



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 91440

(13) C2

(51) МПК (2009)

G01N 27/28

G01N 27/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ГАЗОАНАЛІЗАТОР

1

(21) а200815241

(22) 29.12.2008

(24) 26.07.2010

(46) 26.07.2010, Бюл. № 14, 2010 р.

(72) КІРЮЩЕНКО ІГОР ГЕОРГІЙОВИЧ, ШАПОВА-  
ЛОВ ЮРІЙ ІВАНОВИЧ(73) МОРСЬКИЙ ГІДРОФІЗИЧНИЙ ІНСТИТУТ НА-  
ЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) US 3785948, G01N27/46, публ. 15.01.1974.

SU 1193561 A, G01N27/28, публ. 23.11.1985.

RU 2260796 C1, G01N27/30, публ. 20.09.2005.

GB 1253492, G01N27/40, публ. 17.11.1971.

US 3577332, G01N27/46, публ. 04.05.1971.

(57) 1. Електрохімічний газоаналізатор, що містить заповнені електролітом камеру з капіляром, а також катод і анод або анодну систему, які мають контакт з електролітом газоаналізатора, при цьому катод і капіляр відокремлені від зовнішнього середовища селективно-проникною мембраною у формі круга, яка притягнута до катода та капіляра і зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора по замкнутій лінії кришкою, яка з'єднана з накидною гайкою і виконана у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні, при цьому поверхня катода спряжена з прикатодною поверхнею газоаналізатора, який **відрізняється** тим, що мембрана притягнута дном кришки, при цьому крайова частина мембрани затиснута між дном кришки і розміщеним в порожнині кришки ущільнювальним кільцем із заданими модулем пружності та висотою.

2. Газоаналізатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що поверхня катода виконана сфероїдальною, а прикатодна поверхня газоаналізатора - сфероїдальною або конічною.

3. Газоаналізатор за пп. 1, 2, який **відрізняється** тим, що мембрана зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора ребром кришки з перерізом у формі негострого кута.

4. Електрохімічний газоаналізатор, що містить заповнені електролітом камеру з капіляром, а також катод і анод або анодну систему, які мають контакт з електролітом газоаналізатора, при цьому катод і капіляр відокремлені від зовнішнього середовища селективно-проникною мембраною у формі круга, яка притягнута до катода та капіляра і зафіксована на прикатодній поверхні газоаналіза-

2

тора по замкнутій лінії кришкою, яка зв'язана з накидною гайкою, виконана у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні і в місці взаємодії з мембраною має низький коефіцієнт тертя, при цьому поверхня катода спряжена з прикатодною поверхнею газоаналізатора, який **відрізняється** тим, що кришка рухомо з'єднана з розміщеним в її порожнині притягувальним елементом, який з'єднаний з накидною гайкою і виконаний у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні, а мембрана притягнута цим елементом, при цьому крайова частина мембрани затиснута між дном притягувального елемента і розміщеним в порожнині притягувального елемента ущільнювальним кільцем із заданими модулем пружності та висотою.

5. Газоаналізатор за п. 4, який **відрізняється** тим, що поверхня катода виконана сфероїдальною, а прикатодна поверхня газоаналізатора - сфероїдальною або конічною.

6. Газоаналізатор за пп. 4, 5, який **відрізняється** тим, що мембрана зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора ребром кришки з перерізом у формі негострого кута.

7. Електрохімічний газоаналізатор, що містить заповнені електролітом камеру з капіляром, а також катод і анод або анодну систему, які мають контакт з електролітом газоаналізатора, при цьому катод і капіляр відокремлені від зовнішнього середовища селективно-проникною мембраною у формі круга, яка притягнута до катода та капіляра і зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора по замкнутій лінії кришкою, яка з'єднана з накидною гайкою і виконана у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні, при цьому поверхня катода спряжена з прикатодною поверхнею газоаналізатора, який **відрізняється** тим, що накидна гайка розміщена в порожнині кришки і з'єднана з нею рухомо, в порожнині накидної гайки розміщені ущільнювальне кільце із заданими модулем пружності та висотою і притягувальний елемент у вигляді шайби, який встановлений на дні накидної гайки і в місці взаємодії з нею має низький коефіцієнт тертя, а мембрана притягнута цим елементом, при цьому крайова частина мембрани затиснута між притягувальним елементом і ущільнювальним кільцем.

(13) C2

(11) 91440

(19) UA

8. Газоаналізатор за п. 7, який **відрізняється** тим, що поверхня катода виконана сферодальною, а прикатодна поверхня газоаналізатора - сферодальною або конічною.

9. Газоаналізатор за пп. 7, 8, який **відрізняється** тим, що мембрана зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора ребром кришки з перерізом у формі негострого кута.

Винахід стосується техніки вимірювання вмісту розчиненого газу в рідких і газових середовищах, призначений в основному для застосування в океанографічній апаратурі і може бути використаний в гірничій, хімічній промисловості, в різних технологічних і екологічних системах вимірювання і контролю вмісту розчиненого газу в досліджуваному середовищі.

Відомий електрохімічний датчик кисню [1] полярографічного типу, що містить корпус, на торці стійки якого встановлений катод. У корпусі виконана камера, заповнена електролітом, в якій розташований анод, який інjektує заряди. Камера з'єднана із каналом підведення електроліту до катода і каналом відведення електроліту, сполучений з вузлом барокомпенсації.

Анод суміщений із стінкою камери і виконаний у вигляді поверхні сферичного сегмента, оберненого увігнутим боком до катода, що має в центрі отвір і сполучений із каналом підведення електроліту. При цьому катод, анод і канал розташовані співісно. Від зовнішнього середовища катод і канал, що підводить електроліт до катода, відокремлені селективною мембраною у формі круга, яка притиснута до катода і стійки корпусу ковпачком за допомогою накидної гайки.

