



УКРАЇНА

(19) UA (11) 13790 (13) U  
(51) МПК (2006)  
G01N 27/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА АМПЕРОМЕТРИЧНОГО ТИПУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ДІОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ В ПОВІТРІ

1

2

(21) u200510193

(22) 28.10.2005

(24) 17.04.2006

(46) 17.04.2006, Бюл. № 4, 2006 р.

(72) Ліночева Ольга Володимирівна, Косогін Олексій Володимирович, Чвірук Володимир Петрович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) 1. Електрохімічна комірка для визначення вмісту діоксиду вуглецю в повітрі, що містить розді-

лені сепаратором індикаторний електрод і допоміжний електрод з срібла та його оксиду і фоновий розчин електроліту і розміщені в корпусі з оберненою до індикаторного електрода газопроникною мембраною, яка відрізняється тим, що індикаторний електрод виконаний з напресованого на сепаратор дрібнодисперсного золота.

2. Електрохімічна комірка за п. 1, яка відрізняється тим, що допоміжний електрод виконаний у вигляді пористої матриці з порошку титану з добавками срібла та його оксиду.

Корисна модель відноситься до області сенсорів, що являють собою електрохімічні комірки і використовуються у приладах газового аналізу. Корисна модель може бути використана для безперервного чи дискретного визначення діоксиду вуглецю при моніторингу повітряного середовища закритих просторів, шахт, сховищ сільгосппродукції, об'єктів комунального господарства, підприємств, пов'язаних з виробництвом чи споживанням діоксиду вуглецю, а також у медицині.

До відомих способів визначення діоксиду вуглецю відносяться інфрачервона спектроскопія, газова хроматографія, маспектрометрія [1]. Через складність апаратурного оформлення і високу трудомісткість ці способи малопридатні для безперервного контролю повітряного середовища і в основному використовуються для визначення діоксиду вуглецю в окремих газових пробах.

Відомі способи одноразового детектування діоксиду вуглецю в повітрі за допомогою індикаторних хімічних реакцій [2, 3]. Ці способи є напівкількісними і характеризуються низькою чутливістю.

Відомі електрохімічні комірки потенціометричного типу, дія яких заснована на вимірі електрохрущійної сили (ЕРС) між електродом порівняння і індикаторним електродом у розчині, що поглинає діоксид вуглецю з аналізованого газу [4, 5]. Недоліками комірок цього типу є велика тривалість перехідного процесу і низька точність визначення, обумовлена нернстовською природою відгуку (змінна ЕРС комірок пропорційна логарифму концент-

рації діоксиду вуглецю). З цих же причин не знайшли практичного застосування потенціометричні комірки на основі низькотемпературних твердих електролітів типу NASICON чи  $\beta$ -глинозему [6]. Крім того, в присутності в аналізованому повітрі сірководню, хлору чи діоксидів сірки та азоту комірки на основі твердих електролітів цього типу деградують.

Найбільш близькою до заявленої корисної моделі є електрохімічна комірка амперометричного типу, що генерує струмовий сигнал, пропорційний вмісту діоксиду вуглецю в повітрі [7] (прототип). Дана комірка містить розділені сепаратором індикаторний і допоміжний електроди і фоновий розчин електроліту, які розміщені в корпусі з оберненою до індикаторного електрода газопроникною мембраною. Дія цієї комірки заснована на катодному відновленні оксиду срібла до металічного срібла на індикаторному електроді у фоновому електроліті з розчину ацетату калію або карбонату калію з утворенням гідроксильних іонів, які з діоксидом вуглецю, що поглинається з повітря, утворюють іони карбонату. На допоміжному електроді комірки відбувається анодне окиснення срібла, зокрема, у випадку фоновому електроліту карбонату калію - зі споживанням іонів карбонату. Допоміжний електрод також містить оксид срібла, який у присутності іонів карбонату виконує функцію регулятора рН фоновому електроліту. Недоліками комірки є невисока точність визначення діоксиду вуглецю в повітрі і низький термін служби. Ці не-

(13) U

(11) 13790

(19) UA

доліки обумовлені зменшенням частки оксиду срібла та збільшенням частки металічного срібла в індикаторному електроді при роботі комірки, внаслідок чого змінюються параметри індикаторного електрода.

