

ХІМІЧНІ СЕНСОРИ CHEMICAL SENSORS

УДК 541.138.2

СЕНСОР ГАЛЬВАНІЧНОГО ТИПУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СІРКОВОДНЮ В ПОВІТРЯНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

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

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
Україна, 03056 Київ, пр. Перемоги, 37, корп.4
E-mail: o_lin@xtf.kpi.ua; o.kosogin@kpi.ua

Сенсор гальванічного типу для визначення сірководню в повітряному середовищі

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

Анотація. Досліджено поляризаційні властивості різних матеріалів, які придатні в якості допоміжного електроду при створенні гальванічного сенсора сірководню. За результатами проведених досліджень розроблено двоелектродні гальванічні сенсори сірководню для моніторингу повітряного середовища на основі газодифузійного оксидноманганового каталітично активного електроду в якості робочого електроду та допоміжного електроду на основі оксиду мангану (IV) марки ЕДМ–2. Визначено метрологічні характеристики та проведено лабораторні випробування розроблених сенсорів, які відзначаються високою селективністю в реакції окиснення сірководню в присутності інших відновлювальних газів, таких як CO, H₂, карбонільні сполуки. По діапазону вимірюваних концентрацій, роздільній здатності, швидкодії, стабільності характеристик в часі розроблений сенсор відповідає сенсорам, які входять до асортименту уніфікованої серії НТУУ «КПІ».

Ключові слова: сірководень; моніторинг повітряного середовища; малополяризований електрод; оксид мангану (IV); гальванічний сенсор

Galvanic type sensor for determination of hydrogen sulfide in air

Ju .S. Miroshnychenko, A. I. Kushmyruk, O. V. Kosogin, O. V. Linyucheva

Abstract. The polarization properties of different materials suitable as an auxiliary electrode to create a galvanic sensor of hydrogen sulfide. The results of the research developed a two-electrode galvanic sensor for hydrogen sulfide air monitoring on the basis of the gas diffusion manganese oxide catalytically active electrode as a working electrode and auxiliary electrode based on manganese oxide (IV) brand EDM-2. Metrological characteristics are determined and conducted laboratory tests of the developed sensors that are highly selective in the oxidation of hydrogen sulfide in the presence of other renewable gases such as CO, H₂, carbonyl compounds. In the range of measured concentrations, resolution, speed, stability characteristics over time developed a sensor responds sensors that are part of a unified series of range of NTUU «KPI».

Keywords: hydrogen sulphide; monitoring of air; low-polarizable electrode; manganese (IV) oxide; galvanic sensor

Сенсор гальванического типа для определения сероводорода в воздушной среде

Ю. С. Мирошниченко, А. И. Кушмирук, А. В. Косогин, О. В. Линючева

Аннотация. Исследованы поляризационные свойства различных материалов, пригодных в качестве вспомогательного электрода при создании гальванического сенсора сероводорода. По результатам проведенных исследований разработаны двухэлектродные гальванические сенсоры сероводорода для мониторинга воздушной среды на основе газодиффузионного оксидномарганцевого каталитически активного электрода в качестве рабочего электрода и вспомогательного электрода на основе оксида марганца (IV) марки ЭДМ-2. Определены метрологические характеристики и проведены лабораторные испытания разработанных сенсоров, которые отличаются высокой селективностью в реакции окисления сероводорода в присутствии других возобновляемых газов, таких как CO, H₂, карбонильные соединения. По диапазону измеряемых концентраций, разрешающей способности, быстродействию, стабильности характеристик во времени разработан сенсор отвечает сенсорам, которые входят в ассортимент унифицированную серию НТУУ «КПИ».

Ключевые слова: сероводород; мониторинг воздушной среды; малополяризованный электрод; оксид марганца (IV); гальванический сенсор

Вступ

Щорічно в атмосферу Землі в результаті різних техногенних та біогенних процесів надходить більше 150 млн. тон сірководню [1], який є вибухонебезпечним і токсичним газом 2-го класу небезпеки: ГДК у повітрі робочої зони становить 10 мг/м³, а середньодобова ГДК у повітрі населених місць – 0,008 мг/м³[2] і відноситься до одного з шести основних пріоритетних забруднювачів атмосфери. Окрім цього, сірководень є активатором корозії сталі, чим сприяє прискоренню корозійного руйнування металоконструкцій, особливо при підвищеній температурі або в присутності вологи.

