

УДК 541.138.2

А.І. Кушмирук, О.В. Косогін, О.В. Лінючева, Ю.С. Мірошніченко

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ ГАЗОВИЙ СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СІРКОВОДНЮ В ПОВІТРІ Й ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

In this paper, we determine the range of potentials, which shows electrochemical stability and corrosion resistance of titanium and catalytically active electrodes based on it in 5 m of  $\text{HClO}_4$  solution. We reveal that the current-free potentials of these electrodes comply with compromise potentials conjugate reduction reaction of adsorbed oxygen and oxidation of hydrogen sulfide in the presence of hydrogen sulfide. Based on studies of properties of the semiconductor oxide electrocatalysts of transition metals, gas-diffusion electrodes are developed. It results in the selective anodic oxidation of hydrogen sulfide and allows creating the amperometric sensor for monitoring hydrogen sulfide in air and technological environments on their basis. This sensor surpasses basic technology characteristics of existing analogues of leading international manufacturers. The hydrogen sulfide sensor will contribute to enhancing safety and security in corrosion production that will intensify the development of oil and gas fields, improve the operation of communal services, as well as facilitate rapid analysis of forensic examinations.

### Вступ

Сучасна енергетична стратегія України базується на підвищенні ефективності енергоспоживання й енергозбереження та орієнтована на добування власних енергетичних ресурсів. Основним районом нафто- та газовидобування стає шельф Чорного моря, особливістю родовищ якого є значний вміст сірководню (до 5,5 об. %) [1], який є вибухонебезпечним і токсичним газом 2-го класу небезпеки: ГДК у повітрі робочої зони становить  $10 \text{ мг/м}^3$ , а середньодобова ГДК у повітрі населених місць –  $0,008 \text{ мг/м}^3$  [2]. Крім цього, сірководень є активатором корозії сталі, чим сприяє прискоренню корозійного руйнування трубопроводів і арматури, особливо при підвищеній температурі або за наявності вологи. При згоранні вуглеводневого палива, що містить сірководень, утворюються токсичні оксиди сульфуру, які завдають значної шкоди біосфері й здоров'ю людини зокрема, а також збільшують корозивну агресивність атмосфери. Тому очевидно є необхідність контролю сірководню як в повітрі робочої зони на нафто- та газовидобувних і переробних комплексах, так і в прилеглих населених пунктах. Крім цього, сірководень відносять до одного з шести основних пріоритетних забруднювачів атмосфери, а отже, важливим є контроль сірководню в атмосферному повітрі в рамках завдань глобального моніторингу стану атмосфери [3–5].

Ефективність заходів щодо захисту повітряного середовища від забруднення домішками техногенного характеру визначається надійністю технічних засобів екологічного моніторингу. Понад 80 % світового парку газоаналітичного

обладнання для моніторингу повітряного середовища обладнано електрохімічними, здебільшого амперометричними, сенсорами, яким притаманні простота експлуатації, доступність, точність вимірів, надійність і низьке енергоспоживання, а реалізація газоаналітичного обладнання на їх основі вартує багато мільярдів доларів США [6].

У сучасних електрохімічних сенсорах сірководню як електродні матеріали використовують дорогоцінні метали (в основному платинової підгрупи, які є універсальними каталізаторами) [7], що зумовлює високу собівартість, відсутність селективності до визначуваного газового компонента, ускладнює проведення аналізу такого складного об'єкта, як атмосферне повітря, та не дає змоги визначати вміст сірководню в повітряному середовищі на рівні середньодобової ГДК житлової зони, що законодавчо встановлена в нашій країні.

### Постановка задачі

Метою дослідження є вирішення проблеми селективного визначення вмісту сірководню в повітрі й технологічних середовищах. Для цього необхідно провести експериментальне дослідження фізико-хімічних та електрохімічних властивостей електрокатализаторів із напівпровідникових оксидів перехідних металів, яким властива висока селективність у реакціях за участю сірководню, і розробити на їх основі газодифузійні електроди, які в електрохімічних системах з матричним електролітом дають можливість досягти селективного анодного окиснення сірководню, а також створити на основі таких електрокатализаторів амперометричний

сенсор сірководню для моніторингу повітряно-го та технологічних середовищ, який переважає за основними технічними характеристиками існуючі аналоги провідних закордонних виробників.