В основу корисної моделі поставлена задача створення електрохімічної комірки для визначення вмісту діоксиду вуглецю в повітрі зі стабільними в часі струмовими сигналами і високими чутливістю, відтворюваністю і терміном служби шляхом використання індикаторного електрода, здатного відтворювати свої властивості в результаті кисневої деполяризації атмосферним повітрям.

Поставлена задача вирішується тим, що в електрохімічній комірці для визначення вмісту діоксиду вуглецю в повітрі, що містить розділені сепаратором індикаторний електрод і допоміжний електрод з срібла та його оксиду і фоновий розчин електроліту і розміщені в корпусі з оберненою до індикаторного електрода газопроникною мембраною, новим є те, що індикаторний електрод виконаний з напресованого на сепаратор дрібнодисперсного золота. Крім того, допоміжний електрод комірки виконаний у вигляді пористої матриці з порошку титану з добавками срібла та його оксиду. Така структура допоміжного електрода додає комірці стабільності та механічної міцності. При цьому пори матриці слугують ємністю для фонового електроліту. Індикаторний та допоміжний електроди відокремлені гідрофільним сепаратором, виконаним із суміші діоксиду цирконію і полімерного зв'язуючого.

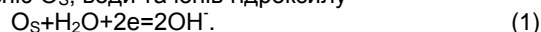
Таким чином, на відміну від прототипу [7], у корисній моделі використаний індикаторний електрод з дрібнодисперсного золота, якому притаманні властивості газодифузійного електрода і на якому перебігає реакція катодного відновлення кисню, адсорбованого з атмосферного повітря, та пориста матриця з титану для допоміжного електрода, що збільшує термін служби і підвищує стабільність комірки. Запропонована двохелектродна комірка гальванічного типу характеризується постійною готовністю до роботи, що підвищує швидкодію і роздільну здатність комірки.

Схема комірки представлена на фігурі.

Комірка містить індикаторний електрод 1, сепаратор 2 і допоміжний електрод 3, що просочені розчином фонового електроліту. Комірка встановлена в обичайках з діелектрика 4 і фіксується в корпусі 5 кришками 6 і 8, герметизуючою прокладкою між ними 7 і стопорним кільцем 9. Діоксид вуглецю з навколишнього повітря через захисну сітку 13 і газопроникну мембрану чи мембрану з каліброваним дифузійним каналом 14 надходить на індикаторний електрод. Струмопідводи 10 і 11 до індикаторного і допоміжного електродів з корозійностійкого матеріалу, наприклад, з титану, зовнішніми проводами 12 замкнуті на навантажувальний резистор 15. Падіння напруги на резисторі 15, яке вимірюється мілівольтметром 16, є мірою струму, що протікає між електродами комірки.

Комірка може бути виконана пошаровим пресуванням функціональних шарів у виді таблетки, що спрощує її монтаж і додає механічну міцність. Після виготовлення комірку просочують 5-8м розчином карбонату калію при  $\text{pH} 12 \pm 0,5$ .

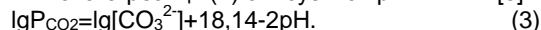
Принцип дії комірки гальванічного типу з каталітично активними електродами з золота при визначенні концентрації діоксиду вуглецю в повітрі полягає в наступному. При відсутності діоксиду вуглецю в навколишньому повітрі рівноважний чи стаціонарний потенціал індикаторного електрода 1 визначається реакцією за участю адсорбованого кисню  $\text{O}_2$ , води та іонів гідроксиду



