

MEDIATOR SYSTEMS FOR SENSORY MEANS OF ENVIRONMENTAL MONITORING

Kosohin O., Kushmyruk A., Linyucheva O., Buket O., Liniuchev O.

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Peremohy prosp., 37, 03056

A study of the oxidation process of sulfur dioxide on a titanium electrode activated with ruthenium (IV) oxide in a solution of perchlorate acids in the presence of various redox systems has been carried out. For titanium activated with ruthenium (IV) oxide, the introduction of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$, I/HIO_3 redox systems into the background electrolyte leads to stabilization of the SO_2 oxidation rate. An increase in the loading of ruthenium (IV) oxide in the catalytically active material from 0.5 mg to 75 mg RuO_2 per gram Ti leads to an increase in the SO_2 oxidation rate by almost two times. For the first time, an electrochemical device of a galvanic type for the determination of sulfur dioxide was theoretically substantiated and practically implemented, the action of which is based on the electrochemical oxidation of the products of the interaction of sulfur dioxide with an iodate-ion on a ruthenium dioxide working electrode, which is coupled in a current-forming process with the reduction of electrolytic manganese dioxide (EMD) on an auxiliary electrode.

Keywords: sulfur dioxide; ruthenium (IV) oxide; perchlorate acids; mediator; electrochemical device.

МЕДІАТОРНІ СИСТЕМИ ДЛЯ СЕНСОРНИХ ЗАСОБІВ МОНІТОРИНГУ ДОВКІЛЛЯ

Косогін О.В., Кушмирук А.І., Лінючева О.В., Букет О.І., Лінючев О.Г.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», м.Київ, просп.Перемоги, 37, 03056

Діоксид сульфуру знайшов застосування в різних галузях народного господарства, що базується на його кислотних, окисно-відновних та каталітичних властивостях. Основним промисловим використанням SO_2 є сірчано-кислотне виробництво, де він виступає в якості проміжного продукту при синтезі сульфатної кислоти та целюлозно-паперова і текстильна промисловість, де його використовують в якості відбілюючого агента. Також

SO₂ використовується як каталізатор та екстракційний розчинник в нафтовій промисловості; для флотації сульфідних руд в гірничо-видобувній промисловості; як проміжна сировина у виробництві відбілювачів; як відновник в деяких промислових процесах; як холодоагент [1]. В харчовій промисловості діоксид сульфуру (харчова добавка E220) завдяки своїй антимікробній дії використовується як консервант. В Євросоюзі встановлені максимально допустимі концентрації SO₂ для вин різного типу: від 160 мг/л для сухих червоних до 300 мг/л для солодких білих вин [2, 3].

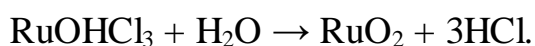
Традиційні хіміко-аналітичні та інструментальні методи газового аналізу не можуть бути використані для створення багатоточкових автоматичних систем контролю, що включають десятки та сотні первинних перетворювачів інформації. Останнім необхідна мініатюрність, незначне енергоживлення та вартість, можливість установки у важкодоступних місцях. Таким вимогам в більшості випадків задовольняють хімічні сенсори та сенсорні методи контролю [4, 5]. Електрохімічні пристрої 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 [6]. Перевагою сенсорів даного типу є невелика енергоємність, простота експлуатації.

Для визначення SO₂ запропоновано амперометричний метод з використанням редокс-систем з полівалентними іонами металів як медіаторів реакції окиснення діоксиду сульфуру [7-9]. В якості редокс-систем використовують Fe²⁺/Fe³⁺ [7], Cu⁺/Cu²⁺ [7-9]. При визначенні діоксиду сульфуру реакція між медіатором та SO₂ перебігає в об'ємі електроліту, а на робочому електроді відбувається електродна реакція регенерації медіатора, однак використання в якості робочого електрода платини [7] або золота [8] нівелює всі переваги цих пристроїв над традиційними.

1. Методика експерименту

У якості струмопровідної основи електродів використовували порошок титану марки ПТЕМ фракції 0,05 мм...0,1 мм, питома поверхня якого за методом БЕТ складала 0,2 м²/г [10].