### Методика експерименту

У роботі використовували порошок титану марки ПТЕМ з розміром зерна 0,05–0,10 мм, з питомою поверхнею  $\sim 0,2$  м<sup>2</sup>/г (за методом БЕТ), на який термічним розкладом відповідних хімічних сполук були нанесені каталітично активні покриття платини (50 мг Pt/г Ti), оксидів рутенію (IV) (15 мг Ru/г Ti) та мангану (IV) (200 мг MnO<sub>2</sub>/г Ti).

Електрохімічні комірки діаметром 18 і товщиною 7–9 мм виготовляли пошаровим пресуванням функціональних шарів із порошкових сумішей компонентів. Електрохімічні комірки включали електрод порівняння, робочий і допоміжний електроди (рис. 1), які розділені сепараторами із полімерного матеріалу (фторопласт марки ФТ-4) з гідрофілізуючою домішкою (силікагель). Робочі електроди комірок містили 0,15–0,2 г каталітично активного порошку титану, напесованого на шар титану (0,2 г). Товщина робочого електрода становила близько 0,25 мм. Габаритні розміри електрода за пористості 30 % давали можливість реалізувати перебіг електрохімічної реакції на поверхні поділу трьох фаз "газ–електроліт–каталітично активне покриття".

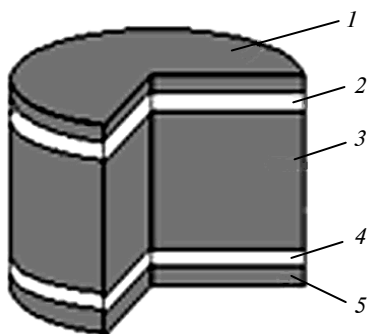


Рис. 1. Схема трьохелектродної комірки: 1 – робочий електрод; 2, 4 – сепаратори; 3 – електрод порівняння; 5 – допоміжний електрод

Електрод порівняння містив суміш порошоків титану, силікагелю й оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2. Структурно цей електрод являє собою оксидно-мангановий електрод зі струмопідводами із частинок порошку титану. При

низьких густинах поляризованих струмів цьому електроду притаманні властивості малополяризованого електрода. Допоміжний електрод виготовлено із порошку титану, активованого платиною.

Як електроліт використовували 5 моль/кг розчин перхлоратної кислоти, вибір якої зумовлений значною буферною ємністю та відносною сталістю складу в широкому діапазоні температур і вологості навколишнього середовища. Величина рН розчину перхлоратної кислоти становить  $-0,77$ . Концентрацію розчину HClO<sub>4</sub> вибрано таким чином, щоб активність води в ньому відповідала рівноважному парціальному тиску водяної пари в повітрі із середньорічним значенням відносної вологості [8]. Для кліматичних умов країни це значення становить 65–70 %. Потрібно також відзначити, що електропровідність 5 моль/кг розчину HClO<sub>4</sub> близька до максимального значення. Після просочування 5 моль/кг розчином HClO<sub>4</sub> чутливі елементи монтували в корпуси уніфікованої серії електрохімічних газових сенсорів, що розроблені на кафедрі ТЕХВ НТУУ "КПІ" [9].

Досліди проводили в умовах стаціонарної вольтамперометрії з використанням потенціостата ПИ-50-1, програматора ПР-8 і двокоординатного потенціометра ПДА-1-01. Значення потенціалів у роботі наведені відносно стандартного водневого електрода.

Як дозатор сірководню використовували електрохімічний генератор сірководню, розроблений на кафедрі ТЕХВ НТУУ "КПІ".

### Результати і їх обговорення

У більшості технологічних середовищ титан має значну стійкість, при цьому поверхня титану вкривається суцільним фазовим шаром оксидів, близьких за складом до TiO<sub>2</sub> [10]. В літературі відсутні відомості поведінки титану в розчинах перхлоратної кислоти, що не дає змоги однозначно прогнозувати поведінку порошку титану як основи газодифузійних електродів. Тому на початковому етапі було проведено дослідження поведінки електродів із порошку титану марки ПТЕМ.

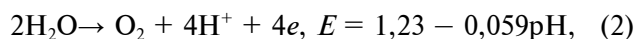
На щойно виготовлених електродах із пористого Ti (0,2 г) в 5 моль/кг HClO<sub>4</sub> протягом 2–3 діб спостерігався дрейф безструмового потенціалу від 0,4 до 0,7 В, що може бути зумовлено іонізацією розчиненого в розчині електроліту кисню на поверхні титану і збільшенням

товщини оксидної плівки з одночасною зміною стехіометрії оксидних шарів [11]:

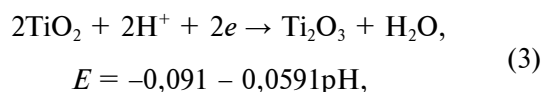


Величини усталених безструмових потенціалів титанового електрода відповідають стійкому стану змішаного оксиду  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot (3-4)\text{TiO}_2$  [10]. Процес пасивації для поруватого титану перебігає значно довше, ніж для компактного, через транспортні труднощі при доставці учасників реакції в порах електрода та відведення утворених продуктів.