У зв'язку з прискореним розвитком в Україні нафто- та газовидобування, автоматизацією виробництва, а також з посиленою увагою до питань охорони праці, якості продукції, захисту навколишнього середовища від промислових викидів все більш актуальним стає завдання створення надійних, селективних і точних приладів для проведення експрес-аналізу по визначенню сірководню [3-8]. Понад 80 % світового парку газоаналітичного обладнання для моніторингу повітряного середовища обладнано електрохімічними, здебільшого, амперометричними сенсорами, яким притаманні простота експлуатації, доступність, точність вимірів, надійність та низьке енергоспоживан-

ня, а реалізація газоаналітичного обладнання на їх основі складає близько 100 млрд. доларів США на рік [9].

У сучасних електрохімічних сенсорах сірководню в якості електродних матеріалів використовують дорогоцінні метали (в основному, платинової підгрупи, які є універсальними каталізаторами) [10-12], що обумовлює високу собівартість, відсутність селективності до визначуваного газового компонента і ускладнює проведення аналізу такого складного об'єкту, як атмосферне повітря, та не дає змоги визначити вміст сірководню в повітряному середовищі на рівні середньодобової ГДК житлової зони, що законодавчо встановлена в Україні.

Авторами в роботі [13] було показано високу каталітичну активність в реакції окиснення сірководню електродних матеріалів на основі порошку титану, на який термохімічним розкладанням відповідних сполук нанесені каталітично активні покриття платини, оксидів рутенію (IV) та мангану (IV) і що відзначаються широким діапазоном стійкості в розчинах перхлоратної кислоти [14]. На основі цих електродних матеріалів були створені трьохелектродні амперометричні сенсорні, де в якості робочих електродів використовувалися Ti/Pt та Ti/MnO₂-електроди [13]. Проте трьохелектродні сенсорні для своєї роботи потребують складних електронних пристроїв з підтримкою

в постійному робочому режимі електрохімічної системи, що вимагає значних енерговитрат. Тому на перший план висувається проблема створення двоелектродного сенсора гальванічного типу.

Методика експерименту

В роботі використовували порошок титану марки ПТЕМ з розміром зерна 0,05...0,10 мм, з питомою поверхнею $\sim 0,2$ м²/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 MnO₂/г Ti).

Електрохімічні комірки діаметром 18 і товщиною 7...9 мм виготовляли пошаровим пресуванням функціональних шарів із порошкових сумішей компонентів. Електрохімічні комірки включали робочий і допоміжний електроди, які розділені сепараторами із полімерного матеріалу (фторопласт марки ФТ-4) з гідрофілізуючою добавкою (силікагель). Робочі електроди комірок включали 0,15...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 за пористості 30 % дозволяли реалізовувати перебіг електрохімічної реакції на поверхні поділу трьох фаз «газ-електроліт-каталітично активне покриття».

Допоміжний електрод складається з суміші порошоків титану, силікагелю і оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2. Структурно цей електрод являє собою оксидномангановий електрод зі струмопідводами із частинок порошку титану.

В якості електроліту використовували 5 м розчин перхлоратної кислоти, вибір якої обумовлений значною буферною ємністю та відносною сталістю складу в широкому діапазоні температур та вологості навколишнього середовища. Концентрацію розчину HClO₄ вибрано таким чином, щоб активність води в ньому відповідала рівноважному парціальному тиску водяної пари в повітрі із середньорічним значенням відносної вологості [15]. Для кліматичних умов України це значення відповідає 65...70 %. Потрібно також відзначити, що

електропровідність 5 м розчину HClO₄ близька до максимального значення. Величина рН розчину перхлоратної кислоти становить мінус 0,77. Після просочування 5 м розчином HClO₄ чутливі елементи сенсора монтували в корпуси уніфікованої серії електрохімічних газових сенсорів, що розроблені на кафедрі ТЕХВ НТУУ «КПІ» [16].

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

У якості дозатора сірководню використовували електрохімічний генератор сірководню, розроблений на кафедрі ТЕХВ НТУУ «КПІ».

Результати та їх обговорення

Вибір допоміжного електрода є одним із ключових питань розробки амперометричних сенсорів гальванічного типу. Головною вимогою до матеріалу допоміжного електрода є його малополяризованість, а продукти відновлення матеріалів допоміжних електродів не повинні впливати на каталітичну активність робочих електродів. Реалізація на допоміжному електроді процесу катодного відновлення кисню дозволяє створити комірку, експлуатація якої не супроводжується витратою активних речовин і не обмежує ресурс роботи сенсора.

