

Корисна модель належить до області сенсорів, що являють собою електрохімічні комірки і використовуються у приладах хімічного аналізу. Корисну модель можна використати для безперервного чи дискретного визначення гідрозину з метою моніторингу водного середовища об'єктів, пов'язаних з використанням гідрозину та його похідних.

Гідрозин використовують, як напівпродукт у виробництві отрутохімікатів та ліків, волокон та антиоксидантів, застосовують для видалення кисню з нагрівальних систем, як каталізатор полімеризації, засіб для продування технологічних установок, для нанесення металевих покриттів на скло та пластик, у фотографії та при газоочищенні, у якості активного компонента у паливних елементах. Гідрозин та його похідні також широко застосовують як паливо у ракетних двигунах [1].

Гідрозин та його сполуки відомі своєю токсичністю. Вони можуть призводити до пошкодження легень, печінки, нирок та інших внутрішніх органів, виникнення різних аномалій крові; незворотних уражень нервової системи, психічних розладів, численних канцерогенних, тератогенних, імунотоксичних та мутагенних ефектів. Агентство з охорони навколишнього середовища США вважає гідрозин канцерогеном для людини, який відноситься до групи B2 [2]. Згідно з наказом Міністерства охорони здоров'я України, гранично допустима концентрація гідрозину в повітрі за 8 годин дії (середньо змінна ГДК) становить 0,013 мг/м³, а за короточасної дії (максимально разова) - 0,1 мг/м³. Гранично допустима концентрація гідрозину у воді водопостачання санітарно-побутового користування прийнята рівною 0,01 мг/дм³ [3]. Це вимагає розробки методів та ефективних пристроїв для контролю за забрудненням навколишнього середовища гідрозином та його похідними.

Відомі на сьогодні методи моніторингу концентрації цих відновників у навколишньому середовищі, як в робочій, так і жилій зоні, зазвичай обмежуються газовою та рідинною хроматографією після попередньої дериватизації. Ці методи зазвичай вимагають відносно дорогого та громіздкого хроматографічного обладнання, що робить моніторинг концентрації гідрозину в обраному робочому середовищі в режимі реального часу неможливим. Традиційно для виявлення концентрації гідрозину та його похідних використовують оптичні методи, в яких концентрацію сполук визначають за оптичною густиною пропускання та абсорбції в ближньому інфрачервоному діапазоні утворених забарвлених продуктів реакції їх з відповідними реагентами.

Окрім контролю навколишнього середовища, є необхідність у створенні комплексу пристроїв для контролю концентрації гідрозину в технологічних середовищах. Зокрема, широкого розвитку набули паливні елементи, де як відновник використовують гідрозин, а окисника - кисень. В процесі генерації струму відбувається зменшення концентрації гідрозину в анодному контурі, що призводить до падіння генерованої потужності паливного елемента. Тому в системах паливних елементів, що використовують гідрозин як паливо, передбачено датчик для контролю концентрації гідрозину в циркуляційному розчині паливного контуру.

У патенті [4] запропоновано електрохімічний сенсор для визначення вмісту гідрозину в електроліті паливного елемента, катод якого конструктивно є частиною лінії подачі електроліту до паливного елемента. Між двома трубами лінії подачі встановлена та з'єднана з ними катодна секція сенсора, що утворює продовження частини стінок труб і яка електрично ізольована від них. Катодна секція сенсора включає, окрім катода, жорсткий сітчастий екран, який утримує на місці пористу гідрофільну мембрану. Екран та мембрана відокремлюють пористий анод від внутрішньої поверхні тієї частини сенсора, що є складовою системи подачі палива. Анод розташований в окремій секції сенсора, до якої прикріплена зливна або зворотна труба. На шляху до паливної елемента електроліт протікає через катодну секцію, а незначна його частина проходить через екран, мембрану та пористий анод в анодну камеру, з якої повертається до резервуара з електролітом. Швидкість потоку через датчик регулюють вибором розміру пор мембрани та розміру пор анода. Цю швидкість вибирають для забезпечення невеликого, але постійного потоку через анод. Концентрацію гідрозину визначають за силою струму, що проходить між електродами.