На рис. 2 приведена стаціонарна вольтамперограма на титановому електроді, знята у діапазоні потенціалів 0,4–2,2 В (крива 1). Зростання струму при  $E > 1,8$  В зумовлено виділенням кисню за реакцією



та збільшенням товщини оксидної плівки на титані. Поява катодного струму в області потенціалів 0,6–0,4 В, можливо, пов'язана зі зміною стехіометрії пасивуючих оксидних шарів [12]



та утворенням гідридів титану

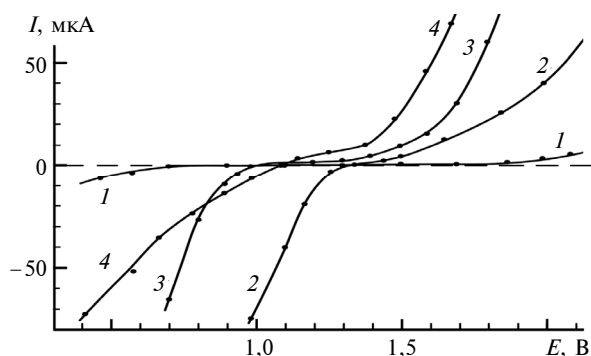
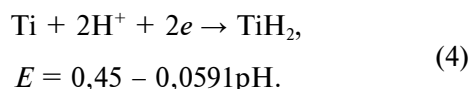
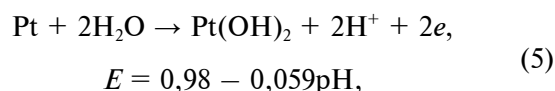


Рис. 2. Стаціонарні поляризаційні криві в розчині 5 моль/кг  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{pH} = -0,77$ , на електродах: 1 – Ti, 2 – Ti/MnO<sub>2</sub>, 3 – Ti/Pt, 4 – Ti/RuO<sub>2</sub>

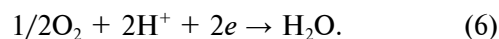
Отримані для титанового електрода результати вказують на широкий діапазон потенціалів, у якому титан стійкий (струм менший 1 мкА). Це свідчить про можливість використання титанового порошку як струмопровідної основи для каталітично активних електродів у перхлоратній кислоті.

Загальновідомо, що електрохімічне окиснення речовин проходить стадію хімічного окиснення сорбованої частинки речовини адсорбованим киснем, який електрогенерується на стадії електрохімічного окиснення води. Тому було проведено дослідження електродних матеріалів з низькою перенапругою виділення кисню та матеріалів, поверхня яких заповнена хемосорбованим киснем. Як такі матеріали було використано порошки титану, на які термохімічним розкладанням відповідних сполук були нанесені каталітично активні покриття платини, оксидів рутенію (IV) та мангану (IV).

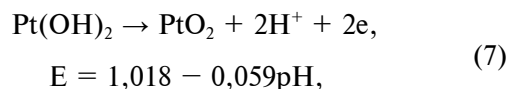
Сталий безструмовий потенціал електрода з платинованого титану (Ti/Pt) в 5 моль/кг  $\text{HClO}_4$  становив приблизно 0,98 В. Швидше за все, цей потенціал є компромісним для реакції окиснення платини [13]



рівноважне значення якого при  $\text{pH} = -0,77$  становить 1,02 В, та відновлення розчиненого кисню за реакцією

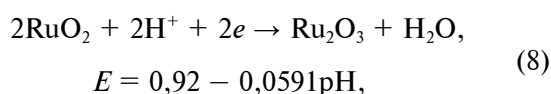


Перебіг струму при зміщенні електродного потенціалу від безструмового в анодну сторону (див. рис. 2, крива 3) зумовлений збільшенням ступеня заповнення поверхні платини киснем за реакцією (5), а при  $E > 1,1$  В – утворенням оксидів платини за реакцією [14]



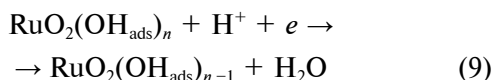
з наступним виділенням молекулярного кисню (2). В катодній області потенціалів Ti/Pt-електрода перебіг струму зумовлений відновленням оксидів платини і розчиненого кисню.