В якості матеріалу допоміжного електрода можуть бути використані оксиди мангану (IV) (піролітичний β -MnO₂ та електролітичний γ -MnO₂ марки ЕДМ-2) та рутенію (IV) або платина, на яких можуть перебігати процеси відновлення оксидів та молекулярного кисню. При цьому використання однакового оксидного матеріалу різної стехіометрії для робочого і допоміжного електродів дозволяє зменшити час виходу сенсора на робочий режим після виготовлення і забезпечити низький фоновий струм та високу роздільну здатність. Визначення поляризованості електродних матеріалів проводили в трьохелектродних електрохімічних комірках, в яких досліджували електроди включали 0,2 г порошку титану, активованого платиною, оксидами рутенію (IV) або

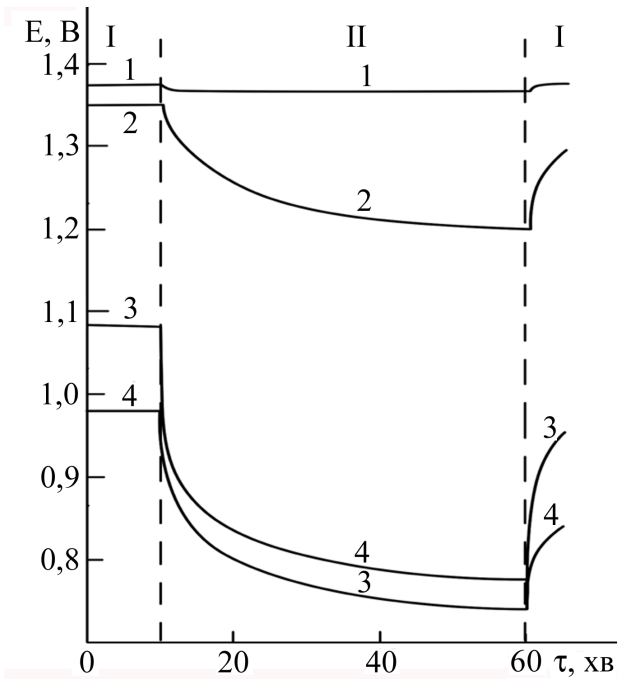


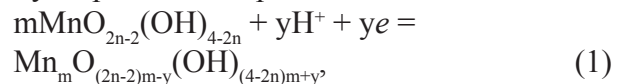
Рис.1. Зміна потенціалу в часі при катодній поляризації силою струму 10 мкА на електродах: 1 — ЕДМ-2; 2 — Ti/MnO₂; 3 — Ti/RuO₂; 4 — Ti/Pt.

мангану(IV), напресованого на шар титану. Дослідження поляризованості ЕДМ-2 проводили на електроді, сформованого із суміші 3,5 г порошку титану і 0,25 г ЕДМ-2.

Електроди, що містили порошки Ti/MnO₂, Ti/Pt і Ti/RuO₂ (криві 2–4, рис. 1), характеризуються значною електродною поляризацією. Найменша електродна поляризація спостерігалась для електрода з ЕДМ-2, безструмовий потенціал якого лежить в області електрохімічної стабільності Ti/MnO₂-електрода, що дозволяє використовувати його в якості допоміжного електроду амперометричного сенсора гальванічного типу, чи електроду порівняння триелектродного сенсора з нульовим зміщенням потенціалу, в яких робочим електродом виступає Ti/MnO₂-електрод. Зменшення вмісту MnO₂ призводило до зміщення безструмових потенціалів електрода в негативну сторону і зростання поляризованості електрода (рис. 2).

Збільшення поляризуючого струму приводить до зростання зсуву потенціалу MnO₂-електрода в катодну сторону (рис. 3). При відключенні струму відбувається стрибкоподібне зміщення потенціалу в анодну сторону, вели-

чина якого та тривалість послідуєчого дрейфу до початкових значень потенціалу зростають із збільшенням струму. В цих умовах значення потенціалу електрода визначаються дефіцитом кисню або ступенем окиснення MnO₂-електрода. Згідно [17], нестехіометричний склад MnO₂ може бути представлений у вигляді MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n}, де n — змінний ступінь окиснення мангану (тобто середня валентність мангану дорівнює +2n), причому в рівноважних умовах n однозначно визначається активністю іонів H⁺ і Mn²⁺ в електроліті [18]. Стрибкоподібна зміна потенціалу при відключенні струму може бути обумовлена омичними втратами напруги в малоелектропровідних шарах MnOOH, що утворюються за реакцією