У патенті [5] запропоновано триелектродний пристрій для контролю за концентрацією гідрозину в системі паливних елементів, що містить контейнер, який є частиною тракту циркуляції палива, у якому розміщено робочий електрод із нікель-цинкового сплаву, протиелектрод та електрод порівняння. Контроль концентрації гідрозину в розчині визначають на основі значення сили струму, що протікає між робочим електродом та протиелектродом, за умови, що потенціал робочого електрода відносно електрода порівняння має позитивне значення.

Гідрозин застосовують для деоксигенації у системі циркуляції води на теплових та атомних електростанціях для запобігання корозії труб, котлів, турбін тощо, що викликана розчиненням у воді киснем. Зазвичай, контроль наявності розчиненого кисню в циркулюючій воді проводять шляхом перевірки ступеня споживання гідрозину, доданого для деоксигенації з циркулюючої води. У патенті [6] описана система контролю концентрації гідрозину, який впорскують у систему трубопроводів теплової електростанції, на основі денситометра, де визначення концентрації гідрозину у воді проводять вимірюванням оптичної густини.

У патенті [7] описано двоелектродний електрохімічний сенсор, в якому зразок аналізованого середовища та електроліт подають з відповідними постійними швидкостями потоку в камеру, де вони

змішуються. Отримана суміш електроліту та зразка далі проходить через камеру, у якій розташований сенсор, що складається з пористої трубки, яка заповнена хлоридом срібла зі вставленим у нього срібним струмопідводом. На зовнішню поверхню пористої трубки намотано платиновий дріт. Коли суміш електроліту та зразка проходить через камеру з сенсором, частина рідини переходить із зовнішньої сторони пористої трубки всередину, заповнюючи внутрішню камеру сенсора з хлоридом срібла. Як електроліт використовують буферний розчин, що містить суміш 0,025 М розчину борату натрію ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та 0,1 М розчину борної кислоти (H_3BO_3). Чутливість сенсора становила 0,5 мкА/ppb. Недоліком такої системи є складна гідравлічна система змішування двох потоків і безповоротна витрата електроліту.

У патенті [8] запропоновано електрохімічний сенсор для вимірювання вмісту гідразину як в повітряному, так і водному середовищі. Цей сенсор вибрано за найближчий аналог. Сенсор є потенціометричним триелектродним, а його електрохімічна комірка містить електрод порівняння, допоміжний і робочий електроди. Усі три електроди жорстко закріплені (шляхом термічного з'єднання або напилення) на сепараторі та розділені ним між собою, сепаратор виготовлений з іонообмінної твердої полімерної мембрани, яка забезпечує перенесення аніонів, утворюючи цілісну мембранно-електродну збірку. При цьому робочий електрод та допоміжний електрод, що має форму підкови, яка оточує робочий електрод, розташовані з одного боку сепаратора, тоді як електрод порівняння має приблизно той самий розмір і форму, що й робочий електрод, і розміщений з іншого боку сепаратора. Над сепаратором зі сторони електрода порівняння знаходиться резервуар з дистильованою водою, яка контактує із сепаратором та підтримує його гідратацію і забезпечує достатню іонну провідність по іонам OH^- . У процесі експлуатації резервуар періодично поповнюють водою. Аніонообмінна мембрана сепаратора забезпечує електролітичний контакт між трьома зазначеними вище електродами. Перед встановленням мембрано-електродної збірки у корпус сенсорної комірки її попередньо просочують в розчині луку.

Як матеріал допоміжного електрода та електрода порівняння використовують платинову чернь, а робочий електрод виготовлено із золота, що порівняно з платиновими металами має кращу селективність відносно до сполук гідразинів. На платиновому електроді порівняння реалізується стаціонарне значення потенціалу, обумовлене електрохімічним процесом відновлення кисню за його концентрації у повітрі. Стабільне значення потенціалу електрода порівняння становить приблизно +1,05 В. Сенсор працює як в потенціостатичному, так і потенціодинамічному режимах. В потенціостатичному режимі потенціал робочого електрода утримують за фіксованого значення в межах від +3 до +10 мВ відносно електрода порівняння. Потенціодинамічний режим сенсора складається з чотирьох основних етапів:

- a) підтримання постійним потенціалу робочого електрода для формування оксидного шару;
- b) реагування гідразину з оксидним шаром, протягом попередньо визначеного часу, при цьому робочий електрод відключено від вимірювального контуру;
- c) електрохімічне регенерування оксидного шару за потенціалу від 3 мВ до 200 мВ, при цьому робочий електрод підключається у вимірювальний контур;
- d) вимірювання силу струму (заряду), необхідної для регенерації оксидного шару. Цим алгоритмом роботи управляють та контролюють за допомогою електронної схеми, яка включає схему синхронізації для відтворюваного включення чутливого електрода у вимірювальний контур, стандартну потенціостатичну схему та схему підсилення. Як правило, для потенціодинамічного режиму роботи сенсора початковий потенціал чутливого електрода становив +3 мВ порівняно з Pt/повітряним електродом порівняння та потенціодинамічним циклом синхронізації від 1 до 2 хвилин, час реакції (чутливий електрод у розімкненому у контурі) і час регенерації (чутливий електрод у контурі) - 30 секунд. Використання потенціодинамічного методу дозволяло підвищити чутливість сенсора у три рази.

Використання вказаного алгоритму зміни потенціалу ускладнює електронну схему потенціостатуючого пристрою та підвищує енергоспоживання системи газового аналізу. Також використання сенсора потенціометричного принципу дії не дозволяє визначати точну концентрацію гідразину, а лише її порядок в широкому діапазоні. Також варто зазначити, що використана аніонообмінна мембрана характеризується низькою електропровідністю, яка вимагає постійно контакту з водним середовищем.

В основу корисної моделі поставлена задача створити електрохімічний сенсор для визначення точного вмісту гідразину у водному середовищі зі стабільними в часі струмовими сигналами і високою чутливістю, відтворюваністю і терміном служби.

Поставлена задача вирішується тим, що електрохімічний сенсор для кількісного визначення гідразину у водному середовищі, комірка якого містить електроди, розділені сепаратором з іонообмінної мембрани, згідно з корисною моделлю, сенсор є амперометричним за принципом дії, комірка сенсора виконана у вигляді таблетки, у якій пошаровим пресуванням поєднані електроди та сепаратор, виконаний з катіонообмінної мембрани, при цьому перший електрод виконаний у вигляді пористої структури з використанням електрокаталітичних матеріалів, сепаратор виконано з суміші

полімерного зв'язуючого порошку фторопласту марки ФТ-4МБ і низькотемпературного протонпровідного твердого електроліту, а другий електрод виконаний із суміші стійкого в середовищі електроліту електропровідного матеріалу, низькотемпературного протонпровідного твердого електроліту та оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2.

Перший електрод виконує роль робочого, а другий електрод виконує роль допоміжного.

Перший електрод виконує роль робочого, другий електрод виконує роль електрода порівняння, а до складу сенсора додатково введено електрод, який виконує функцію допоміжного, і склад якого відповідає першому електроду.

Як робочий електрод комірки сенсора використовують газодифузійний тонкошаровий електрод, виконаний у вигляді пористої структури, виготовленої або із індивідуальних електрокаталітичних матеріалів (золота, металів платинової групи), або зі стійкої за даних умов електропровідної основи (титану, танталу, вуглецевих матеріалів) з нанесеним на її поверхню електрокаталізатором (золотом, металом платинової групи, оксидом рутенію RuO_2 , мангану MnO_2 , кобальту Co_3O_4). Для розвинення робочої поверхні електрода до його складу також можливе введення протон провідного твердого електроліту.

Як допоміжний електрод комірки двохелектродного сенсора і електрода порівняння комірки триелектродного сенсора використовують мало поляризований масивний діоксидномангановий електрод, виконаний із суміші стійкого в середовищі електроліту електропровідного матеріалу, низькотемпературного протон провідного твердого електроліту та оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2. У випадку триелектродної конструкції сенсора допоміжний електрод комірки виконують того ж складу, що і робочий.

Електроди комірки сенсора розділені сепараторами, які складаються з суміші полімерного зв'язуючого порошку фторопласту марки ФТ-4МБ і низькотемпературного протонпровідного твердого електроліту (гідратованого оксиду стибію $(\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot (3,0 \dots 3,5) \text{H}_2\text{O})$, гідрофосфатів цирконію, титану та уранілу, флавіанової, полісурьмянофосфорної та 12-вольфрамовофосфорної кислоти).

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

У двоелектродному варіанті виконання комірки мірою концентрації розчиненого в водному середовищі гідрозину є сила струму, що протікає в зовнішньому колі між робочим і допоміжним електродами. Для розширення діапазону вимірювання визначуваної концентрації гідрозину комірка може бути виконана в триелектродному варіанті, де 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 гідрозину чи його сполуки.

