



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **82969**

(13) **U**

(51) МПК

G01N 27/26 (2006.01)

G01N 27/28 (2006.01)

G01N 27/413 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 01414**

(22) Дата подання заявки: **06.02.2013**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **27.08.2013**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **27.08.2013, Бюл.№ 16**

(72) Винахідник(и):

**Лінючева Ольга Володимирівна (UA),
Кушмирук Андрій Іванович (UA),
Косогін Олексій Володимирович (UA),
Букет Олександр Іванович (UA),
Нагорний Олексій Вікторович (UA),
Блуденко Андрій Володимирович (UA),
Лінючев Олександр Геннадійович (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",
пр. Перемоги, 37, м. Київ-56, 03056 (UA)**

(54) ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ХЛОРУ У ПОВІТРІ В ШИРОКОМУ ДІАПАЗОНІ КОНЦЕНТРАЦІЙ

(57) Реферат:

Електрохімічна комірка для визначення хлору у повітрі в широкому діапазоні концентрацій містить принаймні пористий індикаторний електрод з титану та допоміжний електрод, що містить витратну речовину та стабілізатор рН, електроди розділені сепаратором й змочені електролітом. Як матричний електроліт використаний розчин йодиду літію, що зберігає гомогенність в широкому інтервалі вологості й температури повітря та відіграє роль медіатора.

UA 82969 U

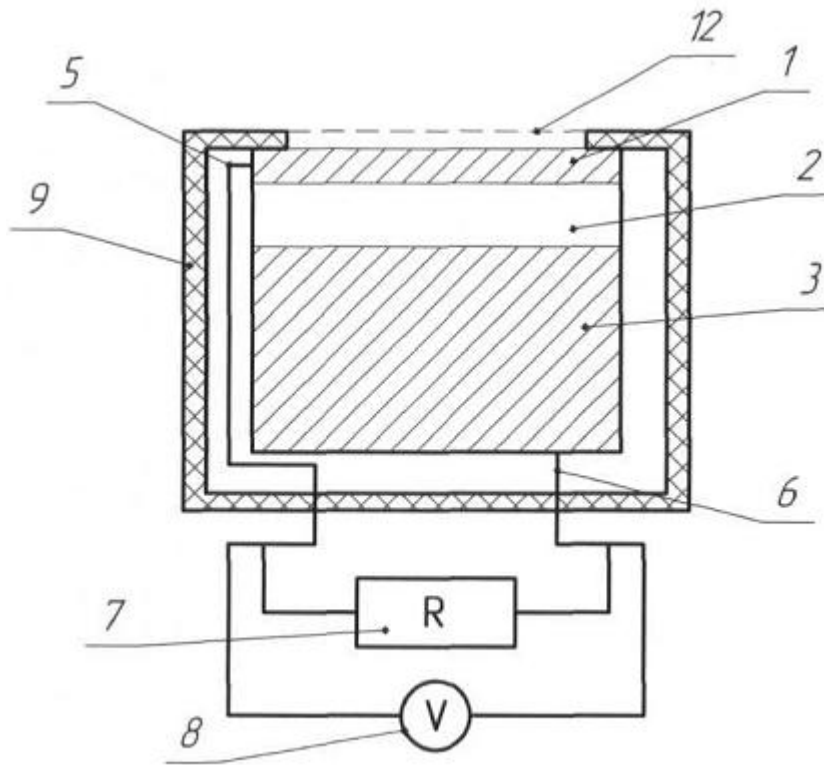
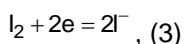
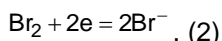
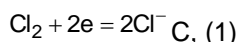


Fig. 1

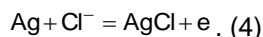
Корисна модель належить до галузі газового аналізу, а саме до первинних вимірювальних перетворювачів - амперометричних сенсорів.

Корисна модель може бути використана для визначення концентрації хлору в атмосферному повітрі, в повітрі робочої зони та для контролю концентрації хлору в технологічних газових сумішах.

Найбільш близьким до заявленого корисної моделі, є електрохімічна комірка для кількісного визначення галогенів у повітрі, яка складається принаймні з індикаторного та допоміжного електродів, розділених сепаратором і просочених електролітом на основі розчину хлориду металу (Пат. України № 43414. Електрохімічна комірка для кількісного визначення галогенів у повітрі / В.П. Чвірук, С.В. Нефедов: Опубл. 17.12.2001, Бюл. № 11.). У присутності хлору, бромово чи йоду на індикаторних електродах перебігають відповідно реакції



а між індикаторними та допоміжними електродами протікає струм, прямо пропорційний концентрації галогену в аналізованому газі. При цьому на допоміжному електроді дво- та триелектродних комірок у хлоридному розчині електроліту перебігає реакція



При визначенні галогенів у газах сумарні процеси в комірках зводяться до відновлення цих галогенів на індикаторних електродах та утворення відповідної кількості галогенідів срібла на допоміжних електродах. Недоліком цієї комірки є недостатньо висока чутливість, зумовлена низькою здатністю хлоридного електроліту поглинати хлор з газової фази, та низька верхня границя діапазону вимірювання.

