

---

# СЕНСОРИ ТА ІНФОРМАЦІЙНІ СИСТЕМИ

---

## SENSORS AND INFORMATION SYSTEMS

---

УДК 681.586

### ГОМОГЕННЫЙ МЕДИАТОРНЫЙ КАТАЛИЗ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

*О. В. Линючева, А. И. Букет, А.В. Нагорный*

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,  
Украина, 03056, г. Киев – 56, пр. Победы 37, тел. 406-82-06  
o\_lin@xtf.kpi.ua, buket@xtf.kpi.ua, o.nagorniy@kpi.ua

### ГОМОГЕННЫЙ МЕДИАТОРНЫЙ КАТАЛИЗ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

*О. В. Линючева, А. И. Букет, А.В. Нагорный*

**Аннотация.** Проведено теоретическое и экспериментальное исследование диффузионного сопротивления амперометрического газового сенсора, возникающего на границе раздела фаз газ-электролит. Определены причины ограничения диапазона измерений амперометрических сенсоров хлора. Уменьшение коэффициента преобразования по верхней границе диапазона измерений происходит вследствие уменьшения скорости абсорбции хлора пленкой электролита из-за возросшей концентрации хлорида. Используя гомогенный медиаторный катализ, который ускоряет процесс абсорбции хлора пленкой электролита, восстанавливая его медиатором, позволило значительно увеличить диапазон измерений сенсоров хлора.

**Ключевые слова:** амперометрический сенсор хлора, медиаторный катализ, коэффициент преобразования, диффузионное сопротивление, массообмен, верхний предел измерений

### ГОМОГЕННИЙ МЕДІАТОРНИЙ КАТАЛІЗ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ КОЕФІЦІЕНТУ ПЕРЕТВОРЕННЯ АМПЕРОМЕТРИЧНОГО СЕНСОРУ

*О. В. Лінючева, О. І. Букет, О. В. Нагорний*

**Анотація.** Проведено теоретичне й експериментальне дослідження дифузійного опору амперометричного газового сенсору, що виникає на границі поділу фаз газ-електроліт. Визначені причини обмеження діапазону вимірювання амперометричних сенсорів хлору. Зменшення коефіцієнту перетворення по верхній границі діапазону вимірювань відбувається внаслідок зменшення швидкості абсорбції хлору плівкою електроліту через збільшення концентрації хлориду. Використання гомогенного медіаторного каталізу, який збільшує швидкість процесу абсорбції хлору плівкою електроліту, відновлюючи його медіатором, дозволило значно збільшити діапазон вимірювання сенсора хлору.

**Ключові слова:** амперометричний сенсор хлору, медіаторний катализ, коефіцієнт перетворення, дифузійний опір, масообмін, верхня межа вимірювань

## HOMOGENOUS MEDIATOR CATALYSIS FOR INCREASING CONVERSION FACTOR OF THE AMPEROMETRIC SENSORS

*O. V. Linyucheva, O. I. Buket, O. V. Nagorniy*

**Abstract.** Theoretical and experimental investigation of the diffusion resistance of amperometric gas sensor, which arises at the gas-electrolyte interface, was arrived. Determined the reasons limit range of amperometric chlorine sensors. Conversion decreases at the upper limit of range due to the decrease in the rate of absorption of chlorine by electrolyte film due to increased chloride concentration. With the help of homogenous mediator catalysis, this restriction was eliminated and increased conversion factor. Mediator catalysis accelerates chlorine absorption, by the electrolytes film due to reduction chlorine by mediator immediately after dissolution. Homogenous mediator catalysis has greatly increased the range of chlorine sensors.

**Keywords:** amperometric chlorine sensor, mediator catalysis, conversion factor, diffusion resistance, mass transfer, upper limit of measurement

### Введение

Коэффициент преобразования и рабочий диапазон измерения являются одними из важнейших характеристик газоанализаторов, оснащенных амперометрическими сенсорами. В производстве хлора эксплуатируется газоаналитическое оборудование способное измерять как низкие концентрации хлора в пределах ПДК (0,3 ppm), так и высокие концентрации, граничащие с пределом начала цепной реакции окисления хлором водорода (5800 ppm). Ассортимент имеющихся сенсоров хлора не позволяет измерять концентрации хлора, охватывая широкий диапазон одним сенсором. По этой причине возникла необходимость разработки специальных сенсоров хлора с большим коэффициентом преобразования и диапазоном измерения.