Каталітично активні покриття RuO₂ на титановій основі отримували термічним розкладанням відповідної солі [11]:



Для цього розраховану кількість солі металу розчиняли у воді, додавали до титанового порошку та сушили під ламповим рефлектором у фарфоровій чаші, після чого композиція підлягала прожарюванню в муфельній печі у титановому тиглі за певної температури. Температура прожарювання становила (410±10) °С. Розрахована закладка RuO₂ становила 5 мг та 75 мг на 1 г титану.

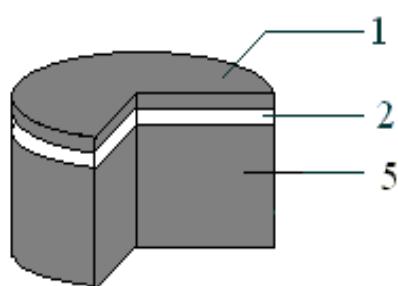
В якості електроліту використовували розчин 4 моль/л перхлоратної кислоти.

Електрохімічні комірки виготовляли пошаровим пресуванням функціональних шарів, компоненти яких ретельно перемішували. Кожен шар ущільнювали зусиллям 5 кН...6 кН. В результаті пресування кінцевим зусиллям 90 кН, що перевищує межу текучості титану, отримували пористі структури у вигляді таблеток діаметром 18 мм і висотою 10 мм...15 мм. В роботі використовували прес-форми із інструментальної сталі У-8, а в якості пресу – випробувальну машину типу ИП-100 з електронним блоком управління, що дозволяє регулювати швидкість пресування та витримку при заданому зусиллі.

Електрохімічні комірки включали робочий і допоміжний електроди (рис. 1), розділені сепараторами із полімерного матеріалу (фторопласт марки ФТ-4) з гідрофілізуючою добавкою силікагелю.

Робочі електроди комірок включали 0,15 г...0,2 г каталітично активного порошку титану, напресованого на шар титану (0,2 г). Товщина робочого електроду становила близько 0,25 мм. Габаритні розміри електроду при

пористості 30 % дозволяли реалізовувати перебіг електрохімічної реакції на поверхні розділу трьох фаз «газ-електроліт-каталітично активне покриття».



1 – робочий електрод; 2, 4 – сепаратор;
3 – електрод порівняння; 5 – допоміжний електрод

Рис. 1. Схема двоелектродної комірки

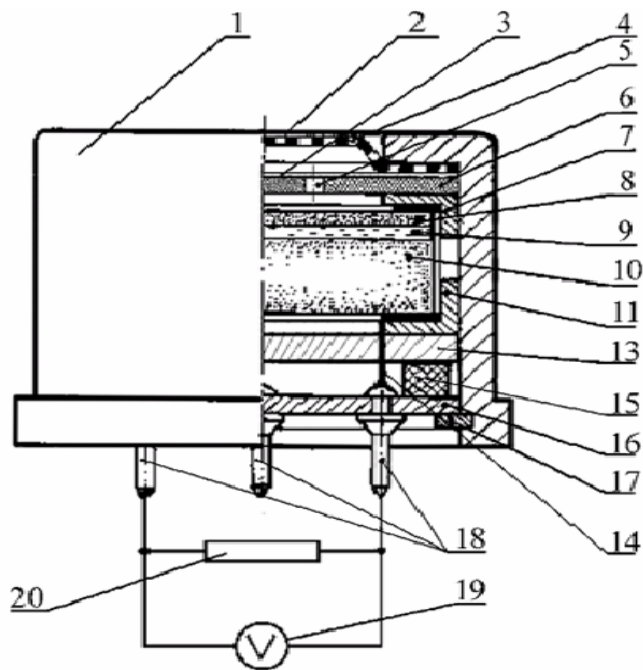
Після виготовлення, просочування розчинами відповідних електролітів і видалення фільтрувальним папером надлишку розчину електроліту з поверхні комірки її монтували в пластиковий корпус уніфікованої серії сенсорів, розробленої на кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ “КПІ”.