З появою в навколишньому повітрі діоксиду вуглецю відбувається його дифузія через мембрану 14 і поглинання приелектродним шаром фонового електроліту біля індикаторного електрода зі споживанням іонів  $\text{OH}^-$  і утворенням іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  по реакції



Рівновага реакції (2) описується рівнянням [8]



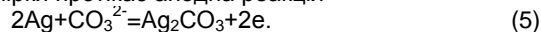
Як випливає з рівнянь (2) і (3), при постійній концентрації іонів  $\text{CO}_3^{2-}$  у рівноважних умовах збільшення парціального тиску  $\text{CO}_2$  призводить до зменшення концентрації іонів  $\text{OH}^-$  і, відповідно, до появи катодного струму на індикаторному електроді за реакцією (1).

Таким чином, на індикаторному електроді в результаті протікання реакції (1) у катодному напрямку, і хімічної реакції (2) реалізується сумарний процес



Відтворення адсорбованого кисню  $\text{O}_2$  на індикаторному електроді відбувається внаслідок досить швидкої реакції хемосорбції атмосферного кисню з повітря.

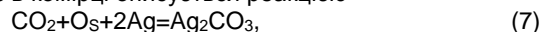
При впливі діоксиду вуглецю на індикаторний електрод відповідно на допоміжному електроді комірки протікає анодна реакція



Стабілізація pH фонового електроліту досягається при взаємодії в допоміжному електроліті оксиду срібла з іонами карбонату



З реакцій (4) і (5) випливає, що сумарний процес в комірці описується реакцією



тобто при експлуатації витрачається срібло, кількістю якого визначається теоретичний ресурс комірки. Щодо реакції (6), то вона виконує роль стабілізатора pH фонового електроліту.

Показники роботи запропонованої комірки наведені в прикладі.

Приклад. Двохелектродна комірка згідно Фіг. виконана у виді спресованої таблетки, містить індикаторний електрод 1 з напресованого на сепаратор 50мг дрібнодисперсного золота, сепаратора 2 із суміші порошків діоксиду цирконію і фторопласта і допоміжного електрода 3 із суміші 6г порошку титану і 0,6г срібла та 0,2г оксиду срібла. Розрахований за законом Фарадея відповідно до реакції (5) ресурс допоміжного електрода по сріблу складе 150мА·год. Фоновим електролітом є розчин 6м  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Випробовування проводили з мембраною 14 товщиною 1,5мм із дифузійним каналом діаметром 0,4мм. У ході випробовувань вольтметром 16 вимірювали падіння напруги на резисторі 15 опором 10Ом, по величині якого визначали силу струму, що протікає через комірку при заданій

концентрації діоксиду вуглецю в аналізованому повітрі. Наприклад, при вмісті 2% діоксиду вуглецю в повітрі падіння напруги на резисторі склало 0,2мВ, що відповідає силі струму 20мкА чи нормуванню сигналу 10мкА/% CO<sub>2</sub>.

Нормування струмового сигналу сенсору при концентрації CO<sub>2</sub> 0,5; 1; 2 і 5% відповідало 10мкА/% CO<sub>2</sub>, а при концентрації CO<sub>2</sub> 10% - 8мкА/% CO<sub>2</sub>, тобто лінійність струмового сигналу сенсора зберігалася в діапазоні концентрацій CO<sub>2</sub> 0,1-5%.

Також проводили випробовування після виготовлення комірок і після 100год. безперервної ро-

боти при концентрації вуглекислого газу в аналізованому повітрі 2%. При випробовуваннях визначали час відгуку комірки  $\tau_{0,9}$  (час досягнення 90% від сталого струмового сигналу після подачі діоксиду вуглецю), діапазон концентрації діоксиду вуглецю, в якому зберігається лінійність струмового сигналу від концентрації, нормування сигналу та кількість електрики, що пройшло через комірку за 100год.

Результати випробовувань комірок приведені в таблицях.