На електродах з порошку титану, активованого оксидом рутенію (IV), встановлювалося значення сталого безструмового потенціалу 0,98 В, яке близьке до рівноважного потенціалу електродної реакції [15]

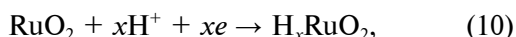


тобто його величина обумовлена нестехіометричністю оксиду рутенію і наявністю в ньому домішки  $\text{Ru}^{3+}$ . При зсуві потенціалу від безструмового в катодну область (див. рис. 2, кри-

ва 4) на оксидно-рутенієвому електроді перебігають струмоутворюючі процеси відновлення адсорбованого кисню  $\text{OH}_{\text{ads}}$  [16]

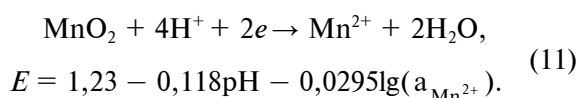


або відновлення  $\text{RuO}_2$



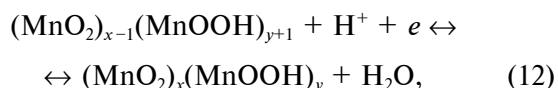
де  $0 < x < 1$ , а  $\text{RuO}_2$  і  $\text{H}_x\text{RuO}_2$  являють собою електроди в повністю зарядженому стані. В анодній області (при  $E > 1,3$  В) основним струмоутворюючим процесом є виділення кисню при розкладанні води (2).

На електродах із піролітичного  $\text{MnO}_2$  початкове значення безструмового потенціалу становило  $E = 1,15\text{--}1,25$  В. У подальшому безструмові потенціали  $\text{Ti}/\text{MnO}_2$ -електродів у перхлоратній кислоті дрейфують від початкових значень в анодний бік до одного і того ж значення потенціалу  $1,34\text{--}1,35$  В. Це свідчить про те, що в кислому середовищі оксид мангану нестехіометричного складу  $\text{MnO}_{2-x}$ , де  $x \leq 0,2$ , диспропорціонує зі збільшенням ступеня окиснення і встановлюється близьким до теоретичного та, відповідно, потенціал  $E$  електрода визначатиметься тільки рН і активністю іонів  $a_{\text{Mn}^{2+}}$  [17]. Таким чином, потенціалвизначальною реакцією титанового електрода, активованого оксидом мангану (IV), в кислому середовищі буде



Деяка відмінність значень безструмових потенціалів електродів із піролітичного  $\text{MnO}_2$

від рівноважного потенціалу реакції (11) пов'язана із взаємодією оксиду мангану (IV) з титановим струмовідводом [18]. При зміщенні потенціалу від стаціонарного (див. рис. 2, крива 2) в діапазоні потенціалів  $1,0\text{--}1,7$  В відбуваються процеси зарядження-розрядження оксидно-манганового електрода зі зміною стехіометричного складу електрода за реакцією [19]



яка має оборотний характер.

Отримані результати свідчать про наявність діапазону електродних потенціалів, що встановлюються у повітряному середовищі, в якому можливо визначати сірководень з високою роздільною здатністю. Він становить  $100$  мВ для оксидно-манганового електрода та майже  $400$  мВ для платинованого титану (див. рис. 2).

На рис. 3 наведено результати дослідження зміни безструмових потенціалів каталітично активних електродів ( $\text{Ti}/\text{Kat}$ ) в атмосфері сірководню. Динаміка встановлення безструмового потенціалу на електродах із платинованого титану швидша, а величина зміщення потенціалу – більша порівняно з  $\text{Ti}/\text{MnO}_2$ -електродом. Для оксидно-рутенієвого електрода характерна така ж величина зміщення потенціалу, як і для  $\text{Ti}/\text{Pt}$ -електрода, але динаміка встановлення потенціалу, особливо швидкість відновлення потенціалу на повітрі, значно повільніша, що зумовлено різною природою електродів й істотною різницею значень стаціонарних потенціалів. Істотне відхилення експериментальних значень (рис. 4) безструмових потенціалів  $\text{Ti}/\text{Kat}$ -електродів від теоретичного значення потенціалу для рівноважної реакції