Коэффициент преобразования как величина, характеризующая чувствительность сенсора определяется уравнением:

$$K = \frac{I_c - I_\phi}{[Cl_2]}, \quad (1)$$

где  $I_c$  – токовый сигнал,  $I_\phi$  – фоновый ток – сигнал при нулевой концентрации определяемого компонента,  $[Cl_2]$  – концентрация определяемого компонента, в данном случае хлора.

Рабочий диапазон измерения находится между минимальной концентрацией  $c_{\min}$ :

$$c_{\min} = \frac{I_\phi}{K \cdot \gamma}, \quad (2)$$

которую можно определить с относительной погрешностью  $\gamma$  [1] и максимальной концентрацией, при которой сохраняется линейный характер зависимости токового сигнала амперометрического сенсора от концентрации определяемого компонента.

Коэффициент преобразования является обратной величиной общего диффузионного сопротивления амперометрического сенсора, которое состоит из следующих слагаемых [2]:

$$\frac{1}{K} = R_k + R_d + R_e, \quad (3)$$

где  $R_k$  – сопротивление конвективного массопереноса определяемого компонента в газовой фазе вне сенсора,  $R_d$  – диффузионное сопротивление одноименного конструкционного элемента сенсора,  $R_e$  – диффузионное сопротивление рабочего электрода.

Определив величину  $K$  сенсора при различных скоростях подачи газа  $V$ , экстраполяцией  $1/K, 1/V$ -зависимости можно определить величину коэффициента преобразования  $K_0$  при  $V \rightarrow \infty$ , т.е. внешнее диффузионное сопротивление  $R_k = 0$  [2]. При этом если сенсор будет без диффузионного сопротивления, установленного перед рабочим электродом, то величина  $1/K_0$  будет соответствовать диффузионному сопротивлению рабочего электрода  $R_e$ . Сопротивление же рабочего электрода зависит от кинетики взаимодействия определяемого газа с электролитом, поэтому предлагается идея его уменьшения с помощью гомогенного медиаторного катализа.

### Теоретический анализ

Ограничения диапазона рабочих концентраций амперометрического сенсора связаны с изменением степени поглощения определяемого компонента рабочим электродом. При накоплении продуктов абсорбции определяемого компонента в электролите рабочего электрода снижается коэффициент абсорбции, что приводит к занижению величины токового сигнала сенсора. Концентрация абсорбированного хлора электролитом прямо пропорциональна его парциальному давлению над раствором, причем растворимость хлора в концентрированном электролите в несколько раз ниже, чем в воде и с увеличением концентрации электролита снижается еще больше. Так как концентрация гипохлорита, рассчитанная исходя из константы равновесия гидролиза при 25°C [4] имеет порядок  $10^{-9} - 10^{-11}$  моль/л, поэтому при оценке растворимости хлора в электролите гидролизом можно пренебречь:



$$K = \frac{[\text{HClO}][\text{Cl}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{Cl}_2]} = 3,9 \cdot 10^{-4}. \quad (5)$$

Таким образом можно утверждать, что снижение коэффициента абсорбции хлора возникает вследствие снижения активности воды в электролите из-за увеличения концентрации хлорида. Концентрация повышается из-за диффузионных ограничений переноса хлорида из пленки электролита на пористом рабочем электроде при высоких скоростях восстановления хлора.

Ограничения, связанные со снижением коэффициента абсорбции можно преодолеть, изменив природу взаимодействия хлора с электролитом, например с помощью гомогенного медиаторного катализа, в основе которого лежит обратимая окислительно-восстановительная реакция хлора с медиатором. Необратимые реакции или реакции, в результате которых будут образовываться слабодиссоциирующие продукты, в медиаторном катализе использоваться не могут, так как медиатор должен полностью восстанавливаться на рабочем электроде, образуя токовый сигнал сенсора:



Увеличение коэффициента преобразования зависит от доли сопротивления рабочего электрода  $R_e$  в общем диффузионном сопротивлении сенсора согласно уравнению (3). Увеличение коэффициента поглощения хлора электролитом, автоматически снижает диффузионное сопротивление, следовательно, увеличивает и коэффициент преобразования.