Нижня межа вимірювань $[\text{Cl}_2]_{\min}$, (ppm) визначається за рівнянням

$$[\text{Cl}_2]_{\min} = \frac{I_{\text{ф}}}{\gamma_{\text{м}} \cdot K} \cdot 100 \text{ , (5)}$$

де $\gamma_{\text{м}} = 25\%$ - межа відносної основної похибки промислових газоаналізаторів, $I_{\text{ф}}$ - величина фоновому струму, K - коефіцієнт перетворення. З рівняння (5) випливає, що існує два шляхи підвищення чутливості електрохімічної комірки: перший - зменшення величини фоновому струму і другий - збільшення коефіцієнта перетворення. Оскільки прототип вже має відносно низький фоновий струм $\sim 0,05$ мкА, доцільнішим є збільшення коефіцієнта перетворення.

Коефіцієнт перетворення, як і величина струмового сигналу, залежить від багатьох факторів, зокрема від розчинності хлору в електроліті комірки. Підвищити розчинність хлору в електроліті на основі розчину LiCl шляхом зменшення його концентрації неможливо, бо це призведе до втрати основної властивості електроліту - збереження гомогенності в широкому інтервалі температур та вологості. Отже, треба змінити природу абсорбції хлору, використовувати не лише взаємодію хлору з розчинником, а й медіаторний каталіз, який прискорить відведення хлору з межі поділу газ-електроліт, завдяки окисно-відновній реакції перетворення хлору в хлорид.

В основу корисної моделі поставлено задачу підвищити роздільну здатність та робочий діапазон сенсорів хлору порівняно з найближчим аналогом. Поставлена задача вирішується застосуванням медіаторного каталізу, який прискорює відведення хлору з межі поділу електрод-електроліт завдяки окисно-відновній реакції хлору з медіатором, чим збільшується розчинність хлору, а відповідно і коефіцієнт перетворення. Йодид іон може бути використано як медіатор. Індикаторний газодифузійний електрод виконується з пористого титану. Допоміжний електрод являє собою пористу струмопровідну матрицю, що виготовляється пресуванням порошку титану, з включеннями анодної витратної речовини, наприклад срібла. Електродом порівняння виступає йодосрібний електрод, який виготовляється, аналогічно допоміжному - шляхом запресовування гранул срібла в титанову матрицю.

Таким чином, на відміну від аналога, в якому відбувається поглинання хлору розчином хлориду зі швидкістю обмеженою розчинністю газу розчинником, використання у корисній моделі медіаторного каталізу зумовлює швидше поглинання газоподібного хлору електролітом і веде до збільшення величини струмового сигналу. Також медіаторний каталіз усуває обмеження діапазону вимірювання, зумовлені зменшенням коефіцієнта перетворення внаслідок погіршення розчинності хлору при підвищенні концентрації хлориду.

Комірка може бути виконана в дво - або триелектродному варіанті. На Фіг. 1 наведено схему двоелектродної комірки, яка містить індикаторний електрод (1), сепаратор (2) і допоміжний електрод (3). Струмopідвід (5) до індикаторного електрода (1) та струмовідвід (6) до допоміжного електрода (3) з корозійностійкого в середовищі електроліту провідника першого

5 роду, наприклад, з титану з'єднані з зовнішніми провідниками, що замкнуті на резистор навантаження (7). Падіння напруги на резисторі (7) вимірюється високоомним вольтметром (8) і є мірою сили струму, що протікає між електродами комірки. Електрохімічна комірка розташовується в корпусі з діелектрика (9).

На Фіг. 2 зображена схема триелектродної комірки, де позиції (1-3,5,6,9) відповідають тим самим елементам схеми двоелектродної комірки на Фіг. 1, а відмінність полягає в тому, що між двома сепараторами (2) розташовується електрод порівняння (4), який за допомогою струмopідводу (10) з'єднується з зовнішнім потенціостатуючим пристроєм (11). З цим же пристроєм з'єднуються індикаторний (1) і допоміжний (3) електроди комірки. Потенціостатуючий пристрій призначений для підтримання заданого потенціалу індикаторного електрода (1)

15 відносно електрода порівняння (4) і вимірювання сили струму, що протікає між індикаторним (1) і допоміжним (3) електродами.