Електрохімічну комірку (рис. 2) встановлювали між фіксуючими поліетиленовими обіймами (7, 11) з титановими струмовідводами (14) і монтували в корпусі (1). В дифузійному вікні (2) встановлено захисну металеву сітку (4) та діафрагму з пористого фторопласту (3), що захищає чутливий елемент від пилу і аерозолів, та фторопластовий диск (6) з отвором (5), який виконує роль каліброваного дифузійного опору.

Фторопластові діафрагми з пористістю 50 % готували із суміші хлориду амонію з порошком фторопласту ФТ-4 у об’ємних співвідношеннях 1:1. Наважку суміші пресували при тиску 150 кПа та прожарювали за температури 420 °С протягом години.

Кріплення чутливого елемента в корпусі проводили за допомогою диску із діелектрика (13), герметизуючих гумових кілець (15), монтажної плати (16) і стопорного кільця (17). Струмовідводи з’єднані зі штекерами (18) на монтажній платі, до яких під’єднували зовнішні пристрої (19, 20).

Дослідження комірок та випробування електрохімічних пристроїв проводили на установці статичного дозування.



- 1 – корпус; 2 – дифузійний отвір;
 3 – пориста діафрагма; 4 – захисна сітка із нержавіючої сталі;
 5 – дифузійний канал;
 6 – фторопластовий диск;
 7, 11 – поліетиленова обойма;
 8 – робочий електрод; 9 – сепаратор;
 10 – допоміжний електрод; 13 – диск із діелектрику; 14 – титановий струмопідвід; 15 – гумове кільце;
 16 – монтажна плата; 17 – стопорне кільце; 18 – штекери;
 19 – мілівольтметр;
 20 – навантажувальний резистор

Рис. 2. Двоелектродний пристрій та схема підключення

2. Результати експерименту та їх обговорення

Вибір доцільної до випробування медіаторної системи проводили на підставі гіпотези, що одним із шляхів прискорення електрохімічного процесу є введення в розчин спеціальної речовини з метою зміни стану поверхні електроду і, відповідно, його електрокаталітичних властивостей.

Медіаторні системи, які можуть бути придатними для окиснення діоксиду сульфуру, повинні мати достатній окисний потенціал для реалізації окисно-відновного перетворення та значну швидкість електродного процесу регенерації медіатора. При цьому стабільними мають бути як сам медіатор, так і його інтермедіат. Такими медіаторами можуть виступити окисно-відновні системи: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$, $\text{Br}_2/\text{BrO}_3^-$, I_2/IO_3^- . При реалізації цієї ідеї необхідно виключити можливість утворення інтермедіатів на допоміжному електроді під час перебігу спряжених електродних процесів. Це можливо за умови, коли потенціал електродного процесу, що перебігає на допоміжному електроді, переважає електродний потенціал медіаторної системи. Як

допоміжний електрод використовували діоксидноманговий електрод, якому притаманні мала поляризація і достатньо значна величина електродного потенціалу.

Аналіз термодинамічної ймовірності використання названих медіаторних систем проводили з використанням залежності «потенціал – рН» (діаграми Пурбе) [12-14], які наведені на рис. 3, 4. Відповідно до рис. 3, а, діоксид сульфуру може окиснюватись за присутності діоксиду мангану в усьому діапазоні рН з утворенням гідросульфатів або сульфатів. При цьому діоксид мангану відновлюється до Mn^{2+} чи Mn_2O_3 за $pH > 3,2$. Тому у випадку застосування допоміжного електроду із діоксиду мангану системи $Cr^{3+}/HCrO_4^-$, I_2/IO_3^- , Br_2/BrO_3^- можливо застосувати в сильноокислих розчинах за $pH < -1$, $pH < -0,2$, $pH < 1,4$ відповідно, що слідує з рис. 3, б, в, та рис. 4, б. Для системи Cu^+/Cu^{2+} за $pH < -0,2$ неможливим є окиснення діоксиду сульфуру (рис. 3, г), а система Fe^{2+}/Fe^{3+} придатна для окиснення діоксиду сульфуру тільки до $pH < 2,5$, тому що за більших рН утворюються малоактивні форми Fe(III) (рис. 4, а).