Ограничения верхнего предела измеряемой концентрации в условиях гомогенного медиаторного катализа связаны с возникновением условий, при которых обратимая реакция (6) находится в динамическом равновесии. Эти условия возникают тогда, когда потенциал восстановления хлора равен потенциалу окисления медиатора:

$$E_{p\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = E_{p\text{Med}_{\text{Ox}}/\text{Med}_{\text{Red}}}, \quad (8)$$

$$1,359 + \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2} = E_{\text{Med}(\text{Ox})/\text{Med}(\text{Red})}^0 + \frac{b^0}{z} \lg \frac{a_{\text{Med}(\text{Ox})}}{a_{\text{Med}(\text{Red})}^z}. \quad (9)$$

В условиях достижения равновесного потенциала (8) обратимой реакции (6) будет наблюдаться отклонение от линейности зависимость «токовый сигнал – концентрация хлора», возникающее в результате увеличения диффузионного сопротивления рабочего электрода. Это объясняется выходом из токообразующего процесса отдаленных участков реакционной зоны, вследствие увеличения омического сопротивления. Равновесный потенциал (8) в значительной степени зависит от активности медиатора и от скорости его восстановления на рабочем электроде, следовательно, при достаточной закладке медиатора ожидается значительное увеличение диапазона измерения сенсора хлора.

### Методика эксперимента

Экспериментальная часть работы проведена с использованием сенсоров хлора унифицированной серии НТУУ «КПИ», для которых характерны  $I_{\phi} = 0,02 - 0,05$  мкА, а величина

$K = (3 \pm 0,1) \text{ мкА} \times \text{мг}^{-1} \times \text{м}^3$  При длительном режиме работы сенсора хлора линейная зависимость токового сигнала от концентрации хлора наблюдается до  $c_{\text{max}} \leq 25 \text{ мг} \times \text{м}^{-3}$ .

На Рис.1 приведена схема двухэлектродного сенсора, состоящего из индикаторного (1) и вспомогательного электродов (3), разделенных гидрофильным сепаратором (2), на основе хлоридного электролита. Индикаторный электрод (1) со вспомогательным электродом (3) замкнуты на резистор (7). Падение напряжения на резисторе (7), измеряемое координатным потенциометром (8) определяется силой тока, протекающего между электродами сенсора. Электрохимическая ячейка сенсора монтируется в корпус из диэлектрика (9). Хлорвоздушная смесь поступает через диффузионное окно (6) на индикаторный электрод (1), где хлор абсорбируется электролитом и восстанавливается.

Наряду с сенсором хлора на основе хлоридных электролитов, исследования проводились с использованием партии сенсоров с электролитом, содержащим медиатор. Содержание медиаторного вещества в растворе электролита составляло от 0,1; 1; 10; 50 и до 100 %.

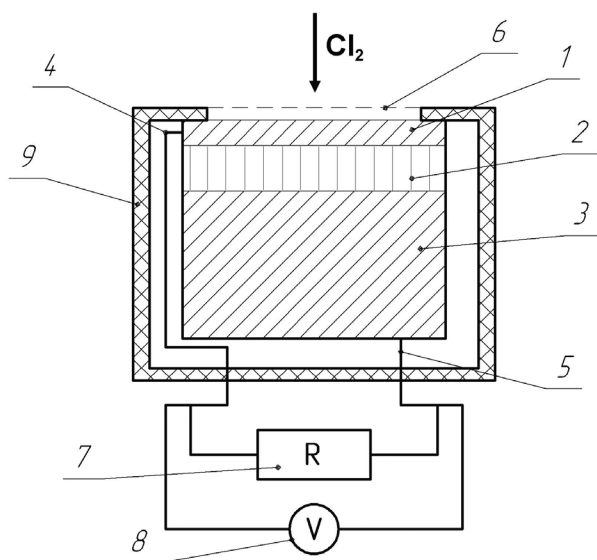


Рис. 1. Схема двухэлектродного сенсора: 1 – рабочий электрод; 2 – сепаратор; 3 – вспомогательный электрод; 4, 5 – токоподводы к электродам; 6 – диффузионное сопротивление; 7 – нагрузочный резистор; 8 – потенциометр.

Дозирование хлорвоздушной смеси осуществлялось с помощью кулонометрического дозатора [5] рис. 2, что позволяло регулировать как концентрацию хлора, так и расход смеси, которая подавалась в адаптер.

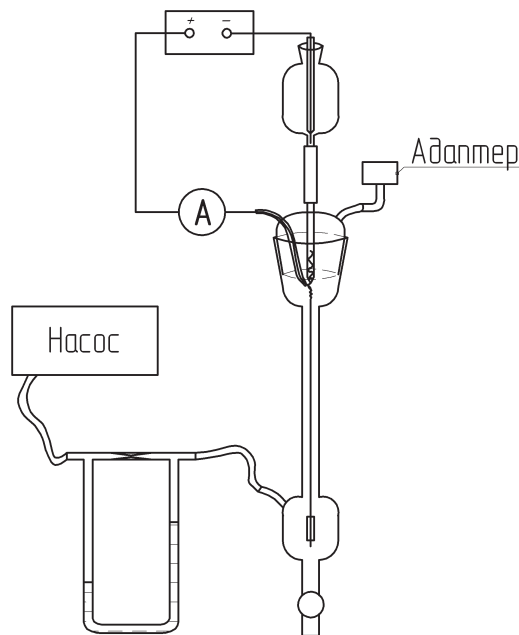


Рис. 2. Экспериментальная установка для дозирования хлорозной смеси.

