

*Міністерство освіти і науки України*  
*Національний технічний університет України*  
*«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»*  
Хіміко-технологічний факультет  
Кафедра технології електрохімічних виробництв

О.В.Лінючева, А.І. Кушмирук, О.І. Букет

**Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з ОК**  
**«Моніторинг навколишнього повітряного середовища найновішими**  
**сенсорними системами»**

*для здобувачів ступеня магістр за спеціальністю*  
*161 «Хімічні технології та інженерія»*

Затверджено на засіданні кафедри ТЕХВ

Протокол № 1 від 02.09.2024 р.

Київ - 2024

О.В. Лінючева, Кушмирук А.І., Букет О.І. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з дисципліни МОНІТОРИНГ НАВКОЛИШНЬОГО ПОВІТРЯНОГО СЕРЕДОВИЩА НАЙНОВІШИМИ СЕНСОРНИМИ СИСТЕМАМИ [Електронний ресурс]: для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів».- Електронні текстові дані (1 файл: 2,9 Мб). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 88 с.

### Електронне навчальне видання

*Лінючева Ольга Володимирівна, д.т.н., професор  
Кушмирук Андрій Іванович, к.т.н., ст.. викладач  
Букет Олександр Іванович, к.т.н., доцент*

## *Лабораторна робота №1*

### **Встановлення характеристик сенсорів для визначення вмісту спирту в повітряному середовищі амперметричного типу**

**Мета роботи:** Дослідити характер залежності вихідного сигналу сенсора від поляризації робочого електроду. Визначити оптимальне значення робочого діапазону потенціалів.

#### **1.1 ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

Зростання небезпеки масштабного забруднення обумовило потребу в створенні високочутливих і доступних аналітичних приладів для моніторингу навколишнього середовища. Ефективність заходів його захисту від забруднень домішками техногенного характеру визначається надійністю технічних засобів екологічного моніторингу, що переважно базуються на хімічних сенсорах.

Терміном «хімічний сенсор» чи «сенсор» називають чутливий елемент, що безпосередньо реагує на зміну вмісту певного компонента в аналізованій суміші. При цьому сигнал, що генерується внаслідок роботи сенсора, за величиною функціонально зв'язаний з вмістом визначуваного компонента. Сенсори можуть працювати за хімічними принципами, коли аналітичний сигнал виникає внаслідок хімічної взаємодії визначуваного компонента з чутливим шаром, що складається зі специфічної хімічної речовини, чи за фізичними принципами, коли вимірюються фізичні параметри: поглинання чи відображення світла в різних областях спектра, електро- або теплопровідність, маса зі зміною концентрації визначуваного компонента.

Серед хімічних сенсорів перевагу надають пристроям з електричною природою аналітичного сигналу, який формується під дією визначуваного компонента. Саме до таких пристроїв відносяться електрохімічні сенсори, що складають до 80 % світового парку технічних засобів моніторингу повітряного середовища.

В основі роботи електрохімічних сенсорів лежить залежність вольт-амперних характеристик електрохімічної комірки від концентрації визначуваного компоненту газової суміші, яка знаходиться в динамічній рівновазі з електрохімічною системою комірки.

Електрохімічні сенсори відрізняються високою чутливістю, швидкодією та селективністю. Електричний сигнал, що формується, зручний для реєстрації та обробки, а також дає можливість отримувати дані про механізм хімічної реакції у аналізованих середовищах. Перевагою сенсорів даного типу є низька вартість, невелика енергоємність, простота експлуатації.

Електрохімічні сенсори, які використовуються в газовому аналізі, поділяються на вольт-амперметричні, потенціометричні, кулонометричні та кондуктометричні. Кожний із них має певні переваги та обмеження у використанні. При проведенні аналізу можуть реєструватися наступні параметри електрохімічної системи: граничний дифузійний струм, потенціал, кількість електрики, електропровідність.

Вольт-амперметричні сенсори є найпоширенішими із усіх різновидів електрохімічних сенсорів. Аналітичні вимірювання можуть проводитися при лінійнозмінній чи постійній напрузі з реєстрацією струмового сигналу, величина якого залежить від концентрації визначуваного компоненту. У газовому аналізі використовуються амперметричні сенсори, у яких підтримується постійний потенціал робочого електрода, який відповідає області граничного дифузійного струму визначуваної речовини. Згідно

першого закону Фіка величина граничного дифузійного струму в струмових одиницях визначається за рівнянням:

$$I = \frac{zFSDC_0}{\delta}, \quad (1.1)$$

Де  $I$  – модульне значення струмового сигналу сенсора,  $z$  – кількість електронів у реакції відновлення чи окислювання визначуваного компонента на робочому електроді,  $D$  – коефіцієнт дифузії визначуваного компонента в повітрі,  $\delta$  – товщина дифузійного шару газу, а  $S$  – площа поверхні робочого електроду сенсора,  $C_0$  – концентрація визначуваного компонента. Параметри  $z$ ,  $F$ ,  $D$  – є сталими для даного визначуваного компонента газової суміші,  $S$  є сталою величиною для даного амперметричного сенсору, а  $\delta$  є для нього фіксованою функцією швидкості руху аналізованого середовища, тому їх можна об'єднати в один коефіцієнт  $K$  – коефіцієнт перетворення сенсора.

Амперметричні сенсори відрізняються від інших пристроїв, заснованих на вольт-амперметрії (полярографія, обертовий дисковий електрод тощо) автономністю, мініатюрністю, довгостроковою експлуатацією без обслуговування. Перевагами амперметричних сенсорів є можливість точного та швидкого визначення широкого спектру електрохімічно активних газів в інтервалі концентрацій від  $10^{-1}$  до  $10^{-9}$  моль/л. Такий тип електрохімічних сенсорів не потребує постійного обслуговування та вирізняється мініатюрністю, низьким енергоспоживанням, тривалим терміном експлуатації, високою точністю вимірювань в діапазоні двох-трьох порядків концентрацій визначуваних газів та відносною дешевизною.

За принципом дії амперметричні сенсори можна поділити на два типи: двоелектродні – гальванічного типу та триелектродні – із зовнішнім джерелом напруги. На сенсорах першого типу постійна величина потенціалу

індикаторного електрода підтримується за допомогою малополяризованого допоміжного електрода, а на сенсорах другого типу – за допомогою зовнішнього потенціостатуючого пристрою.

Більш поширеним конструктивом газового амперметричного сенсора є трьохелектродний варіант, схема якого зображена на рисунку 1.1. Визначуваний газ з оточуючого середовища через отвір у корпусі та гідрофобну пористу мембрану дифундує на газодифузійний робочий електрод.

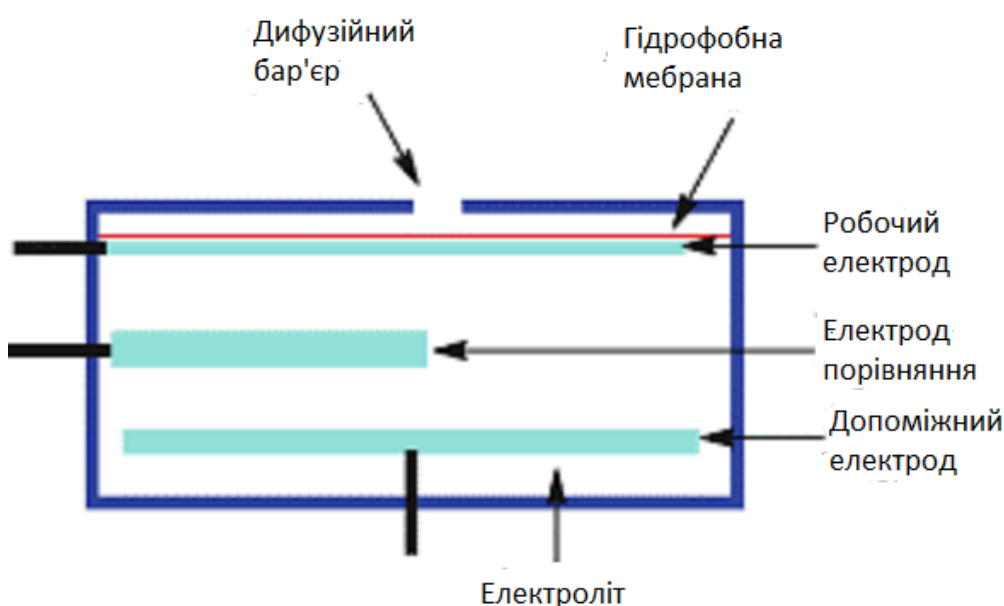


Рисунок 1.1. Схема трьохелектродного сенсора амперметричного типу

Цей електрод виготовляють, зазвичай, з платинової черні, яка за допомогою емульсії політетрафторетилену за температури біля  $300^{\circ}\text{C}$  фіксується на пористій тефлоновій мембрані товщиною 0,15 – 0,20 мм. Аналогічно виконані електрод порівняння та допоміжний електрод, між якими містяться просочені електролітом сепаратори. Зовнішнім потенціостатуючим пристроєм на робочому електроді підтримується задане значення потенціалу по відношенню до потенціалу електрода порівняння. Поширеними електролітами для амперметричних сенсорів є кисневмісні

кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ), а також буферні розчини солей, що стабільні за температури та вологості повітряного середовища.

Метрологічні характеристики газоаналітичних приладів на основі амперметричних сенсорів визначаються технічними показниками цих сенсорів, зокрема, діапазоном вимірювань, основною похибкою, варіаціями вихідного сигналу, зміною вихідного сигналу за регламентний час, функцією впливу різних факторів на похибку та часом устанавлення вихідного сигналу.

Потенціал робочого електрода під дією зовнішніх факторів (температура, вологість повітря, наявність домішок) в деяких межах коливається. Тому при постійному потенціалі, що задається потенціостатичним пристроєм в триелектродному амперметричному сенсорі відносно електрода порівняння чи допоміжним електродом двохелектродного амперметричного сенсора, виникає фоновий струм. Час стабілізації фонового струму визначає термін готовності амперметричних сенсорів до вимірів, а величина фонового струму визначає роздільну здатність амперметричного сенсора. З часом фоновий струм згасає до мінімальних для даного типу амперметричного сенсор величин і змінюється внаслідок флуктуацій температури, вологості та під дією деяких неконтролюємих електрохімічно активних речовин у навколишньому середовищі.

Швидкодія амперметричного сенсора ( $\tau_{0,9}$ ) визначається, як час устанавлення 90% сигналу від сталого струму  $I$ . Параметр  $\tau_{0,9}$  насамперед визначається кінетикою електродної реакції за участю визначуваного газу, та його адсорбційними властивостями, каталітичною активністю робочого електрода та конструктивними особливостями амперметричного сенсора. Залежність сталого струму амперметричного сенсора в діапазоні від  $I_f$  до максимального струму  $I_{\max}$  від концентрації визначуваного газу лінійна і відповідає статичній характеристиці

$$I = KC + I_{\phi} \quad (1.2)$$

Роздільна здатність чи нижня межа вимірів  $C_{\min}$  амперметричного сенсора, з відносною похибкою  $\Delta$  визначається співвідношенням

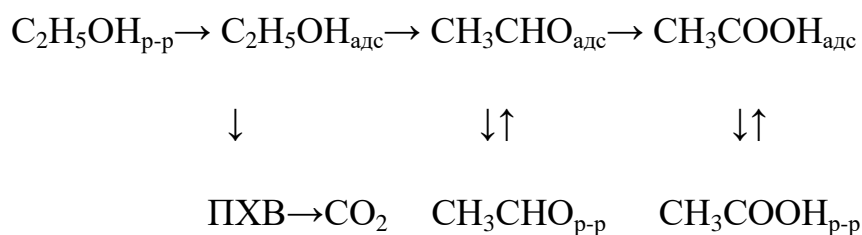
$$C_{\min} = \frac{I_{\phi}}{\Delta \cdot K} \quad (1.3)$$

Отже, при відносній похибці вимірювань 0,25 допустимі при визначенні шкідливих газів у робочій зоні промисловими газоаналізаторами, мінімальний струм амперметричного сенсора має в чотири рази перевищувати  $I_{\phi}$ .

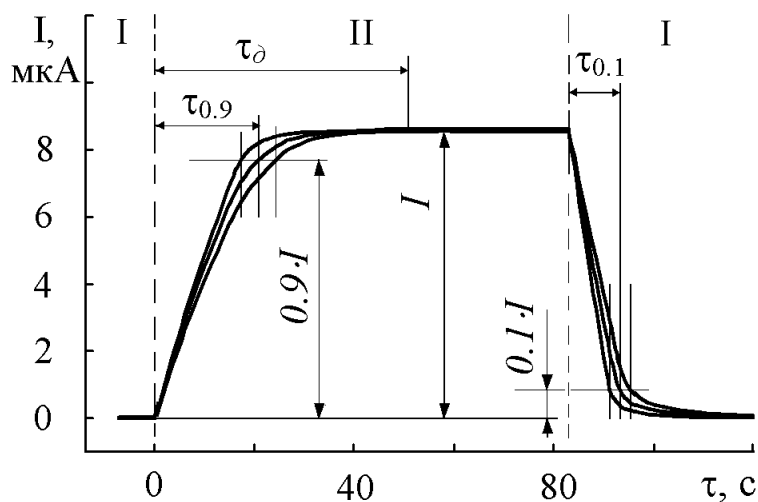
Важливою метрологічною характеристикою, якою визначається висока конкурентноздатність амперметричних сенсорів, є відносно невелика тривалість виходу сигналу на 90 % від стабільного значення. За нормативами ця величина позначається як  $\tau_{0,9}$ , приклад визначення якої наведено на рисунку 2. Іноді нормується також час встановлення достовірного сигналу  $\tau_{\delta}$  та час  $\tau_{0,1}$  зниження сигналу до 10 % від достовірного значення, як показано на рис. 1.2.



В алкотестерах використовуються реагуючі на алкоголь електрохімічні сенсори амперметричного типу. На робочому електроді такого сенсора відбувається електроокиснення  $C_2H_5OH$  за складним розгалуженим механізмом:

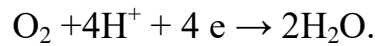


На допоміжному електроді, зазвичай, відбувається електровідновлення кисню повітря.



I – повітря; II – газоповітряна суміш

Рисунок 1.2 – Визначення номінального часу встановлення показань та межі його відхилень.



Швидкість процесів, які відбуваються на робочому електроді залежать від значення його потенціалу. Для визначення оптимальних умов експлуатації амперметричних сенсорів необхідно встановити його вольт-амперні характеристики, як в повітряному середовищі, так і в спирто-повітряній суміші.

## 1.2 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

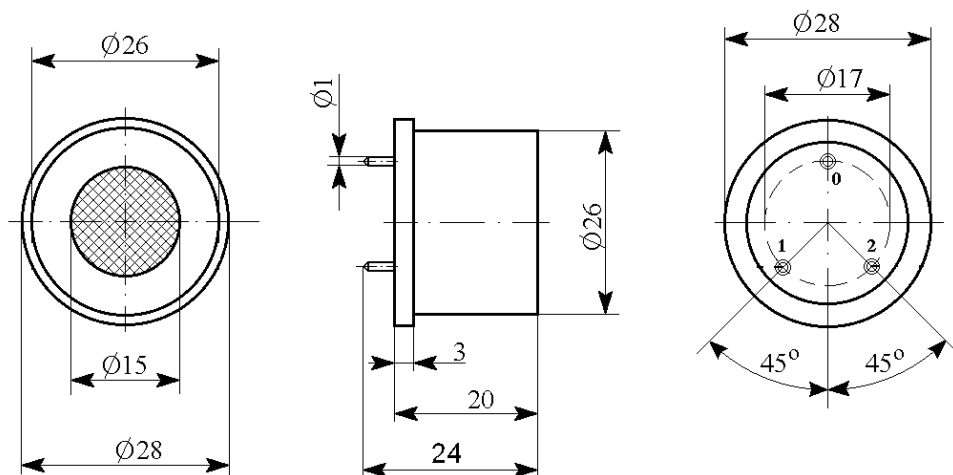
### 1.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

- електрохімічний сенсор для визначення вмісту спирту в повітрі;
- потенціостат «ПІ-50.-1»;
- програматор «ПР-8»;
- двокоординатний потенціометр «ПДА- 01»;
- генератор спирто-повітряної суміші «ГС-1».
- склянки, піпетки, мірні колби.

### 1.2.2 Алгоритм виконання роботи

Приготувати водно-спиртовий розчин заданої концентрації (ДОДАТОК А).  
Залити ємність генератора «ГС-1». Включити генератор.

Під'єднати штекерні виводи електродів сенсора спирту (рис. 3) гнучкими провідниками до відповідних клем потенціостату «ПІ-50-1» ( ДОДАТОК Б).



0– електрод порівняння; 1– робочий електрод; 2– допоміжний електрод.

Рисунок 1.3. Маркування штекерних струмовиводів на контактній площадці сенсора

Задати на програматорі «**ПР-8**» відповідне значення потенціалу робочого електрода сенсора (див. ДОДАТОК **Б**)

Реєстрація залежності струму від часу ( $I, \tau_{0,9}$ – крива) відбувається двокоординатним потенціометром «**ПДА-1**». *Попередньо необхідно обрати відповідні значення масштабу для координатних осей: вісь  $Y$  - струм та вісь  $X$  - час, таким чином, щоб вся  $I, \tau_{0,9}$ – крива розмістилася на бланку. Початкове положення пера встановити за допомогою ручки „ноль”.*

Після стабілізації значення «фонового» струму вмикнути розгортку часу на двокоординатному потенціометру «**ПДА-1**» і на бланку почати запис  $I, \tau$  - кривої. Через деякий час на сенсор подати газову суміш з відомою концентрацією спирту. В результаті цього через сенсор починає протікати струм, який пропорційний концентрації спирту в спирто-повітряній суміші, що надходить із генератора «**ГС-1**». Після стабілізації струму, про що свідчить його незмінне значення на  $I, \tau_{0,9}$ – кривій, сенсор перенести в атмосферу повітря.

Після зняття циклу „повітря - спирто-повітряна суміш - повітря” при заданому потенціалі, на програматорі встановити інше значення потенціалу робочого електрода і повторити хід роботи.

З отриманих вихідних значень перехідних характеристик записаних на діаграмному бланку визначити значення фонового струму  $I_{\phi}$ , (вихідний струм сенсора в повітряному середовищі), струму в спирто-повітряній суміші  $I_{\text{кінцеве}}$  (сила струм, величина якої не змінюється в часі, а в разі не набуття стабільного значення – її максимальне значення),  $I_{\text{кор}} = I_{\text{кінцеве}} - I_{\phi}$  – сила струму, яка відповідає електрохімічному процесу окиснення спирту, швидкодію сенсора  $\tau_{0,9}$  -час при досягненні значень вихідного сигналу  $0,9I_{\text{кінцеве}}$

Розрахувати  $I_{\text{кор}}$  – сила струму, яка відповідає електрохімічному процесу окиснення спирту та  $I_{\text{кор}}/ I_{\phi}$ , що характеризує роздільну здатність сенсора.

