracyjne elektrody z quasi-ciekłą fazą membranową o składzie: Alamina 336 – 5%; ftalan dwubutylový – 64,5%; PCW – 30%; czterofenyloboran potasowy – 0,5%; 1 – pierwszy pomiar; 2 – pomiar po 15 dniach; 3 – pomiar po 30 dniach

Testowane czujniki charakteryzują się przewidywanym przebiegiem charakterystyki zarówno w roztworach gazowych, jak i wodnych.

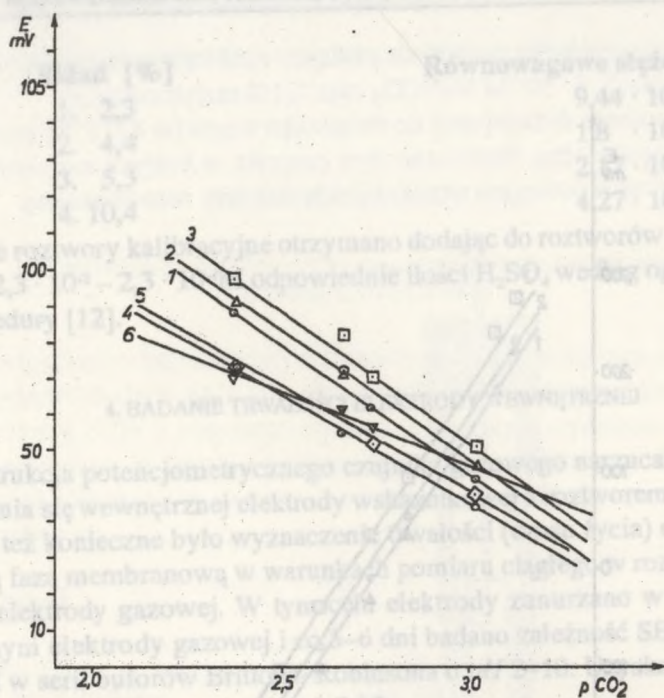


Ryc. 3. Krzywe kalibracyjne elektrody z quasi-ciekłą fazą membranową o składzie: trójoktyloamina – 5%; ftalan dwubutyłowy – 64,5%; PCW – 30%; czterofenyloboran potasowy – 0,5%; 1 – pierwszy pomiar; 2 – pomiar po 15 dniach; 3 – pomiar po 30 dniach

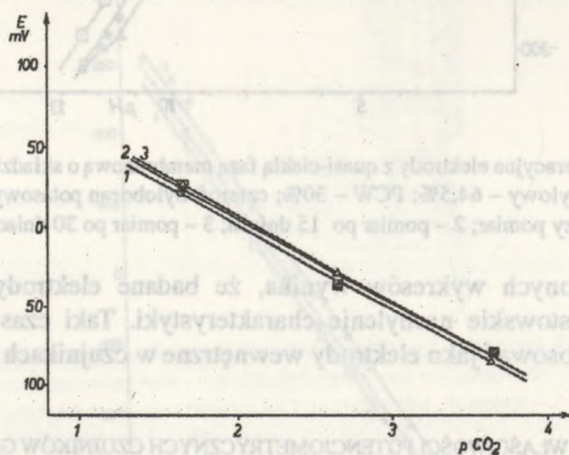
Z przedstawionych wykresów wynika, że badane elektrody wykazują po 30. dniach nernstowskie nachylenie charakterystyki. Taki czas wystarcza, by można było je stosować jako elektrody wewnętrzne w czujnikach gazowych.

##### 5. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI POTENCJOMETRYCZNYCH CZUJNIKÓW GAZOWYCH

Właściwości potencjometrycznych czujników gazowych badano w roztworach gazowych oraz wodnych dwutlenku węgla. Krzywe kalibracyjne czujników  $pCO_2$  przedstawiono na rycinach 4 i 5.



Ryc. 4. Krzywe kalibracyjne czujników pCO<sub>2</sub>. Quasi-ciekła membrana z Aluminą 336: 1 – pierwszy pomiar; 2 – pomiar po 15 dniach; 3 – pomiar po 30 dniach. Quasi-ciekła membrana z trójoktyloaminą: 4 – pierwszy pomiar; 5 – pomiar po 15 dniach; 6 – pomiar po 30 dniach



Ryc. 5. Krzywe kalibracyjne czujników pCO<sub>2</sub> (roztwory wodne; membrana Corning 477575; czujnik wewnętrzny – trójoktyloamina, ftalan dwubutyłowy, PCW). 1 – pierwszy pomiar; 2 – pomiar po 15 dniach; 3 – pomiar po 30 dniach

Testowane czujniki charakteryzuje prostoliniowy przebieg charakterystyki zarówno w roztworach gazowych, jak i wodnych.