Загальними суттєвими ознаками цього аналога і заявленого технічного рішення є: анод і катод; заповнені електролітом камера з капіляром; сполучення поверхні катода з прикатодною поверхнею датчика; селективно-проникна мембрана, яка притиснута до катода і капіляра кришкою (ковпачком), зв'язаною з накидною гайкою.

Датчик працює за принципом внутрішньої поляризації, тобто потрібний для відновлення молекул кисню потенціал додається катоду за допомогою анода, що знаходиться усередині електролітичної камери. Молекули кисню з досліджуваного середовища проникають через селективно-проникну мембрану і відновлюються на катоді до іонів  $\text{OH}^-$ , які, будучи носіями електричного струму, рухаються під впливом різниці потенціалів між анодом і катодом по капіляру в електролітичну камеру. Таким чином капіляр, що володіє малим поперечним перетином, певною довжиною, і заповнений зарядженими частинками, кількість яких залежить від проникаючих через селективно-проникну мембрану молекул кисню, є разом з катодом чутливим елементом [2], опір якого залежить від кількості в досліджуваному середовищі розчиненого кисню.

Для того, щоб виключити вплив опору камери з електролітом, електрично включеної послідовно з капіляром, сучасні електрохімічні пристрої будують за методом «фіксації напруги» [3], згідно з яким замість одного електрода, що поляризує катод (тобто одного анода), застосовують систему електродів - електрод для інжекції струму і ета-

лонний електрод для підтримки напруги в розчині поблизу робочого електрода. Така електродна система є анодною системою в застосуванні, наприклад, до вимірювального каналу концентрації розчиненого кисню полярографічного типу, наприклад, описаного в [2].

Недоліком даного датчика є наступне. Селективно-проникна мембрана при надяганні кришки морщиться, утворюючи складки, що приводить до порушення герметичності електролітичної камери і, як наслідок, до її отруєння та активного окислення катода, наприклад, при зондуванні сірчановодневої зони Чорного моря. Крім того, просте притиснення мембрани до катода кришкою не забезпечує надійного прилягання мембрани. При збільшенні шару електроліту між мембраною та катодом відбувається скупчування інформаційних іонів безпосередньо під мембраною, а не в капілярі, і тривале розсмоктування їх в капіляр, що приводить до збільшення показника інерції та зниження чутливості датчика і навіть до витoku інформаційних іонів в складки, що приводить до неточного визначення їх кількості, тобто до нестабільності чутливості датчика. Для надійної роботи датчика мембрана повинна бути щільно натягнута на катод, а відповідних заходів в даному технічному рішенні не передбачено.

Найбільш близьким до винаходу по сукупності ознак є електрохімічний газоаналізатор [4], вибраний як прототип для кожного з технічних рішень, що входять до заявленої групи. Прототип містить корпус з камерою, заповненою електролітом, а також катод і анод, що поляризує катод (або замість одного анода - анодну систему з декількох електродів, як, наприклад, в [5]). Анод розташований в камері. Катод розташований на торці стійки, закріпленої на корпусі, яка складає з ним одне ціле. Камера має капіляр, який забезпечує безпосередній контакт катода з електролітом камери. Цей капіляр разом з катодом є чутливим елементом газоаналізатора. На стійці закріплена селективно-проникна мембрана, що відокремлює катод і капіляр від зовнішнього середовища. Мембрана має форму круга, діаметр якого перевищує діаметр торця стійки, і притиснута до катода і стійки за допомогою двохшарової кришки, внутрішній шар якої утворений набрякаючою у воді пластмасою. Кришка сполучена з накидною гайкою. При обертанні гайки кришка опускається по стійці, утворюючи в зазорі між внутрішнім пластмасовим шаром і стійкою складки. Шляхом взаємодії з цими складками (тертям) кришка здійснює одночасне притягання мембрани до катода і капіляра і фіксацію її в приелектродній зоні стійки по замкнутий лінії конічною поверхнею пластмасового шару.

Загальними суттєвими ознаками прототипу і заявленого рішення є: заповнені електролітом камера з капіляром; катод і анод (або анодна сис-

тема), які мають контакт з електролітом; катод і капіляр відокремлені від зовнішнього середовища селективно-проникною мембраною у формі крута, яка притягнута до катода і капіляра і зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора по замкнутій лінії кришкою; кришка зв'язана з накидною гайкою і виконана у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні; поверхня катода сполучена з прикатодною поверхнею газоаналізатора.

Прототип забезпечує стабільність кріплення мембрани і розбирання пристрою, проте проблема натягнення мембрани розв'язується за допомогою підгонки зазора між внутрішнім пластмасовим шаром кришки та бічною поверхнею стійки, де розташовані складки мембрани. Підгонку зазора здійснюють під величину, описану виразом

$$D + 3\delta < \Phi \leq D + 6\delta,$$

де  $D$  - діаметр циліндричної стійки;

$\delta$  - товщина селективно-проникної мембрани;

$\Phi$  - діаметр внутрішньої циліндричної поверхні кришки, утвореної пластмасовим шаром.

Складання прототипу здійснюють таким чином. Після заправки електролітичної камери (із забезпеченням крапельки електроліту над капіляром) на торець стійки кладуть мембрану. Двошарову кришку надягають на торець стійки так, щоб мембрана в зоні над катодом не утворила складок, і обертають накидну гайку. При цьому мембрана в результаті деформації кришкою складається в зазорі між циліндричною поверхнею стійки та внутрішньою циліндричною поверхнею кришки. Створені складки утворюють як би потовщення мембрани на величину  $3\delta$ . Конічна краєва частина кришки захоплює це потовщення, і в результаті відбувається натягнення мембрани на катод. Таким чином, за рахунок сил тертя між пластмасовим шаром кришки і мембраною забезпечується її захоплення та притиснення до катода. Закінчується установка мембрани в пристрій її фіксацією конічною придонною частиною кришки до стійки.