а дрейф E до початкових значень — повільною швидкістю хімічної реакції

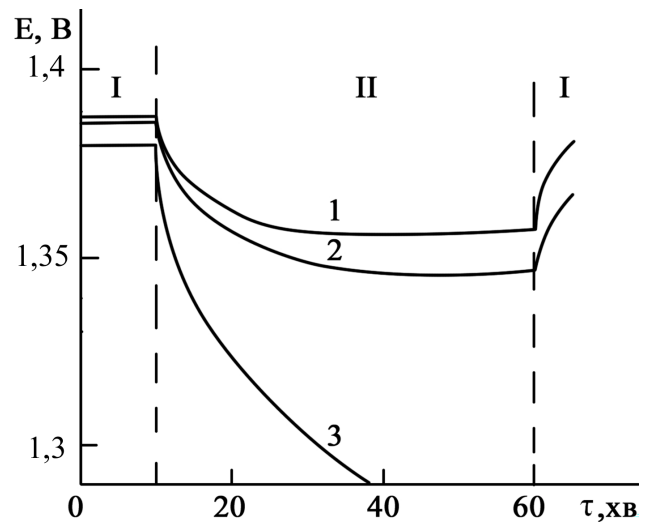
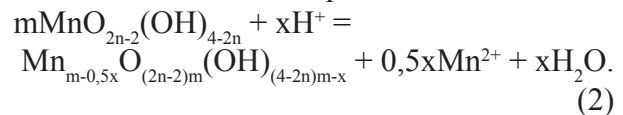


Рис.2. Зміна потенціалу у часі при катодній поляризації струмом 200 мкА електродів з вмістом ЕДМ-2, г: 1–0,5; 2–0,25; 3–0,05. Зона: I — безструмовий режим; II — при катодній поляризації.

При певній кількості електрики, що відповідає відновленню 40 % MnO₂ до стану MnOOH, безструмові значення потенціалу повертались до початкових значень, а при відновленні 50 % MnO₂ величина потенціалу зміщувалась в нега-

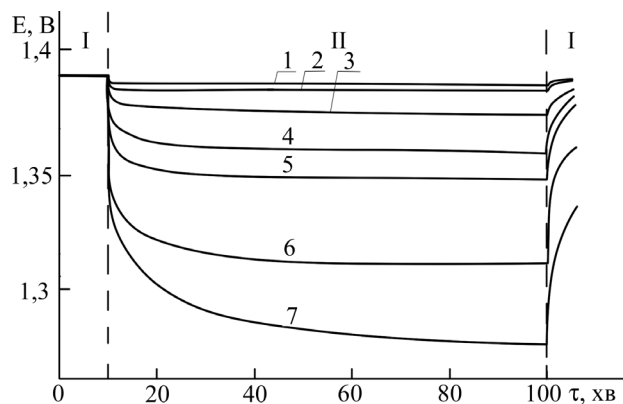


Рис. 3. Зміна потенціалу оксидноманганового електрода (0,5 г ЕДМ-2) в часі при силі струму, мкА: 1 — 10; 2—20; 3—100; 4—200; 5—300; 6—500; 7—600. Зона: I — безструмовий режим; II — при катодній поляризації.

тивну сторону на 0,12 В. Отримані результати свідчать про можливість використання електрода з ЕДМ-2 в якості електрода порівняння, а при невеликих струмових навантаженнях – і в якості допоміжного електрода в сенсорах сірководню.

Для електрохімічних сенсорів сірководню гальванічного типу були виготовлені двоелектродні електрохімічні комірки, в яких робочі електроди включали порошок титану, активований платиною або оксидом мангану (IV), на титановому струмопідводі, а допоміжний електрод містив суміш порошку титану, оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2 і силікагелю. Після монтажу комірок в корпуси, електроди замикали на навантажувальний опір, при цьому через комірки протікав фоновий струм, який був викликаний різницею електродних потенціалів робочого і допоміжного електродів. Для сенсора із Ti/MnO₂-електродом фоновий струм швидко стабілізувався: через дві години від початку експерименту не перевищував 3 мкА, а через добу – 0,5 мкА. При цьому відбувалося вирівнювання стехіометричного складу оксиду мангану (IV) робочого і допоміжного електродів. У випадку сенсора із Ti/Pt-електродом протікав значний фоновий струм: через дві години становив 8 мкА, а через 5 та 20 діб – 3 та 1 мкА відповідно. Це пов'язано із тим, що поряд із посадкою на електродній поверхні адсорбованого кисню та утворенням фазових оксидів

платини перебігає реакція виділення кисню. Зменшення в часі фоновому струму, ймовірно, пов'язане із ростом товщини плівок фазових оксидів, що приводить до гальмування реакції.