Исследования проводились при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , изменение падения напряжения на нагрузочном резисторе 100 Ом фиксировалось двухкоординатным потенциометром типа ПДА-1-01. При заданных значениях скорости подачи газовой смеси и концентрации хлора кулонометрическим дозатором, отклонение токовых сигналов не превышало  $\pm 2\%$ .

### Результаты и обсуждение

На рис. 3. представлены типичные  $I, \tau$ -зависимости при различной скорости подачи хлорозной смеси  $V$ . Исследовались сенсоры хлора без медиатора и с медиатором. Получены зависимости коэффициентов преобразования сенсоров хлора от скорости подачи хлорозной смеси. На основе полученных данных, рассчитана степень поглощения хлора в сенсорах

$$\alpha = \frac{I \times 100}{0,97 \cdot I_2}, \%$$

(где 0,97 – выход

по току хлора в дозаторе). Как видно, степень поглощения хлора сенсором с медиатором в два раза больше, чем у сенсора без медиатора при различных расходах газовой смеси (таблица 1). Коэффициент преобразования соответственно также больше в 2 раза.

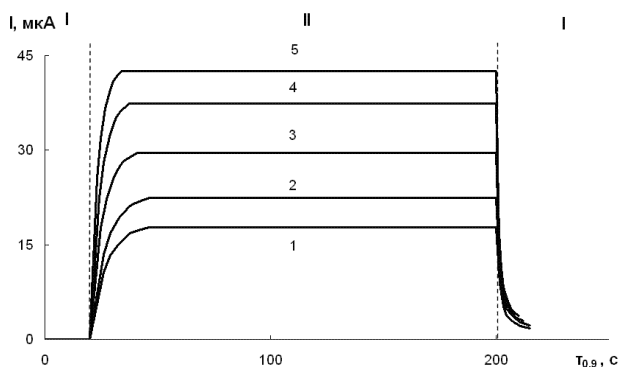


Рис. 3. Изменение величины токового сигнала сенсоров хлора без медиатора во времени для разных расходов хлорвоздушной смеси, л/ч: 1 – 50; 2 – 34,7; 3 – 18,2; 4 – 10,5; 5 – 6,25. I – воздух, II – хлорвоздушная смесь.

Из графика зависимости  $1/K - 1/V$  рис 4., экстраполяцией на ось ординат определено значение  $1/K_0$ . Поскольку исследования проводились на сенсорах с открытыми электродами, без диффузионных сопротивлений, то можно считать, что значение  $1/K_0$  отвечает диффузионному сопротивлению рабочего электрода.

Таблица 1  
Степень поглощения хлора и величины токовых сигналов сенсоров хлора

Тип сенсора	Характеристика	V, л/ч				
		6,25	10,5	18,2	34,7	50
Сенсор без медиатора	I, мкА	42,6	37,4	29,6	22,1	17,7
	$\alpha$ , %	29,3	25,7	20,3	15,2	12,2
	K, мкА $\times$ мг $^{-1}$ $\times$ м $^3$	1,34	1,98	2,82	3,88	4,45
Сенсор с медиатором	I, мкА	84,1	77,1	64,6	52,3	43,7
	$\alpha$ , %	57,8	53	44,4	35,9	31,1
	K, мкА $\times$ мг $^{-1}$ $\times$ м $^3$	2,6	4,1	6,1	9,2	11

Сопротивление конвективному массопереносу хлора в газовой фазе вне сенсора определяется как разница между общим диффузионным сопротивлением  $1/K$  и  $1/K_0$ . Анализ

значений величин общего диффузионного сопротивления и его составляющих для сенсоров различного типа, представленных в таблице 2, позволяют сделать вывод, что добавка в сенсор медиатора, приводит к увеличению коэффициента преобразования более чем в два раза, с 3 до 7 мкА $\cdot$ мг $^{-1}$  $\cdot$ м $^3$ , что свидетельствует об уменьшении диффузионного сопротивления рабочего электрода в три раза.