Прототипу властиві технічні суперечності, які обумовлюють його недоліки:

По-перше, для нормальної роботи пристрою мембрана повинна бути натягнута на катод без складок. Проте це натягування мембрани здійснюється саме шляхом створення її складок - в зазорі між кришкою і стійкою. Таке штатне формування необхідних складок в зазорі обумовлює вірогідність появи і неприпустимих складок - над катодом. Відзначимо, що забезпечення необхідного розміру зазора не спричиняє за собою автоматичного забезпечення відсутності складок мембрани над катодом.

По-друге, технічна суперечність міститься і у вимозі до фрикційних властивостей внутрішнього пластмасового шару кришки. Коефіцієнт тертя цього шару повинен бути достатньо високим, щоб забезпечити натягнення мембрани на прикатодну поверхню газоаналізатора, оскільки це натягнення здійснюється тертям шляхом захоплення мембрани пластмасовим шаром кришки. Й одночасно, коефіцієнт тертя цього пластмасового шару повинен бути достатньо низьким, щоб не допустити розривів мембрани при її натягуванні (для цього навіть рекомендовано змочувати пластмасовий

шар водою).

Із-за перелічених недоліків не завжди забезпечуються головні вимірювальні параметри пристрою - чутливість і показник інерції.

Недоліком є і наявність капілярів, які утворюють складки мембрани в зазорі між пластмасовим шаром кришки і стійкою. Як би не стискала набрякаюча пластмаса складки мембрани, капіляри повністю не усуваються, тому необхідно контролювати герметичність пристрою. Цей контроль здійснюється дією електричного потенціалу на досліджуване середовище - за відсутності герметизації така дія приводить до зміни вихідного сигналу аналізатора. Для забезпечення гарантованої герметизації прототипу необхідне прийняття додаткових заходів по ущільненню мембрани в місці її фіксації в прикатодній зоні.

Крім того, при набуханні пластмасового шару стиснення матеріалу мембрани в зазорі настільки велике, що, як відмічено в описі прототипу, сліди клиновидних складок мембрани віддруковуються на пластмасовому шарі. Через це, по-перше, щоб зняти кришку і не поламати при цьому стійку, необхідно використовувати спеціальний пристрій, який створює зусилля на фланець кришки, направлене до катода. По-друге, кожного разу при зміні відпрацьованої мембрани необхідно допрацьовувати пластмасовий шар кришки - розточувати під необхідний діаметр. Здійснити цю підгонку зазору (тобто забезпечити потрібне формулою прототипу співвідношення внутрішнього діаметра кришки, діаметра стійки і товщини мембрани) достатньо складно із-за мікронних допусків, до того ж сучасні мембрани, що забезпечують хорошу чутливість, менше 8мкм, мають дуже маленьку товщину. При нерівномірності набухання пластмаси при зміні відпрацьованої мембрани необхідно також допрацьовувати і фігурний профіль пластмасового шару (конусність біля дна кришки), що фіксує мембрану в прикатодній зоні, що також складно виконати.

Складно зробити і додаткові заходи герметизації прототипу - ущільнити мембрану в місці її фіксації.

Як вказано в описі, внутрішній пластмасовий шар кришки може бути утворений заливкою відповідним компаундом. Але ця технологія є довгою, оскільки вимагає два-три тижні витримки в дистильованій воді вже готового пристрою, та незручною, і також вимагає дороблення полімеризованого компаунда при перезаправці мембрани.

Таким чином, недоліками прототипу є: вельми складне забезпечення чутливості та показника інерції пристрою, його герметичності, низька технологічність виготовлення пристрою, а також велика витрата матеріалу мембрани.

У основу винаходу поставлене завдання створення електрохімічного газоаналізатора, відмітні ознаки якого обумовлюють технічний результат - спрощення забезпечення основних метрологічних характеристик - чутливості і показника інерції.

Додатковим технічним результатом винаходу є надійне забезпечення герметизації електролітичної камери і економія матеріалу мембрани.

Поставлене завдання розв'язується тим, що в заявленій групі винаходів, згідно з першим варіан-

том, в електрохімічному газоаналізаторі, що містить заповнені електролітом камеру з капіляром, а також катод і анод або анодну систему, які мають контакт з електролітом газоаналізатора, при цьому катод і капіляр відокремлені від зовнішнього середовища селективно-проникною мембраною у формі круга, яка притягнута до катода та капіляра і зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора по замкнутій лінії кришкою, яка з'єднана з накидною гайкою і виконана у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні, причому поверхня катода сполучена з прикатодною поверхнею газоаналізатора, новим є те, що мембрана притягнута дном кришки, при цьому крайова частина мембрани затиснута між дном кришки і розміщеним в порожнині кришки ущільнювальним кільцем із заданими модулем пружності та висотою.

Другий варіант винаходу відрізняється від першого тим, що кришка безпосередньо не сполучена з накидною гайкою, а зв'язана з нею, і в місці взаємодії з мембраною має низький коефіцієнт тертя, при цьому новим у винаході є те, що кришка рухомо з'єднана з розміщеним в її порожнині притягувальним елементом, який з'єднаний з накидною гайкою і виконаний у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні, мембрана притягнута цим елементом, при цьому крайова частина мембрани затиснута між дном притягувального елемента і розміщеним в порожнині притягувального елемента ущільнювальним кільцем із заданими модулем пружності та висотою.

Третій варіант відрізняється від першого варіанта тим, що новим у винаході є: накидна гайка розміщена в порожнині кришки і з'єднана з нею рухомо, в порожнині накидної гайки розміщені ущільнювальне кільце із заданими модулем пружності та висотою і притягувальний елемент у вигляді шайби, який встановлений на дні накидної гайки і в місці взаємодії з нею має низький коефіцієнт тертя, мембрана притягнута цим елементом, при цьому крайова частина мембрани затиснута між притягувальним елементом і ущільнювальним кільцем.

Згідно з винаходом поверхня катода переважно виконана сфероїдальною, а прикатодна поверхня газоаналізатора - сфероїдальною або конічною. Мембрана зафіксована на прикатодній поверхні переважно ребром з перетином у формі негострого кута.