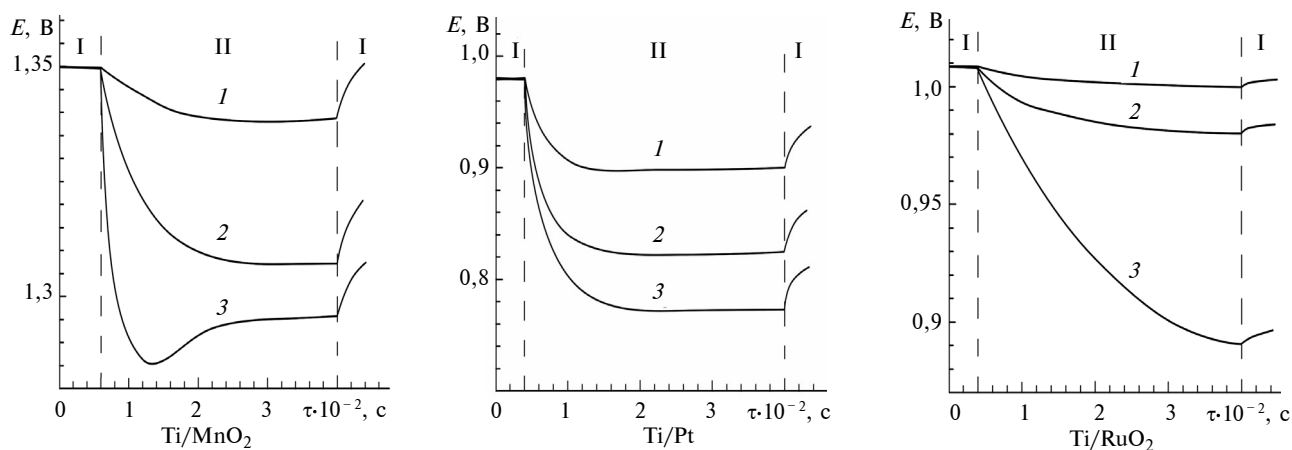


Рис. 3. Залежність потенціалів електродів від концентрації сірководню: 1 – 1 ppm, 2 – 35 ppm, 3 – 570 ppm; I – повітря, II – суміш повітря і  $\text{H}_2\text{S}$



$$E = 0,311 + \frac{RT}{8F} \ln \frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{10}}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (13)$$

за наявності  $\text{H}_2\text{S}$  зумовлено перебігом спряжених реакцій окиснення адсорбованого сірководню й відновлення оксиду мангану (IV) з утворенням оксидів нижчої валентності чи адсорбованого кисню на поверхні платини або оксиду рутенію (IV).

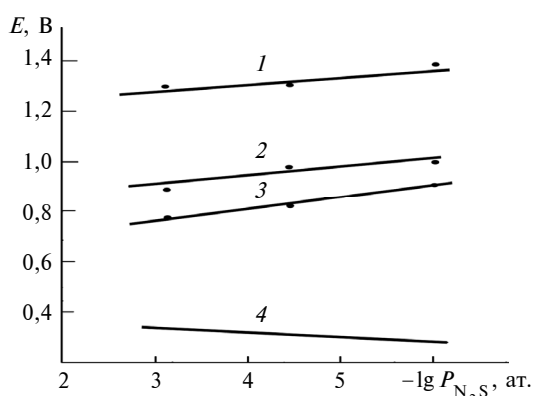


Рис. 4. Залежність від парціального тиску  $\text{H}_2\text{S}$  рівноважного (4) та компромісних потенціалів електродів: 1 –  $\text{Ti}/\text{MnO}_2$ , 2 –  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ , 3 –  $\text{Ti}/\text{Pt}$

При наступній витримці електродів у повітряній атмосфері відбувається відновлення первісного значення потенціалу електрода через окиснення нижчих оксидів до вищих і регенерацію поверхні електрода під впливом кисню атмосферного повітря з витратою каталітично активного покриття. Через високу інерційність і дрейф потенціалів у часі та неможливість встановлення рівноважних значень електродних потенціалів за наявності повітря використовувати  $\text{Ti}/\text{Kat}$ -електроди як індикаторний електрод потенціометричного сенсора сірководню не уявляється можливим. Однак встановлені залежності стаціонарних потенціалів  $\text{Ti}/\text{Kat}$ -електродів від парціального тиску  $\text{H}_2\text{S}$  можуть бути використані при створенні сенсорів амперометричного типу.