Отримані результати занести в таблицю 2 та побудувати вольтамперні залежності  $I_{\phi}=f(E)$ ,  $I_{\text{кінцеве}}=f(E)$  та  $I_{\text{кор}}=f(E)$ .

Таблиця 1.2

Потенціал робочого електрода E, В	$I_{\phi}$ , мкА	$I_{\text{кінцеве}}$ , мкА	$I_{\text{кор}}$ мкА	$0,9I_{\text{кінцеве}}$	$\tau_{0,9}$ с	$I_{\text{кор}}/I_{\phi}$

### 1.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

1.3.1. Дайте визначення хімічного сенсора й проведіть паралелі з конструкцією амперометричного сенсора.

1.3.2. На якому законі фізичної хімії ґрунтується принцип вимірювання концентрації хімічної речовини у газах і рідинах вольт-амперометричними сенсорами?

1.3.3. Електрохімічна система, придатна для реєстрації змін струму й різниці потенціалів, потребує мінімум двох електродів. Навіщо амперометричним сенсорам третій електрод?

1.3.4. Чому триелектродна схема амперометричних сенсорів більш поширена, порівняно з двоелектродною?

1.3.5. Назвіть основні метрологічні характеристики амперометричного сенсора.

1.3.6. Чому номінальна статична характеристика амперометричного сенсора описується лінійним рівнянням?

1.3.7. Чому вважається, що мінімальний достовірний сигнал амперометричного сенсора як засоба вимірювання має у чотири рази перевищувати фоновий струм?

1.3.8. Які реакції мають перебігати на електродах амперометричного сенсора для визначення парів спирту у повітрі?

1.3.9. Яка полярність пінів на контактній платі застосованого у лабораторній роботі сенсора?

1.3.10. Запишіть електрохімічну систему дослідженого сенсора, через яку протікає аналітичний струмовий сигнал.



## *Лабораторна робота №2*

### **Дослідження вихідних характеристик кулонометричного генератора хлору**

**Мета роботи:** Ознайомитись з кулонометричним способом дозування хлору. Визначити вихід за струмом хлору за заданих умов.

#### **2.1 ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

Основним робочим засобом вимірювальної техніки в аналізі газових середовищ є газоаналізатор – прилад для визначення концентрації одного або декількох компонентів газової суміші, який здатний надавати інформацію у вигляді, зручному для візуального сприйняття, та/або у вигляді стандартних сигналів, що використовуються для передачі інформації на відстань, а також у системах автоматичного керування і сигналізації. Первинним перетворювачем газоаналізатора є хімічний сенсор. Згідно з класифікацією IUPAC це пристрої, що перетворюють хімічну інформацію, яка змінюється залежно від концентрації специфічного компонента зразка в загальній аналізованій суміші, в аналітично повноцінний сигнал. Причому стадії відбору проби та її підготовки або відсутні, або інтегровані у процес вимірювання.

Результати вимірювань мають виражатися в узаконених одиницях і з потрібною точністю. Тому всі робочі засоби вимірювальної техніки підлягають обов'язковій державній або відомчій верифікації (калібруванню). Під калібруванням розуміють сукупність операцій, за допомогою яких за заданих умов на першому етапі встановлюється співвідношення між значеннями величини, що забезпечуються еталонами з притаманними їм невизначеностями вимірювань, та відповідними показами з пов'язаними з

ними невизначеностями вимірювань, а на другому етапі ця інформація використовується для встановлення співвідношення для отримання результату вимірювання з показу. Окрім того, значною проблемою хімічних сенсорів є втрата ними з часом чутливості до визначуваного компонента, що відбувається за випадковим та неконтрольованим характером, не підлягає математичному опису і, відповідно, є не прогнозованою. Тому пристрої на основі хімічних сенсорів, в тому числі газоаналізатори, вимагають відповідного систематичного контролю та періодичного калібрування.

В Україні загально визнаним методом діагностики та калібрування є застосування балонних державних стандартних зразків складу повірочних газових сумішей (ПГС), що внесені до державного реєстру України. Приготування газових сумішей у балонах під тиском, так само як і безперервне мікродозування газів із балонів, являє собою найбільш ефективний метод одержання ПГС, що має ряд істотних переваг, властивих промисловій технології. До недоліків балонного дозування можна віднести особливі вимоги до матеріалу балона, способу обробки внутрішньої поверхні й технології заповнення балона газами. Нарешті, ПГС у балонах підлягають атестації по процедурі приготування хімічними методами, на аналітичних установках або за допомогою зразкових приладів. Крім того, повірочні газові суміші мають високу вартість. Як правило, на одну повірку витрачається 1...4 л повірочного газу, тобто одного балона вистачає приблизно на 10...50 повірок. Також із-за своїх габаритів такі балони часто неможливо застосувати в місцях розташування газоаналітичних пристроїв.

Також існує широке коло ПГС, зберігання, транспортування й мікродозування яких з балонів під тиском неможливо через нестабільність складових компонентів (озон, пероксид водню), агресивний характер складових компонентів (хлор, фтористий водень), а також через компоненти, що перебувають у парогазовій фазі (пари органічних кислот, розчинників, ртуті, йоду) У цьому випадку мікродозування проводять за допомогою динамічних мікродозаторів.

В даний час жоден з відомих типів динамічних мікродозаторів не отримав переважного розвитку. Залежно від умов експлуатації, інтервалів дозованих концентрацій, фізико-хімічних характеристик дозованих газів, а також інших факторів застосовують динамічні мікродозатори, засновані на тому чи іншому принципі дії. Наприклад, хімічні методи переважно застосовують при мікродозуванні токсичних і агресивних газів. Хімічні методи пов'язані з перетворенням речовин, що знаходяться в різних агрегатних станах - твердому, рідкому, газоподібному, але при обов'язковому перебігу хімічної реакції. Застосування хімічного методу вимагає стабілізації цілого ряду факторів, що забезпечують стійкість хімічної реакції, особливо під час використання каталізаторів.

Деякі динамічні методи прирівнюють до абсолютних, які не вимагають аналізу на виході мікродозатора. Сюди зазвичай відносять кулонометричні пристрої. У кулонометричному методі зі 100%-ною ефективністю струму безпосередньо на робочому електроді утворюється газ, що дозується, маса якого є функцією витраченої кількості електрики. Кулонометричне дозування можна здійснити двома способами: введенням компоненту, що утворюється на робочому електроді, безпосередньо в потік газу-носія або отриманням газової суміші відповідного складу за рахунок взаємодії продукту, що утворюється на робочому електроді, з складовими частинами газу-носія або домішками, що спеціально вводяться для цієї мети. Перший спосіб застосовують для отримання газових сумішей з відомим вмістом  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $CO_2$ , а другий – для отримання водяної пари, оксиду карбону

Концентрація речовини  $C$  ( $mg/m^3$ ), що дозується кулонометричним дозатором, визначається за рівнянням:

$$C = \frac{MI\tau}{nFV} \quad (2.1)$$



$M$  – молярна маса речовини, г/моль;  $I$  – сила струму, мА;  $\tau$  – час електролізу, с;  $n$  – кількість електронів, які приймають участь у реакції;  $F$  – число Фарадея, Кл;  $V$  – об'єм газу-носія, що пройшов через мікродозатор за час електролізу  $\tau$ , м<sup>3</sup>.

Для приготування ПГС із хлором застосовуються в основному кулонометричні дозатори газових сумішей. На кафедрі ТЕХВ розроблено твердотільний генератор хлору з матричним електролітом на основі хлоридних розчинів (рис. 2.1).

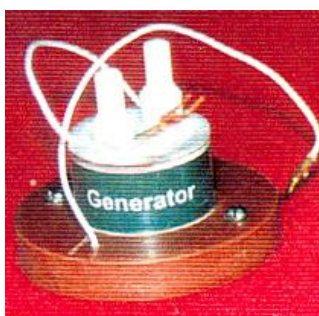


Рисунок 2.1 – генератор хлору.

В ньому на газодифузійному тонкошаровому робочому електроді з активованого діоксидом рутенію пористого титану перебігає анодна реакція утворення хлору



а на допоміжному електроді генератора перебігає твердофазова реакція відновлення з утворенням іонів хлору. На оксидних рутенієво-титанових анодах, окрім того, може перебігати побічна реакція розкладу води з утворенням кисню, яка сприяє підкисленню електроліту



В нерівноважних електрохімічних системах зв'язок між силою електричного струму та швидкістю хімічних перетворень, що перебігають в цих системах, описується законами Фарадея.

Відповідно до законів Фарадея, кількості електрики ( $q$ ), яка пройшла через електрохімічну систему, пропорційна масі речовини ( $m$ ), що утворюється або витрачається при перебігу будь – якого електродного процесу:

$$q = m / k_e \cdot \quad (2.4)$$

де коефіцієнт пропорційності  $k_e$  – електрохімічний еквівалент – це маса речовини, що виділяється на електроді при проходженні 1 Кл або 1 А·год.

Електрохімічний еквівалент має розмірність кг/Кл або кг/А·с і може бути розрахований за формулою:

$$k_e = \frac{\nu \cdot M}{n \cdot F} \quad (2.5)$$

де  $M$  – молекулярна маса речовини, що зазнає перетворення;  $F$  – число Фарадея, Кл/екв;  $\nu$  - стехіометричний коефіцієнт;  $n$  – кількість електронів, які приймають участь у реакції .

Число або постійна Фарадея становить:  $1F = 96500 \text{ А}\cdot\text{с (Кл)} = 26,8 \text{ А}\cdot\text{год}$ .  
Закони Фарадея відносяться до числа найбільш загальних та найбільш точних законів природи. Відхилення від законів Фарадея можуть спостерігатися і при проходженні через систему нестационарних струмів, коли частина струму витрачається на заряд подвійного електричного шару. Ця частина струму називається струмом зарядження. Для істинних електрохімічних систем відхилення від законів Фарадея обумовлені

одночасним протіканням на електродах побічних або вторинних (за участю продуктів електролізу) реакцій.

Для того, щоб враховувати вплив побічних та вторинних реакцій на вихід за струмом основного продукту, використовують такий термін як вихід речовини за струмом ( $B_c$ ), який характеризує долю струму, що витрачається на певну  $i$  – ту реакцію. Вихід речовини за струмом може бути визначений в долях одиниці та визначений наступним співвідношенням:

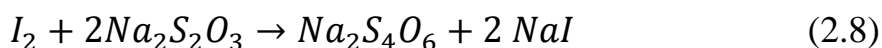
$$B_c = \frac{q_{\text{факт}}}{q}, \quad (2.6)$$

де  $q_{\text{факт}}$  – кількість електрики, що витрачається на певну реакцію, А·с;  $q$  – загальна кількість електрики, що затрачена за час електролізу, А·с;

Вміст хлору в повітряному середовищі визначають йодометричним методом. Для цього хлор-повітряну суміш зі швидкістю 0,5 дм<sup>3</sup>/хв. пропускають через поглинальний пристрій, який містить 10 % розчин йодистого калію. В результаті хлор вступає у взаємодію з йодид іонами з утворенням вільного йоду:



Йод, який утворився за реакцією (2.7), відтитрують розчином натрій тіосульфату



## **2.2 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ**

### **2.2.1 Прилади, обладнання та реактиви**

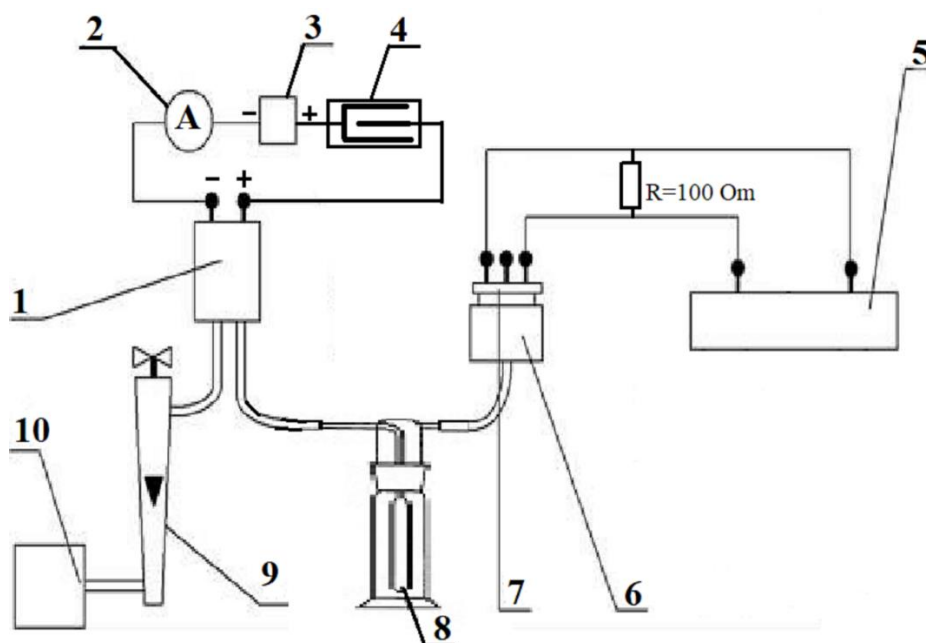
- Джерело струму В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.
- Амперметр постійного струму М-104, М-1104 або аналогічний класу точності 0,2.
- Кулонометричний генератор хлору.
- Склянка Дрекслея або інші пристрої для поглинання газу.
- Ваги аналітичні ВЛР-200.
- Мідний кулонометр.
- Електрохімічний сенсор для визначення вмісту хлору в повітрі.
- Двокоординатний потенціометр «ПДА- 01».
- Склянки, бюретки, піпетки, мірні колби.

### **2.2.2 Алгоритм виконання роботи**

Підготувати до роботи електроди мідного кулонометра. Зважити на аналітичних вагах катод мідного кулонометра. Приготувати 10 % розчин йодиду калію. Залити фіксований об'єм (50...100 см<sup>3</sup>) приготовленого розчину КІ в склянку Дрекслея. Зібрати лабораторну установку згідно схеми наведеної на рисунку 2. Виставити на витратомірі швидкість подачі повітря в системі в межах 5...20 дм<sup>3</sup>/год.

Перед початком досліду встановити необхідну силу струму, для цього необхідно шунтувати електроди мідного кулонометра та попередньо від'єднати газовий тракт склянки Дрекслея від кулонометричного дозатора хлору. Після встановлення заданої сили струму вимкнути джерело постійного струму та протягом 10...15 хв пропускати повітря через генератор. Повторно

під'єднати склянку Дрекселя до системи. Встановити катод мідного кулонометра в комірку та заповнити її електролітом. На бланку двокоординатного потенціометра ПДА-1-01 (ДОДАТОК Б) фіксувати вихідне значення струму сенсора хлору в часі.



1 – комірка генератора хлору; 2 – амперметр; 3 – джерело живлення Б5-43;  
4 – мідний кулонометр; 5 – двокоординатний потенціометр ПДА-1-01;  
6 – адаптер; 7 – сенсор хлору; 8 – склянка Дрекселя; 9 – ротаметр;  
10 – побудник витрати повітря.

Рисунок 2.2 – Схема дослідної установки.

Включити джерело постійного струму. За необхідності скорегувати силу струму.

**У випадку зростання вихідного струму сенсора в порівнянні із струмом його до початку електролізу необхідно зменшити за допомогою ротаметра витрати повітря в системі.**

Після закінчення часу електролізу вимкнути джерело постійного струму. Дістати катод мідного кулонометра з комірки та після промивання в дистильованій воді і висушування зважити на аналітичних вагах. Визначити кількість осадженої міді та розрахувати кількість електрики пропущеної за



## 2.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

- 2.3.1. Які способи мікродозування газових сумішей ви знаєте?
- 2.3.2. Для чого може використовуватися малогабаритний генератор хлору в метрології?
- 2.3.3. У який спосіб регулюється концентрація газу генерованого мікрогенератором кулонометричного типу у газовій суміші?
- 2.3.4. Які реакції перебігають на електродах кулонометричного мікрогенератора хлору?
- 2.3.5. Розрахуйте необхідний струм в системі мікрогенератора хлору, за якого у газовому потоці витратами 0.020 м<sup>3</sup>/год створюється концентрація хлору 1 мг/м<sup>3</sup>.
- 2.3.6. Який варіант об'ємного титриметричного аналізу застосовують для повірки мікрогенератора хлору?
- 2.3.7. Яка полярність підключення джерела постійного струму до мікрогенератора хлору?
- 2.3.8. Чи варто на вашу думку контролювати повноту поглинання хлору з газового потоку після склянки Дрекслея у дослідях з калібрування мікрогенератора хлору?
- 2.3.8. Запишіть електрохімічну систему мікрогенератора хлору.

## *Лабораторна робота №3*

### **Визначення номінальної статичної функції перетворення амперометричного сенсора монооксиду вуглецю**

**Мета роботи:** Дослідити характер залежності вихідного сигналу сенсора від концентрації монооксиду вуглецю в повітрі. Визначити його номінальну статичну функцію перетворення.

#### **3.1 ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

Екологічна безпека довкілля – одне з найважливіших проблем сучасності. Інтенсивність освоєння людиною природних ресурсів та залучення їх у господарську діяльність завдає все більш відчутної шкоди природі. Навколишнє середовище почало втрачати свою унікальну здатність до самовідновлення. Приблизно кожні 8 – 10 років у світі подвоюється обсяг шкідливих викидів у повітря.

Основними джерелами забруднень повітряного середовища є автомобільний транспорт, теплоенергетика (частка ТЕС складає близько 25% всіх шкідливих викидів), хімічна, нафтопереробна, коксохімічна та металургійна галузі промисловості.

Основними забруднювачами атмосфери є оксиди вуглецю, сірки, азоту, органічні сполуки, сірководень, хлор, галогеноводи. Монооксид вуглецю зустрічається скрізь, де виникають умови для неповного згорання речовин, що містять вуглець. Так, монооксид вуглецю входить до складу димових газів теплоелектростанцій, газів, що виділяються в процесі виплавки та переробки чорних та кольорових металів, вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання, газів, що утворюються при вибухових роботах т.д.



Токсична дія CO викликана здатністю витіснити кисень із оксигемоглобіну крові, з утворенням карбоксигемоглобіну. Вже перебування протягом 30 хвилин у зоні, де концентрація CO становить 2300 – 3400 мг/м<sup>3</sup>, призводить до смерті, а при концентрації CO – 14080 мг/м<sup>3</sup> смерть настає через 1 – 3 хвилини. Гранично допустима концентрація у повітрі робочої зони монооксиду вуглецю становить 20 мг/м<sup>3</sup> і може бути збільшена до 50 мг/м<sup>3</sup> за тривалості перебування не більше однієї години. Тому контроль за його викидами є важливим завданням.