Відмінності заявленого пристрою відносяться до особливостей захоплення крайової частини мембрани, притягання мембрани до катода і герметизації пристрою. Захоплення та притягання мембрани здійснюються шляхом затиску її крайової частини, яка, на відміну від прототипу, вільно розпрямлена і розташована між притягувальним елементом і ущільнювальним кільцем. У винаході не тільки не передбачене утворення складок мембрани, але і вжиті заходи до запобігання їх. При цьому ущільнювальне кільце має задані модуль пружності та висоту, що дозволяє докласти зусилля, що забезпечує не тільки надійний затиск крайової частини мембрани при її натягуванні на прикатодну поверхню, але і дозволяє нормувати

розтягування мембрани - відбувається зміна геометрії однієї ущільнювальної поверхні (мембрани-плівки) під дією іншої ущільнювальної поверхні (прикатодної поверхні газоаналізатора), причому зміна висоти кільця рівна зміні радіуса мембрани з моменту її розтягання. Традиційно застосовані ущільнювальні кільця не виконують такої функції і не використовуються по такому призначенню, вони лише усувають зазор між ущільнювальними поверхнями, наприклад, між фланцями. Сумісний прояв цих двох властивостей знову введеного елемента пристрою - ущільнювального кільця - підсилює надійність захоплення крайової частини мембрани при натягуванні мембрани на катод - чим тугіше натягування мембрани, тим сильніше захоплення її кращої частини. Крім цього, в процесі натягування мембрани кільце здійснює і своє пряме призначення - ущільнює, збільшуючи гарантію герметизації електролітичної камери.

Винахід пояснюється за допомогою фігур 1-3, які ілюструють відповідно 1-3 варіанти заявленого винаходу. Електрохімічний аналізатор по першому варіанту (фіг. 1) містить електролітичну камеру 1 з капіляром 2, що виходить на поверхню газоаналізатора. Камера і капіляр заповнені електролітом. Пристрій містить анод 3 (або анодну систему), що безпосередньо контактує з електролітом камери, і катод 4, який встановлений на поверхні газоаналізатора в зоні виходу капіляра. Від зовнішнього середовища катод і капіляр відокремлює селективно-проникна мембрана 5 у формі круга, яка притягнута до катода та капіляра і зафіксована на прикатодній поверхні газоаналізатора. Мембрана притягнута і зафіксована кришкою 6 у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні, яка з'єднана з накидною гайкою 7. Мембрана притягнута за допомогою своєї крайової частини, яка розміщена між дном кришки і ущільнювальним кільцем 8, яке розташоване в порожнині кришки і має задані модуль пружності та товщину. Фіксація мембрани забезпечується кришкою по замкнутій лінії ребром у формі негострого кута або поверхнею обертання, як в прототипі (конусоподібною поверхнею пластмасового шару). Провідники 9, 10 призначені для знімання вихідного сигналу з анода 3 і катода 4. Кількість провідників залежить від кількості електродів в анодній системі. Провідники підключені до реєстратора 11 вихідного сигналу газоаналізатора.

Пристрій може містити не один капіляр, а декілька, як в [2]. Конструкція катода може мати різну форму - з одним (як зображено на фіг. 1-3) або декількома отворами для підведення до нього електроліту. Катод може бути виконаний суцільним, як в [2, 5], тоді підведення електроліту здійснюється через отвори або щілину в прикатодній поверхні газоаналізатора. Катод може бути виконаний перфорованим (сітчастим) і розташовуватися не тільки в торцевій частині газоаналізатора, але і, наприклад, на його бічній поверхні, як в датчику кисню Маккерета. Катод може бути встановлений на вставці, як в пристрої [5], тоді капіляр є або щілиною навколо вставки, або капілярним шаром, утвореним мембраною та робочою поверхнею між катодом і щілиною. Прикатодна поверхня

і сполучена з нею поверхня катода можуть бути виконані, як в прототипі, плоскими. На фіг. 1-3 зображені приклади виконання, в яких корпус газоаналізатора (у якому виконана камера 1 з капіляром 2) виготовлений з електроізоляційного матеріалу, при цьому анод 3 розміщений в камері. Проте корпус газоаналізатора може бути виконаний електропровідним, в цьому випадку анодом є сам корпус, при цьому катод електрично ізольований від корпусу-анода і контактує з ним за допомогою електроліту камери і капіляра [5].

У основі роботи запропонованого газоаналізатора лежить відомий принцип дії перетворювачів полярографічного типу, у тому числі і прототипу. Сутність винаходу пояснюється за допомогою технології збірки заявленого пристрою з посиланням на фіг. 1.

На корпус газоаналізатора встановлюють ущільнювальне кільце 8, причому висота ущільнювального кільця задана такою, щоб верхня його межа в нестислому стані знаходилася вище за катод 4 і вихід капіляра 2. Електроліт через капіляр заливають в камеру 1 так, щоб усередині останньої не було бульбашок, а простір усередині ущільнювального кільця 8 було заповнене електролітом «з гіркою». Потім зверху кладуть селективно-проникну мембрану 5, при цьому її крайова частина в розпрямленому вигляді вільно лягає на ущільнювальне кільце 8. Встановлюють кришку 6 - кладуть її дно на крайову частину мембрани. Накидають гайку 7 і починають обертати її, притягаючи кришку і затискаючи, тим самим, крайову частину мембрани між дном кришки та кільцем 8. Модуль пружності кільця заданий (шляхом підбору) таким, щоб у момент торкання мембрани катода її крайова частина була б вже надійно захоплена між дном кришки та кільцем. Після того, як мембрана торкнеться катода 4, вона починає витягуватися, облягаючи катод і робочу поверхню газоаналізатора. Надлишки електроліту з-під мембрани вичавляється через капіляр 2 в електролітичну камеру 1. Оскільки газоаналізатор призначений в основному для застосування в океанографічній апаратурі, тиск компенсуватиметься барокомпенсатором, наприклад, як в [1]. Натягування мембрани продовжуватиметься до тих пір, поки кришка 6 не зафіксує її надійно на робочій поверхні ребром. Після етапу фіксації мембрани збірка пристрою закінчена.