Таким чином, на відміну від найближчого аналога [8], в якому використано аніонообмінну мембрану з провідністю по іонами OH^- , що потребує безперервного зволоження та має в даному конструктивному виконанні значний опір між робочим та допоміжним електродом, що дозволяє експлуатувати сенсор лише в потенціометричному режимі, що погіршує роздільну здатність сенсора (мінімальну концентрацію гідрозину, які можливо точно визначити), використання у корисній моделі як електроліту низькотемпературного протонпровідного твердого електроліту з високою провідністю за іонами H^+ дозволяє створити сенсор амперметричного типу, що суттєво підвищує чутливість та роздільну здатність.

Суть корисної моделі пояснюють креслення.

На фіг. 1 показано схему двоелектродного сенсора.

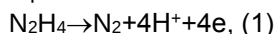
На фіг. 2 показано схему триелектродного сенсора.

Комірка сенсора містить робочий електрод 2, сепаратор 3, допоміжний електрод 4 розміщена між пористими титановими струмопідводами 1, 5 і змонтована в поліетиленових обичайках (обоймах) 8, 13. Електроди комірки розділені сепаратором 3, який містить твердий низькотемпературний протонпровідний електроліт. Комірку фіксують у корпусі 7 з полімеру за допомогою диска 14 з діелектрика, герметизуючого гумового кільця 15, кришки 16 з діелектрика і стопорного кільця 17. Струмовідводи 11, 19 в місці контакту з електродами виконані з корозійностійкого в середовищі електроліту - титану, і через кришку 16 з діелектрика зовнішніми провідниками 18 замкнені на резистор навантаження (не показано). Падіння напруги на резисторі, яке вимірюють високоомним вольтметром (не показано), є мірою струму, що протікає між електродами сенсора. Аналізоване середовище подається побудником витрат з заданою об'ємною швидкістю через вхідний штуцер 6 в камеру 10 і далі через вихідний штуцер 12 назовні. З камери 10 за рахунок дифузії гідрозин надходить крізь полімерну пористу газопроникну мембрану 9 до робочого електрода 2.

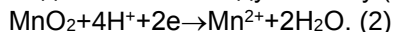
В цьому сенсорі позиції 1-19 позначають ті ж елементи, що й в двоелектродному сенсорі (фіг. 1). В триелектродній комірці між допоміжним електродом 4 і електродом порівняння 20 міститься другий сепаратор 3. Сенсор зовнішніми провідниками 18 з'єднаний з потенціостатуючим пристроєм (на схемі не показано), який призначений для підтримання на робочому електроді 2 заданого значення потенціалу відносно електрода порівняння 20 і вимірювання сили струму, що протікає між робочим 2

та допоміжним 4 електродами.

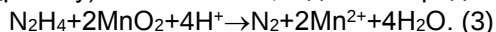
З появою в навколишньому середовищі гідразину відбувається його дифузія через мембрану 9 і адсорбція на робочому електроді 2. При цьому, потенціал робочого електрода 2 зсувається в катодну сторону, що супроводжується появою струму за рахунок реакції окиснення гідразину за електродною реакцією:



і відновлення оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2 допоміжного електрода згідно з реакцією (2):



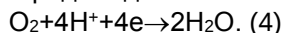
У результаті цих електродних процесів між робочим 2 і допоміжним 4 електродами у зовнішньому колі протікає струм, сила якого прямо пропорційна дифузійному потоку визначуваного компонента (гідразину). Таким чином, в двоелектродній гальванічній комірці реалізується сумарний процес



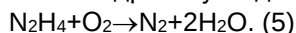
В процесі експлуатації двоелектродної комірки згідно реакції (3) відбувається накопичення в твердому протон провідному електроліті іонів мангану з витратою оксиду мангану (IV) в допоміжному електроді 4, що обмежує ресурс роботи сенсора.

Усунення цього недоліку реалізується шляхом використання триелектродної комірки, яка включає в себе каталітично активний робочий електрод 2, мало поляризований масивний діоксидномангановий електрод порівняння 20 і допоміжний електрод 4 з матеріалу з низькою перенапругою відновлення кисню та стійкого в кислому середовищі. Допоміжний електрод може бути виконаний з пористого титану, активованого платиновими металами або золотом, чи графіту.