Дослідження поведінки двоелектродних комірок в повітрі із вмістом сірководню 10 ppm показали, що електрохімічна комірка із Ti/Pt робочим електродом із часом погіршує свої вихідні характеристики (рис. 4). У порівнянні із свіжовиготовленою коміркою вже на п'яту добу різко погіршується швидкодія (майже у 10 разів) та на 30 % зменшується вихідний струм. Така поведінка комірки пов'язана із зменшенням на поверхні робочого електрода частки активного адсорбованого кисню та збільшенням долі поверхневих фазових оксидів платини, кисень яких малоактивний в реакції

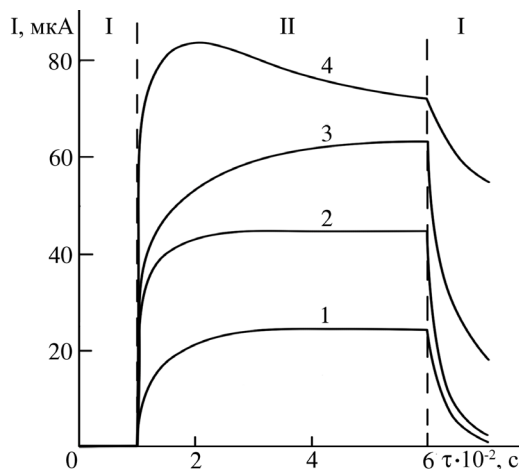


Рис.4. Зміна вихідного сигналу сенсора із Ti/Pt-електроду в часі при випробуванні через 1 (1), 5 (2) та 20 (3) діб після виготовлення. Зона: I — повітря; II — 10 ppm H₂S.

Для комірки з Ti/MnO₂ робочим електродом протягом двадцяти діб характер вихідних струмових сигналів практично не змінювався (рис. 5). Проте при концентрації сірководню більше 10 ppm, а відповідно, і струмовому навантаженні більше 50 мкА, відбувається порушення лінійності залежності вихідного сигналу від концентрації, а також порушення стабільності вихідного сигналу в часі (рис. 6). Такий характер залежності вихідного сигналу елек-

трохімічного сенсора в часі (криві 3, 4 рис.6) вказує на уповільнену стадію електрохімічного відновлення нестехіометричного оксиду мангану (IV) в процесі окиснення сірководню:

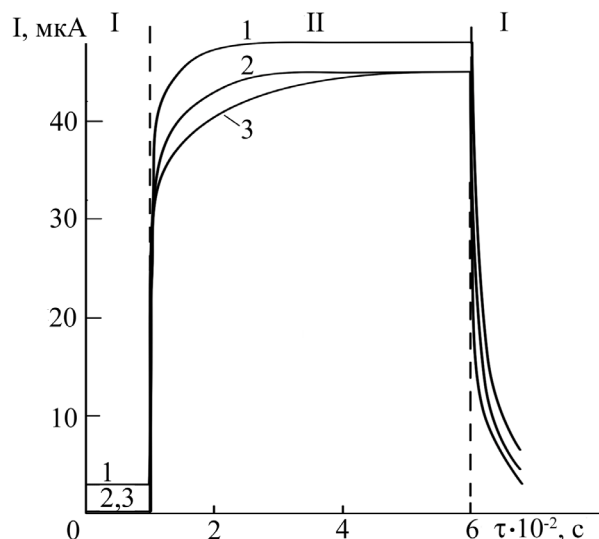
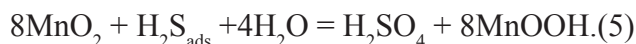


Рис. 5. Зміна вихідного сигналу сенсора із Ti/MnO_2 -електродом в часі при концентрації сірководню, ppm: 1–5; 2–10; 3–22; 4–36. Зона: I — повітря; II — 10 ppm H_2S .