Реалізація струму окиснення SO_2 потребує використання відповідного робочого електрода. У більшості випадків для визначення діоксиду сульфуру в електрохімічних пристроях використовуються електродні матеріали на основі платинових металів, які є універсальними каталізаторами, що ускладнює аналіз складних газових об'єктів, таких як викиди теплоенергетичних агрегатів. Зважаючи на попередньо обраний потенціал і матеріал допоміжного електрода, а також на кислотний характер SO_2 , можливо використання окисно-відновних систем, в яких за зміни рН відбувається зміщення потенціалу електрохімічної системи, що в амперметричному режимі роботи сенсора (за постійного потенціалу робочого електрода) призводить до появи електричного струму.

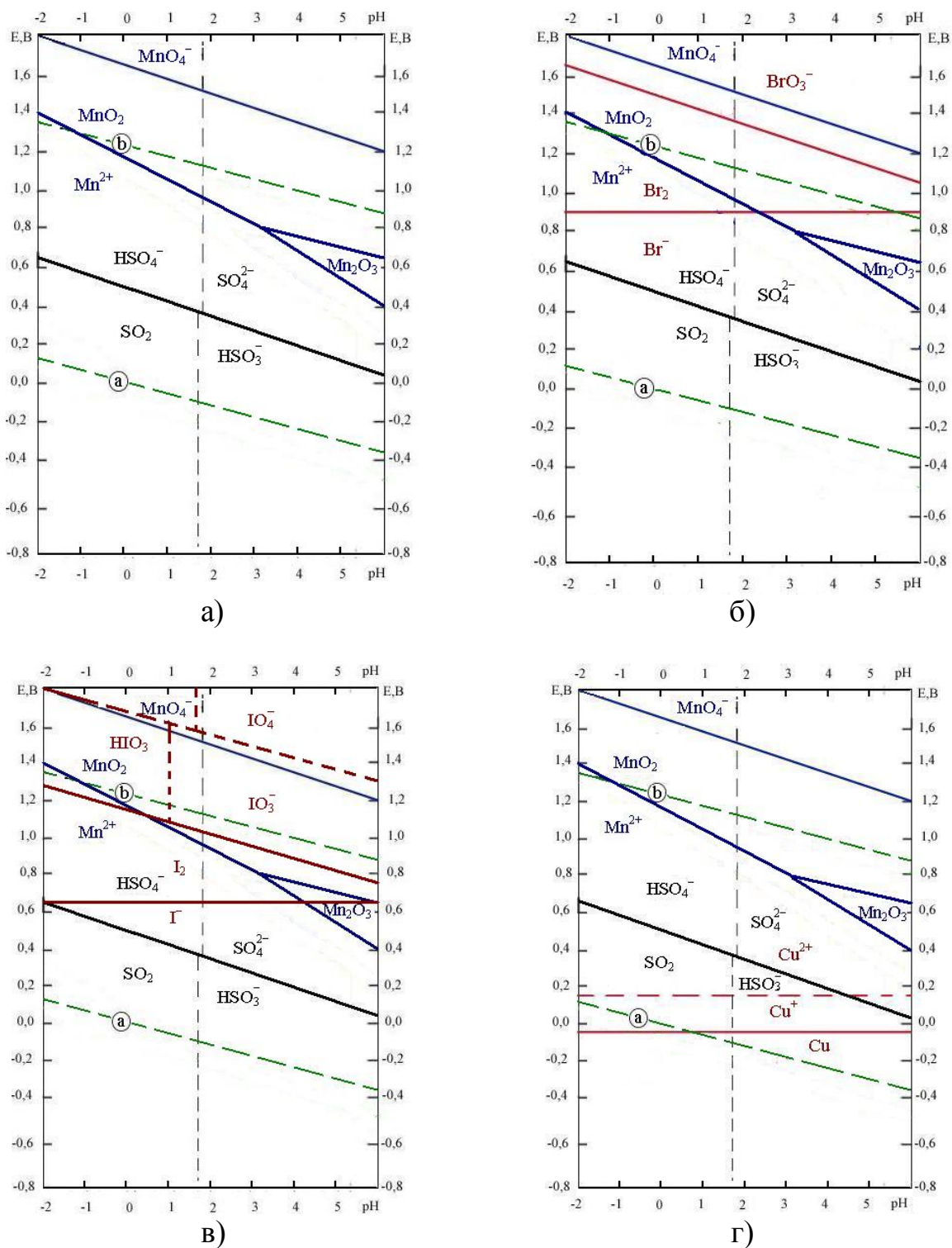


Рис. 3. Суміщення діаграм потенціал–рН для оцінки можливості окиснення SO_2 при застосуванні у допоміжному електроді MnO_2 (а) та використанні систем медіаторного каталізу на основі: б) бром; в) йоду; г) міді.