На відміну від прототипу, в запропонованому пристрої нормується утримання мембрани з одночасною герметизацією електролітичної камери вже на першому етапі збірки, коли мембрана ще не деформована, тому після надягання кришки складок мембрани немає.

Застосування ущільнювальних кілець в електрохімічних газоаналізаторах відоме. Наприклад, опис прототипу містить посилання на амперометричний датчик кисню, що містить гумове ущільнювальне кільце круглого перетину. Проте в цьому амперометричному датчику кільце і проточка служать для ущільнення і фіксації селективно-проникної мембрани одночасно, що різко звужує температурний діапазон експлуатації датчика, наприклад, на сонці в польових умовах. Датчик

виходить з ладу і в результаті треба перезаправляти мембрану та переградувати прилад. Це пов'язано з тим, що частина рідини, що залишилася між гумовим ущільнювальним кільцем, мембраною і робочою поверхнею датчика при нагріванні розширюється і піднімає мембрану над катодом, що приводить до падіння чутливості приладу - частина відновлених молекул кисню просто не потрапляє в капіляр, залишаючись під мембраною.

При градуванні та перевірці вимірювальних каналів розчиненого у воді кисню його значення у воді задають, використовуючи рівняння Вейса при тривалому барботуванні, задаючи в термостаті температуру від 6-7°C до максимально можливої [6]. У методиці періодичної перевірки вимірників кисню, затвердженій Всесоюзним науково-дослідним інститутом автоматизації засобів метрології [7] і в інструкції по перевірці цих вимірників, затвердженій Морським гідрофізичним інститутом НАН України [8], нагрів передбачають тільки до 28-30°C, не вище, а для дослідження середовища в південних водоймищах без додаткових заходів температурної компенсації або барозахисту вимірювальні канали розчиненого у воді кисню взагалі застосовувати не можна. Тому в прототипі задля запобігання відлипанню від катода, мембрана фіксується в безпосередній близькості біля нього.

У прототипі мембрана стабільно фіксується, але недостатньо ущільнюється із-за наявності складок і відсутності прямих заходів до ущільнення, що приводить до необхідності неодноразової дозаправки газоаналізатора електролітом в процесі його експлуатації, ускладнюючи технологію обслуговування.

На відміну від прототипу, в запропонованому пристрої процеси захоплення мембрани і ущільнення камери суміщені, причому натягнення мембрани супроводжується посиленням її притиснення до ущільнювального кільця. Це гарантує герметизацію пристрою.

У реальних умовах, особливо при дослідженні водоймищ, які містять речовини, що сильно окисляють, як сірководень, наприклад, при дослідженні гідрохімічних параметрів Чорного моря, проблемі герметизації подібних аналізаторів необхідно приділяти особливу увагу, інакше електроліт в камері забрудниться і електроди просто окислюватимуться - прилад вийде з ладу. З цієї причини бажано перевірити герметизацію камери вже на перших етапах збірки газоаналізатора - якість ущільнювального кільця, цілісність мембрани, і вжити заходи ще до початку етапу фіксації плівки-мембрани. Звичайне це робиться дією електричного струму на аналізоване середовище, спостерігаючи за вихідним сигналом газоаналізатора - чи є електричний витік в статистиці. Якщо електричного витоку немає, то газоаналізатор вважають герметичним і можна фіксувати мембрану, якщо ні - необхідно або підтягати накидну гайку, або замінити ущільнювач, або замінити мембрану. Заявлений пристрій дозволяє реалізовувати ці технологічні прийоми легко і повною мірою.

Другий варіант винаходу (фіг. 2) відрізняється від першого тим, що функції притягання мембрани

і її фіксації виконують різні елементи. Як і по першому варіанту, електрохімічний газоаналізатор містить електролітичну камеру 1 з капіляром 2, анод 3, катод 4, селективно-проникну мембрану 5 і кришку 6, що фіксує мембрану на прикатодній поверхні газоаналізатора по замкнутій лінії. При цьому в місці взаємодії з мембраною кришка має низький коефіцієнт тертя. Зменшення тертя в місці фіксації мембрани кришкою може бути досягнуте, наприклад, полірою кришки до необхідної чистоти поверхні або мащенням кришки з подальшим видаленням мастила з мембрани після складання пристрою. Пристрій містить накидну гайку 7. У порожнині кришки 6 розміщений знову введений притягувальний елемент 8 у вигляді перевернутого стакана з осьовим отвором в дні. Кришка 6 і притягувальний елемент 8 з'єднані рухомо. Це з'єднання може бути реалізовано по-різному: прямим надяганням кришки на притягувальний елемент з підпружинюванням і замиканням, або це може бути байонетне з'єднання, різьбове і т.п. У винаході застосоване різьбове з'єднання. Накидна гайка 7 з'єднана з притягувальним елементом 8. У порожнині елемента 8 розташоване ущільнювальне кільце 9 із заданими модулем пружності та висотою. Мембрана 5 притягнута до катода і капіляра елементом 8 за допомогою гайки 7 за рахунок того, і що крайова частина мембрани затиснута між дном притягувального елемента і ущільнювальним кільцем 9, яке має підвищений діапазон стисливості. Провідники 10, 11 знімають вихідний сигнал з анодної системи і катода і підключені до реєстратора 12 вихідного сигналу газоаналізатора.

Пристрій збирають таким чином. На ущільнювальне кільце 9, на якому вільно розміщена крайова частина мембрани 5, встановлюють дно притягувального елемента 8. Встановлюють накидну гайку 7 і обертають її, здійснюючи процес герметизації електролітичної камери з капіляром. При подальшому закручуванні накидної гайки відбувається притягання мембрани до прикатодної поверхні газоаналізатора. Мембрана натягається на катод. Здійснюють контроль електричного витоку за вищевикладеним методом електронної перевірки мембрани на герметичність. Після такого попереднього контролю пристрою встановлюють кришку 6 - накручують її на елемент 8. При цьому ребром кришки мембрана фіксується на прикатодній поверхні газоаналізатора по замкнутій лінії.