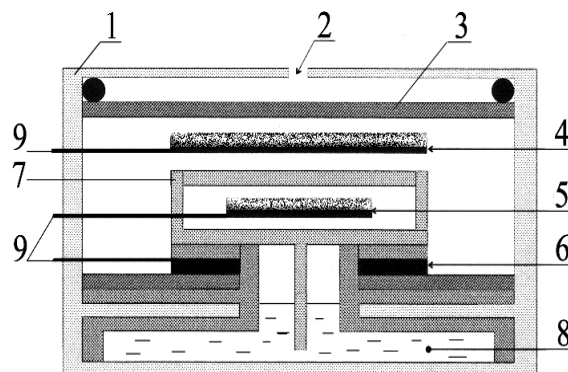
Завданням газового аналізу є визначення концентрації одного або кількох компонентів у газовій суміші. ГОСТ 13320-81 «Газоаналізатори промислові автоматичні. Загальні технічні умови» передбачає характеризувати зміст визначеного компонента в газовій суміші молярною часткою, об'ємною часткою, масовою концентрацією, парціальним тиском компонента. На практиці зміст компонента характеризується також і масовою часткою. Відповідно до ГОСТ 13320-81 об'ємна чи молярна частки виражаються у відсотках чи мільйонних частках (ppm, млн<sup>-1</sup>), масова концентрація – у міліграмах на кубічний метр (мг/м<sup>3</sup>), парціальний тиск – у Паскалях (Па). Для молярної, об'ємної та масової часток можуть застосовуватися також проміле – (число частин на тисячу, ‰) і мільярдні частки (ppb).

Газовий аналіз необхідний в екології та охороні навколишнього середовища для визначення концентрації шкідливих речовин у повітрі, на хімічно небезпечних виробництвах, на вибухонебезпечних та пожежонебезпечних виробництвах для визначення вмісту горючих газів, у системах контролю та управління двигунів внутрішнього згорання, регулювання котлів теплоелектростанцій і т.д.

Основним робочим засобом вимірювальної техніки в аналізі газових середовищ є газоаналізатор – прилад для визначення концентрації одного або

декількох компонентів газової суміші, який здатний надавати інформацію у вигляді, зручному для візуального сприйняття, та/або у вигляді стандартних сигналів, що використовуються для передачі інформації на відстань, а також у системах автоматичного керування і сигналізації. Первинним перетворювачем газоаналізатора є хімічний сенсор. Згідно з класифікацією IUPAC це пристрої, що перетворюють хімічну інформацію, яка змінюється залежно від концентрації специфічного компонента зразка в загальній аналізованій суміші, в аналітично повноцінний сигнал. Причому стадії відбору проби та її підготовки або відсутні, або інтегровані у процес вимірювання.

Для визначення вмісту монооксиду вуглецю в повітряному середовищі найчастіше використовуються триелектродні електрохімічні сенсори амперметричного типу схема якого зображена на рисунку 3.1.



1 – корпус; 2 - калібрований отвір; 3 – пористий фільтр; 4 - робочий електрод на пористій мембрані; 5 – електрод порівняння; 6 – допоміжний електрод; 7 - просочені розчином прокладки; 8 – ємність з електролітом; 9 – струмопідводи.

Рисунок – 3.1. Принципова схема амперметричного триелектродного сенсора

Робочий електрод, зазвичай, виготовляється з платинової черні, що за допомогою диспергованого політетрафторетилену за температури 320...350 °С закріплюється на пористій тефлоновій мембрані товщиною 0,15 – 0,20 мм. Закладка платинової черні звичайно складає 20 г/м<sup>2</sup>. Питома поверхня платинової черні знаходиться у межах 2...20 м<sup>2</sup>/г. Аналогічно

виконані електрод порівняння та допоміжний електрод, між якими містяться просочені електролітом сепаратори. Ці гідрофільні сепаратори сполучені між собою резервуаром з електролітом. Електроди та сепаратори з електролітом знаходяться у стиснутому стані, що забезпечує зв'язок електродів з електролітом. В якості електроліту використовується 30...35% розчин сірчаної кислоти В сенсорах, що призначені для визначення монооксиду вуглецю у навколишньому повітрі, відбувається суттєвий масообмін між електролітом і повітряним середовищем водяною парою. В умовах обмеженої закладки електроліту в сенсорі збільшення чи зниження відносної вологості повітряного середовища призводить відповідно до зростання або зменшення обсягу електроліту. Коливання обсягу електроліту в сенсорі компенсується ємністю резервуара для електроліту. Зовнішні потенціостатуючим пристроєм на робочому електроді підтримується потенціал електрода порівняння, і оскільки ці електроди ідентичні за складом та структурою, то у відсутності електрохімічно активних газів електродні реакції на робочому електроді не перебігають.

Визначуваний газ з оточуючого середовища через отвір у корпусі, пористий фільтр та гідрофобну пористу мембрану дифундує на газодифузійний робочий електрод де відбувається електроокиснення монооксиду вуглецю за електродною реакцією:



На допоміжному електроді, зазвичай, відбувається електровідновлення кисню повітря.



При цьому підсумкова реакція при перебігу на робочому електроді реакції (1), а на допоміжному – (2) відповідає схемі

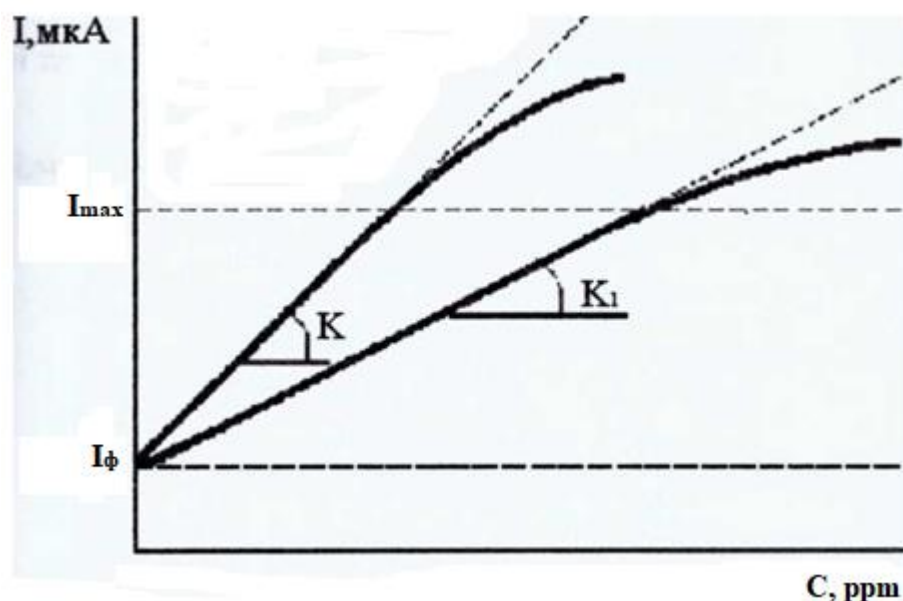


Амперметричні сенсори відносяться до пристроїв із лінійною номінальною статичною характеристикою. Оскільки сенсор не має вбудованих реєструючих приладів, то для нього нормується номінальна статична функція перетворення, що описується аналітичним виразом:

$$I = K \cdot C + I_{\phi} \quad (3.4)$$

$K$  – коефіцієнт перетворення сенсора, мкА/ррм;  $C$  – концентрація визначуваного компонента, ррм;  $I_{\phi}$  – фоновий струм сенсора, мкА.

На рис. 3.2 представлена графічне зображення залежності (3.4)



### Рисунок 3.2 – Номінальна статична функція перетворення сенсора

У часі спостерігається зменшення коефіцієнту нормування вихідного сигналу  $K$  амперметричного сенсора. Як видно з рис. 3.2, це призводить до погіршення роздільної здатності, а згодом і до виходу сенсорів з ладу. Тому термін придатності сенсора визначається часом дрейфу вихідного сигналу при заданій концентрації визначуваного газу від початкового  $I_{max}$  до кінцевого  $I_{max}$ , при якому сенсор ще відповідає метрологічним характеристикам (роздільна здатність, час відгуку). Придатність амперметричного сенсора до подальшої експлуатації визначають при періодичних повірках і калібруванні, які проводять через три або шість місяців.

Відповідно до ДСТУ 2603-94 «Аналізатори газів для контролю викидів промислових підприємств» нормуються такі метрологічні характеристики:

1. **Діапазон вимірів:**  $C_{min}$  ;  $C_{max}$
2. **Характеристики основної похибки**

Нормується межа основної абсолютної  $\Delta_0$ , приведеної  $\gamma_0$  або відносної похибки  $\delta_0$ . При нормуванні приведеної похибки  $\gamma_0$  за нормуюче значення приймається різниця між межами діапазону (піддіапазону) вимірювань

$$\gamma_0 = \frac{\Delta_0}{C_{max} - C_{min}} \quad (3.5)$$

Допускається замість основної похибки нормувати межі систематичної похибки, що допускається, і середньоквадратичного відхилення випадкової похибки.

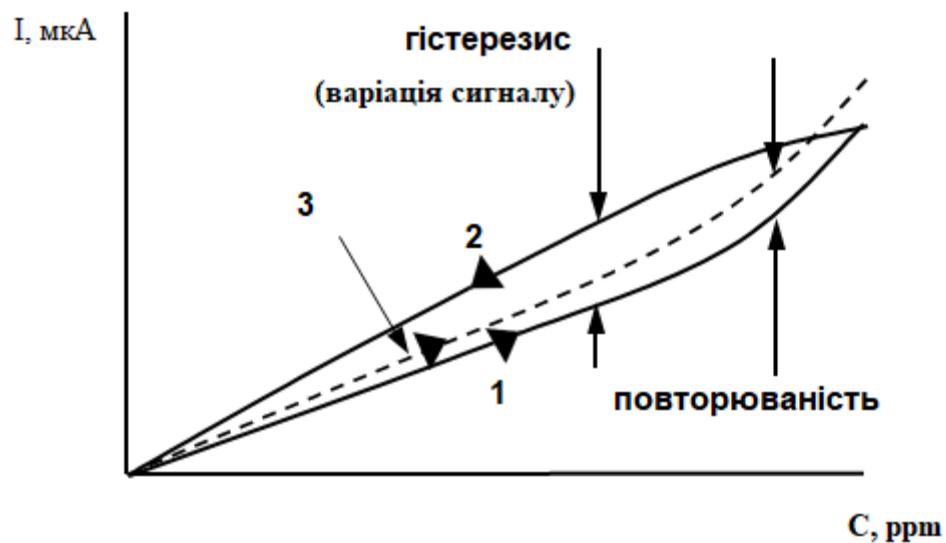
3. Для показань і вихідного сигналу нормується **межа варіації**, що допускається. Допускається не нормувати варіацію, якщо її значення менше  $0,2 \cdot \Delta_0$ .

4. **Функція впливу** або **додаткова похибка** показань і вихідного сигналу при зміні впливових величин (температура, тиск, витрата аналізованої газової суміші, вміст невимірюваних компонентів, температура і тиск навколишнього повітря, напруга живлення, положення приладу) в межах робочих умов. Під функцією впливу розуміється залежність додаткової похибки від зміни впливу величини в межах робочих умов

5. **Стабільність**. Нормується зміна показань та вихідного сигналу за регламентований інтервал часу.

6. **Номінальний час** встановлення показань (вихідного сигналу)  $\tau_{0,9ном}$  при ступінчастій зміні вимірюваної величини і межі відхилення від нього.

На рис. 3.3 представлені характерні залежності номінальної статичної функції перетворення сенсора в залежності від умов вимірювання.



1 – перше вимірювання, коли  $C$  зростає, 2 – друге вимірювання, коли  $C$  зменшується, 3 –  $n$ -циклів вимірювання за умови зростання  $C$ .

Рисунок 3.3 – Залежності вихідного сигналу від концентрації визначуваного компонента

Діапазон лінійності сигналу  $I$  від  $C$  обмежується величиною

найбільшого допустимого струмового сигналу за якого зберігається лінійний характер номінальної статичної функції перетворення (рис. 3.2). Відповідно, верхня межа вимірів  $C_{\max}$  може бути визначеною з виразу  $I_{\max}/K$ , ppm.

Нижня межа вимірів (роздільна здатність)  $C_{\min}$  сенсора з відносною похибкою  $\delta$  визначається співвідношенням

$$C_{\min} = \frac{I_{\phi}}{\delta \cdot K} \quad (3.6)$$

Отже, при відносній похибці вимірювань 0,25 допустимі при визначенні шкідливих газів у робочій зоні промисловими газоаналізаторами, мінімальний струм сенсора має в чотири рази перевищувати  $I_{\phi}$ .

Значення абсолютної похибки  $\Delta_i$  розраховується за формулою

$$\Delta_i = C_i - C_{iD} \quad (3.7)$$

де  $C_{iD}$  – покази в  $i$  –  $й$  точці діапазону вимірювання з урахуванням поправки на атмосферний тиск;  $C_i$  - справжній вміст компонента в суміші.

Значення основної відносної похибки засобу вимірювань, %

$$\delta_i = \frac{\Delta_i}{C_{iD}} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Визначення варіації вихідного сигналу засобу вимірювань проводять шляхом подачі на вхід засобу вимірювання при підході до неї з

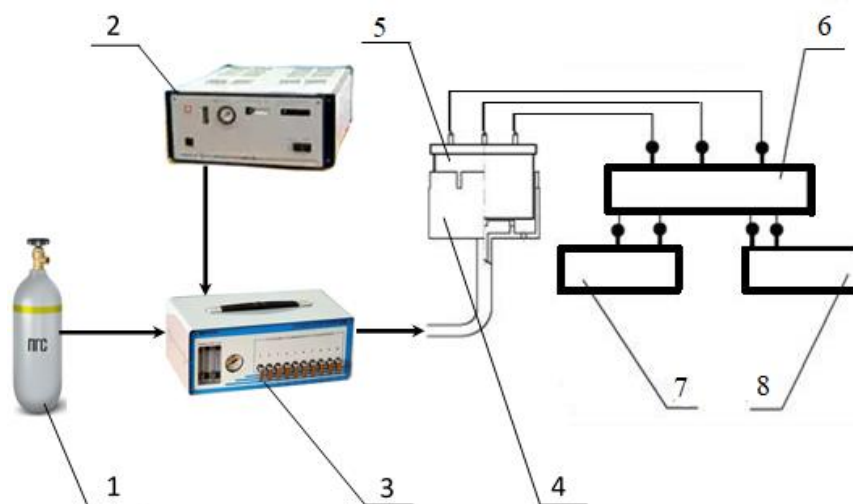
боку менших і більших значень концентрацій компонента, що визначається.

## 3.2 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

### 3.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

- електрохімічний сенсор для визначення вмісту монооксиду вуглецю в повітрі;
- потенціостат «ПІ-50.-1»;
- програматор «ПР-8»;
- двокоординатний потенціометр «ПДА- 01»;
- генератор газо-повітряної суміші «667ГР-03»;
- джерело «нульового газу» 950ГЧ 05
- балон із повітряною сумішшю «оксид вуглецю – азот 672 ppm»
- вентиль для точного регулювання газового потоку;
- таймер.

### 3.2.2 Принципова схема експериментальної





1 – балон з повірочною газовою сумішшю; 2 – джерело «нульового газу» 950ГЧ 05; 3 – генератор 667ГР-03; 4 – адаптер; 5 – сенсор; 6 – потенціостат ПИ-50-1; 7 – двокоординатний потенціометр ПДА-1-01;  
8 – програматор ПР-8.

Рисунок 3.4 – Схема дослідної установки.

### 3.2.3 Алгоритм виконання роботи

Під'єднати штекерні виводи електродів сенсора оксиду вуглецю (див. Додаток **В**) гнучкими провідниками до відповідних клем потенціостату «**ПН-50-1**» (див. ДОДАТОК **Б**).

Задати на програматорі «**ПР-8**» значення потенціалу робочого електрода сенсора рівним **0 В**. (див. ДОДАТОК **Б**).

Включити поляризацію сенсора на потенціостаті «**ПН-50-1**».

Реєстрація залежності струму від часу ( $I, \tau$  – крива) відбувається двокоординатним потенціометром «**ПДА-1**». *Попередньо необхідно обрати відповідні значення масштабу для координатних осей: вісь  $Y$  - струм та вісь  $X$  - час, таким чином, щоб вся  $I, \tau$  – крива розмістилася на бланку. Початкове положення пера встановити за допомогою ручки „ноль”.*

Зібрати лабораторну установку згідно схемі представленої на рис. 3.4.

Включити джерело «нульового газу» 950ГЧ 05. При цьому на манометрі генератора «667ГР-03» повинен встановитися тиск  $0,45 \text{ кг/см}^2$ , а поплавков ротаметра «смісь» коливатися по середині віконця. Відкрити повністю запірний вентиль на балонні із повірочною сумішшю «оксид вуглецю – азот». Вентилем для точного регулювання газового потоку встановити на ротаметрі «исх. газ» генератора «667ГР-03» положення поплавка по середині віконця.

Сенсор помістити в адаптер. Після стабілізації значення «фонового» струму ввімкнути розгортку часу на двокоординатному потенціометру «**ПДА-1**» і на бланку почати запис  $I, \tau$  - кривої.

Через деякий час на сенсор подати газову суміш з відомою концентрацією монооксиду вуглецю. Для цього на передній панелі генератора «667ГР-03» відкрити відповідний клапан. В результаті цього через сенсор починає протікати струм, який пропорційний концентрації монооксиду вуглецю в газо-повітряній суміші, що надходить із генератора «667ГР-03». Тривалість дії газової суміші повинна становити три хвилини. Після чого, необхідно відновити на три хвилини подачу атмосферного повітря на сенсор закривши на панелі генератора «667ГР-03» клапан. Контроль тривалості відслідковувати за таймером.

Зняти цикл „повітря – газо-повітряна суміш – повітря” для заданої концентрації не менше двох разів. Аналогічні вимірювання провести ще для декількох концентрацій.

*З отриманих вихідних значень перехідних характеристик записаних на діаграмному бланку визначити значення фоновому струму  $I_f$ , (вихідний струм сенсора в повітряному середовищі), струму в газо-повітряній суміші  $I$  (сила струм, величина якої не змінюється в часі, а в разі не набуття стабільного значення – її максимальне значення). За отриманими результатами вивести аналітичний вираз для номінальної статичної функції перетворення.*

Наступним дослідженням є визначення варіації (гістерезису) вихідного сигналу сенсора. Для цього послідовно ступінчато протягом трьох хвилин для кожного значення концентрації подавати газову суміш спочатку із наростанням концентрації, а далі із спадом її до нульового значення. Така залежність реалізується почерговим включенням відповідних клапанів на панелі генератора «667ГР-03».