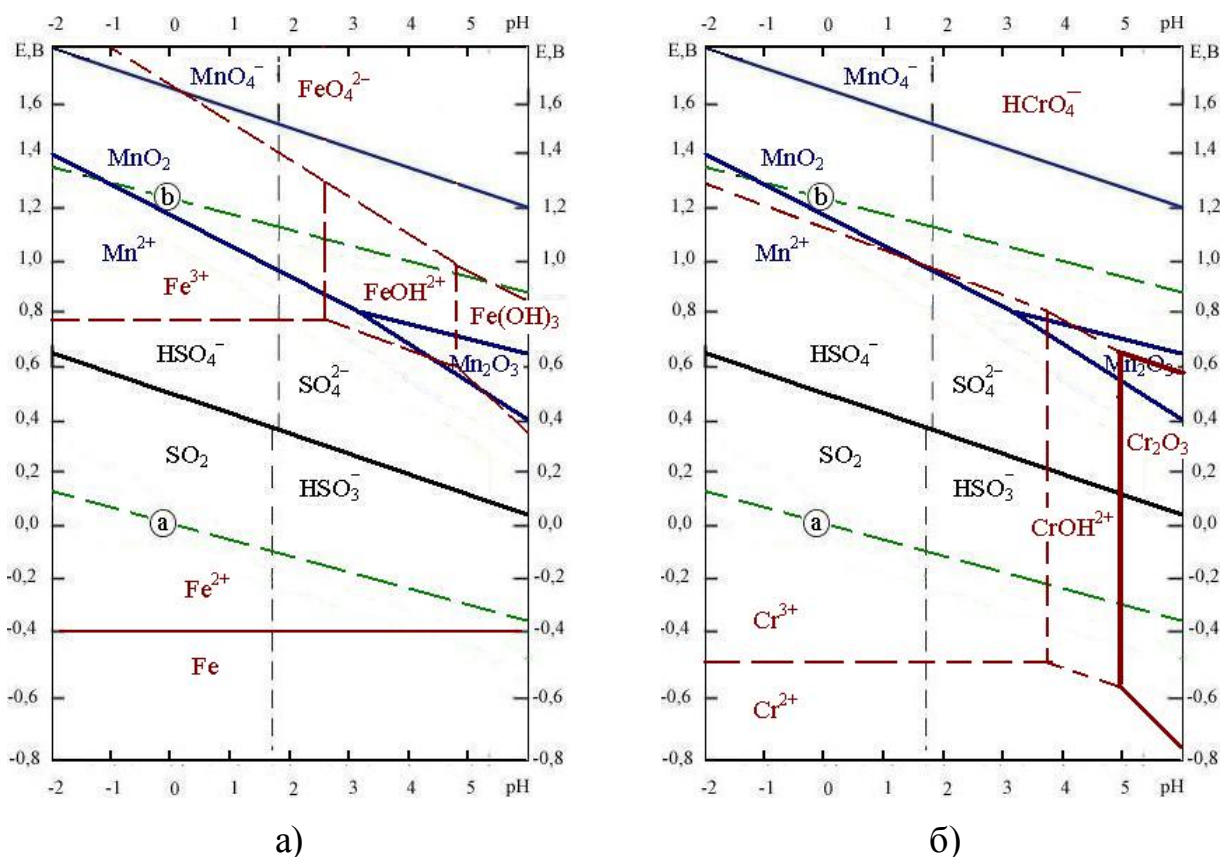
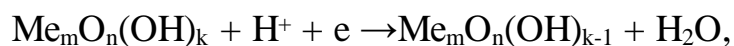
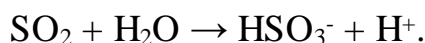


Рис. 4. Суміщення діаграм потенціал–рН для оцінки можливості окиснення SO₂ при застосуванні у допоміжному електроді MnO₂ та використанні систем медіаторного каталізу на основі: а) заліза; б) хрому.