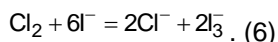
Індикаторний електрод (1) дво - та триелектродних комірок являє собою пористий газодифузійний електрод, що виготовляється шляхом пресування порошку титану. Індикаторний електрод (1) відділяється від допоміжного (3) або електрода порівняння (4) сепаратором (2), який складається з суміші порошків полімерного в'язучого і гідрофілізуючої

20 добавки, наприклад з суміші порошків фторопласту та силікагелю.

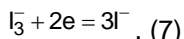
Допоміжний електрод (3) обох типів комірок являє собою пористу титанову матрицю з включеннями гранул срібла та буферної речовини, за допомогою якої підтримується заданий рівень pH електроліту.

25 У триелектродній комірці електрод порівняння (4) того ж складу, що й допоміжний електрод, знаходиться між індикаторним (1) та допоміжним (3) електродами, відділений від них сепараторами (2).

Принцип роботи корисної моделі полягає в наступному. При появі хлору на газодифузійному робочому електроді (1), змоченому електролітом на основі розчину LiI , перебігає окисно-відновна реакція взаємодії хлору з йодид іонами



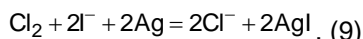
У результаті реакції утворюється розчинений в електроліті йод, який дифундує до поверхні електрода (1). На поверхні робочого електрода відбувається відновлення йоду до йодиду:



35 При цьому в допоміжному електроді (3) перебігає реакція окиснення срібла



Таким чином, при визначенні концентрації хлору в газі, у комірці перебігає сумарна реакція:



40 Добуток розчинності йодиду срібла значно менший, ніж хлориду, тому під час відновлення хлору буде утворюватись осад йодиду срібла, що приведе до поступового заміщення йодиду літію хлоридом. Кількість йодиду в електроліті комірки визначає величину коефіцієнта перетворення сенсора. Авторами встановлено, що при зменшенні концентрації йодиду в 10 разів, коефіцієнт перетворення майже не змінюється, а при подальшому зниженні концентрації йодиду в електроліті до 0, коефіцієнт перетворення поступово зменшується приблизно в два

45 рази. Загальна кількість йодиду в електроліті відповідає кількості електрики 79,1 мА·год.

Допоміжний електрод (3) двоелектродної комірки повинен мати властивості малополяризованого електрода, чого можна досягти використовуючи срібний електрод з великою, відносно робочого електрода (1), площею поверхні, наприклад, пористого або порошкового срібла з електропровідною добавкою. Витрата срібла за реакцією (8) складає 107,9 мг на 26,8 мА·год. При закладці 400 мг срібла у допоміжний електрод теоретичний ресурс комірки складатиме приблизно 35 мА·год. (умовно, на 30 % використання анодної речовини), що еквівалентно безперервній роботі комірки при силі струму 2 мкА протягом 17500 год. (більше 2 років). При цьому заміщуватиметься менше половини йодиду, що міститься в електроліті комірки. Отже, коефіцієнт перетворення майже не зміниться через заміщення йодиду хлоридом.

55 Приклад 1. Двоелектродна комірка згідно з фіг. 1 виконана у вигляді пористої матриці, що складається з індикаторного електрода (1) із пористого титану, сепаратора (2) із суміші порошків фторопласту та силікагелю і допоміжного електрода, отриманого пресуванням суміші порошків титану і фосфату цирконію та гранул срібла. Комірку просочували 45 % мас. розчином

йодиду літію, як електролітом з медіатором, а фосфат цирконію стабілізував розчин при pH 2. Комірку встановлено в корпусі (9) і підключено до резистора (7) та високоомного вольтметра (8). Під час випробувань вимірювали падіння напруги на резисторі (7) опором 100 Ом, за величиною якого, визначали силу струму, що протікав у комірці за відсутності хлору та за наявності його певної концентрації в оточуючому комірку газі. Наприклад, за відсутності хлору через комірку протікав фоновий струм силою 1 мкА. При появі в аналізованому газі 3,4 ppm (10 мг/м³) хлору фіксувався струмовий сигнал силою 21 мкА, що відповідає коефіцієнту перетворення 6,2 мкА/ppm. 90 % від зазначеної величини струмового сигналу досягається за 45 с після появи хлору в аналізованому газі, тобто для даного дослідження $\tau_{0,9} = 45 \text{ с}$.

Приклад 2. Триелектродна комірка згідно з Фіг. 2 складається з індикаторного (1) та допоміжного (3) електродів того ж складу, що й в двоелектродній, а також електрода порівняння (4) із гранул срібла, запресованих в титанову матрицю. Електроди розділені сепараторами (2), що не відрізняються від сепаратора двоелектродної комірки. Комірку просочували 45 % мас. розчином йодиду літію.

