

Корисна модель належить до області сенсорів, що являють собою електрохімічні комірки, які використовують у приладах газового аналізу, зокрема для безперервного чи дискретного визначення гідразину з метою моніторингу повітряного середовища об'єктів, пов'язаних з використанням гідразину та його похідних.

Гідразин є безбарвною, легкозаймистою та токсичною рідиною із запахом, схожим на рибу, і температурою кипіння 114 °С. Гідразин та його похідні, такі як 1,1-диметилгідразин та інші, широко використовують у господарській діяльності у виробництві пластиків, емульгаторів, спінювачів, барвників, пестицидів, гербіцидів, інсектицидів та фунгіцидів, регуляторів росту рослин, фармацевтичних препаратів і хіміотерапевтичних засобів, для синтезу біологічно активних речовин та наноструктур. Споживання гідразину, виробленого для потреб хімічної промисловості та сільського господарства, значно перевищує споживання гідразину, що використовують як ракетне паливо [1]. У подальшому викладенні опису розглядатиметься визначення гідразину в середовищі саме в контексті його парів (тобто у газоподібній формі речовини), що утворюються внаслідок леткості речовини.

Згідно з наказом Міністерства охорони здоров'я України, гранично допустима концентрація (ГДК) гідразину в повітрі за 8 годин (середньо змінна ГДК) дії становить 0,013 мг/м³, а за короткочасної дії (максимально разова) 0,1 мг/м³ [2].

На даний момент переважна більшість сенсорів для моніторингу гідразину та його похідних в навколишньому середовищі є електрохімічними сенсорами. 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 в аналізованих середовищах. Перевагою сенсорів даного типу є низька вартість, невелика енергоємність, простота експлуатації [3].

В електрохімічних амперометричних газових сенсорах для визначення гідразину потенціал індикаторного електрода підтримується на рівні, що відповідає зоні граничного дифузійного струму цієї речовини. За таких умов величина струму, що генерується, є прямо пропорційною концентрації гідразину в газовій суміші. Сенсори цього типу характеризуються подібною конструкцією та технологією виготовлення. Зазвичай такі сенсори являють собою триелектродні комірки, у яких цільовий газ із навколишнього середовища надходить через отвір у корпусі та гідрофобну пористу мембрану, дифундує до газодифузійного робочого електрода. Завдяки такій конструкції забезпечується високоточне вимірювання концентрації газу в широкому діапазоні - охоплюючи два-три порядки величини [4].

З літератури відомий електрохімічний сенсор для вимірювання вмісту гідразину і спосіб його виготовлення [5]. Цей сенсор вибрано за найближчий аналог. Сенсор є амперометричним електрохімічним за принципом дії і містить просторово розділені між собою електрод порівняння, допоміжний електрод і робочий електрод. Всі електроди виготовлені з газопроникної гідрофобної політетрафторетиленової мембрани, на поверхню якої нанесено дрібнодисперсний іридій, вкритий шаром оксиду. Як електроліт використано водний розчин хлориду літію з концентрацією 6 моль/дм³. Активна поверхня робочого електрода відокремлена від електроліту іонообмінною мембраною, яка запобігає доступу іонів гідроксиду, розчинених в електроліті, до електрода. Допоміжний електрод є частиною стінки корпусу і відокремлений від навколишнього середовища фільтром з активованого вугілля, яке просочене фосфорною кислотою або сульфатом цинку. Комірка сенсора такого типу характеризується високою стабільністю. Істотними недоліками використаних робочих електродів із дорогіших дрібнодисперсних платинових металів є низька селективність при визначенні відновлюваних газів і зниження каталітичної активності в часі.

В основу корисної моделі поставлена задача створення електрохімічного сенсора для визначення вмісту в повітрі гідразину зі стабільними в часі струмовими сигналами і високими чутливістю, відтворюваністю і терміном служби шляхом використання газодифузійного робочого електрода, який селективно каталізує реакції окиснення сполук гідразину, який визначають.

Поставлена задача вирішується тим, що в електрохімічному сенсорі для кількісного визначення гідразину в повітрі, комірка якого містить розділені між собою робочий електрод, допоміжний електрод та електрод порівняння, а також електроліт, який представлений водним розчином хлориду літію, згідно з корисною моделлю, електроди розділені просоченими розчином хлориду літію сепараторами, комірка виконана у вигляді таблетки, у якій пошаровим пресуванням поєднані електроди та сепаратори між ними, при цьому робочий електрод комірки виконаний із пористого титану, активованого оксидом кобальту (Co₃O₄), електрод порівняння комірки виконаний із суміші стійкого в середовищі електроліту електропровідного матеріалу та порошку срібла, покритого шаром хлориду срібла, допоміжний електрод комірки виконано з пористого титану, активованого платиною, сепаратори виконано із суміші порошків полімерного зв'язуючого порошку фторопласту марки ФТ-4 МБ, гідрофілізуючої домішки силікагелю і стабілізатора рН.

Додатковою відмінністю є те, що як стабілізатор рН електроліту використано малорозчинну сполуку - карбонат літію.

Як робочий електрод триелектродної конструкції сенсора використовують газодифузійний тонкошаровий оксидно кобальтовий (Co_3O_4) електрод на струмопровідній основі з пористого титану та малополяризований хлорсрібний електрод порівняння (срібло, вкрите шаром хлориду срібла), що дозволяє підвищити селективність визначення сполук гідразину за рахунок вищих струмів обміну цільової реакції порівняно зі струмами обміну інших газів, а допоміжний електрод комірки виконують з пористого титану, активованого платиною. Використання вказаних електродних матеріалів дозволяє зменшити її вартість порівняно із використанням електродів із чистої платини, а також підвищити стабільність роботи за рахунок меншої поляризованості допоміжного електрода запропонованого складу. При роботі сенсора зовнішнім потенціостатуючим пристроєм задають робочому електроду потрібне значення потенціалу відносно неполяризованого електрода порівняння, а між робочим і допоміжним електродами протікає струм, сила якого пропорційна концентрації визначуваного газу в повітрі.