Величина цього струму, спрямованого на вирівнювання матеріального та енергетичного балансу в електрохімічній системі, має бути пропорційною концентрації SO₂ з урахуванням порядку відповідної струмовизначальної реакції. Як рН-чутливу окисно-відновну систему можливо використати оксид металу, який оборотно вступає в реакцію з іонами гідроксонію



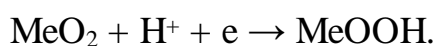
що утворюються вже навіть при абсорбції або дисоціації визначуваного газу



У такому випадку рН-чутлива система буде функціонувати як спряжена з окисно-відновною, що має підвищити стабільність функціонування робочого електрода. При цьому оксид на робочому електроді, який бере участь в електрохімічному перетворенні, має регенеруватися хімічним або

електрохімічним окисненням за рахунок іншої окисно-відновної системи. Остання може бути як рН-залежною, так і рН-незалежною, й ґрунтуватися на споживанні атмосферного кисню або іншого окисника.

Таким чином, робочий електрод має містити медіаторну редокс-систему, яка першою вступає у взаємодію з SO₂. За даними рис. 3-4, оптимальною системою може бути Br⁻/HBrO₃, яка у процесі підкислення електроліту при абсорбції SO₂ утворює під дією кисню вільний Br₂. Останній, у свою чергу, окиснює SO₂, після чого сам окиснюється на електроді, тобто виконує роль медіатора. Відповідний розчин електроліту базується на броміді літію з добавкою бромату калію. Тоді другою редокс-системою робочого електрода має стати діоксид рутенію або мангану, які, будучи нанесеними на титанову основу, мають підтримувати регенерацію медіатора за спряженою реакцією



Регенерація MnO₂ має відбуватися при зникненні SO₂ за рахунок третьої окисно-відновної системи – окиснення MeOOH до MnO₂ киснем повітря. При цьому потенціал такого електрода є також рН-чутливим, що підвищує стабільність його функціонування.

Були виготовлені двоелектродні комірки, в яких робочі електроди включали 0,2 г порошку титану, активованого діоксидом рутенію (5 мг та 75 мг RuO₂/г Ti). Допоміжний електрод містив суміш 6,5 г порошку титану, 0,4 г діоксиду мангану марки ЕДМ-2 і по 0,1 г силікагелю та графіту. Електроди розділяли гідрофільним сепаратором, що складався із суміші порошоків 0,1 г силікагелю і 0,2 г фторопласту (рис. 1). Комірки просочували електролітом на основі 4 моль/л розчину HClO₄, до якого було введено складові медіаторних систем, причому початкова концентрація окисненої форми медіатора становила 0,1 моль/л. В якості медіаторів обрано окисно-відновні системи: Fe²⁺/Fe³⁺, Cr³⁺/HCrO₄⁻, Br₂/BrO₃⁻, I₂/IO₃⁻

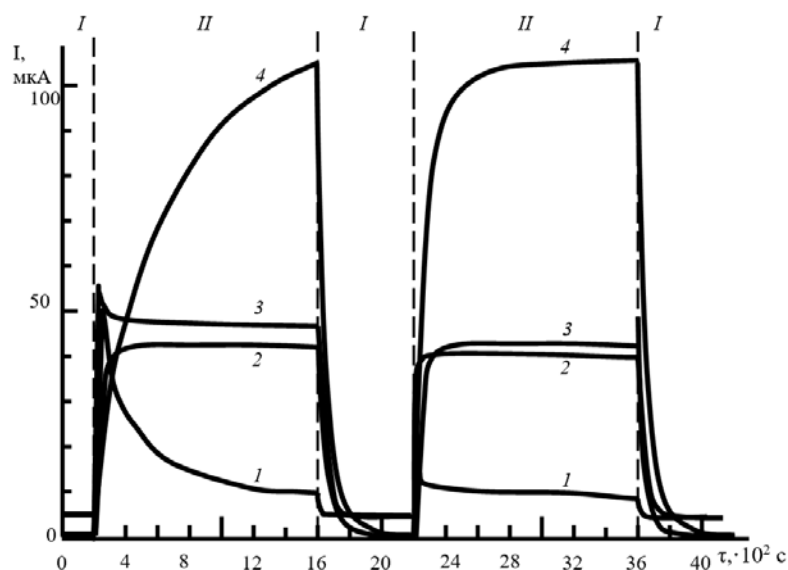
Розчин перхлоратної кислоти, що містив бромат натрію, з часом забарвився в жовтий колір через виділення вільного броду, тому подальше