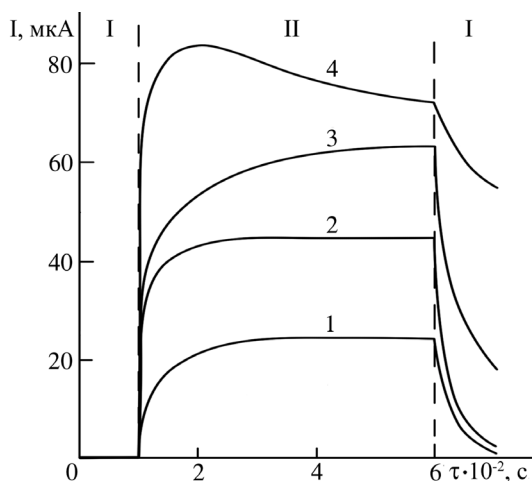


Рис. 6. Зміна вихідного сигналу сенсора із Ti/MnO_2 -електродом в часі при концентрації сірководню, ppm: 1–5; 2–10; 3–22; 4–36. Зона: I — повітря; II — 10 ppm H_2S .

Різке зменшення вихідного сигналу може свідчити про накопичення на поверхні робочого електроду малоактивної фази MnOOH . При цьому швидкість спряженої реакції електрохімічного окиснення нестехіометричного оксиду мангану (IV) на робочому електроді



менша за швидкість масопереносу сірководню.

Так як сірководень у сенсорі окиснюється не на граничному дифузійному струмі, то вихідний сигнал сенсора можна регулювати дифузійним опором у вигляді каліброваного каналу, який обирають з урахуванням діапазону концентрації сірководню. Введення в систему дифузійного опору у вигляді каліброваних отворів, які забезпечують роботу сенсора у зовнішньодифузійному режимі, призводить до того, що визначальною стає доставка H_2S у зону робочого електроду, а відповідно, швидкість реакцій (5) і (6) є співставною. Окрім того, оксидномангановий електрод є малополяризованим при перебігу катодних струмів, які не перевищують 300 мкА (рис. 3). Проте, оскільки матеріал допоміжного електроду є витратним і його робочий ресурс складає 0,6 А год, то генерація таких високих струмових сигналів при експлуатації недоцільна.

Таким чином, на основі проведених досліджень запропонована комірка сенсора сірководню гальванічного типу, робочий електрод якої містить каталітично активований порошок титану, а допоміжний – суміш порошоків титану та оксиду мангану (IV).

Метрологічні характеристики лабораторної партії однотипних двоелектродних амперометричних сенсорів визначали за методиками ДСТУ 2603-94 [19], а результати випробувань порівняно із вихідними характеристиками трьохелектродного амперометричного сенсора сірководню Е-3 « H_2S (0–30 ppm)» уніфікованої серії ТЕХВ НТУУ «КПІ» [16]. Дані випробувань наведено в таблиці.

Встановлено, що при використанні дифузійного опору нормування вихідного сигналу для всіх видів сенсорів близькі, що свідчить про

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

* – «+» чутливий; «-» нечутливий

зовнішньодифузійний режим роботи розроблених сенсорів. Номінальний час встановлення відгуку не перевищував 70 с і зі збільшенням концентрації сірководню зменшувався. Відтвореність вимірів для партії сенсорів склала ±10 %.

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

Для визначення селективності розробленого сенсора до можливих домішок у повітряному середовищі проведено випробування, у яких вимірювали вихідні сигнали сенсорів у повітрі, що містить задану концентрацію газу-домішки. Так, відновлювальні гази H₂, CO, карбонільні сполуки, при концентраціях порядку 500 ppm на вихідні сигнали розроблених сенсорів не впливають, на відміну від сенсорів із платиновими каталізаторами. Розроблені сенсори

сірководню неселективні по відношенню до SO₂, 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.

Робота була проведена за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України в рамках виконання держбюджетної теми «Створення електрохімічних газових сенсорів для визначення сірководню у повітрі та технологічних середовищах» (№ 2462п НТУУ «КПІ»).