Проведено дослідження комірок із розробленими електродами як амперометричними сенсорами, а результати випробувань порівняно із вихідними характеристиками сенсора сірководню E-3 “ $\text{H}_2\text{S} - 30 \text{ ppm}$ ” уніфікованої серії ТЕХВ НТУУ “КПІ” [6]. У дослідних зразках сенсорів для уніфікації режиму масопереносу був встановлений такий же дифузійний опір,

як і в сенсорі E-3 “ $\text{H}_2\text{S} - 30 \text{ ppm}$ ”. Потенціал робочого електрода відносно електрода порівняння підтримувався рівним потенціалу, який встановлювався на робочому електроді в повітряному середовищі, що дає змогу мінімізувати значення фонових струмів.

Отримані результати (рис. 5) свідчать, що для  $\text{Ti}/\text{Pt}$  і  $\text{Ti}/\text{MnO}_2$  електродів величина та динаміка встановлення вихідних сигналів збігаються з вихідними характеристиками сенсора E-3 “ $\text{H}_2\text{S} - 30 \text{ ppm}$ ”, що може свідчити про однаковий характер уповільненої стадії електрохімічного процесу окиснення сірководню. Зокрема, в даному випадку лімітуючою є стадія дифузії сірководню в повітряному середовищі через зовнішній дифузійний опір. Для сенсора із  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ -електродом величина вихідного сигналу менша, ніж у інших сенсорів. Крім того, вона зменшується з часом, а при припиненні подачі сірководнево-повітряної суміші на сенсор початкове значення фонового струму встановлюється дуже повільно. Це свідчить про накопичення на поверхні електрода міцносорбованих малореакційних частинок. Ймовірніше за все, це адсорбовані атоми сульфуру, що утворюються в результаті реакції дегідрування сірководню

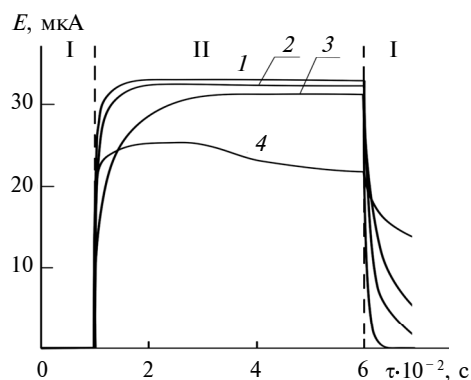
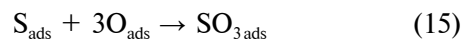


Рис. 5. Струмові сигнали сенсорів: 1 – E-3 “ $\text{H}_2\text{S} - 30 \text{ ppm}$ ”, 2 –  $\text{Ti}/\text{Pt}$ , 3 –  $\text{Ti}/\text{MnO}_2$ , 4 –  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$ ; I – повітря, II –  $30 \text{ ppm H}_2\text{S}$

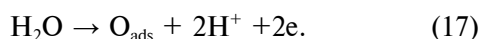
Процеси, що перебігають на робочому електроді амперометричного сенсора при визначенні сірководню, можна відобразити в загальному вигляді реакцією взаємодії адсорбованого атома сульфуру, що утворився під час перебігу реакції (14), з адсорбованим на поверхні електрода киснем



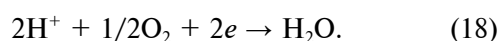
з подальшою гідратацією та десорбцією продуктів взаємодії:



Поверхнева концентрація кисню відновлюється за рахунок окиснення води на електроді



Окисником може виступати як адсорбований на поверхні електрода кисень, що характерно для Ti/Pt та Ti/RuO<sub>2</sub>-електродів, так і кисень, що входить до складу оксиду (Ti/MnO<sub>2</sub>-електрод та, меншою мірою, Ti/RuO<sub>2</sub>-електрод). В останньому випадку за рахунок хімічного відновлення зменшується стехіометрія оксидних матеріалів. На допоміжному електроді відбувається відновлення атмосферного кисню



Сумарно на електродах перебігає реакція



Одержані результати (див. рис. 5) показали, що як робочі електроди сенсорів сірководню амперометричного типу доцільно використати Ti/Pt і Ti/MnO<sub>2</sub>-електроди.

Метрологічні характеристики лабораторної партії однотипних трьохелектродних амперомет-

ричних сенсорів із Ti/Pt і Ti/MnO<sub>2</sub> робочими електродами визначали за методиками ДСТУ 2603–94 [20]. Дані випробувань наведено в таблиці.

Встановлено, що при використанні дифузійного опору нормування вихідного сигналу для всіх видів сенсорів близькі, що свідчить про зовнішньодифузійний режим роботи розроблених сенсорів. Номінальний час встановлення відгуку не перевищував 70 с і зі збільшенням концентрації сірководню зменшувався. Відтворюваність вимірів для партії сенсорів становила  $\pm 10\%$ .