дослідження цієї системи є недоцільним. Розчини на основі ферум (III) хлориду, хром (IV) оксиду та натрій йодату виявилися стабільними. Після просочування у вищезазначених розчинах чутливі елементи монтували в корпуси уніфікованої серії електрохімічних газових сенсорів (рис. 2). Після монтажу електроди пристроїв замкнули на навантажувальний опір величиною 100 Ом, при цьому через комірки протікав згасаючий фоновий струм, викликаний різницею електродних потенціалів робочого і допоміжного електродів. Найменше значення фонового струму (менше 1 мкА) спостерігали для комірок, просочених розчином перхлоратної кислоти з добавкою йодату натрію.

На рис. 5 та 6 приведена зміна вихідних сигналів комірок із Ti/RuO_2 -електродами у часі при подачі повітря з вмістом 240 ppm SO_2 . Отримані результати свідчать, що введення медіаторних систем до 4 моль/л розчину HClO_4 дозволяє стабілізувати вихідний сигнал пристроїв – без використання медіаторної системи вихідний струмовий сигнал пристрою під дією діоксиду сульфуру швидко деградує (рис.5, крива 1). Найбільші значення струмів окиснення діоксиду сульфуру спостерігались для медіаторної системи I_2/IO_3^- , що цілком узгоджується із прогнозними даними (рис. 3-4). Повільний вихід на стає значення струмового сигналу під час першої подачі газової суміші із вмістом SO_2 пов'язано із необхідністю встановлення певної рівноважної концентрації I_2 в розчині.

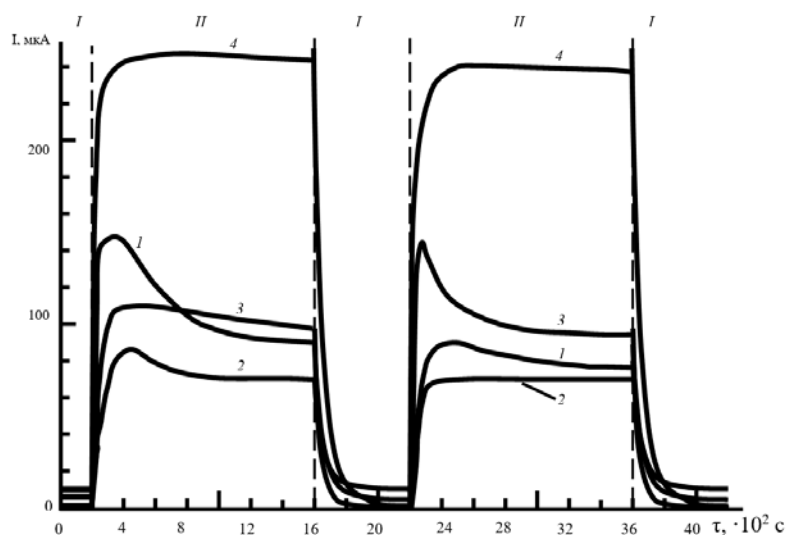
Окрім того, величини вихідних сигналів залежать від вмісту діоксиду рутенію в робочому електроді. Зокрема, підвищення вмісту RuO_2 в робочому електроді від 5 мг до 75 мг на 1 г титану дозволяє збільшити майже в три рази вихідні струмові сигнали комірки без застосування медіаторної системи (рис. 6, крива 1) та забезпечити їх більшу стабільність, що пов'язано із більшою заповненістю поверхні електрода каталітичним покриттям та його вищою електропровідністю. В комірках із медіаторною системою I_2/IO_3^- спостерігали

збільшення швидкості окиснення діоксиду сульфуру та зменшення часу виходу на усталене значення вихідних струмових сигналів.