*З отриманих вихідних значень перехідних характеристик записаних на діаграмному бланку визначити значення фоновому струму  $I_f$  та струму в газо-повітряній суміші  $I$ . За отриманими результатами побудувати графічні залежності вихідного сигналу від концентрації для прямого і зворотного ходу. Визначити варіації вихідного сигналу сенсор, а як різниці сигналу при підході до нього з боку менших і більших значень концентрацій компонента, що визначається. За отриманим аналітичний виразом для номінальної статичної функції перетворення та значеннями вихідного сигналу, що отримані в останньому дослідженні розрахувати концентрацію монооксиду вуглецю. Розрахувати абсолютну та відносну похибку визначення концентрації монооксиду вуглецю сенсором. За справжній вміст компонента в суміші обрати відповідне значення концентрації монооксиду вуглецю на виході генератора «667ГР-03».*



### 3.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

- 3.3.1. Що таке номінальна статична характеристика (функція перетворення) амперометричного сенсора?
- 3.3.2. Чому номінальна статична характеристика сенсора носить лінійний характер?
- 3.3.3. Чим небезпечний монооксид вуглецю для теплокровних організмів?
- 3.3.4. Скільки електродів має найбільш поширена схема амперометричного сенсора монооксиду вуглецю?
- 3.3.5. Які реакції перебігають на електродах сенсора монооксиду вуглецю у процесі генерування струмового аналітичного сигналу?
- 3.3.6. Запишіть електрохімічну систему сенсора монооксиду вуглецю, через яку протікає аналітичний струмовий сигнал.
- 3.3.6. Назвіть основні метрологічні характеристики амперометричного сенсора.
- 3.3.7. Який спосіб дозування еталонної газоповітряної суміші застосовано у лабораторній роботі?

## *Лабораторна робота №4*

# **Вплив природи електрокаталізатора на селективність амперметричного сенсора для визначення сірководню в повітрі**

**Мета роботи:** експериментально визначити селективність (крос-чутливість) триелектродного амперметричного сенсора сірководню за присутності в газовій суміші домішки монооксиду вуглецю в залежності від матеріалу електроду.

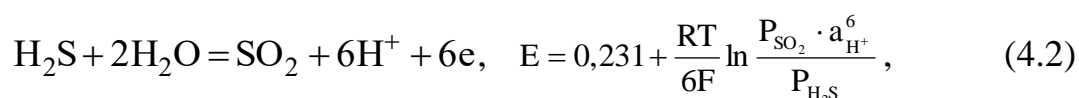
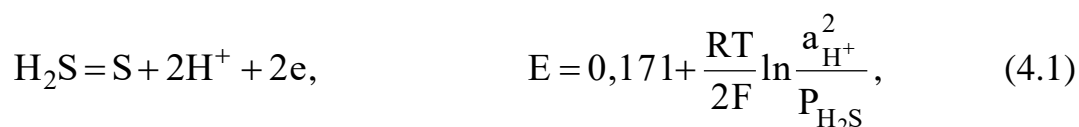
### **4.1 Загальні теоретичні відомості**

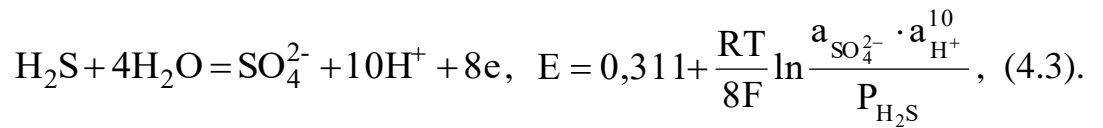
Бурхливий розвиток різноманітних виробництв, енергетики, транспорту призвів до глобального забруднення навколишнього середовища, в тому числі і повітряного. Повітря є досить складною багатокomпонентною системою, склад якої може змінюватися за короткі проміжки часу. Боротьба із забрудненням повітряного середовища багато в чому визначається оперативністю отримання достовірних даних щодо складу та кількісного вмісту атмосферних забруднювачів.

Одним із шести основних домінуючих забруднювачів атмосфери є сірководень. Джерелами забруднення навколишнього середовища сірководнем є промислові стоки, в тому числі природні сірководневі води, які відкачуються при осушуванні шахт, кар'єрів; стоки хімічного, металургійного, текстильного, целюлозно-паперового та інших виробництв. Велика кількість сірководню входить до складу природного та супутнього газів.

Сірководень – сильна нейротоксична отрута. За великих концентрацій він викликає гостре отруєння, а за малих впродовж тривалого часу – хронічне отруєння. Межа відчуття запаху сірководню становить 0,012-0,3 мг/м<sup>3</sup>. При дії мінімальної дози відчувається специфічний запах. За цієї граничної концентрації сірководню відчувається специфічний запах тухлих яєць, але коливання індивідуальної чутливості людини досить значні. При зростанні концентрації сірководню понад 225 мг/м<sup>3</sup> розпізнавання інтенсивності запаху стає неможливим, людина не відчує небезпечних концентрацій сірководню, що може призвести до сильного отруєння та смерті. Концентрація 1000 мг/м<sup>3</sup> і вище викликає блискавичне отруєння, що призводить до паралічу дихання та смерті від задухи. Сірководень відносять до 2-го класу небезпеки аварійно-хімічно небезпечних речовин. Гранично допустима концентрація сірководню у повітрі робочої зони становить 10 мг/м<sup>3</sup>, населених місць – 0,008 мг/м<sup>3</sup>.

Сірководень є сильним відновником, який на повітрі поступово окислюється до вільної сірки. В залежності від рН розчину сірководень може існувати в ньому у різних формах; H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>. Водний розчин H<sub>2</sub>S є слабкою кислотою. За своєю природою сірководень є електрохімічно активною речовиною. У результаті реакції електроокислення H<sub>2</sub>S можливим є утворення цілого ряду сірковмісних речовин. У нейтральному та лужному середовищі можливим є утворення полісульфідів та тіосульфатів. В кислому середовищі (рН≤3,0) стабільними є елементарна сірка, діоксид сірки та сірчана кислота





Швидкість окислення  $\text{H}_2\text{S}$  залежить від природи матеріалу електроду, його кристалічної структури, дисперсності, тощо. Так, для вуглецевих матеріалів вона зростає у ряді: пірографіт, ацетиленова сажа, вугілля ПАУ, вугілля АГ-3Б, вугілля КМ-2. Швидкість реакції окислення  $\text{H}_2\text{S}$  на дисперсному золоті на порядок вище, ніж на вугіллі КМ-2 та на 3 порядки вище, ніж на ацетиленовій сажі.

Склад продуктів окислення сірководню в першу чергу визначається величиною електродного потенціалу та умовами електролізу. Так, на платиновому електроді при циклічних потенціодинамічних дослідженнях в області потенціалів  $0,65 \leq E \leq 0,9$  В у кислому середовищі в присутності  $\text{H}_2\text{S}$  утворюється діоксид сірки. Проте в гальваностатичному режимі в області потенціалів  $0,65 \leq E \leq 0,9$  В в продуктах окислення  $\text{H}_2\text{S}$  йодометричним методом діоксид сірки не виявлено. Виходячи з цього, найбільш вірогідним є механізм, згідно з яким електрохімічне окислення сірки перебігає за реакцією (4.2) до діоксиду сірки, а далі можливі два паралельні шляхи – реакція електроокислення діоксиду сірки до сульфат-іонів та хімічна реакція, можливість якої є наслідком великої швидкості взаємодії  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$  у кислому середовищі з утворенням сірки. З ростом рН кількість сірки в електроліті зменшується і одночасно зростає кількість сульфат-іонів.

В області потенціалів  $1,0 \leq E \leq 1,2$  за рН 0,1 виявлені переважно сульфат-іони, тобто реакція перебігає за рівнянням (4.3). З ростом рН кількість сульфат-іонів зменшується і зростає кількість сірки, що пов'язано з частковим окисленням сірководню продуктами розряду води.

Зважаючи на значну електрохімічну активність сірководню, найбільш широко в газовому аналізі для визначення сірководню використовуються



триелектродні амперметричні сенсори, у яких підтримується постійний потенціал індикаторного електроду. Для таких сенсорів характерною є лінійна залежність між струмовим сигналом та концентрацією компоненту, що визначається. Даний тип електрохімічних сенсорів не потребує постійного обслуговування та відрізняється мініатюрністю, довготривалим строком експлуатації та порівняно низькою ціною.

Найчастіше в таких сенсорах сірководню використовуються електроди, які містять фторопластову порувату основу товщиною 0,15 – 0,20 мм з нанесеною на неї каталітично активною речовиною, наприклад, платиновою черню, яка за допомогою емульсії тетрафторетилену за температури близько 300°C закріплюється на поруватій мембрані. Такі сенсори ефективно використовуються для визначення сірководню за концентрації від 0,1 до 100 ppm.

При надходженні з навколишнього середовища сірководню за потенціалу індикаторного електроду  $\sim 1,0$  В перебігає реакція анодного окислення з достатньо великою перенапругою ( $|\eta| > 0,7$  В), що створює умови для його окислення на граничному дифузійному струмі. За таких умов на платинових електродах можливо окиснення широкого спектру електрохімічно активних газів в інтервалі концентрацій від  $10^{-1}$  до  $10^{-9}$  моль/л,

Застосовувати метали платинової групи розробників змушує обмеженість асортименту електрокаталізаторів, придатних до використання в електрохімічних сенсорах, що ускладнює інтерпретацію результатів вимірювань, оскільки генерований сенсором струмовий сигнал є сумою можливих за даного потенціалу електрохімічних перетворень наявних компонентів газового середовища. Тому існуючі амперметричні сенсори сірководню, які з незначними конструкційними відмінностями виробляються лідерами світового газоаналітичного приладобудування («City Technology» Великобританія, «Sensoric» і «Drager» Німеччина, «MSA» США) мають

низьку селективність та роздільну здатність внаслідок використання благородних металів як універсальних каталізаторів.

*Селективність* - це властивість сенсора визначати і вимірювати тільки одну хімічну компоненту за присутності інших у суміші газів чи розчинах. У загальному випадку хімічні сенсори характеризуються невисокою селективністю, тобто вони є скоріше неселективні ніж селективні, і одночасно реагують на присутність кількох газів. Тому хімічні сполуки розпізнають при спеціальній обробці сигналу від матриці сенсорів, використовуючи алгоритм (методику) розпізнавання образів. Для сенсорів селективність - це основна аналітична характеристика і часто саме вона визначає споживацькі якості сенсора.

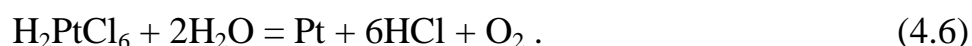
Для кількісного визначення селективності використовуються два основні методи. Перший передбачає побудову калібрувальних кривих не тільки для аналіту, а й для сторонніх домішок при однакових умовах експерименту. В цьому випадку селективність виражається як відношення величини сигналу, що викликається аналітом до величини сигналу, що викликається домішкою тієї ж концентрації. При іншому підході в комірку, що вже містить аналіт, вводять домішки в тих концентраціях, яких можна очікувати в реальних зразках, і висловлюють селективність як зміна сигналу у відсотках. Другий метод дає більш наочне і практично зручне значення селективності, але він є більш суб'єктивним, тому що залежить від діапазону концентрацій, в якому проводяться вимірювання.

Селективність амперметричного сенсора визначається природою матеріалу поверхні робочого електроду та його потенціалом, електролітом, а також спеціальними фільтрами, через які визначуваний газ надходить на сенсор.

## 4.2 Будова триелектродного амперметричного сенсора сірководню

Електрохімічна комірка сенсора сірководню (рис. 4.1, а) виготовлена пошаровим пресуванням функціональних шарів, що мають пористу структуру, у вигляді таблетки діаметром 18 і висотою 10–15 мм та включає електрод порівняння **2**, робочий **4** і допоміжний електроди **1**. Електроди розділені сепараторами **3** із полімерного матеріалу с гідрофілізуючою добавкою (силікагель). Матеріалом електроду порівняння слугувала платинова чернь, а допоміжного – порошок титану, активований платиною. В якості електродних матеріалів для робочого електроду використано платинову чернь, порошок титану з нанесеним каталітично активним покриттям – платини, діоксидів мангану або рутенію. Порошок титану використано, як в якості струмопровідного каркасу комірок, так і в якості основи каталітично активних матеріалів.

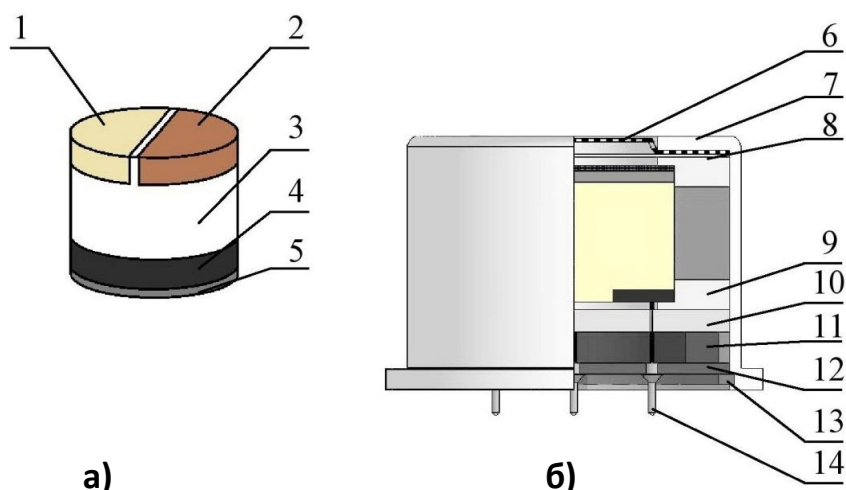
Каталітично активні покриття на порошок титану нанесено термічним розкладанням відповідних нітратів або хлоридів металів за реакціями:



Платинову чернь отримували відновленням дисперсного порошку оксидів платини воднем в момент його виділення на катоді в електролітичній комірці з розділеним катодним та анодним простором – метод Адамса - Фрамптона.

В якості електроліту використовували розчин хлорної кислоти, вибір якої обумовлений високою корозійною стійкістю в ній титану, значною буферною ємністю та відносною сталістю складу в широкому діапазоні температур та вологості навколишнього середовища.

Після виготовлення, просочування 5 м розчином хлорної кислоти і видалення фільтрувальним папером надлишку розчину з поверхні комірки, її монтували у пластиковий корпус уніфікованої серії сенсорів розробленої на кафедрі ТЕХВ КПІ ім. Ігоря Сікорського (рис. 4.1, б). Для цього електрохімічну комірку встановлювали між фіксуючими поліетиленовими обіймами 9 з титановими струмовідводами і розміщували в корпусі 7



1 – допоміжний електрод; 2 – електрод порівняння; 3 – сепаратор; 4 – титановий підшар; 5 – робочий електрод; 6 – металева захисна сітка; 7 – корпус; 8 – дифузійна пориста діафрагма; 9 - поліетиленова обійма; 10 – диск з діелектрика; 11 – гумове кільце; 12 – монтажна плата; 13 – стопорне кільце; 14 – штекер.

Рисунок 4.1 – Електрохімічна комірка (а) та будова триелектродного сенсора (б).

виготовленого з АБС пластику. В дифузійному вікні корпусу встановлено захисну металеву сітку 6 та пористу газпроникну фторопластову діафрагму 8, що захищає електрохімічну комірку від пилу і аерозолів.

Електрохімічну комірку фіксували у корпусі за допомогою диску із діелектрика **10**, герметизуючих гумових кілець **11**, монтажної плати **12** і стопорного кільця **13**. Титанові струмовідводи з'єднані зі штекерами **14** на монтажній платі, до яких під'єднували зовнішні пристрої. При випробуваннях електрохімічний сенсор розміщували в дослідній установці на позиції **5** (рис. 4.2) та під'єднували за допомогою гнучких провідників до вимірювального комплексу у складі: потенціостат **ПІ-50-1**, програматор **ПР-8**, двокоординатний потенціометр **ПДА-1-01**.

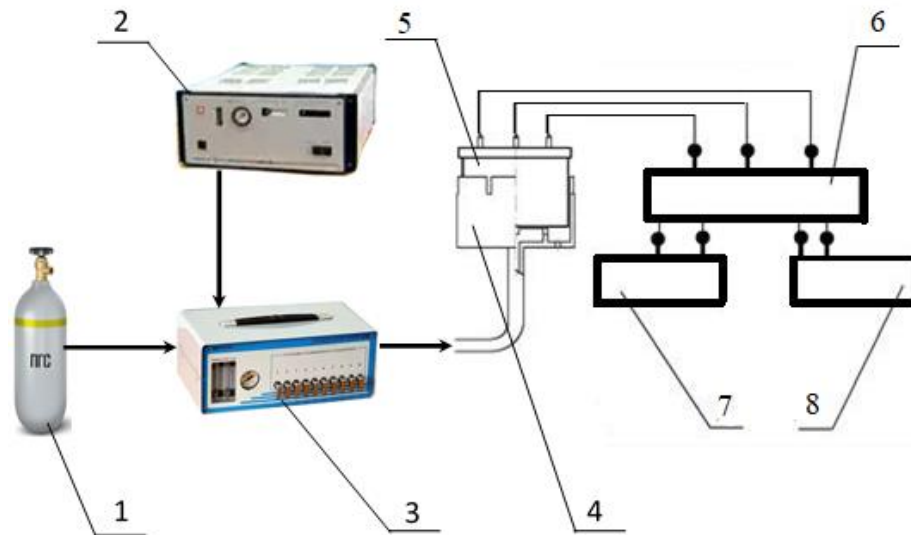
Всі випробування виготовлених комірок електрохімічних сенсорів проводилися при сталому значенні потенціалу робочого електрода, що відповідає значенню безструмового потенціалу робочого електрода в повітряному середовищі, тобто при «нульовій» поляризації. Це дозволяє мінімізувати значення фонових струмів та підвищити роздільну здатність.

### **4.3 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ**

#### **4.3.1 Прилади, обладнання та реактиви**

- Потенціостат «ПІ-50.-1» з програматором «ПР-8» і двокоординатним потенціометром «ПДА- 01»; генератор газо-повітряної суміші «667ГР-03»;
- джерело «нульового газу» 950ГЧ 05 з балоном із повітряною сумішшю «сірководень – азот 637 ppm» та балоном з «оксид вуглецю – азот 672 ppm»;
- вентиль для точного регулювання газового потоку;
- таймер.

#### **4.3.2 Принципова схема експериментальної**



1 – балон з повітряною ГС; 2 – джерело «нульового газу» 950ГЧ 05;  
 3 – генератор 667ГР-03; 4 – адаптер; 5 – сенсор; 6 – потенціостат ПИ-50-1;  
 7 – двокоординатний потенціометр ПДА-1-01; 8 – програматор ПР-8.

Рисунок 4.2 – Схема дослідної установки.

### 4.3.3 Алгоритм виконання роботи

Під'єднати штекерні виводи електродів амперометричного сенсора (див. Додаток В) гнучкими провідниками до відповідних клем потенціостату «ПИ-50-1» (див. ДОДАТОК Б).

Задати на програматорі «ПР-8» значення потенціалу робочого електрода сенсора, що встановилося на ньому в повітряному середовищі. (див. ДОДАТОК Б). Це значення відображається на індикаторі потенціостата «ПИ-50-1» при виключеній кнопці «яч. откл.» та нажатій кнопці «ф».

Включити поляризацію сенсора на потенціостаті «ПИ-50-1».