При цьому, на електродах відбуваються спряжені реакції окиснення гідразину (1) на робочому електроді і відновлення атмосферного кисню на допоміжному електроді відповідно до рівняння



Як видно з реакцій (1), (3) і (4), сумарний процес в комірці триелектродного сенсора зводиться до окиснення гідразину і відновлення атмосферного кисню



Реакція (5) перебігає без споживання компонентів, що входять до складу комірки. В результаті перебігу електродних процесів (1) і (4) між робочим 1 і допоміжним 4 електродами через зовнішнє коло протікає струм, сила якого пропорційна концентрації гідразину в водному середовищі.

Приклад 1.

Двоелектродна комірка сенсора згідно з фіг. 1 виконана у вигляді спресованої таблетки, робочий електрод 2 якої включав 0,4 г платинованого титану (50 мг Pt/rTi) з добавкою 0,4 г $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot (3,0-3,5) \text{H}_2\text{O}$ і 0,04 г ФТ-4МБ, сепаратор 3 із суміші порошків марки ФТ-4МБ і гідратованого оксиду стибію, і допоміжний електрод 4 із суміші 0,5 г оксиду мангану (IV) марки ЕДМ-2, 1,5 г $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot (3,0 \dots 3,5) \text{H}_2\text{O}$ 0,1 г ФТ-4МБ та 0,2 г графіту. На допоміжний та робочий електроди напесовані пористі титанові струмопідводи 5 та 1 масою 0,1 г кожен.

У ході випробувань вольтметром на навантажувальному резисторі опором 100 Ом (не показані) вимірювали падіння напруги, по величині якої визначали силу струму, що проходить через комірку при заданій концентрації гідразину у воді. Наприклад, за відсутності гідразину у воді на резисторі встановлювалось падіння напруги 0,04 мВ, що відповідає фоновому струму 0,4 мкА, а при вмісті 1 ммоль/дм³ гідразину у воді падіння напруги на резисторі склало 0,62 мВ, що відповідає силі струму 6,2 мкА чи нормуванню сигналу 6,1 мкА/(ммоль/дм³) N_2H_4 .

Приклад 2.

Триелектродна комірка сенсора (фіг. 2) відрізняється від використаної в прикладі 1 наявністю електрода порівняння 20 того ж складу, що і допоміжний електрод комірки в прикладі 1, а допоміжний електрод комірки 4 за складом аналогічний робочому 2. Робочий електрод 2 триелектродної комірки містить 0,02 г дисперсної платини (платинова чернь) з добавкою 0,06 г $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot (3,0 \dots 3,5) \text{H}_2\text{O}$. Комірка підключена до потенціостатуючого пристрою (не показано), яким робочому електроду 2 задавали потенціал 0,1 В відносно електрода порівняння 20 (приблизно 1,3 В відносно нормального водневого електрода) і вимірювали силу струму в колі між робочим 2 і допоміжним 4 електродами.

У ході випробувань за відсутності гідразину у воді фоновий струм за дві години з моменту ввімкнення потенціостатуючого пристрою стабілізувався на рівні 5 ± 1 мкА, а при вмісті 1 ммоль/дм³ гідразину у воді сила струму склала 165 мкА, що відповідає нормуванню сигналу 160 мкА/(ммоль/дм³) N_2H_4 . Використання триелектродної комірки розширює діапазон лінійності і зменшує час відгуку комірки $\tau_{0,9}$.

Джерела інформації:

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

2. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1997, September). Toxicological profile for hydrazine.

3. 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).

4. Патент США № 3575835 A Hydrazine sensor, опубліковано 20.04.1971 р.

5. Патент Японія № 2015087234 A Hydrazine concentration detector, опубліковано 07.05.2015 р.

6. Патент Японія № H05263277 A Hydrazine injection abnormality monitoring device, опубліковано 12.10.1993 р.

7. Патент США № 4309262 A, Hydrazine analyzer, опубліковано 05.01.1982 р.

8. Патент США № 5527446 A Gas sensor, опубліковано 18.06.1996 р.