Перший варіант винаходу простіше, ніж другий - в першому функції притягання та фіксації мембрани здійснює одна деталь - кришка (яка сполучена з накидною гайкою). У другому варіанті притягання мембрани проводить елемент 8, а фіксацію мембрани - кришка 6. За рахунок цього забезпечується зручність контролю якості установки мембрани в пристрій і гарантоване досягнення цієї необхідної якості. За технологією зборки спочатку контролюють процес натягнення мембрани (це візуально доступно, оскільки кришка на цьому етапі не встановлена) - контролюють правильність укладання мембрани на ущільнювальне кільце, не допускаючи ексцентричності. Після етапу притягання мембрани перевіряють електричний витік. Потім проводять фіксацію мембрани. Оскільки

фіксація є окремим етапом зборки, і кришка здійснює тільки цей етап, момент фіксації мембрани більш відчутний, чим в першому варіанті або в прототипі. Тобто, якість фіксації по другому варіанту винаходу вище. Після фіксації мембрани знову контролюють електричний витік - чи не була продавлена мембрана кришкою. Таким чином, пристрій володіє високою технологічністю зборки, високими експлуатаційними якостями і забезпечує надійність герметизації.

У третьому варіанті винаходу функції притягання мембрани і її фіксації також виконують різні елементи. Відмінності цього пристрою від двох попередніх полягають в наступному: газоаналізатор містить (фіг. 3) електролітичну камеру 1 з капіляром 2, анод 3, катод 4, селективно-проникну мембрану 5 і кришку 6, що фіксує мембрану на прикатодній поверхні газоаналізатора по замкнутій лінії ребром. Пристрій містить накидну гайку 7, яка розміщена в порожнині кришки 6 і з'єднана з нею рухомо (по різі). У порожнині накидної гайки 7 розміщені притягувальний елемент 8 у вигляді шайби, яка встановлена на дні накидної гайки, і ущільнювальне кільце 9 із заданими модулем пружності та висотою. При цьому елемент 8 в місці взаємодії з гайкою 7 має низький коефіцієнт тертя. Зменшення тертя в місці взаємодії притягувального елемента 8 з дном накидної гайки 7 може бути досягнуте, наприклад, установкою між взаємодіючими поверхнями відповідної прокладки (наприклад, з фторопласту). Мембрана притягнута елементом 8, при цьому крайова частина мембрани затиснута між елементом 8 і ущільнювальним кільцем 9. Провідники 10, 11 знімають вихідний сигнал з анодної системи і катода і підключені до реєстратора 12 вихідного сигналу газоаналізатора.

В порівнянні з другим, третій варіант винаходу простіше - притягувальний елемент виконаний у вигляді шайби. Перевагою також є спрощення технології виготовлення кришки, оскільки до неї не пред'являється вимога низького коефіцієнта тертя в місці фіксації мембрани. Це пояснюється наступним. Особливість постановки кришки і накидної гайки в цьому варіанті газоаналізатора (гайка встановлена по різі на корпусі і кришка встановлена по різі на гайці) дозволяє застосувати технологічний прийом - нерізне з'єднання кришки-накидна гайка виконують з меншим кроком, ніж нерізне з'єднання гайка-корпус газоаналізатора. На заключному етапі зборки, коли вже здійснені герметизація газоаналізатора і притягання мембрани, а також встановлена кришка, забезпечують нерухомість кришки щодо корпусу газоаналізатора (наприклад, за допомогою рухомих щодо один одного лещат) і проводять додаткове закручування накидної гайки. При цьому із-за різного кроку нарізних з'єднань подовжнє переміщення накидної гайки щодо корпусу відбувається швидше, ніж переміщення гайки щодо кришки. Таким чином, мембрана фіксується, як і в першому варіанті винаходу, без вірогідності її скручування кришкою, тому спеціальних вимог до якості поверхні кришки не пред'являється.

Заявлене переважне виконання поверхні катода і сполученої з нею прикатодної поверхні, а

також переважний метод фіксації мембрани на прикатодній поверхні пояснюються наступним.

Як вже зазначалося, поверхня катода і прикатодна поверхня можуть бути плоскими. Проте така їх форма приводить до ефекту коливання мембрани при збільшенні швидкості зондування. Запропоновано, що відомо в рівні техніки, виконати поверхню катода сфероїдальною, а прикатодну поверхню - сфероїдальною або конічною. Це дозволяє зменшити вібрацію мембрани при набіганні швидкого потоку, додати їй жорсткість, забезпечивши тим самим надійність роботи газоаналізатора в умовах швидкісного зондування. Окрім цього, таке виконання вказаних поверхонь дозволяє, при заданому діаметрі осевого отвору дна кришки, висунути катод з мембраною за межі кришки в досліджуване середовище, забезпечивши необхідні умови обтікання під час зондування.

Також запропоновано фіксувати мембрану ребром отвору дна кришки, причому ребро має поперечний перетин у формі негострого кута. По-перше, ребро створює збільшення зусилля на одиницю площі. По-друге, при такій посиленій фіксації форма ребра у вигляді негострого, переважно тупого (фіг. 1-3), кута створює найбільш сприятливі умови для запобігання передавлювання мембрани кришкою, забезпечення її цілісності.

Використані джерела:

1. Пат. № 14197 Україна, МКИ<sup>3</sup> G01N 27/46. Електрохімічний датчик кисню/ Ю.Л. Внуков, І.О. Воронезский, С.А. Лавров, М.Е. Рабинович (СССР). - № 3906443/SU; Заявлено 06.06.85, опубл. 25.04.97, Бюл. № 2.

2. Кирющенко И.Г. «Некоторые конструктивно-технологические и метрологические особенности измерительного канала концентрации растворённого кислорода полярографического типа». В сб. «Системы контроля окружающей среды». МГИ НАН Украины, Севастополь, 2002 г.