Висновки

1. Створено допоміжний електрод зі стабільним потенціалом, який містить суміш порошків оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2 та титану, та досліджено його поляризаційні характеристики. Використання розробленого допоміжного електрода дозволяє забезпечити найкращі значення чутливості та тривалості перехідних про-

- цесів сенсорів сірководню гальванічного типу.
- Розроблено двоелектродні гальванічні сенсори сірководню для моніторингу повітряного середовища на основі газодифузійного оксидноманганового каталітично активного робочого електрода та оксидноманганового допоміжного електрода із використанням розчину перхлоратної кислоти як електроліту. Показано, що використання дифузійного опору в вигляді каліброваного каналу дозволяє стабілізувати роботу сенсора, розширити діапазон концентрацій визначуваного газу і термін експлуатації сенсора.
 - Визначено метрологічні характеристики та проведено лабораторні випробування розробленого сенсору. Створений двоелектродний сенсор у порівнянні з існуючим трьохелектродним сенсором Е-3 «H₂S (0–30 ppm)», розробленим в НТУУ «КПІ», має більшу селективність та меншу енергоємність.

Список використаної літератури

- Сероводород в природе: распространенность и кругооборот // Химия в интересах устойчивого развития. — 1999. — Т.7, №4. — С.98–116.
- ГОСТ 12.1.005 – 88 (2001) ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху санитарной зоны.
- 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 — 47–59.
- Калинина Л. А., Широкова Г. И., Ушакова Ю. Н. и др. Использование сульфид-селективных мембран в составе сенсоров на серосодержащие газы // Физика и химия стекла. — 2005. — Т. 31, № 3. — С. 461–469.
- Левченко А., Леонова Л., Добровольский Ю. Твердотельные электрохимические сенсоры активных газов // Электроника: Наука, технология, бизнес. — 2008. — № 1. — С. 66–71.
- Литвинов А. В., Николаев И. Н. О механизме чувствительности МДП — сенсоров к сероводороду // Датчики и системы. — 2005. — № 8. С. 42–45.
- Абдурахманов Э., Нормурадов З. Н., Абдурахманов Б. М., Геворгян А. М. Селективный термокаталитический газоанализатор сероводорода «ГА-Н28» // Экологические системы и приборы. — 2009. — № 6. С. — 21–24.
- Кучменко Т. А., Кочетова Ж. Ю., Силина Ю.Е и др. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезодетектора // Журнал аналитической химии. — 2007. — Т. 62, № 8. — С. 866–873.
- Чвірук В. П., Герасименко Ю. С., Поляков С. Г. Электрохимический мониторинг техногенных средовищ. — К.: Академперіодика, 2007. — 322 с.
- Knake R., Jacquinet P., Hodgson A., Hauser P. Amperometric sensing in the gas-phase // Analytica Chimica Acta. — 2005. — V. 549, Issues 1–2 — P. 1–9.
- Wienecke M., Bunescu M.-C., Pietrzak M., Deistung K., Fedtke P. PTFE membrane electrodes with increased sensitivity for gas sensor applications //Source: Synthetic Metals. — 2003. — V. 138, № 1,2 — P. 165–171.
- Lawrence N. S., Davis J., Marken F., Jiang L., Jones T. G. J., Davies S. N., Compton R. G. Electrochemical detection of sulphide: a novel dual flow cell // Sensors and Actuators B: — 2000. — V.69, № 10 — P. 189–192.
- Кушмирук А. І., Косогін О. В., Лінючева О. В., Мірошніченко Ю. С. Электрохимический газовый сенсор для визначення вмісту сірководню у повітрі та технологічних середовищах // Наукові вісті НТУУ «КПІ». — 2012. — № 1 (81). — С.141–148.
- Косогін О. В., Кушмирук А. І., Мірошніченко Ю. С., Лінючева О. В. Поведінка високодисперсного титану та каталітично-активних матеріалів на його основі в перхлоратній кислоті // Фізико-хімічна механіка матеріалів. — 2012.— Т.51, №2. — С. 58–63.
- Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства раство-

- ров. — СПб.: АНО НПО «Професионал», 2004. — 998 с.
16. Чвірук В. П., Лінючева О. В., Кушмирук А. І., Нефедов С. В., Букет А. І., Заверач Є. М. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. — 1999. — №1. — С. 359 — 361.
 17. Bodoardo S., Brenet J., Maja M., Spinelli P. Electrochemical behavior of MnO₂ electrodes in sulphuric acid solutions // *Electrochimica Acta*. — 1994. — V. 39, № 13 — P. 1999–2004.
 18. 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.
 19. ДСТУ 2603-94. Аналізатори газів для контролю викидів промислових підприємств. Загальні технічні вимоги та методи випробувань. Держстандарт України.