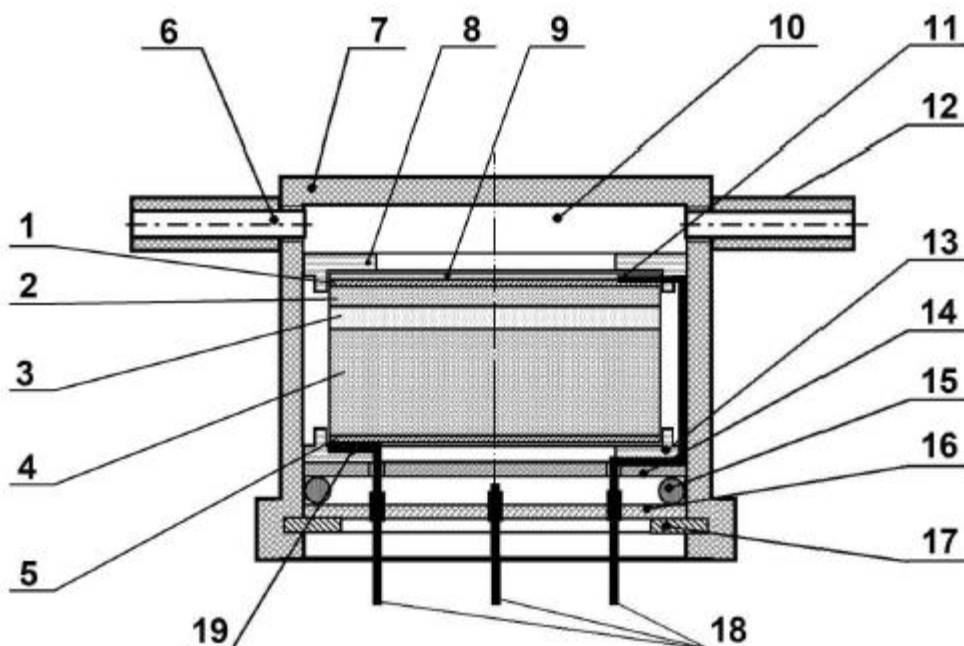


Fig. 1

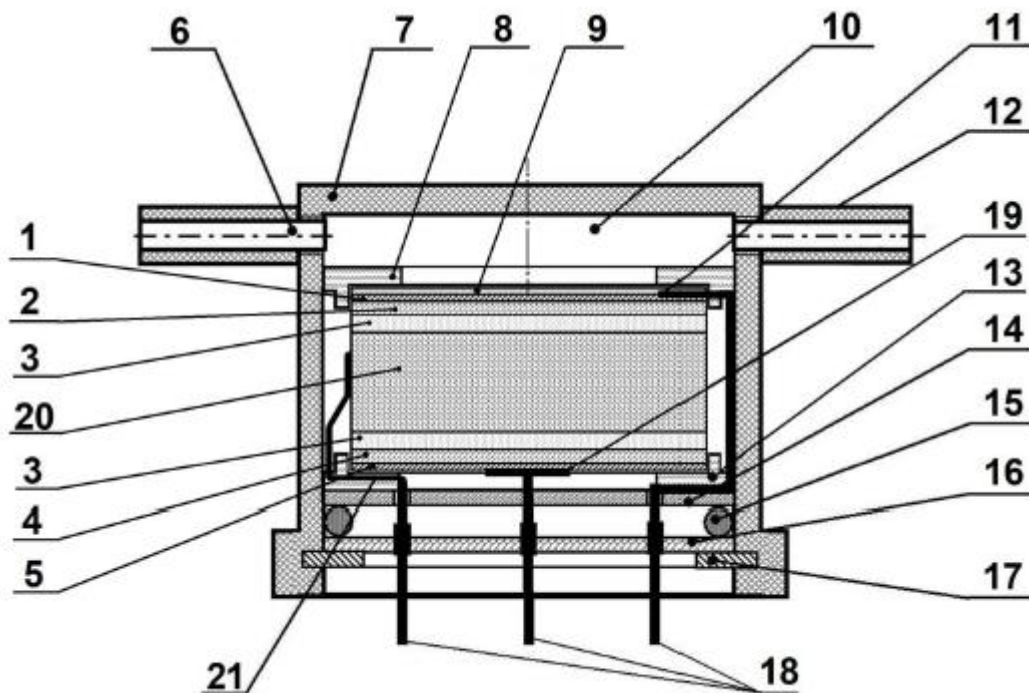


Fig. 2