3. Хоровиц П., Хилл У. Искусство схемотехники - Под ред. канд. тех. наук М.В. Гальперина - М.: Мир, 1984. - Т.2 - 590 с.

4. Пат. №14163 Україна, МКИ<sup>3</sup> G01N 27/416. Електрохімічний газоаналізатор/ Ю.Л. Внуков, М.Е. Рабинович, І.О. Воронезский (Україна). - № 4427658/SU.; Заявлено 19.05.88, опубл. 25.04.97, Бюл. №2. - прототип.

5. Пат. №74422 Україна, МКИ<sup>3</sup> G01N 27/28, G01N 27/48. Цифровий перетворювач концентрації розчиненого кисню полярографічного типу/ І.Г. Кірющенко (Україна). - № 2003098113; Заявлено 01.09.2003, опубл. 15.12.2005, Бюл. №12, Пріор. 01.09.2003.

6. УРИЕ. 416413.001РЭ. Установка для градуировки измерительных преобразователей концентрации растворенного в воде кислорода и показателей активности ионов водорода воды (pH). Руководство по эксплуатации.

7. МИ 952-85. Методические указания. ГСИ. Измерительные каналы концентрации растворенного в морской среде кислорода океанографических измерительных систем. Методика поверки.

8. УРИЕ. 410640.002ДЗ. Океанографические измерительные комплексы. Инструкция по поверке.