У триелектродній комірці можливо задавати потенціал індикаторного електрода за допомогою потенціостатуючого пристрою. Триелектродна комірка має такі ж технічні характеристики, що й двоелектродна.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Електрохімічна комірка для визначення хлору у повітрі в широкому діапазоні концентрацій, що містить принаймні пористий індикаторний електрод з титану та допоміжний електрод, що містить витратну речовину та стабілізатор pH, електроди розділені сепаратором й змочені електролітом, яка **відрізняється** тим, що як матричний електроліт використаний розчин йодиду літію, що зберігає гомогенність в широкому інтервалі вологості й температури повітря та відіграє роль медіатора.

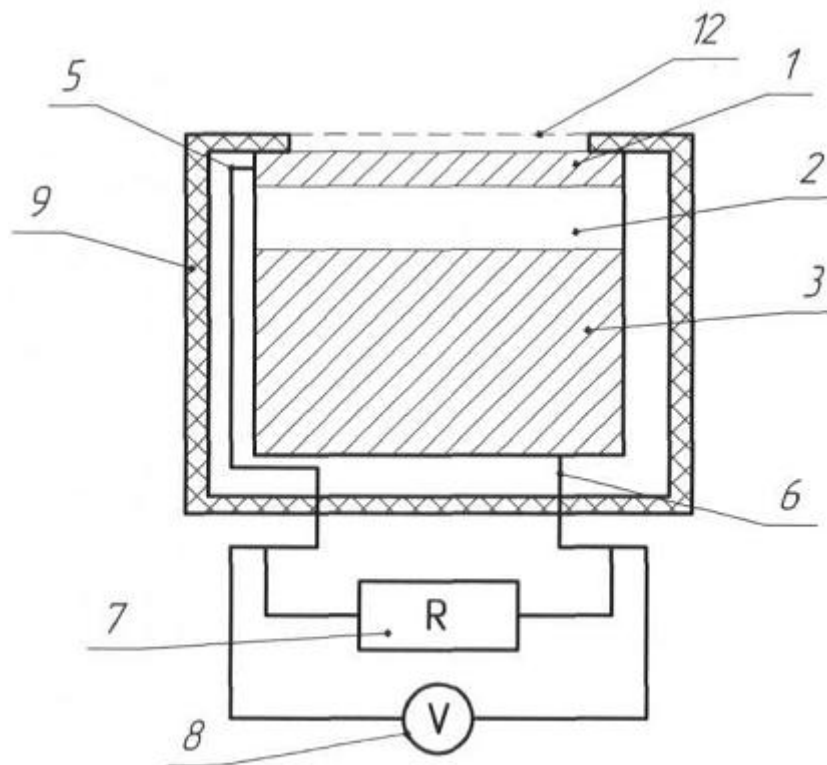


Fig. 1

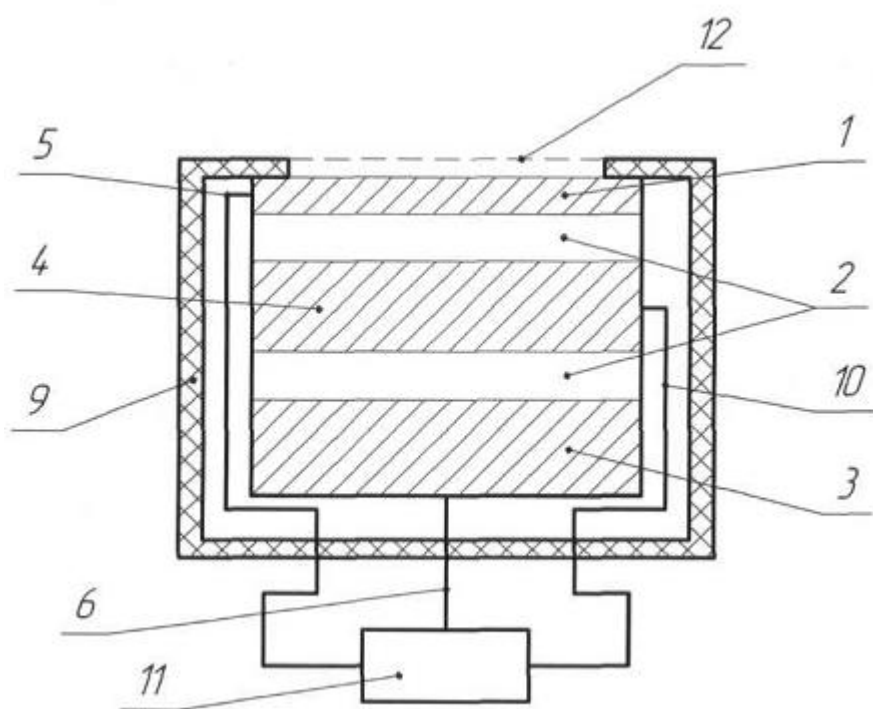


Fig. 2

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601