Реєстрація залежності струму від часу ( $I, \tau$  – крива) відбувається двокоординатним потенціометром «ПДА-1». Попередньо необхідно обрати відповідні значення масштабу для координатних осей: вісь  $Y$  – струм та вісь  $X$  – час, таким чином, щоб вся  $I, \tau$  – крива розмістилася на бланку. Початкове положення пера встановити за допомогою ручки „ноль”.

Зібрати лабораторну установку згідно схемі представленої на рис 4.2.

Включити джерело «нульового газу» 950ГЧ 05. При цьому на манометрі

генератора «667ГР-03» повинен встановитися тиск  $0,45 \text{ кг/см}^2$ , а поплавков ротаметра «смесь» коливатися по середині віконця. Відкрити повністю запірний вентиль на балонні із повірочною сумішшю «сірководень–азот». Вентилем для точного регулювання газового потоку встановити на ротаметрі «исх. газ» генератора «667ГР-03» положення поплавка по середині віконця.

Сенсор помістити в адаптер. Після стабілізації значення «фонового» струму ввімкнути розгортку часу на двокоординатному потенціометру «ПДА-1» і на бланку почати запис  $I, \tau$  -кривої.

Через деякий час на сенсор подати газову суміш з відомою концентрацією сірководню. Для цього на передній панелі генератора «667ГР-03» відкрити відповідний клапан. В результаті цього через сенсор починає протікати струм, який пропорційний концентрації сірководню в газо-повітряній суміші, що надходить із генератора «667ГР-03». Тривалість дії газової суміші повинна становити три хвилини. Після чого, необхідно відновити на три хвилини подачу атмосферного повітря на сенсор закривши на панелі генератора «667ГР-03» клапан. Контроль тривалості відслідковувати за таймером.

Зняти цикл „повітря – газо-повітряна суміш – повітря” для заданої концентрації не менше двох разів. Аналогічні вимірювання провести ще для декількох концентрацій. Закрити повністю запірний вентиль на балонні із повірочною сумішшю «сірководень–азот».

Під'єднати до генератора «667ГР-03» замість балона із повірочною сумішшю «сірководень–азот» балон з повірочною сумішшю «монооксид вуглецю–азот». Провести аналогічні вимірювання для даної газової суміші.

*З отриманих вихідних значень перехідних характеристик записаних на діаграмному бланку визначити значення фонового струму  $I_f$ , (вихідний струм сенсора в повітряному середовищі), струму в газо-повітряній суміші  $I$  (сила струм, величина якої не змінюється в часі, а в разі не набуття стабільного значення – її максимальне значення). За отриманими результатами вивести аналітичний вираз для номінальної статичної функції перетворення для обох*

газів.

Амперметричні сенсори відносяться до пристроїв із лінійною номінальною статичною характеристикою. Оскільки сенсор не має вбудованих реєструючих приладів, то для нього нормується номінальна статична функція перетворення, що описується аналітичним виразом:

$$I = K \cdot C + I_{\phi} \quad (4.7)$$

$K$  – коефіцієнт перетворення сенсора,  $\mu\text{A/ppm}$ ;  $C$  – концентрація визначуваного компонента,  $\text{ppm}$ ;  $I_{\phi}$  – фоновий струм сенсора,  $\mu\text{A}$ .

*Занести в таблицю отримані параметри отриманих виразів та знайти крос-чутливість сенсора. (Крос-чутливість (у відсотках) - чутливість до певного аналіту при наявності іншого аналіту.*

*Аналогічні дослідження провести для всіх сенсорів.*

Таблиця

Матеріал електроду	$I_{\phi}, \mu\text{A}$	$H_2S$	$CO$	Крос-чутливість $K(H_2S)/K(CO)$
		$K, \mu\text{A/ppm}$	$K, \mu\text{A/ppm}$	
Платинова чернь				
Ti(Pt)				
Ti(RuO <sub>2</sub> )				
Ti(MnO <sub>2</sub> )				



### 4.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

- 4.3.1. Які токсикологічні властивості характерні для сірководню?
- 4.3.2. Які хімічні властивості сірководню можуть бути використані для його визначення хімічними сенсорами або іншими хімічними методами?
- 4.3.3. За яких умов відбувається електрохімічне відновлення сірководню на платині та до яких продуктів?
- 4.3.4. Що таке селективність амперометричного сенсора й навіщо прагнуть її підвищення?
- 4.3.5. Чому підвищити селективність триелектродного сенсора простіше, ніж двоелектродного?
- 4.3.6. Як отримують каталітичноактивні покриття з платини та діоксидів рутенію й мангану?
- 4.3.7. Чому робочий електрод і електрод порівняння амперометричного сенсора мають відмінну залежність потенціалу від складу газового середовища?
- 4.3.8. Як склад робочого електрода впливає на селективність амперометричного сенсора?

## *Лабораторна робота №5*

### **Безеталонний метод визначення концентрації домішки у газоповітряній суміші системою двох некаліброваних сенсорів амперметричного типу**

**Мета роботи:** Ознайомитись з безеталонним методом визначення концентрації домішки у газоповітряній суміші системою двох некаліброваних сенсорів амперметричного типу. Визначити цим методом концентрацію хлору в повітрі та основну відносну похибку метода.

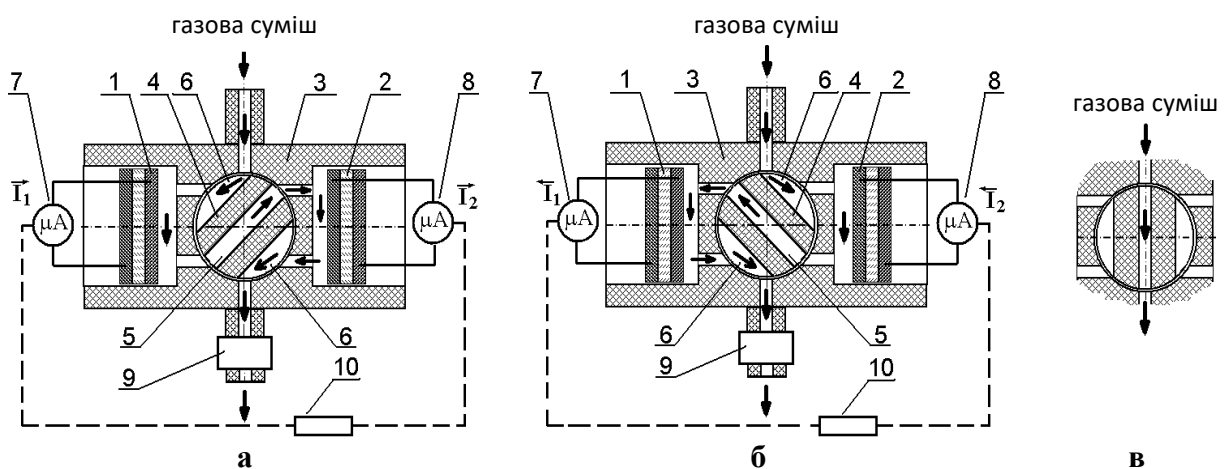
#### **5.1. ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

Для моніторингу повітряного середовища широко застосовуються газоаналізатори на основі електрохімічних сенсорів амперметричного типу, які характеризуються високою роздільною здатністю, селективністю, відтворюваністю вимірювань, стабільністю в часі, низьким енергоспоживанням, простотою експлуатації та відносно низькою собівартістю. Однак електрохімічні сенсори потребують калібрування та періодичних перевірок із застосуванням громіздкого, дорогого обладнання та еталонних газових сумішей, що витрачаються. Відомі абсолютні методи газового аналізу, наприклад, класична кулонометрія, недоліками якої є дискретність та тривалість вимірювань. Крім того, при використанні кулонометричних методів моніторингу повітряного середовища виникають похибки, пов'язані з адсорбцією та розкладанням компонента, що визначається на конструкційних елементах засобів вимірювання. Принцип дії електрохімічних сенсорів амперметричного типу ґрунтується на тих самих фундаментальних законах, що й кулонометрія. На кафедрі ТЕХВ КПІ імені Ігоря Сікорського створені на основі амперметричних сенсорів метод та пристрій безеталонного моніторингу повітряного середовища для якого

зникає потреба у визначенні метрологічних характеристик сенсорів шляхом їх періодичних перевірок та калібрування.

Безеталонний метод визначення концентрації домішки у газоповітряній суміші системою двох некаліброваних сенсорів амперметричного типу базується на кулонометричних принципах вимірювань.

Основою експериментальної установки є пристрій, що включає два некалібровані сенсори амперметричного типу які змонтовані в одному корпусі та трипозиційний перемикач газового потоку. На рис. 5.1 зображено напрямки газового потоку в залежності від положення трипозиційного перемикача: а) - пряме та б) - зворотне пропускання газоповітряної суміші через пристрій. На рис. 5.1в) зображено положення триходового перемикача газового потоку (холостий хід), у якому газова суміш не потрапляє на сенсори пристрою, що дозволяє вимірювати значення фонових струмів  $I_{\phi}$ .



а – пряма, б – зворотна подача газу, в – холостий хід

Рис. 5.1 – Схема роботи пристрою для безеталонного методу моніторингу повітряного середовища системою некаліброваних амперметричних сенсорів.

Показаний на рисунку 1. пристрій включає однотипні електрохімічні газові сенсори 1 і 2, струмові сигнали яких реєструються мікроамперметрами 7 і 8. Сенсори і перемикач розміщені в корпусі 3. Триходовий перемикач 4

реалізований у вигляді циліндра з одним діаметральним отвором **5** і двома шліцями **6**, які знаходяться в одній площині з отвором **5** і мають ширину, що дорівнює діаметру цього отвору. Взаємне розташування у корпусі **3** отвору **5** і шліців **6** в перемикачі **4** виконано таким чином, щоб у положеннях (рис. 5.1.а) і (рис. 5.1.б), за прямої і зворотної подачі газової суміші до сенсорів **1** і **2**, напрямок руху газового потоку щодо поверхні робочих електродів сенсорів залишалося незмінним, а отже і коефіцієнти перетворення  $K_1$  і  $K_2$  в рівняннях математичної моделі безеталонного методу були постійними величинами для прямої та зворотної подачі газу за заданої витрати аналізованої газової суміші, що подається побудником витрат **9**.

За прямої подачі (рис. 5.1.а) газова суміш через шліц трипозиційного перемикача **4** потрапляє в газову камеру сенсора **1**, далі в отвір **5** та газову камеру сенсора **2** і через шліц **6** відводиться назовні, при цьому сенсори **1** і **2** генерують струмові сигнали, які реєструються мікро амперметрами **7** і **8**. При зворотній подачі (рис.5.1.б) газова суміш через шліц **6** перемикача **4** подається в газову камеру сенсора **2** і через отвір **5** потрапляє в газову камеру сенсора **1**, звідки через шліц **6** відводиться назовні, при цьому сенсори **2** і **1** генерують струмові сигнали, які реєструються мікроамперметрами **8** і **7**. Отримані чотири струмових сигнали оброблюються за математичною моделлю безеталонного методу моніторингу повітряного середовища мікропроцесором **10** і, як результат, ми отримуємо значення концентрації визначається компонента газової суміші.

На рис. 5.2 представлені типові зміни в часі струмових сигналів  $I_1-\tau$  та  $I_2-\tau$  відповідно для амперметричних сенсорів **1** та **2**. Вимір струмів проводиться до отримання постійних у часі величин сигналів при прямій ( $\vec{I}_1$  і  $\vec{I}_2$ ) та зворотній ( $\overleftarrow{I}_2$  і  $\overleftarrow{I}_1$ ) подачах газової суміші.

Принцип роботи запропонованого способу виміру полягає в наступному. На робочих електродах електрохімічних сенсорів амперметричного типу

протікають струмоутворюючі реакції окиснення або відновлення компонентів, що визначаються.

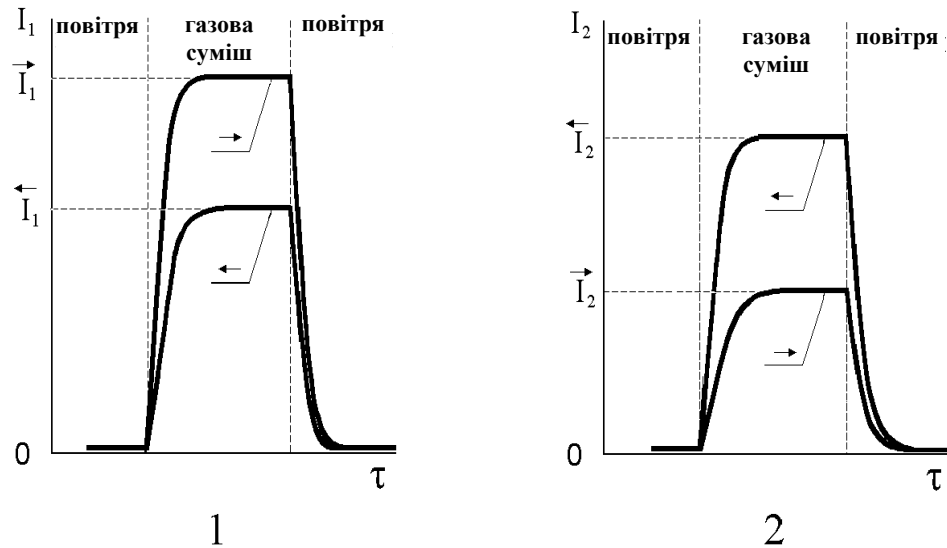


Рис. 5.2 – Сигнали сенсорів 1 и 2 при пропусканні газової суміші через вимірювальну систему в прямому (→) і зворотному (←) напрямках.

Наприклад, при визначенні в газовій суміші концентрації хлору на робочих електродах сенсорів відбувається його відновлення за реакцією



Використовувані сенсори характеризуються лінійною залежністю струмового сигналу від концентрації компонента, що визначається відповідно до рівняння

$$I = K \cdot C_0 + I_\phi, \quad (5.2)$$

де  $I$  – струмовий сигнал за концентрації визначаємого компонента  $C_0$ ;  $K$  – коефіцієнта перетворення сенсора;  $I_\phi$  – фоновий сигнал сенсора. Застосування цього типу сенсорів в газоаналізаторах вимагає визначення коефіцієнта перетворення  $K$  в рівнянні (5.2), що досягається найчастіше за допомогою балонних державних стандартних зразків складу – повірочних газових сумішей, що внесені до державного реєстру України. При використанні запропонованого безеталонного методу немає необхідності калібрувати сенсори. Дійсно, при прямій подачі аналізованої суміші (рис. 5.1.а) для сенсорів **1** і **2** відповідно струмові сигнали описуються співвідношеннями

$$\vec{I}_1 = K_1 \cdot C_0, \quad (5.3)$$

$$\vec{I}_2 = K_2 \cdot C_1, \quad (5.4)$$

де  $K_1$  і  $K_2$  відповідають коефіцієнтам перетворення сенсорів **1** і **2**,  $C_0$  – концентрація визначаємого компонента в газовій суміші, яка надходить на сенсор **1**, а  $C_1$  – його концентрація в газовій суміші, яка надходить від сенсора **1** на сенсор **2**. Постійні значення струмових сигналів  $\vec{I}_1$  і  $\vec{I}_2$  за прямої подачі газової суміші на сенсор **1**, а потім на сенсор **2** знаходять за зміною струмових сигналів сенсорів у часі, як показано на рис. 5.2.

З матеріального балансу визначаємого компонента у системі, представленій на рис. 5.1, слідує

$$(C_0 - C_1) \cdot V = \frac{\vec{I}_1 \cdot M}{z \cdot F}, \quad (5.5)$$

де  $M$  – молекулярна маса визначеного компонента,  $V$  – витрата газової суміші,  $F$  – постійна Фарадея, а  $z$  – кількість електронів, що беруть участь в елементарному електрохімічному акті на робочому електроді (наприклад, у реакції (5.1)).

За зворотної подачі газової суміші, тобто. з сенсора **2** на сенсор **1** (рис.5.1.б), за аналогією з рівняннями (5.3) та (5.4) при тих же величинах витрат газової суміші  $V$  вірними є співвідношення

$$\overleftarrow{I}_2 = K_2 \cdot C_0, \quad (5.6)$$

$$\overleftarrow{I}_1 = K_1 \cdot C_2, \quad (5.7)$$

де  $C_2$  - концентрація обумовленого компонента газової суміші, що надходить від сенсора **2** на сенсор **1**.

Постійні значення струмових сигналів  $\overleftarrow{I}_2$  і  $\overleftarrow{I}_1$ , як і в попередньому випадку, знаходять з експериментальних залежностей  $I_1-\tau$  та  $I_2-\tau$ , як показано на рис. 5.2.