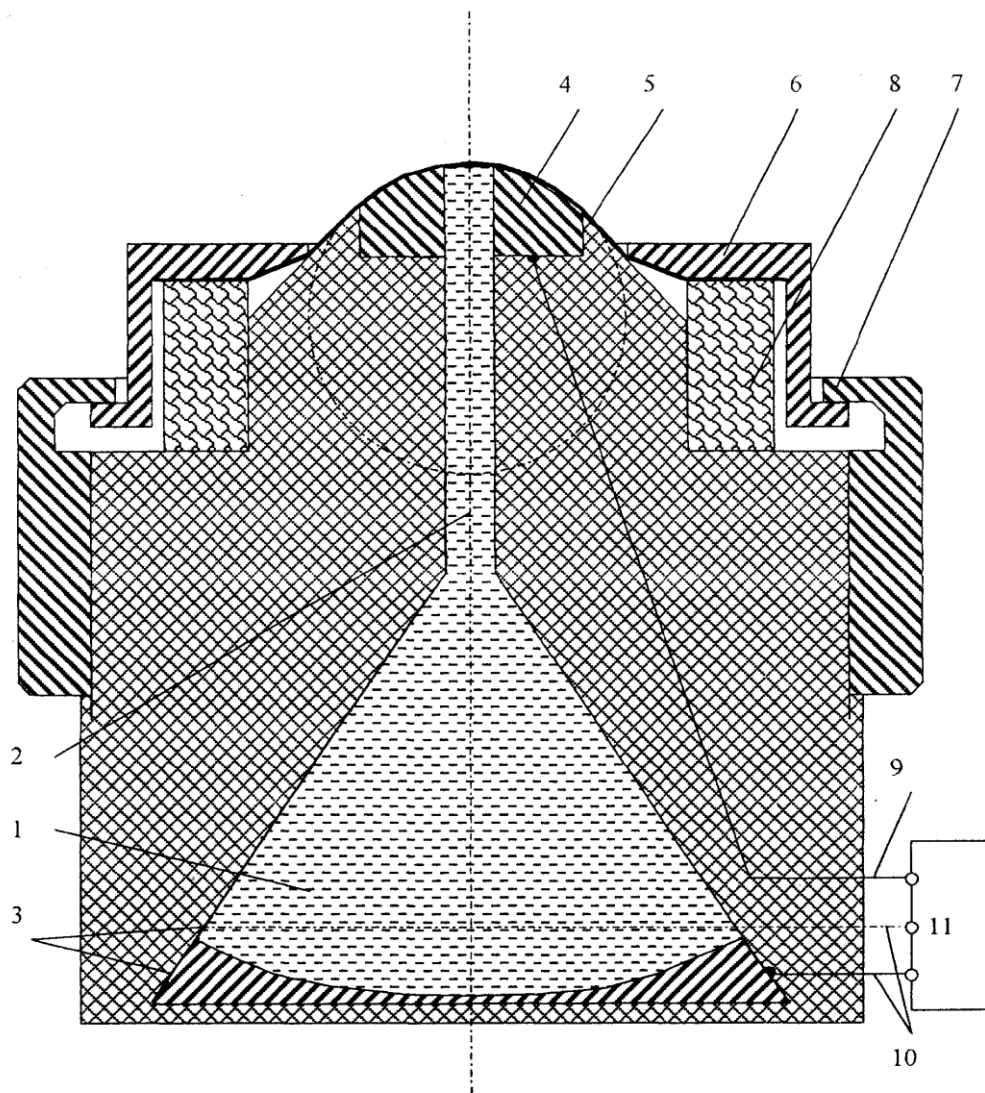


Fig. 1



17

91440

18

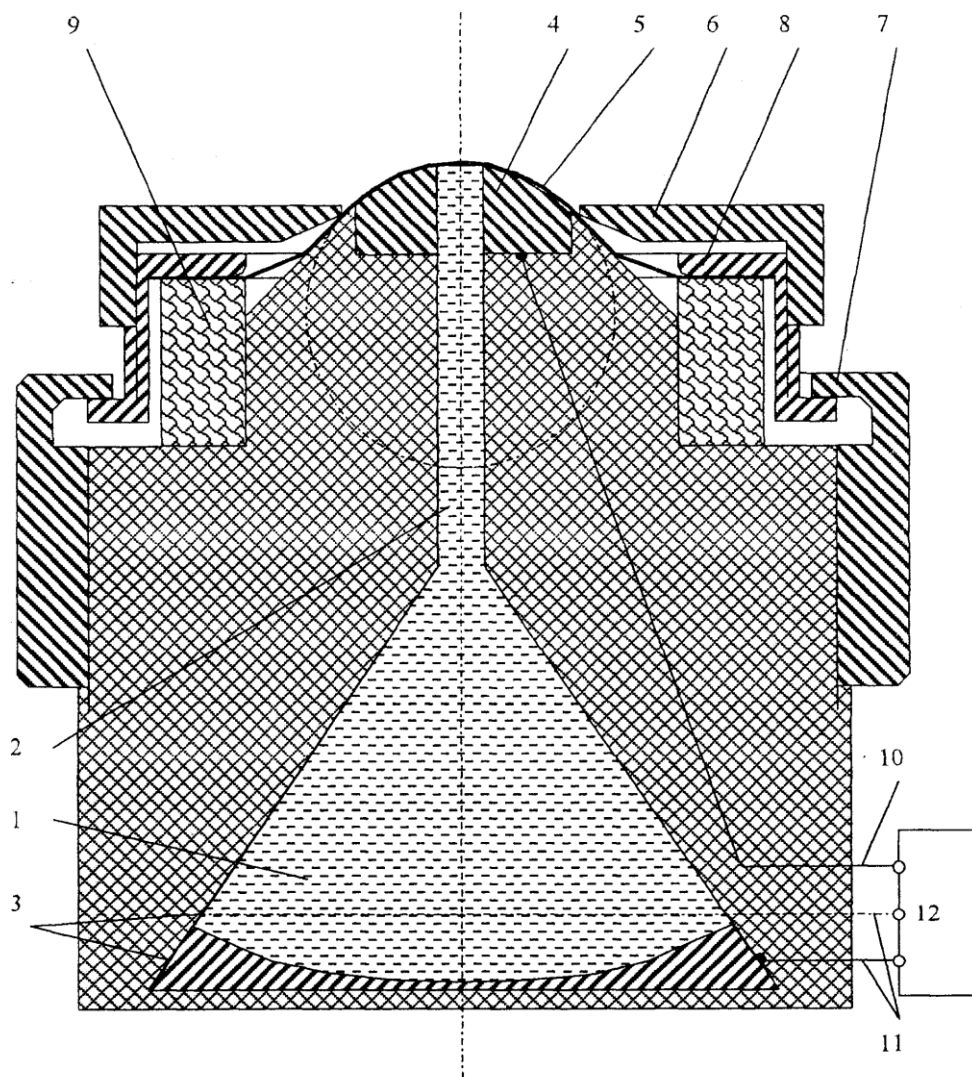


Fig.2

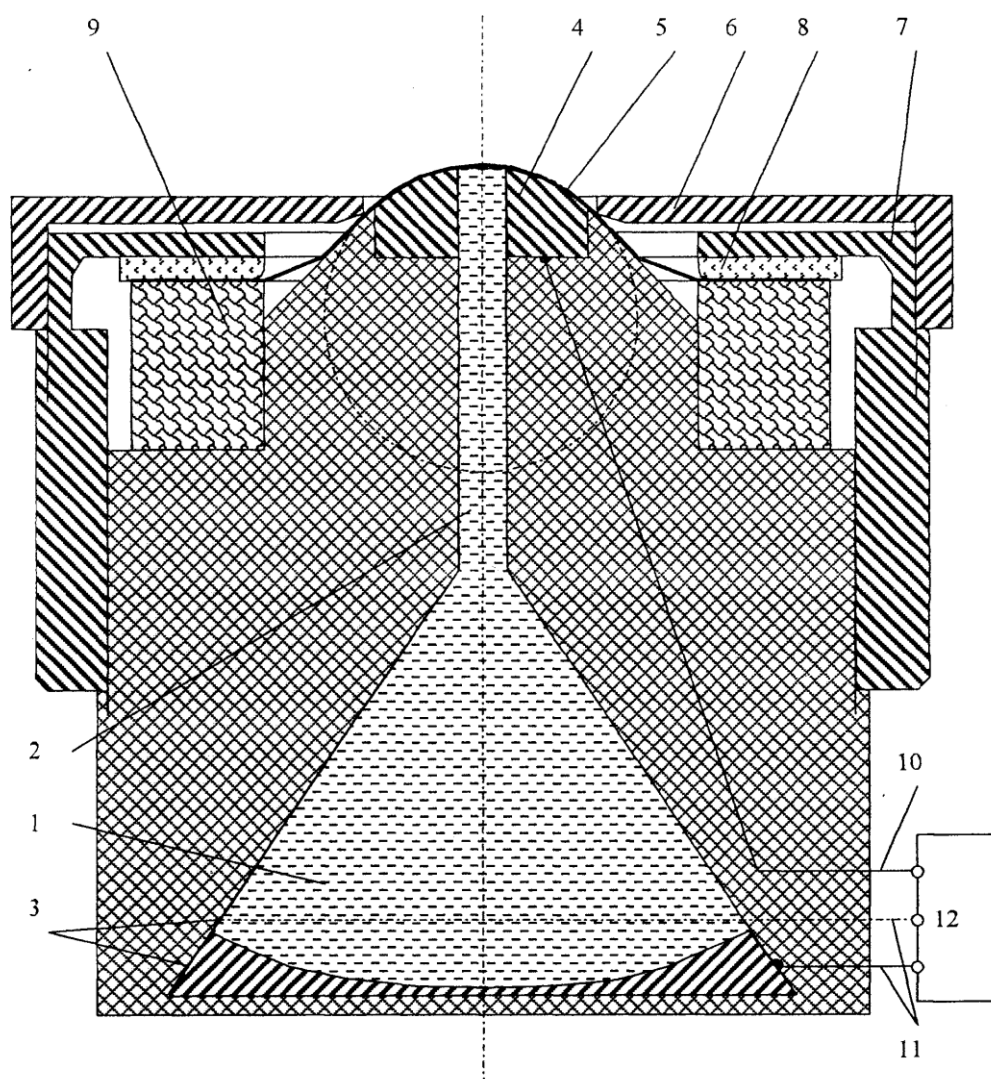


Fig.3