Таблиця

Показники	Експериментальні дані
Перехідний час, $\tau_{0,9}$ , с	
після виготовлення	40
після 100год. експлуатації комірки при 2% CO <sub>2</sub>	40
Нормування сигналу, мкА/% CO <sub>2</sub>	
після виготовлення	10
після 100год. експлуатації комірки при 2% CO <sub>2</sub>	10
Діапазон лінійності, % CO <sub>2</sub>	
після виготовлення	0,1-5
після 100год. експлуатації комірки при 2% CO <sub>2</sub>	0,1-5
Кількість електрики, мА·год	
після виготовлення	0
після 100год. експлуатації комірки при 2% CO <sub>2</sub>	2,0

Як видно, показники роботи комірки залишалися стабільними після 100год. експлуатації. При цьому на допоміжному електроді витрачено близько 1,3% Ag за реакцією (5), тобто ресурс комірки за сріблом еквівалентний 15000 чи 7500год безперервної роботи при вмісті діоксиду вуглецю в повітрі відповідно 1 чи 2%.

#### Бібліографія.

1. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. - 2-е изд., М.: Высш. шк., 1999. - 494с.
2. Патентная заявка 10018784, Германия, опубл. 31.10.2001, МКИ G01N31/22.
3. Ostrick B., Fleischer M., Meixner H. // Sensors and Actuators, B. Chem., 2003, Vol.95, №1-3, p.266-270.

4. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. - М.: Бином, 2003. - 592с.

5. Патент США 4659434, опубл.21.04.1987, МКИ G01N27/30.

6. Добровольский Ю.А., Леонова Л.С., Укше Е.А., Ермолаева С.И., Надхина С.Е. // Метрология, 1991, №6, С.38-45.

7. Патент Великобритании 2075197, опубл.11.11.1981, МКИ G01N27/46.

8. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. 1966. Pergamon Press. P.452.

9. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. - М.: Мир, 1980. - 367с.

10. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. - 488с.

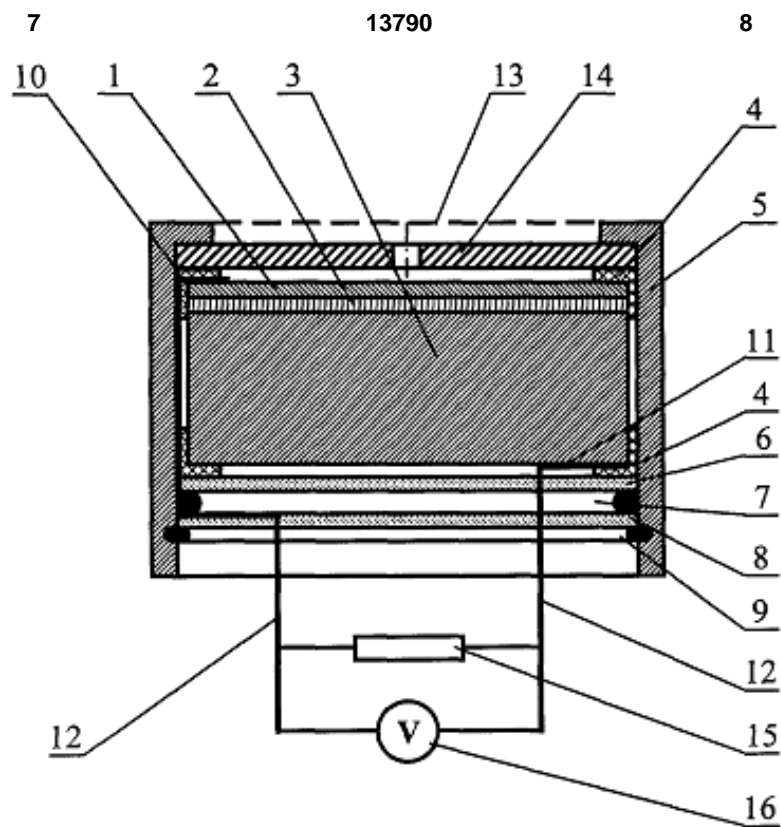


Fig.