З матеріального балансу для системи при зворотній подачі аналізованої суміші аналогічно до рівняння (5.5) маємо

$$(C_0 - C_2) \cdot V = \frac{\overleftarrow{I}_2 \cdot M}{z \cdot F} . \quad (5.8)$$

Позначаючи змінною  $C$  розраховане значення істинної концентрації  $C_0$ , з рівнянь (5.4), (5.5) та (5.6) та рівнянь (5.3), (5.7) та (5.8) відповідно отримаємо

$$C = \frac{\vec{I}_1 \cdot \overleftarrow{I}_2 \cdot M}{z \cdot F \cdot V \cdot \left( \overleftarrow{I}_2 - \vec{I}_2 \right)}, \quad (5.9)$$

$$C = \frac{\vec{I}_1 \cdot \overleftarrow{I}_2 \cdot M}{z \cdot F \cdot V \cdot \left( \vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1 \right)}. \quad (5.10)$$

Розрахунки за рівняннями (5.9) і (5.10) вважаються незалежними визначеннями величини  $C$ , оскільки у кожне із рівнянь входить лише три величини струмових сигналів із чотирьох вимірних при прямій і зворотній подачі газової суміші, тобто. обидва рівняння відрізняються однією з вимірних струмових величин. Тоді до результатів зазначених розрахунків правомірно застосувати загальноприйнятий підхід статистичної обробки даних, згідно з яким більш достовірним значенням шуканої концентрації буде середнє арифметичне цих результатів, з чого випливає справедливість рівняння

$$C = \frac{\vec{I}_1 \cdot \overleftarrow{I}_2 \cdot M}{2 \cdot z \cdot F \cdot V} \cdot \left( \frac{1}{\vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1} + \frac{1}{\overleftarrow{I}_2 - \vec{I}_2} \right). \quad (5.11)$$

Ступінь вилучення визначаємого компонента  $\alpha$ , % для першого та другого сенсора становить

$$\alpha_1 = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100, \quad (5.12)$$

$$\alpha_2 = \frac{C_0 - C_2}{C_0} \cdot 100. \quad (5.13)$$



Замінюючи чисельники в рівняннях (5.12) і (5.13) їх виразами з рівнянь матеріального балансу (5.5) та (5.8), а величину  $C_0$  – її значенням із рівнянь (5.9) та (5.10), отримаємо вирази значень ступеня вилучення добування  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  відповідно для сенсорів **1** і **2** через струмові сигнали

$$\alpha_1 = \frac{\vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1}{\overleftarrow{I}_2} \cdot 100 = \frac{\overleftarrow{I}_2 - \vec{I}_2}{\overleftarrow{I}_2} \cdot 100, \quad (5.14)$$

$$\alpha_2 = \frac{\vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1}{\vec{I}_1} \cdot 100 = \frac{\overleftarrow{I}_2 - \vec{I}_2}{\vec{I}_1} \cdot 100. \quad (5.15)$$

Оберненими величинами до виразів (5.14) та (5.15) можна замінити по три струмові сигнали в рівняннях (5.9) та (5.10)

$$C = \frac{\vec{I}_1 \cdot \overleftarrow{I}_2 \cdot M}{z \cdot F \cdot V \cdot \left( \overleftarrow{I}_2 - \vec{I}_2 \right)} = \frac{\overleftarrow{I}_2 \cdot M}{\alpha_2 \cdot z \cdot F \cdot V}, \quad (5.16)$$

$$C = \frac{\vec{I}_1 \cdot \overleftarrow{I}_2 \cdot M}{z \cdot F \cdot V \cdot \left( \vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1 \right)} = \frac{\vec{I}_1 \cdot M}{\alpha_1 \cdot z \cdot F \cdot V}. \quad (5.17)$$

Середнє арифметичне рівнянь (5.16) та (5.17) є аналогом рівняння (5.11), прийнятого як результат безеталонного визначення концентрації домішки аналізованого компонента, з урахуванням ступеня вилучення

$$C = \frac{M}{2 \cdot z \cdot F \cdot V} \cdot \left( \frac{\vec{I}_1}{\alpha_1} + \frac{\overleftarrow{I}_2}{\alpha_2} \right). \quad (5.18)$$

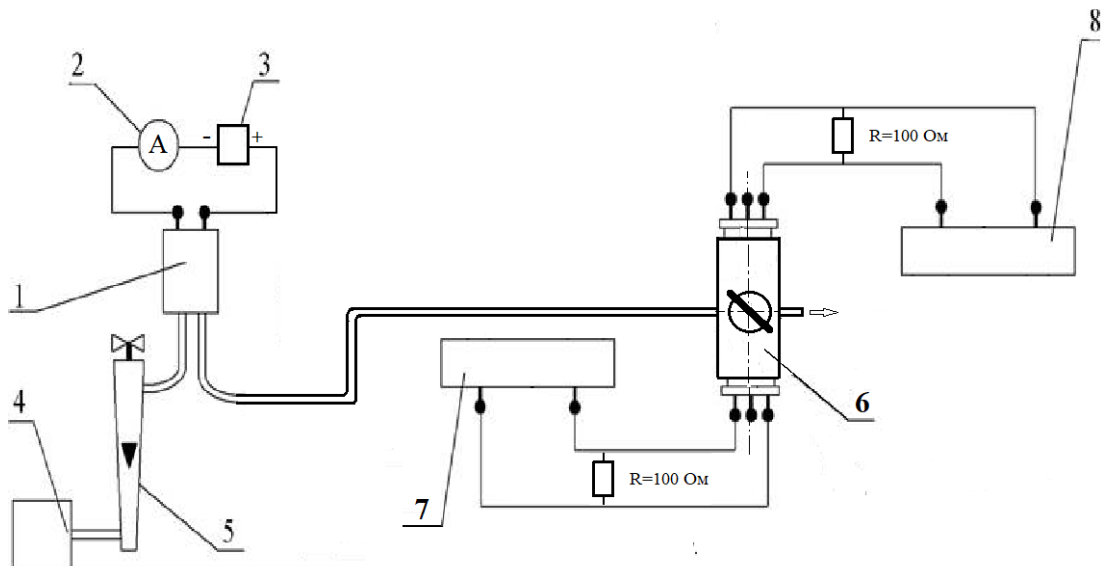
## 5.2 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

### 5.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

- Джерело струму В-24М, Б5-46 або інші стабілізовані джерела постійного струму із регульованими напругою і струмом.
- Амперметр постійного струму М-104, М-1104 або аналогічний класу точності 0,2.
- Кулонометричний генератор хлору.
- Пристрій для безеталонного методу моніторингу повітряного середовища системою некаліброваних амперметричних сенсорів.
- Двокоординатний потенціометр «ПДА- 01».
- Побудник витрат газу.

### 5.2.2 Алгоритм виконання роботи

Отримати завдання у викладача. Зібрати лабораторну установку згідно схеми представленої на рис. 5.3.



1 – кулонометричний генератор хлору; 2 – амперметр; 3 – джерело живлення Б5-43; 4 – побудник витрати повітря; 5 – ротаметр; 7 – пристрій для безеталонного методу моніторингу повітряного середовища

системою некаліброваних амперметричних сенсорів; 7, 8 – двокоординатний потенціометр ПДА-1-01.

Рисунок 3 – Схема дослідної установки.

Задати за допомогою ротаметра витрати повітря в межах 20...25 л/год. Виходячи із отриманого завдання та величини витрат повітря розрахувати силу струму для кулонометричного генератора хлору. Поставити перемикач на пристрої для безеталонного методу моніторингу повітряного середовища системою некаліброваних амперметричних сенсорів в положення «холостий хід». Включити джерело постійного струму. Задати розраховане значення сили струму. Через 20...30 хвилин перевести перемикач в положення «прямий хід». На бланках двокоординатних потенціометрів ПДА-1-01 (ДОДАТОК Б) фіксувати вихідне значення струму сенсорів **1** та **2** в часі. Після досягнення постійних значень струмових сигналів сенсорів перевести перемикач в положення в положення «холостий хід». Діждатися коли значення вихідних струмів сенсорів наблизяться до початкових значень фонових струмів  $I_{\phi 1}$ ,  $I_{\phi 2}$ , перевести перемикач в положення «зворотний хід». На бланках двокоординатних потенціометрів ПДА-1-01 фіксувати вихідне значення струму сенсорів **1** та **2** в часі. Після досягнення постійних значень струмових сигналів сенсорів перевести перемикач в положення в положення «холостий хід».

На джерелі постійного струму задати наступне розраховане значення сили струму та повторити цикл вимірювань за попереднім алгоритмом. Рекомендується задавати концентрацію хлору збільшуючи її значення.

Із залежностей струмових сигналів сенсорів від часу визначити значення струмових сигналів  $\vec{I}_1$ ,  $\vec{I}_2$ ,  $\overleftarrow{I}_1$ ,  $\overleftarrow{I}_2$  і фонових струмів  $I_{\phi 1}$ ,  $I_{\phi 2}$ . Провести розрахунок величини концентрації  $C$  за рівнянням (11), ступінь вилучення  $\alpha$  – за рівняннями (5.14) і (5.15) підстановкою в них вимірюваних

струмових сигналів за вирахуванням фонових струмів. Основну відносну похибку визначити за рівнянням

$$\gamma = \left| \frac{\Delta C}{C_0} \right| \cdot 100 . \quad (5.19)$$

де  $\Delta C$  - абсолютна похибка визначення концентрації, мг/м<sup>3</sup>;  $C_0$  - концентрація хлору, яка задається за допомогою кулонометричного генератора, мг/м<sup>3</sup>.

Результати занести в таблицю.

Таблиця

$C_0,$ мг·м <sup>-3</sup>	Струмові сигнали за вирахуванням фону, мкА		$C,$ мг·м <sup>-3</sup>	$\gamma,$ %	Ступінь вилучення $\alpha,$ %
	№ сенс.	$I_{\phi},$ мкА			

Побудувати залежність струмових сигналів сенсорів від концентрації хлору при прямій ( $\vec{I}_1, \vec{I}_2$ ) та зворотній подачі ( $\overleftarrow{I}_1, \overleftarrow{I}_2$ ) хлорповітряної суміші та залежність основної відносної похибки вимірювань безеталонним методом від концентрації хлору.

### 5.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

- 5.3.1. Яке призначення еталонних газових сумішей у процедурі визначення концентрації газів у повітряному середовищі?
- 5.3.2. У чому полягає сутність вимірювання без застосування еталонних газових сумішей?
- 5.3.3. На якому фундаментальному законі фізичної хімії ґрунтується безеталонне вимірювання концентрації газу у газовому потоці двома амперометричними сенсорами?
- 5.3.4. Які два базових рівняння, записані для кожного з двох сенсорів, складають рівняння для безеталонного розрахунку шуканої концентрації системою двох сенсорів?
- 5.3.5. Яким чином здійснюється подача газової суміші в системі безеталонного аналізу?
- 5.3.6. Скільки і яких параметрів необхідно вимірювати або знати для безеталонного розрахунку концентрації при вимірюванні системою двох сенсорів?
- 5.3.7. Чому немає потреби знати коефіцієнти перетворення сенсорів у двосенсорній системі безеталонного моніторингу?
- 5.3.8. Який спосіб дозування газової суміші застосовано в лабораторній роботі?

## *Лабораторна робота №6*

### **Визначення технічних характеристик гальванічного амперметричного сенсора для моніторингу кисню у водних розчинах**

**Мета роботи:** Ознайомитись з методами визначення розчиненого кисню у водних середовищах. Встановити чутливість амперметричного сенсора для моніторингу кисню у водних розчинах та дослідити залежність вихідного сигналу сенсора від швидкості потоку розчину.

#### **6.1 ЗАГАЛЬНІ ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ**

Кисень є одним з найпоширеніших елементів на планеті, що входять до складу земної кори (47,4%), морської та прісної води (88,8%), а також – одним із найважливіших компонентів атмосфери. Кисень є одним з найбільш поширених природних окисників, що відіграє ключову роль у процесах аеробного метаболізму, на якому базується життя більшості видів макро- і мікроорганізмів.

##### **6.1.1. Проблематика та об'єкти контролю за вмістом розчиненого кисню**

Від концентрації кисню розчиненого у воді залежить швидкість розмноження, росту і розвитку тварин і рослин, дихання яких відбувається у водному середовищі. Зниження вмісту кисню нижче допустимої межі у водоймах, призначених для розведення водних тварин і рослин, може стати причиною масової їх загибелі. Вміст кисню у воді, як правило, становить близько  $10 \text{ мг/дм}^3$  та залежить від температури, атмосферного тиску, ступеня

турбулізації води, кількості опадів, мінералізації води інших факторів. Практика промислового розведення й вирощування риби показує, що саме задуха є основною причиною їх загибелі й значних економічних збитків. При цьому засоби постійної надлишкової аерації є економічно не вигідними, оскільки різко збільшують собівартість продукції рибного господарства.

Вміст розчиненого у воді кисню є одним із найважливіших показників її якості; моніторинг цього показника має велике значення при оцінці якості поверхневих та стічних вод, при оцінці та контролі станцій біологічного очищення, при контролі технологічних процесів за участю водних середовищ.

Серед величезної кількості завдань щодо визначення концентрації кисню (вивчення життєдіяльності організмів, моніторинг навколишнього середовища, оптимізація технологічних процесів окислення, оцінка техногенної діяльності людини тощо) особливе місце займає проблема визначення концентрації розчиненого кисню в технологічних середовищах, насамперед підприємств атомної та теплової енергетики. У цих галузях як теплоносій у переважній більшості випадків використовується вода. З урахуванням високих температур води на окремих стадіях технологічних процесів перетворення енергії, розчинений у ній кисень викликає інтенсивний перебіг корозійних процесів, що призводять до зниження терміну служби матеріалів водно-парового тракту, а в критичних умовах до виникнення аварійних ситуацій. Відчутного зниження швидкості корозії вдається досягти при вмісті розчиненого у питній воді кисню лише на рівні 20 мкг/дм<sup>3</sup> і менше. При цьому збільшення вмісту кисню у підживлювальній воді з 20 до 100 мкг/дм<sup>3</sup> збільшує швидкість корозії в 10 разів. У зв'язку з цим виникає необхідність постійного контролю за вмістом розчиненого кисню у водних потоках технологічних середовищ. Зрештою вміст розчиненого кисню одна із найважливіших нормованих показників якості високочистої води, що використовується у якості теплоносія.

Ця вимога стосується і високочистої води, що використовується для інших цілей. Зокрема, присутність кисню у воді, яка використовується в електронній промисловості, стає причиною утворення оксидного шару на поверхні підкладок виробів, швидкість зростання якого залежить від часу взаємодії води з поверхнею та від концентрації розчиненого кисню. Утворення оксидного шару відбувається навіть тоді, коли використовується ультрачиста вода з низьким рівнем розчиненого кисню (40 - 60) мкг/дм<sup>3</sup> [30]. У фармацевтичній промисловості присутність кисню у воді сприяє окисленню лікарських препаратів, що негативно позначається на їх якості та термін зберігання.

### **6.1.2. Методи визначення концентрації розчиненого кисню**

Методи визначення концентрації розчиненого кисню у воді, які широко використовуються, умовно можна розділити на кілька груп: хімічні, оптичні та електрохімічні.

Основою хімічних методів визначення є хімічні реакції за участю аналіту з наступним визначенням тим чи іншим способом закінчення хімічних реакцій (реєстрація мас, що реагують, об'ємів реагентів). Перевагами хімічних методів є простота їх здійснення, відсутність необхідності використання складної апаратури, у багатьох випадках досягається задовільна точність.

До оптичних методів аналізу відносять фізико-хімічні методи, що ґрунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, що призводить до різних енергетичних переходів. Такі переходи реєструються експериментально як поглинання, відбиття або розсіювання електромагнітного випромінювання.

До електрохімічних методів аналізу відносять сукупність методів аналізу, заснованих на процесах, що відбуваються на електродах. Для аналітичного визначення вибирають електродний процес, параметри якого



(електродний потенціал, сила струму, кількість електрики тощо) пропорційні концентрації визначених речовин.

### 6.1.3. Хімічні методи визначення розчиненого кисню

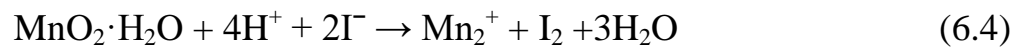
Серед кількісних хімічних методів найбільшого поширення набув йодометричний метод Вінклера - перший відомий метод визначення концентрації розчиненого кисню. Він дає можливість визначати при вмісті їх у воді не нижче 0,2-0,3 мг/л. Визначення концентрації кисню засноване на використанні ряду окислювально-відновних процесів, і, зокрема, на кількісній взаємодії розчиненого кисню зі свіжоосадженим гідроксидом Mn(II).



Гідроксид марганцю легко окислюється розчиненим киснем і перетворюється на гідрат окису марганцю бурого кольору.



При подальшому підкисленні у присутності йодиду виділяється йод у кількості еквівалентній поглиненому кисню.



Йод, що виділився, відтитрується сантинормальним розчином тіосульфату натрію.



Визначенню заважають різноманітні окисники й відновники, та наявність у розчині карбонатів, фосфатів, боратів, фторидів. Даний метод рекомендовано в якості стандартного метода визначення концентрації кисню у воді [1]. Співвідношення концентрацій кисню між розчином та аналізованою газовою сумішшю визначається з довідкових даних[1]. Головним недоліком є те, що аналіз є довготривалим і його неможливо проводити безперервно *in situ*.

Основною проблемою обговорюваного методу щодо його метрологічних характеристик є стандартизація концентрації розчиненого кисню. Для цього використовується процедура насичення води киснем повітря за фіксованої температури. Проте відсутність однаковості процедури найчастіше призводить до значних похибок.

#### **6.1.4 Оптичні методи визначення розчиненого кисню**

Оптичні методи включають велику групу різних методів, заснованих на вимірюванні інтенсивності і спектра електромагнітного випромінювання. При цьому використовується залежність оптичних властивостей середовища

(коефіцієнтів заломлення, відбиття і т.д.) від концентрації речовин, що визначаються. Для визначення кисню часто використовують фотометричні методи аналізу. Визначення концентрації молекулярного кисню у видимій області спектра засноване на реакціях окислення органічних речовин, наприклад, окислювально-відновних індикаторів: індигокармін у лейкоформі, антрахінон- $\alpha$ -сульфокислоту, метиленовий блакитний. В основі великої кількості фотометричних методів визначення концентрації розчиненого кисню лежать реакції окислення неорганічних сполук, які взаємодіють з органічними і неорганічними речовинами з утворенням забарвлених сполук. Як відновники кисню в лужному середовищі часто застосовують солі марганцю (II), заліза (II), хрому (II) та (III), одновалентної або металевий міді. Основними недоліками застосування окисно-відновних індикаторів для фотометричного визначення кисню є низька чутливість, нестабільність аналітичних форм та недостатня специфічність

Для визначення молекулярного кисню люмінесцентним методом часто використовують явище виникнення або гасіння флуоресценції органічних барвників у результаті окислення розчиненим в аналізованій пробі киснем. Концентрацію кисню визначають вимірюванням інтенсивності флуоресценції при змішуванні аналізованої проби з розчином флуоресцентної речовини, схильного до збуджуючого випромінювання.

У присутності кисню флуоресценція та фосфоресценція багатьох речовин згасає (тобто її інтенсивність слабшає), оскільки при зіткненні флуоресціюючих молекул у їх збудженому стані з молекулою кисню надлишкова енергія може передаватися кисню. На основі гасіння люмінесценції створено безліч оптичних кисневих сенсорів в яких використовують безліч різних флуорофорів, які можуть перебувати в розчині, відокремленому від аналізованого середовища проникною для кисню мембраною, або наноситися на поверхню твердої фази. Інтенсивний розвиток світлодіодної техніки, малопотужної високошвидкісної електроніки

призвів до появи стаціонарних приладів з мініатюрними киснечутливими оптичними датчиками, стабільними протягом тривалого часу.

### **6.1.5 Електрохімічне визначення розчиненого кисню**

До електрохімічних методів аналізу відносять методи, що ґрунтуються на процесах, які відбуваються на електродах або в міжелектродному просторі. Загалом розрізняють дві групи електрохімічних методів:

1. Потенціометричні методи - методи без накладання зовнішнього потенціалу, засновані на вимірі різниці потенціалів, що виникають в електрохімічній комірці при зміні концентрації аналіту.

2. Методи з накладенням зовнішнього потенціалу, що ґрунтуються на вимірі тих чи інших параметрів електрохімічної комірки, у тому числі:

- залежності величини струму від поляризуючої напруги (вольтамперометрія);

- окремий випадок вольтамперометрії - вимірювання величини струму при зміні концентрації аналіту за постійного значення поляризуючої напруги

- часу, необхідного для проходження електрохімічної реакції – (хроновольтамперометрія);

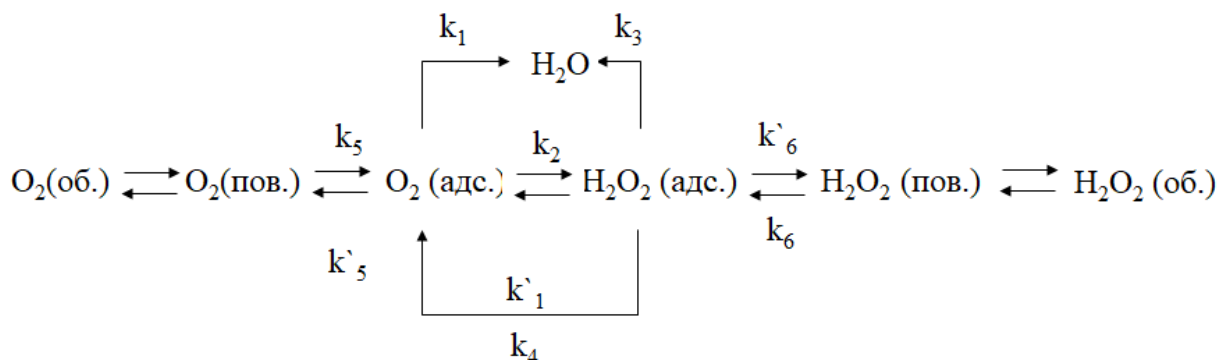
- електричної провідності розчинів – кондуктометрія;

- кількості електрики, що пройшла через розчин - кулонометрія.