## DYSKUSJA I WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że elektrody z quasi-ciekłą fazą membranową mogą być stosowane jako elektrody wewnętrzne w czujnikach do oznaczania dwutlenku węgla. Na parametry czujnika nie wpływa w istotny sposób rodzaj aminy użytej jako wymienniacz w quasi-ciekłej elektrodzie wewnętrznej. Trwałość takiego czujnika wynosi mniej więcej 30 dni. Nachylenie charakterystyki jest prawie nernstowskie. Czas odpowiedzi: ok. 60 s. Parametry analityczne opracowanych czujników zebrano w tabeli 1.

Tab. 1. Parametry analityczne badanych czujników gazowych do oznaczania  $p\text{CO}_2$

Substancja aktywna elektrody wewnętrznej	Alamina	Trójktyloamina
Nachylenie charakterystyki [mV/ $p\text{CO}_2$ ]	64	57
Zakres pomiarowy [M]	$10^{-1}$ – $10^{-4}$	
Czas życia [dni]	≈ 30 dni	
Dryft potencjału [mV/24h]	0,3	0,5

Niewielki dryft potencjału czujnika nie wpływa na dokładność oznaczenia, gdyż metodyka pracy wymaga rekalkibracji czujnika między poszczególnymi seriami pomiarów. Czas pracy typowych czujników z elektrodą szklaną wynosi mniej więcej 1 miesiąc, a po tym okresie konieczna jest wymiana membrany dyfuzyjnej. W przypadku czujnika gazowego, opracowanego przez nas, należy po jednym miesiącu użytkowania wymienić także wewnętrzną elektrodę wskaźnikową. Do zalet czujnika należy zaliczyć:

1. niską oporność wewnętrzną, eliminującą konieczność stosowania kosztownych mierników o wysokiej oporności wewnętrznej. Ta właściwość ułatwia prowadzenie pomiarów w temperaturach bliskich  $0^\circ\text{C}$  (logarytmiczny wzrost oporności elektrod szklanych ze spadkiem temperatury uniemożliwia często prowadzenie pomiarów);

2. prostą konstrukcją i obsługę elektrody oraz łatwość wymiany elektrody wewnętrznej;

3. dobre parametry użytkowe.

Przedstawione właściwości czujnika gazowego umożliwiają stosowanie go do oznaczeń  $\text{CO}_2$  w gazach i cieczach, zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i terenowych. Jego zalety mogą być w pełni wykorzystane przy oznaczaniu  $\text{CO}_2$  w zbiornikach wodnych w badaniach ekologicznych.

Praca została sfinansowana ze środków CPBP.01.17.04.12.

## LITERATURA

- [1] Ross J., Riseman J., Kruegen J.: *Pure Appl. Chem.*, **36**, 473 (1973).
- [2] Stow R., Baer R., Randall B.: *Arch. Phys. Med. Rehabil.*, **38**, 646 (1957).
- [3] Severinghaus J., Bradley A.: *J. Appl. Physiol.*, **13**, 515 (1958).
- [4] Gertz K., Loeschke H.: *Naturwissenschaften*, **45**, 160 (1958).
- [5] *Orion Newsletter*, **5**, 7 (1973).
- [6] Midgley D.: *Analyst*, **100**, 386 (1975).
- [7] Bailey P., Riley M.: *Analyst*, **102**, 213 (1977).
- [8] Dumkiewicz R., Sykut K., Kusak A.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XLIV/XLV, 1 (1989/1990).
- [9] Sykut K., Dumkiewicz R., Dumkiewicz J.: *Ann. UMCS, Sec. AA*, XXXIII, 1 (1978).
- [10] Dumkiewicz R.: *Talanta*, **36**, 4 (1989).
- [11] Dumkiewicz R.: *Analyst*, **114**, 1 (1989).
- [12] Ma T. S., Hassan S. S. M.: *Organic Analysis Using Ion-Selective Electrodes*, Academic Press, London 1982.

## SUMMARY

A gas sensing probe to determination carbon dioxide with pseudoliquid internal electrode has been prepared. This paper discussed the effect of composition pseudoliquid potential determining phase in internal electrode.