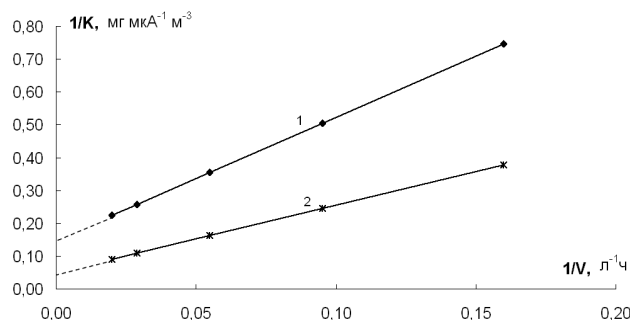


Рис. 4. Зависимость диффузионного сопротивления сенсоров от расхода газа: 1 – сенсор без медиатора, 2 – сенсор, содержащий медиатор.

Для определения рабочего диапазона измерений проведены исследования зависимости токовых сигналов сенсоров от концентрации хлора. Испытания для обоих типов сенсоров проводили при расходе хлорвоздушной смеси 20 л/ч.

Как видно из рис. 5., линейность характеристики сенсора соблюдается до концентрации хлора 25 мг $\times$ м $^{-3}$ , что отвечает токовому сигналу 75 мкА. Такая же зависимость для сенсора с медиатором линейна до большего на порядок токового сигнала в 750 мкА при концентрации хлора 120 мг $\times$ м $^{-3}$ .

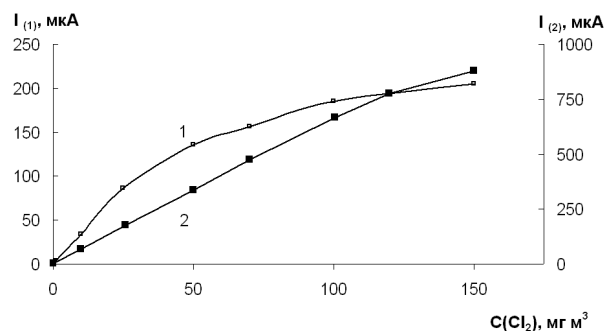


Рис. 5. Зависимость величины токового сигнала сенсоров от концентрации хлора: 1 – сенсор без медиатора, 2 – сенсор, содержащий медиатор.



Таблица 2

**Составляющие диффузионного сопротивления сенсоров хлора с открытыми индикаторными электродами**

Тип сенсора	K, $\frac{\text{мкА} \cdot \text{м}^3}{\text{мг}}$	1/K, $\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{мкА}}$	Составляющие 1/K				
			R <sub>k</sub>		R <sub>d</sub>	R <sub>e</sub>	
			$\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{мкА}}$	%	$\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{мкА}}$	$\frac{\text{мг}}{\text{м}^3 \cdot \text{мкА}}$	%
Сенсор без медиатора	3	0,33	0,18	55	0	0,15	45
Сенсор с медиатором	7	0,14	0,09	65	0	0,05	35

Таким образом, применение медиаторного катализ позволяет значительно увеличить как коэффициент преобразования, так и рабочий диапазон сенсоров с 0 – 25 до 0–120 мг×м<sup>-3</sup>.

**Заключение**

Использование гомогенного медиаторного катализа позволило значительно увеличить диапазон линейности токового сигнала и коэффициент преобразования амперометрических сенсоров. Выбор медиатора определяется природой ограничений, влияющих на процессы, связанные с токообразующей реакцией. Показано, что использование медиаторного катализа позволяет регулировать процесс образования аналитического сигнала сенсора, увеличивая или уменьшая его.

**Список использованной литературы**

1. ГОСТ 13320-81. Газоанализаторы промышленные автоматические. Общие технические условия. Гост стандарт России. М.: издательство стандартов 1992. 32 с.
2. Chviruk V. P., Nedashkovskii V. A., Linyucheva O. V., Buket A. I. Mass transfer in amperometric gas sensors. Russian Journal of Electrochemistry, 2006, Volume 42, Number 1, Pages 71-80
3. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. К. Академперіодика, 2007. ст. 257.

4. Якименко Л. М. Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. – М. Химия. 1981. ст. 163.
5. Чвирук В. П., Яцюк Л. А., Герасименко М. А., Нефедов С. В. Кулонометрический дозатор хлора: А.с. 1684600 СССР, МКИ G 01 F 11/00. – № 4471646/31; Заявл. 3.07.1989; Опубл. 15.10.1991, Бюл. № 38.