Реалізація кисневого електрохімічного сенсора, заснованого на рівноважних електродних реакціях молекулярного кисню (потенціометричний аналіз), є досить складним завданням. Це пов'язано з незворотністю більшості електродних реакцій з участю молекулярного кисню. Причому цим реакціям відповідає настільки низька густина струму обміну, що навіть сліди домішок можуть успішно конкурувати з основною реакцією.

Вольтамперметричні методи визначення розчиненого кисню відомі вже давно і належать до досить поширених.

Процес електровідновлення кисню є багатостадійним з утворенням проміжного продукту – пероксиду водню та залежить від природи металу.



$\text{O}_2(\text{об.})$ ,  $\text{O}_2(\text{пов.})$  та  $\text{O}_2(\text{адс.})$  відповідають концентрації кисню в об'ємі, поблизу електродної поверхні і у адсорбованому стані.

$k_1$  - константа швидкості електрохімічного відновлення кисню до води

$k_2$  - константа швидкості електрохімічного відновлення кисню до пероксиду водню

$k_3$  - константа швидкості відновлення пероксиду водню

$k_4$  - константа швидкості каталітичного розкладання на електродній поверхні  $\text{H}_2\text{O}_2$

$k_5, k'_5$  - константи швидкості процесів адсорбції і десорбції кисню

$k_6, k'_6$  - константи швидкості процесів адсорбції і десорбції  $\text{H}_2\text{O}_2$

Рисунок 6.3 – механізм електрохімічного відновлення кисню.

Сумарний процес відновлення кисню перебігає за участю чотирьох електронів:

- в кислих розчинах -



- в лужних розчинах -



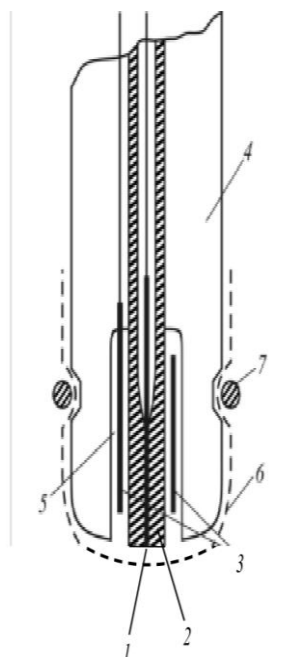
Серед вольтамперметричних методів великий розвиток набув полярографічний метод, заснований на електрохімічному відновленні розчиненого кисню на ртутному крапаючому електроді (р.к.е.). Процес

відновлення протікає дві стадії. Перша стадія відповідає близькому до оборотного відновлення молекулярного кисню до пероксиду водню за участю двох електронів, чому відповідає на полярограмі катодна хвиля, що легко вимірюється. Далі на полярограмі реєструється, незворотна двоелектронна хвиля відновлення перекису водню до води, що дорівнює по висоті хвилі попередньої стадії. Таким чином, участь чотирьох електронів у відновленні однієї молекули кисню зумовлює високу чутливість його полярографічного визначення. Ртутний крапаючий електрод має відгук струму, пропорційним концентрації електроактивної речовини в розчині, і продовжує залишатися найбільш досконалим електрохімічним сенсором, забезпечуючи визначення численних здатних до відновлення та окислення речовин.

В даний час найбільшого поширення набули амперометричні аналізатори кисню ((оксиметри). Початком створення таких аналізаторів можна вважати роботу Девіса та Брінка, які запропонували для вимірювання парціального тиску кисню в біотканинах використовувати платиновий мікроелектрод. У тонкостінний капіляр, що має розширення над впаєним металом, впаювали тонкий платиновий дріт, отримуючи близьку циліндричну нішу, яку заповнювали фізіологічним розчином з ізотонічною концентрацією хлористого натрію по відношенню до випробуваної біотканини. Електричний ланцюг такого електрода, що використовується в якості робочого і відповідного електрода порівняння замикали на 20 секунд на джерело поляризучої напруги, і після закінчення цього часу заміряли відхилення дзеркального гальванометра. Потім ланцюг поляризації розмикали і протягом 10 хв перед повторним виміром чекали встановлення рівноваги між концентраціями кисню в ніші та навколишньому середовищі. Відхилення гальванометра, тобто струм вимірюваного ланцюга був пропорційний концентрації розчиненого кисню.

Завдання створення стабільного амперометричного сенсора розчиненого кисню було вирішено американським вченим Кларком, який

висловив ідею відокремити електродну систему з електролітом від контрольованого середовища мембраною, проникною тільки для газів і непроникною для води та іонів (рис. 6.2).



1 - платиновий робочий електрод; 2 - ізольована частина робочого електрода;  
3 – допоміжний електрод; 4 – корпус сенсора; 5 – простір для електроліту;  
6 – газопроникна мембрана; 7 – кільце для фіксації мембрани.

Рисунок 2 – Схема будови сенсора Кларка.

При зануренні датчика досліджуваній зразок води молекули кисню дифундують крізь газопроникну мембрану до тонкої плівки електроліту, що контактує з електродами. При повному електрохімічному відновленні на робочому електроді кисню, що продифундував через мембрану, струм у системі пропорційний концентрації кисню у зовнішньому розчині і за його величиною визначають концентрацію розчиненого кисню. Селективність амперометричних хімічних сенсорів визначається, переважно, природою матеріалу поверхні електрода, і величиною потенціалу, за якого перебігають електрохімічні реакції з участю аналізованого компонента .

Середній температурний коефіцієнт сенсора Кларка коливається від 6 до 8% на 1 °С залежно від типу мембрани та конструкції сенсора. З цього

слідуює, що робота з будь-яким сенсором кисню повинна проводитися в термостатичних умовах, які можуть досягатися як контролювання температури розчину зразка або регулювання температури самого електрода, щоб мембрана і дифузійний шар знаходилися при постійній температурі в ході експерименту. Якщо термостатування неможливе, температурні ефекти повинні бути компенсовані для отримання правильного значення концентрації розчиненого кисню. Прикладом такої компенсації може бути вимірювання температури розчину поряд з мембраною за допомогою термопари та використання кривої градування для визначення концентрації розчиненого кисню за струмом відгуку.

Вкриті мембраною сенсори менш чутливі до зміни швидкості потоку, ніж відкриті електроди. Тим не менш, вони також вимагають певного потоку аналізованого розчину вздовж мембрани для роботи в оптимальному режимі. Для точного та відтворюваного визначення розчиненого кисню важливо уникати збіднення дифузійного шару детектора, що найлегше досягається перемішуванням.

Стабільність роботи сенсора Кларка залежить від якості застосовуваних мембран, їх товщини та проникності. Ці характеристики змінюються в часі, тому сенсор Кларка потребує періодичного градування. Від цих параметрів і товщини шару внутрішнього розчину залежить час відгуку датчика. Це час тим менший, чим більша проникність і чим менша товщина шару внутрішнього розчину.

При всій різноманітності існуючих технічних рішень використання амперметричних датчиків пов'язано з рядом обмежень, які повинні враховуватися під час вирішення конкретних аналітичних завдань. Ці обмеження обумовлені такими причинами.

1. Залежність вихідного сигналу датчика швидкості потоку аналізованого середовища. При використанні аналізаторів виробниками регламентується витрата води, при якій зберігаються заявлені



2. Висока залежність вихідного сигналу від температури, пов'язана, перш за все, із суттєвим впливом температури на дифузійний потік кисню через газопроникну мембрану до електродної системи.

3. Складність реалізації пристроїв, що працюють при підвищеному тиску (понад 1 атм.) аналізованого середовища. Причиною цього є використання тонких інертних мембран (5-10 мкм) для виготовлення датчиків.

4. Необхідність частого градуювання амперметричного датчика. Це з зміною дифузійних характеристик мембрани через її старіння, відкладення її поверхні механічних домішок. Цей момент є важливим, а в ряді випадків визначальним для аналізаторів розчинених газів.

При визначенні розчиненого кисню у водних середовищах дуже важливим є коректне встановлення градуювальної характеристики аналізатора. Градуювання складає суттєву частину процедури вимірювань і являє собою послідовність операцій, які дозволяють встановити відповідність між значеннями, отриманими за допомогою вимірювальної системи, та значеннями, переданими від деякого зразка.

Для високих концентрацій кисню (на рівні 6-8 мг/дм<sup>3</sup>) найбільш простим та надійним способом підтримання концентрації кисню у воді є процедура насичення води киснем повітря за фіксованої температури. Навіть відсутність однаковості процедури (об'єм розчину, умови перемішування, спосіб та швидкість продування кисню) призводить до похибки на рівні 2%. Використання, як метод порівняння титрування за Вінклером дозволяє знизити похибку визначення до (0,5 - 1) %.

Для отримання розчинів з проміжними концентраціями розчиненого кисню, що виконують роль зразків порівняння, дистильовану воду приводять у рівновагу з попередньо атестованими за складом азотно-кисневими сумішами.

## 6.2 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ПРОВЕДЕННЯ РОБОТИ

### 6.2.1 Прилади, обладнання та реактиви

- Комірка амперометричного сенсора гальванічного сенсора для визначення кисню у водних розчинах.

- Двокоординатний потенціометр «ПДА- 01».
- Секундомір
- 2 М розчин сульфату марганцю (II)
- 1 М лужний розчин іодиду калію в 10 М розчині гідроксиду калію

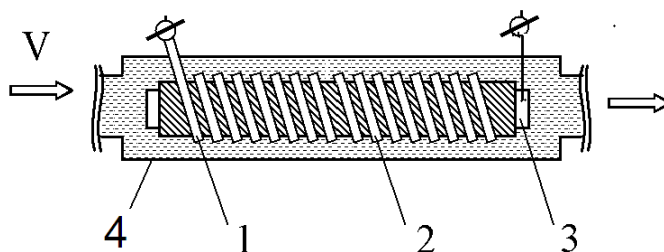
- 25% розчин сульфатної кислоти
- 1 М розчин сульфату натрію
- Розчин тіосульфату натрію з концентрацією 0,01 моль-екв./дм<sup>3</sup>
- 1% розчин крохмалю,.
- Прокалібрована скляна колба з притертою пробкою
- Піпетки
- Бюретки
- Мірний циліндр
- Конічні колби

### 6.2.2 Експериментальна установка

В роботі для визначення концентрації розчиненого кисню амперметричним сенсором використана двоелектродна електрохімічна комірка відкритого типу (рис. 6.3). До її складу входять робочий срібний **1** та допоміжний свинцевий електроди **3**, які розділені полімерним гідрофільним сепаратором **2**. Конструктивно допоміжний свинцевий електрод **3** комірки **9**,

зображеної на рис. 6.1, виконано у формі циліндра розмірами  $\varnothing 4 \times 15$  мм. У товщу циліндра запресований струмопідвід із посрібленої мідної дротинки. На поверхню свинцевого циліндра **3** щільно намотано гідрофільний сепаратор **2** у вигляді трьох шарів ниток з хімічно-стійкої тканини “Хлорин” таким чином, щоб витки кожного з шарів перетиналися з попередніми. Поверх витків сепаратора намотано близько 10 см посрібленої мідної дротинки, яка є робочим електродом комірки **1** разом зі струмопідводом.

При визначенні кисню на робочому електроді перебігає реакція (6.8), а на допоміжному реакція окиснення свинцю



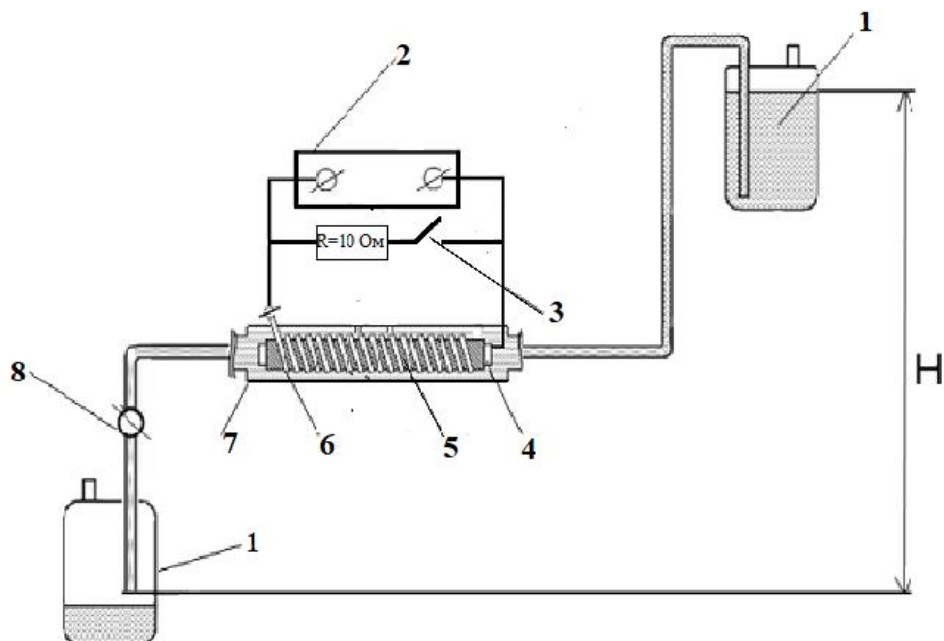
1 – робочий електрод (Ag); 2 – сепаратор; 3 – допоміжний електрод (Pb);  
4 – корпус комірки.

Рисунок 6.3 – Схема комірки двоелектродного амперметричного сенсора для визначення кисню у водному середовищі.

На рис. 6.4 зображено схема експериментальної установки для випробувань двоелектродного амперметричного сенсора для визначення кисню у водному середовищі.

Через електрохімічну двоелектродну комірку **7** пропускається досліджуваний водний розчин попередньо залитий у бак **1**. Відпрацьований водний розчин із комірки виводиться через кран **10** в збірний бак. На бланках двокоординатного потенціометра ПДА-1-01 фіксується вихідне значення

струму сенсора в часі. Час експерименту реєструється секундоміром. Об'єм пройденого через систему розчину за час експерименту вимірюється мірним циліндром. Витрати електроліту регулюються перепадом рівня розчину **H** та краном **8**.



- 1- балон з електролітом; 2 – двокоординатний потенціометр; 3 – ключ;  
4 – допоміжний електрод (Pb); 5 – сепаратор; 6 – робочий електрод (Ag);  
7 – корпус комірки; 8 – кран;

Рисунок 6.4 – Схема випробувань двоелектродного амперметричного сенсора для визначення кисню у водному середовищі

### 6.2.3 Алгоритм виконання роботи

Отримати завдання у викладача. Зібрати лабораторну установку згідно схеми представленої на рис. 6.4. Заповнити систему 1 М розчином сульфату натрію.

Замкнути вимірювальне коло ключем **3**. На бланку двокоординатного потенціометра ПДА-1-01 (ДОДАТОК **Б**) фіксувати вихідне значення струму сенсора в часі. Відкрити кран **8** для потоку розчину та включити секундомір. Після досягнення постійних значень струмових сигналів

сенсорів закрити кран 8. Виміряти об'єм розчину який пройшов через систему. Провести розрахунок об'ємної швидкості потоку розчину. Дані показів сенсора і об'ємної швидкості занести в таблицю.

Змінити висоту розташування напірного баку 1, для зміни швидкості потоку. Провести повторно вище описаний цикл досліджень.

Побудувати графік залежності вихідного сигналу від об'ємної швидкості.

Для градуювання сенсора визначити вміст кисню методом Вінклера (довідкові дані щодо розчинності кисню у воді наведені у ДОДАТКУ Г).

Для цього пробу розчину сульфату відібрати у прокалібровану скляну колбу з притертою пробкою місткістю 250 см<sup>3</sup>.

Для калібрування спочатку зважити суху колбу із пробкою, потім заповнити її по вінця водою, закрити пробкою так, щоб під пробкою не утворилися бульбашки, та знову зважити. По різниці мас визначити масу води в колбі та її об'єм.

Для фіксації кисню, до колби заповненої досліджуванним розчином за допомогою піпетки на 2 см<sup>3</sup>, занурюючи її до дна, внести 2 см<sup>3</sup> розчину MnSO<sub>4</sub>. Іншою піпеткою у верхню частину колби внести 2 см<sup>3</sup> лужного розчину KI. Колбу обережно закрити пробкою так, щоб під пробкою не залишилося бульбашок повітря. У цьому разі з колби виливається 4 см<sup>3</sup> досліджуваної води, тобто. стільки, скільки займають об'єм додані реактиви. Після цього рідину перемішати перевертанням.

Перед титруванням (осад повинен добре осісти) долити 4 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, частина рідини переллється через край. При цьому розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> необхідно внести піпеткою в нижню частину склянки. Закрити колбу пробкою і перемішати до розчинення осаду MnO<sub>2</sub>.

Після цього всю пробу перелити у конічну колбу для титрування місткістю 500 см<sup>3</sup> і швидко відтитрувати 0,01н. розчином тіосульфату натрію при безперервному помішуванні до солом'яно-жовтого кольору, після чого додати 1 см<sup>3</sup> розчину крохмалю і продовжити титрувати до зникнення синього забарвлення.

Вміст розчиненого кисню (X) в мг/дм<sup>3</sup> визначається за формулою:

$$X = \frac{V_T \cdot N \cdot K \cdot E_{O_2}}{V_{\text{проби}} - V_1} \cdot 1000 \quad (6.10)$$

де  $V_T$  - об'єм тіосульфату натрію, що пішов на титрування, см<sup>3</sup>;  $N$  - концентрація тіосульфату натрію, моль-екв/дм<sup>3</sup>;  $V_{\text{проби}}$  - об'єм проби у склянці, см<sup>3</sup>;  $V_1$  - об'єм реактивів, доданий до утворення Mn(OH)<sub>2</sub>, см<sup>3</sup>; 1000 - коефіцієнт для переходу від грамів до міліграм;  $E_{O_2}$  - еквівалент кисню, г/моль-екв;  $K$  - коефіцієнт поправки до концентрації титранта.