Вивчення впливу зміни відносної вологості на фоновий струм проводили при 18 °С. Зміна відносної вологості навколишнього повітря від 0,7 до 0,5 приводила до неістотного зменшення фонового струму, а збільшення відносної вологості від 0,7 до 0,9 зумовлювало короткочасне зростання фонового струму до 1 мкА для сенсорів із Ti/MnO<sub>2</sub>-електродами. Для сенсорів із платино-титановими робочими електродами різка зміна вологості призводила до значного (10–15 мкА) коливання фонового струмового сигналу, що пов'язано із зміною площі змоченої розчином електроліту поверхні робочого електрода, яка характеризується недостатньою гідрофільністю.

Таблиця. Технічні характеристики сенсорів сірководню

Показники	Е-3 "H <sub>2</sub> S – 30 ppm"	Ti/Pt	Ti/MnO <sub>2</sub>
Діапазон вимірювання, ppm	0–30	0–30	0–30
Термін служби, років	більше 3	більше 3	більше 3
Нормування сигналу, мкА/ppm	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,2
Фоновий струм, мкА (еквівалент ppm)	1,0 ± 0,2 0,2	1,0 ± 0,2 0,2	0,5 ± 0,1 0,2
Роздільна здатність, ppm	0,4	0,4	0,5
Температура, °С	–20–+50	–20–+50	–20–+50
Відносна вологість, %	30–99	30–99	30–99
Час відгуку τ <sub>0,9</sub> , с	70	70	70
Габаритні розміри d×h, мм	26×20	26×20	26×20
Чутливість до інших газів*			
NH <sub>3</sub> , 20 ppm	–	–	–
CO, 100 ppm	+	+	–
SO <sub>2</sub> , 100 ppm	+	+	+
H <sub>2</sub> , 1 %	+	+	–
Cl <sub>2</sub> , 5 ppm	–	–	–
HCl, 10 ppm	–	–	–

\* – "+" чутливий, "–" нечутливий.

Вплив вологості та температури повітряного середовища на струмові сигнали та час відгуку сенсорів за наявності сірководню в лабораторних умовах не досліджувався. Слід очікувати, що вплив температури на струмові сигнали буде визначатися температурним коефіцієнтом дифузії сірководню в газовій фазі, тобто не буде перевищувати 0,5 % на 1 °С.

Для визначення селективності розроблених сенсорів до можливих домішок у повітряному середовищі проведено випробування, в яких вимірювали вихідні сигнали сенсорів у повітрі, що містить задану концентрацію газу-домішки. Такі відновлювальні гази, як  $H_2$ ,  $CO$ , карбонільні сполуки, при концентраціях близько 500 ppm на вихідні сигнали сенсорів із  $Ti/MnO_2$ -електродами не впливають, на відміну від сенсорів із платиновими каталізаторами. Розроблені сенсори сірководню неселективні відносно  $SO_2$ , тобто їх можна використовувати і для визначення оксиду сульфуру (IV) з нормуванням сигналу у чотири рази нижчим, ніж для сірководню. Розроблені сенсори сірководню можна експлуатувати як в дифузійному режимі, так і з примусовою подачею газової суміші.

## Висновки

Проведено комплекс теоретичних та експериментальних досліджень кінетики окисно-відновних реакцій і масопереносу в електрохімічних сенсорних системах на основі перхлоратної кислоти.

Визначено область потенціалів електрохімічної стабільності і корозійної стійкості титану та каталітично активних електродів на його основі. Встановлено, що безструмові потенціали цих електродів за наявності сірководню від-

повідають компромісним потенціалам спряжених реакцій відновлення хемо- або адсорбованого кисню та окиснення сірководню.

Запропоновано двостадійний механізм процесу окиснення сірководню на каталітично активних титанових електродах: перша стадія – за рахунок сірководню відбувається відновлення адсорбованого на поверхні електроду кисню; друга стадія – подальше електрохімічне окиснення води з генерацією адсорбованого на електроді кисню. Встановлено, що лімітуючою є електрохімічна стадія.