Медіатори: 2 – $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$; 3 – $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; 4 – I_2/IO_3^-

Рис. 5. Зміна вихідних сигналів пристроїв гальванічного типу в часі з діоксиднорутенієвим електродом (5мг $\text{RuO}_2/\text{г Ті}$) в 4 моль/л розчині HClO_4 (1) та за присутності в ньому медіаторних систем (2-4) за концентрації SO_2 240ppm



Медіатори: 2 – $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; 3 – $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$; 4 – I_2/IO_3^-

Рис. 6. Зміна вихідних сигналів пристроїв гальванічного типу в часі з діоксиднорутенієвим електродом (75мг $\text{RuO}_2/\text{г Ті}$) в 4 моль/л розчині HClO_4 (1) та за присутності в ньому медіаторних систем (2-4) за концентрації SO_2 240ppm

3. Висновки

Проведено дослідження процесу окиснення діоксиду сульфуру на титановому електроді, активованому оксидом рутенію (IV), в розчині перхлоратної кислот за присутності окисно-відновних систем: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$, I_2/IO_3^- . Для порошку титану, активованого оксидом рутенію (IV) (75мг $\text{RuO}_2/\text{гTi}$), введення до фонового електроліту редокс-систем $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{HCrO}_4^-$, I^-/HIO_3 призводить до стабілізації швидкості окиснення SO_2 , яка для даних систем становить 0,36 мкА/ррт, 0,4 мкА/ррт та 0,95 мкА/ррт відповідно. Збільшення закладки оксиду рутенію (IV) в каталітично активному матеріалі з 0,5 мг до 75 мг $\text{RuO}_2/\text{г Ti}$ призводить до збільшення швидкості окиснення SO_2 у майже два рази.

Література

- [1] Occupational exposures to mists and vapours from strong inorganic acids, and other industrial chemicals. // World Health Organization – 1992. – Vol. 54. -54 p.
- [2] ГОСТ Р 51655-2000 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы. <http://www.gosthelp.ru/gost/gost1685.html>.
- [3] ГОСТ Р 52836-2007. Вина фруктовые (плодовые) и виноматериалы фруктовые (плодовые). Общие технические условия. <http://www.vsegost.com/Catalog/44/44100.shtml>.
- [4] Золотов Ю.А. Химические сенсоры. // Журнал аналитической химии. –1990. – Т. 45, № 7. – С. 1255–1258.
- [5] Дорожкин Л.М., Розанов И.А. Химические газовые сенсоры в диагностике окружающей среды. // Сенсор – 2001. – №2. – С. 2-10.
- [6] Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ – Київ.: Академперіодика, 2007. – 324 с.
- [7] Patent US3795589, G01N27/4045. Methods for electrochemical analysis // H.Dahm. – Prior.data 30.11.1970.
- [8] Patent GB2436695, G01N27/46. Electrochemical gas sensor with measuring electrode containing carbon nanotubes // S.Sommer, H.Kiesele, F.Mett; Dragerwerk AG. – Prior.data 16.03.2007.

[9] Nebel M., Neugebauer, Kiesele, Schuhmann W. Local reactivity of diamond-like carbon modified PTFE membranes used in SO₂ sensors // *Electrochim. acta.* - 2010. - Vol. 55, № 27. – P. 7923-7928.

[10] Исследование и разработка сенсоров и композиционных биологически активных материалов с повышенным сроком службы для газоанализаторов ПДК токсичных компонентов атмосферы // *Заключительный отчет НИР. № государственной регистрации 01900008678.* – Киевский политехнический институт, 1990. – Киев. – 75 с.

[11] Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии – М.: Химия, 1977. – 264 с.

[12] Pourbaix M. Atlas D'equilibres electrochimiques / M. Pourbaix. – Paris: Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. – 646 p.

[13] Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases // *Geological Survey of Japan Open File Report №.419* – 2005.

[14] Pourbaix M., Pourbaix A. Potential - pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C. // *Geochimica and Cosmochimica Acta* – 1992. – Vol.56. – P.3157-317.