### 6.3 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ

- 6.3.1. Навіщо необхідно визначати вміст кисню у водах природного і техногенного походження?
- 6.3.2. За якою властивістю кисню проводиться його визначення електрохімічними сенсорами?
- 6.3.3. Які методи визначення кисню у воді ви знаєте?
- 6.3.4. Запишіть реакції, що перебігають при хімічних методах визначення кисню у воді?
- 6.3.5. За якими стадіями перебігає електрохімічне перетворення кисню, при його визначенні у воді?
- 6.3.6. Опишіть електрохімічну систему Кларка для вимірювання кисню у воді?
- 6.3.7. Яка електрохімічна система застосованого у роботі сенсора кисню?
- 6.3.8. Запишіть реакції, що перебігають у системі амперометричного сенсора кисню застосованого у роботі.
- 6.3.9. Яка система дозування водного розчину кисню застосована у роботі?

## Список використаних літературних джерел

1. Патент України № 26915. МПК 8 G 01 N 27/56 Пристрій для вимірювання концентрації компонента газової суміші. Букет О.І., Чвірук В.П., Лінючева О.В., Недашківський В.О. – Заявл. 31.05.2007, Реєстр. номер U200706055; опубл. 10.10.2007; Бюл. № 16
2. В.П. Чвирук, В.А. Недашковский, О.В. Линючева, А.И. Букет Мониторинг экологической безопасности воздушно среды системой некалиброванных амперометрических сенсоров // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2007. – №5. – С. 60 – 64.



**Методика приготування водно-спиртового розчину для отримання в  
Генераторі «ГС-1» контрольної паро-газової суміші**

Приготування вихідного розчину.

Заповніть колбу місткістю 100 мл на 2/3 дистильованою водою, додайте 10 мл спирту-ректифікату за допомогою піпетки місткістю 10 мл, доведіть об'єм розчину дистильованою водою до мітки, закрийте колбу пробкою і ретельно перемішайте розчин.

Приготування робочого розчину

Заповніть колбу місткістю 100 мл на 2/3 дистильованою водою, додайте за допомогою піпетки об'єм вихідного розчину, що відповідає заданій концентрації спирту в газовому середовищі. Для цього використайте дані наведені в таблицях **1** і **2**. Доведіть об'єм розчину дистильованою водою до мітки, закрийте колбу пробкою і ретельно перемішайте розчин.

Наприклад, згідно значень наведених таблиці **1** для отримання концентрації спирту в контрольній паро-газовій суміші, рівній  $60 \text{ мг/м}^3$  за температури водно-спиртового розчину  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ , необхідно використати водно-спиртовий розчин з концентрацією спирту  $C_p=0,264 \text{ г/л}$ , для приготування якого згідно значень наведених в таблиці **2** необхідно узяти  $V_{\text{вих}}=2,6 \text{ мл}$ .

Таблиця 1

Залежність значень масової  $C_r$  етилового спирту в паро-газовій суміші від масової концентрації  $C_p$  етилового спирту у водно-спиртовому розчині і температури  $t_p$  °С водно-спиртового розчину

Температура, °С	Концентрація $C_p$ , г/л за 20 °С						
	0,284	0,38	0,761	0,99	1,521	2,057	2,676
10	17,4	27,1	54,2	73,3	108,4	145,7	200,0
11	20,2	29,1	58,3	78,8	116,6	156,6	214,0
12	21,7	31,3	62,7	84,7	125,4	168,4	229,0
13	23,4	33,7	67,4	91,1	134,8	181,1	245,0
14	25,1	36,2	72,5	97,9	144,9	194,7	262,2
15	27,0	38,9	77,9	105,3	155,8	209,4	280,5
16	29,0	41,9	83,9	113,3	167,6	225,2	300,1
17	33,2	45,0	90,1	121,8	180,2	242,1	321,1
18	33,6	48,4	96,9	130,9	193,7	260,3	343,6
19	36,1	52,1	104,2	140,8	208,3	279,9	367,7
20	38,8	56,0	112,0	151,4	224,0	301,0	393,4
21	41,8	59,9	119,8	162,8	239,1	322,1	421,0
22	44,9	64,1	128,2	175,0	256,5	344,6	-
23	46,3	68,6	137,2	188,2	274,4	368,7	-
24	51,9	73,4	146,8	202,4	293,6	394,5	-
25	55,8	78,5	157,1	217,6	314,2	422,2	-
26	60,0	84,0	168,1	234,0	336,2	-	-

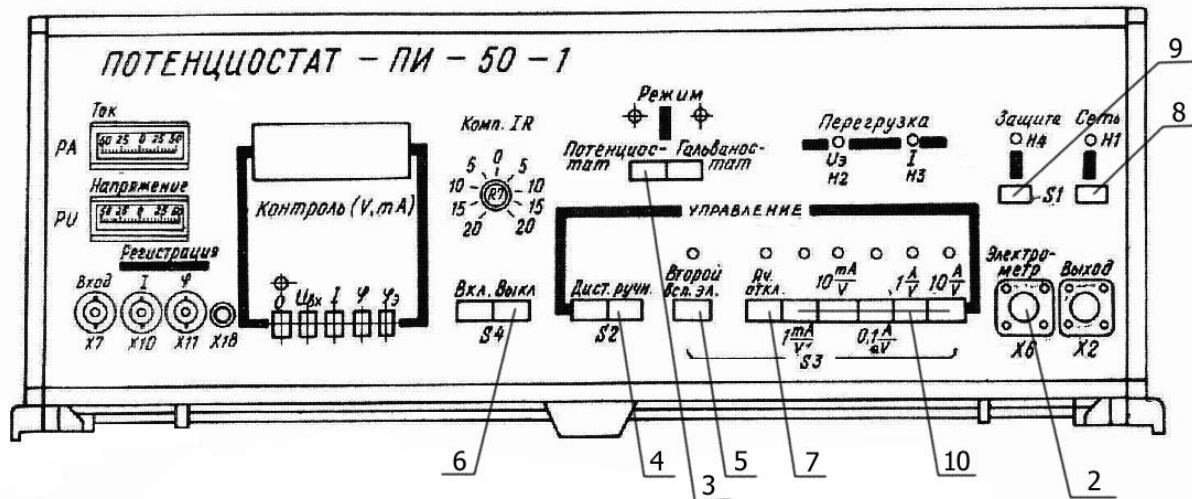
Таблиця 2

Залежність значень об'єму  $V_{\text{вих}}$  вихідного розчину від масової концентрації  $C_p$  етилового спирту у водно-спиртовому розчині за температури 20 °С

$C_p$ , г/л	0,246	0,380	0,761	0,99	1,521	2,057	2,676
$V_{\text{вих}}$	2,6	5	10	13	20	27	35

## Методика роботи з приладами задіяними в лабораторній роботі

## Потенціостат «ПІ – 50 – 1»



2. гніздо для підключення електрометра; 3. кнопка, що задає потенціостатичний режим роботи; 4. кнопка задає ручний режим роботи; 5. кнопка, що вмикає та вимикає другий допоміжний електрод; 6.кнопка «ВЫКЛ» 7. кнопка «ЯЧ.ОТКЛ.» 8. кнопка-індикатор «СЕТЬ» 9. кнопка-індикатор «ЗАЩИТА»

Рисунок 1. Розміщення органів управління та комутації на передній панелі потенціостата «ПІ-50-1»

При роботі з потенціостатом, потрібно дотримуватись даної послідовності:

1. Перед початком роботи під'єднати сенсор до потенціостату;
2. Відключити заземлення електрометра;
3. Включити режим «Потенціостат»;

4. Включити ручний режим управління потенціостатом;
5. Другий допоміжний електрод відключити (потрібно натискувати кнопку);
6. Натиснути кнопку «Выкл» на «Комп. IR»;
7. Натиснути кнопку «Яч.откл»;
8. Натиснути кнопку «Сеть», при цьому спалахує і лампочка «Защита»;
9. Натиснути кнопку кнопку «Защита», при цьому лампочка гасне;
10. Натиснути кнопку «Вкл. Ячейку».

### Програматор «ПР-8»

Призначений для формування ступінчастої і напруги, яка лінійно змінюється у часі, що використовується в якості вхідної напруги у потенціостаті «ПІ-50-1».

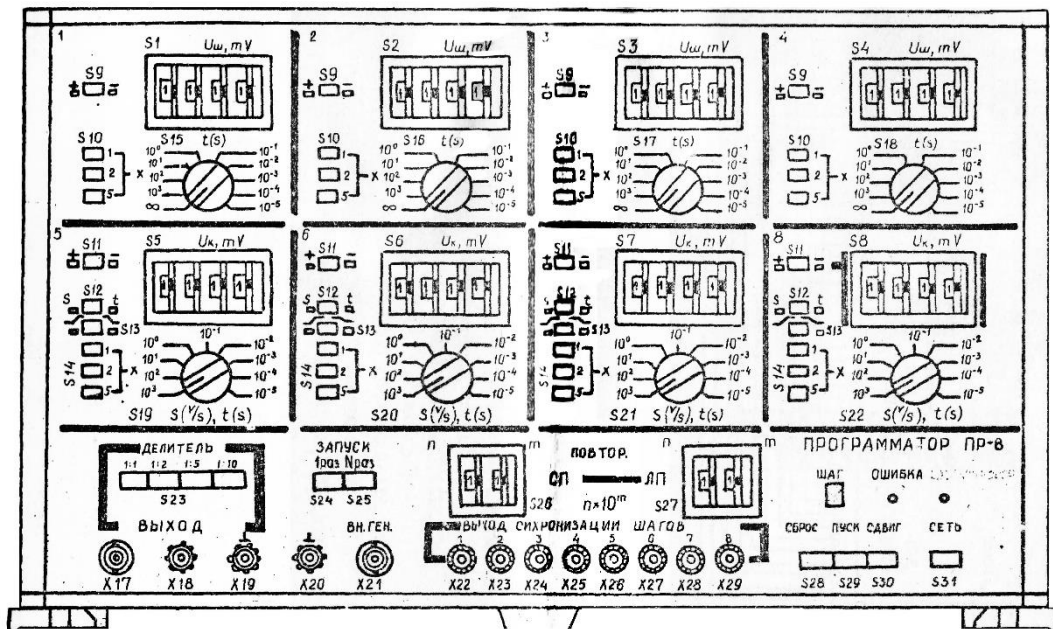


Рисунок 2. Схема розміщення органів управління на передній панелі програматора «ПР-8»

Порядок роботи

Всі органи управління програматором розташовані на передній панелі. У верхній частині встановлені органи установки «СП» (1-4-й кроки), середній частині – органи установки «ЛП» (5-8-й кроки), в нижній частині – органи управління програматором в цілому. (У цій лабораторній роботі ми використовуватиме лише верхню і нижню панелі). Для установки величини напруги кроку натиснути на чотирьох розрядному десятковому перемикачі « $U_{ш}$ ,  $mU$ », кнопковий перемикач «+ -», який вказує полярність напруги кроку.

Перемикачем « $t(S)$ » встановити тривалість кроку «СП». Перемикач « $x1$ », « $x2$ », « $x5$ » забезпечують збільшення тривалості кроку, встановленого перемикачем « $t(S)$ » у 2 і 5 разів. Перемикач «Запуск», «1Раз», «NРаз», забезпечує одноразовий або багаторазовий запуск і повторення всієї робочої програми. Кнопка «Сброс» забезпечує скидання вихідної напруги до значення, що відповідає початковій напрузі.

Кнопка «Пуск» призначена для запуску програми і здобуття вихідної напруги.

Кнопка «Сеть» - перемикач включення-виключення живлення програматора.

Індикатор «Крок» забезпечує індикацію номера кроку.

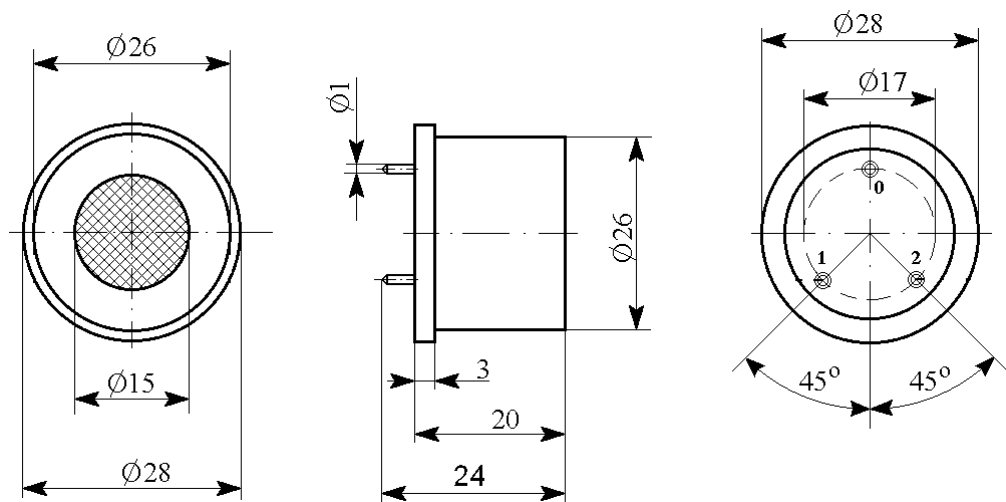
Індикатор «Ошибка» забезпечує індикацію недопустимого поєднання заданих значень вихідної напруги.

### **Двокоординатний потенціометр «ПДА-1»**

Двокоординатний потенціометр «ПДА-1» призначений для реєстрації в прямокутних координатах функціональної залежності однієї вимірюваної величини від іншої вимірюваної величини, або від часу. Для проведення приладу в дію необхідно провести наступну підготовку пристрою:

1. Заземлити корпус приладу.
2. З'єднати «Реєстрація 1» (на потенціостаті) з входом самописця.
3. Включити кнопку «Бланк» на платі управління.
4. Встановити діаграмний бланк, але перед цим потрібно натиснути на червоні валики. Після установки аркуша притиснути валики, щоб аркуш не зміщувався. Натиснути кнопку «Бланк».
5. Натиснути кнопку «Нуль» і «Фільтр» на двох панелях.
6. Встановлюємо масштаб реєстрації за допомогою однієї з кнопок «0,5», «1», «2», на лицьовій стороні панелі блоку нормуючої напруги. При включенні однієї з кнопок «\*0,1», «\*10», «\*100» або комбінацію цих кнопок, масштаб умножитися на відповідний множник.
7. Установка масштабу часу розгортки. Масштаб розгортки при вимкнених кнопках на лицевій панелі блоку розгортки відповідає 0,1 с/см. При ввімкненні кнопок «\*10», «\*100» масштаб множиться.
8. Для пуску розгортки натиснути кнопки «Δ» та «Пуск».

**Електрохімічний сенсор монооксиду вуглецю уніфікованої серії НТУУ  
імені Ігоря Сікорського**



- 0. – електрод порівняння
- 1. – робочий електрод
- 2. – допоміжний електрод

Рисунок В. Маркування штекерних струмовиводів на контактній площадці сенсора оксиду вуглецю



Таблиця В. Технічні характеристики уніфікованої серії триелектродного сенсора монооксиду вуглецю

Показник	CO
Діапазон вимірів, ppm	
номінальний	0-100
максимальний	0-500
Термін служби, років	≥3
Нормування сигналу, мкА/ppm	0,10±0,05
Фоновий струм, мкА	≤0,1
Час відгуку $\tau_{0,9}$ , с	≤40
Роздільна здатність, ppm	≤4
Умови експлуатації:	
температура, °C	-40 - +50
відносна вологість, %	20 – 98
Селективність	
H <sub>2</sub> S	-
SO <sub>2</sub>	-
H <sub>2</sub>	+
CO	+
Cl <sub>2</sub>	-
NO <sub>2</sub> , NO	-
NH <sub>3</sub>	-
HCl	-

## ДОДАТОК Г

### Залежність рівноважної концентрації кисню у воді від температури (атмосферний тиск – 760 мм рт. ст.)

Температура	Рівноважна концентрація розчиненого кисню (в мг/л) при зміні температури на десяті долі °С (C <sub>n</sub> )									
	°С	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
0	14,65	14,61	14,57	14,53	14,49	14,45	14,41	14,37	14,33	14,29
1	14,25	14,21	14,17	14,13	14,09	14,05	14,02	13,98	13,94	13,90
2	13,86	13,82	13,79	13,75	13,71	13,68	13,64	13,60	13,56	13,53
3	13,49	13,46	13,42	13,38	13,35	13,31	13,28	13,24	13,20	13,17
4	13,13	13,10	13,06	13,03	13,00	12,96	12,93	12,89	12,86	12,82
5	12,79	12,76	12,72	12,69	12,66	12,52	12,59	12,56	12,53	12,49
6	12,46	12,43	12,40	12,36	12,33	12,30	12,27	12,24	12,21	12,18
7	12,14	12,11	12,08	12,05	12,02	11,99	11,96	11,93	11,90	11,87
8	11,84	11,81	11,78	11,75	11,72	11,70	11,67	11,64	11,61	11,58
9	11,55	11,52	11,49	11,47	11,44	11,41	11,38	11,35	11,33	11,30
10	11,27	11,24	11,22	11,19	11,16	11,14	11,11	11,08	11,06	11,03
11	11,00	10,98	10,95	10,93	10,90	10,87	10,85	11,82	10,80	10,77
12	10,75	10,72	10,70	10,67	10,65	10,62	10,60	10,57	10,55	10,52
13	10,50	10,48	10,45	10,43	10,40	10,38	10,36	10,33	10,31	10,28
14	10,26	10,24	10,22	10,19	10,17	10,15	10,12	10,10	10,08	10,06
15	10,03	10,01	9,99	9,97	9,95	9,92	9,90	9,88	9,86	9,84
16	9,82	9,79	9,77	9,75	9,73	9,71	9,69	9,67	9,65	9,63

Температура	Рівноважна концентрація розчиненого кисню (в мг/л) при зміні температури на десяті долі °С (C <sub>n</sub> )									
	17	9,61	9,58	9,56	9,54	9,52	9,50	9,48	9,46	9,44
18	9,40	9,38	9,36	9,34	9,32	9,30	9,29	9,27	9,25	9,23
19	9,21	9,19	9,17	9,15	9,13	9,12	9,10	9,08	9,06	9,04
20	9,02	9,00	8,98	8,97	8,95	8,93	8,91	9,90	8,88	8,86
21	8,84	8,82	8,81	8,79	8,77	8,75	8,74	8,72	8,70	8,68
22	8,67	8,65	8,63	8,62	8,60	8,58	8,56	8,55	8,53	8,52
23	8,50	8,48	8,46	8,45	8,43	8,42	8,40	8,38	8,37	8,35
24	8,33	8,32	8,30	8,29	8,27	8,25	8,24	8,22	8,21	8,19
25	8,18	8,16	8,14	8,13	8,11	8,11	8,08	8,07	8,05	8,04
26	8,02	8,01	7,99	7,98	7,96	7,95	7,93	7,92	7,90	7,89
27	7,87	7,86	7,84	7,83	7,81	7,80	7,78	7,77	7,75	7,74
28	7,72	7,71	7,69	7,68	7,66	7,65	7,64	7,62	7,61	7,59
29	7,58	7,56	7,55	7,54	7,52	7,51	7,49	7,48	7,47	7,45
30	7,44	7,42	7,41	7,40	7,38	7,37	7,35	7,34	7,32	7,31