Розроблено трьохелектродний сенсор сірководню зі стабільною структурованою межею поділу “електроліт (перхлоратна кислота)–електрокаталізатор (титан, активований оксидом мангану)–газове середовище (сірководень)”, який не містить дорогоцінних металів і за типорозміром та метрологічними характеристиками відповідає та розширює асортимент уніфікованої серії газових сенсорів НТУУ “КПІ”. Створений сенсор сірководню сприятиме підвищенню рівня безпеки праці та корозійної безпеки на виробництві, чим дасть змогу інтенсифікувати розробку нафтових і газових родовищ, поліпшити експлуатацію об’єктів комунального господарства, спростити експрес-аналіз криміналістичних експертиз.

Робота була проведена за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України в рамках виконання держбюджетної теми 2462п “Створення електрохімічних газових сенсорів для визначення сірководню у повітрі та технологічних середовищах”.

Подальші дослідження можуть бути спрямовані на підвищення селективності розробленого сенсора та покращення його технічних характеристик, а саме зменшення часу перехідних процесів.

1. Волков М.М., Михеев А.Л., Конев К.А. Справочник работника газовой промышленности. – М.: Недра, 1989. – 280 с.
2. ГОСТ 12.1.005–88 (2001) ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху санитарной зоны. – Введ. 01.01.1988. – М., 2001.
3. Сажин С.Г., Соборовер Э.И., Царапкин А.В. Сенсорные методы контроля серосодержащих соединений в газовых средах // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2005. – № 2. – С. 47–59.
4. Суперинные сенсоры для анализа серосодержащих газов / Л.С. Леонова, Ю.А. Добровольский, Е.А. Укше и др. // Метрология. – 1991. – № 6. – С. 45–52.
5. Горина М.Ю. Методы определения малых и микроконцентраций сероводорода в воздухе (азоте) // Там же. – 1988. – № 4. – С. 54–62.
6. Чвірук В.П., Герасименко Ю.С., Поляков С.Г. Электрохимический мониторинг техногенных средовищ. – К.: Академперіодика, 2007. – 322 с.

7. *Amperometric sensing in the gas-phase* / R. Knake, P. Jacquinet, A. Hodgson, P. Hauser // *Analytica Chimica Acta*. – 2005. – **549**, Is. 1-2. – P. 1–9.
8. *Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов.* – СПб.: АНО НПО "Профессионал", 2004. – 998 с.
9. *Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища* / В.П. Чвірук, О.В. Лінючева, А.І. Кушмирук и др. // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 1999. – № 1. – С. 359–361.
10. *Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В.* Титан и его сплавы в химической промышленности. – Л.: Химия, 1978. – 200 с.
11. *Сухотин А.М., Тунгусова Л.Н.* Пассивность титана и электрохимические свойства  $Ti_2O_3$  // *Защита металлов*. – 1971. – 7, № 71. – С. 654–659.
12. *Щербаков А.И.* Рост гидрида и пассивация титана // *Защита металлов*. – 2002. – **38**, № 2. – С. 174–181.
13. *Дамьянович А., Вард А.Т.* Некоторые перспективы в области электрокатализа реакций кислорода на чистых и покрытых оксидами электродах // *Электрохимия: прошедшие 30 и будущие 30 лет*. – М.: Мир, 1982. – С. 57–85.
14. *Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.* Механизм и кинетика электровосстановления кислорода // *Кинетика сложных электрохимических реакций*. – М.: Наука, 1981. – С. 104–166.
15. *Кристаллик Л.И., Кокоулина Д.В., Эренбург Р.Г.* Кинетика и механизм анодных реакций на окисных электродах // *Электрохимия (Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР)*. – 1981. – **20**. – С. 44–76.
16. *Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М.* Электрохимические конденсаторы // *Электрохимия*. – 2002. – **18**, № 9. – С. 1043–1068.
17. *Феттер К., Егер Н.* Механизм возникновения потенциала электрода из двуокиси марганца // *Основные вопросы современной электрохимии* / Под ред. А.Н. Фрумкина. – М.: Мир, 1965. – С. 253–265.
18. *Якименко Л.М.* Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
19. *Electrochemical behavior of  $MnO_2$  electrodes in sulphuric acid solutions* / S. Bodoardo, J. Brenet, M. Maja, P. Spinelli // *Electrochimica Acta*. – 1994. – **39**, N 13. – P. 1999–2004.
20. *ДСТУ 2603–94.* Аналізатори газів для контролю викидів промислових підприємств. Загальні технічні вимоги та методи випробувань. – Введ. 01.07.1995. – К.: Держ. комітет стандартизації метрології та сертифікації України, 1995. – 25 с.

Рекомендована Радою  
хіміко-технологічного факультету  
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції  
16 березня 2012 року