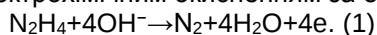
Комірка сенсора виконана пошаровим пресуванням функціональних шарів у вигляді таблетки, що значно скорочує час виготовлення, спрощує її монтаж і надає значну механічну міцність.

Електроди комірки сенсора розділені сепараторами, які складаються з суміші порошків полімерного зв'язуючого, гідрофілізуючої добавки і стабілізатора рН, наприклад суміші порошків фторопласту, силікагелю, карбонату літію, просоченими розчином електроліту. При цьому сепаратори виконують функцію іонного провідника і забезпечують масообмін між електродами комірки. Як електроліт використовують 20 %-ний розчин хлориду літію, стабілізований по іонам гідрогену (рН 8,2), який є стабільним в широкому діапазоні температур і відносної вологості навколишнього повітря і в якому корозійностійкий титан є основним струмопровідним конструкційним матеріалом комірки.

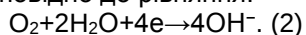
На кресленні представлена схема електрохімічного сенсора.

Комірка сенсора містить робочий електрод 2, електрод порівняння 4 та допоміжний електрод 9, розділені між собою сепараторами 3. Комірка змонтована в обичайці 7, що зафіксована в корпусі 8 електрохімічного сенсора з гідрофобною мембраною 6 за допомогою диска 10 з діелектрика, герметизуючого гумового кільця 11, металевого стопорного кільця 12 та кришки 13. Струмівідводи 1 у місці контакту з електродами 2, 4 та 9 виконані з корозійностійкого в середовищі електроліту матеріалу, наприклад, з титану, і через кришку 13 з діелектрика зовнішніми провідниками 14 з'єднані з потенціостатуючим пристроєм (на кресленні не показано), який призначений для підтримання на робочому електроді 2 заданого значення потенціалу відносно електрода порівняння 4 і вимірювання сили струму, що протікає між робочим 2 та допоміжним 9 електродами.

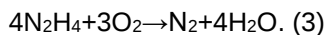
При заданні робочому електроду 2 потенціалу електрода порівняння 4 спостерігається протікання згасаючого в часі фоновому струму. З появою в навколишньому середовищі гідразину відбувається його дифузія через отвір 5 в корпусі 8 через гідрофобну мембрану 6, поглинання приелектродним шаром електроліту і адсорбція на робочому електроді 2 з подальшим електрохімічним окисненням за електродною реакцією:



При цьому на допоміжному електроді 2 перебігає реакція відновлення атмосферного кисню відповідно до рівняння:



Як видно з реакцій (1), (2), сумарний процес в комірці триелектродного сенсора зводиться до рівняння:



Реакція (3) перебігає без споживання компонентів, що входять до складу комірки. У результаті перебігу електродних процесів (1), (2) між робочим 2 і допоміжним 9 електродами через зовнішнє коло протікає струм, сила якого пропорційна концентрації визначуваного газу в повітрі.

Приклад. Комірка, згідно з кресленням, виконана у вигляді спресованої таблетки, містить робочий електрод 2 з 0,2 г порошку титану, активованого оксидом кобальту (50 мг Co_3O_4 /1 г Ti), електрод порівняння 4 із суміші порошків 6 г титану та 0,5 г порошку срібла, вкритого шаром хлориду срібла, та допоміжний електрод 9 комірки, виконаний з 0,2 г порошку платинованого титану (20 мг Pt /1 г Ti). Електроди розділені сепараторами 3 із суміші порошків силікагелю, фторопласту і карбонату літію - 0,2 г SiO_2 , 0,4 г ФТ-4 та 0,2 г Li_2CO_3 . Електролітом був 20 %-ний розчин хлориду літію з рН 8,2. Комірку сенсора підключали до потенціостатуючого пристрою, яким робочому електроду 2 задавали фіксоване значення потенціалу в межах від 0,6 до 0,8 В відносно потенціалу електрода порівняння 4 і вимірювали силу струму в колі між робочим 2 і допоміжним 9 електродами.

Основні технічні характеристики сенсора: перехідний час - $t_{0,9}=60\ldots120$ с, нормування сигналу - $3,0\pm0,3$ мкА/мг/м³ N_2H_4 , діапазон лінійності - $1\ldots50$ мг/м³ N_2H_4 .

Бібліографія.

1. Patil, K. C., & Rattan, T. M. (Eds.). (2014). Inorganic hydrazine derivatives: Synthesis, properties, and applications. Wiley. ISBN 978-1-118-71513-0.

2. Міністерство охорони здоров'я України. (1999). СанПіН 2.2.2.033-99. Державні санітарні правила і норми охорони праці на підприємствах і в організаціях. Міністерство охорони здоров'я України. Retrieved from <https://ips.ligazakon.net/document/MOZ8522> (дата звернення: 16.10.2025).

3. Crapnell, R. D., & Banks, C. E. (2022). Electroanalytical overview: the electroanalytical sensing of hydrazine. *Sensors & Diagnostics*, 1(1), 71-86.

4. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ - К.: Академперіодика, 2007. - 324 с.

5. Патент США № 5344546 A Electrical measuring cell for determining ammonia, amines, hydrazine amines, hydrazine and hydrazinederivatives, опубл. 06.09.1994 р.

