

-0.28 В, соответственно равны 0.94, 0.99, 1.08 и 1.10. Значение k близко к единице.

Таким образом, электрохимически активной частицей при восстановлении тиосульфатных комплексов серебра из водных растворов является ионная пара $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$. Среднее координационное число по катионам натрия этого внешне-сферного ассоциата можно рассчитать по известным уравнениям для определения k внутрисферных комплексов.

РЕЗЮМЕ. Методами гідродинамічної вольтамперометрії і потенціометрії з Na^+ -селективним електродом вивчено електрохімічне відновлення тиосульфатних комплексів срібла з водних розчинів, що містили $1 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (співвідношення $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:25$) і різну кількість перхлорату натрію ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). Струми обміну відновлення комплексів срібла ($\text{Igi}_0 = -4.00 \text{—}-3.20 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) і значення коефіцієнтів переносу α ($0.11\text{—}0.39$) залежать від концентрації катіонів натрію. Із залежностей струмів обміну і струмів прямої реакції при постійному потенціалі від рівноважної концентрації катіонів Na^+ визначено перший порядок електрохімічної реакції по іонах натрію. У діапазоні концентрацій іонів натрію $0.05\text{—}0.25 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ середнє координаційне число іона, що розряджається, k близьке до одиниці. Електрохімічно активним комплексом при відновленні тиосульфатних комплексів срібла є іонна пара $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$.

SUMMARY. The electrochemical reduction of silver thiosulfate complexes from water solutions containing

$1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgClO}_4$, $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ratio $\text{Ag} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:25$) and different amounts of sodium perchlorate ($C_{\text{Na}^+} = 0.05\text{—}1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) has been studied by hydrodynamic voltammetry and potentiometry with a Na^+ selective electrode. The exchange current of reduction of silver complexes ($\text{Igi}_0 = -4.00$ to $-3.20 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) and the values of transfer coefficients ($0.11\text{—}0.39$) depend on the concentration of sodium cations. The first order electrochemical reaction of sodium ions has been determined from the dependence of exchange currents and direct reaction currents at constant potential on the equilibrium concentration of Na^+ cations. The average coordination number of discharging ion k , is 1 in the concentration range sodium ion $0.05\text{—}0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. The electrochemically active complex in the reduction of silver thiosulfate complexes is the ion pair $\{\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\}^{2-}$.

1. Aylmore M.G., Muir D.M. // Miner. Eng. -2001. -14, № 2. -P. 135—174.
2. Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J. // Electrochim. Acta. -1997. -42, № 23—24. -P. 3429—3441.
3. Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 9. -С. 46—50.
4. Стезерянский Э.А., Гурьянова-Доскоц И.А., Омельчук А.А. // Там же. -2011. -77, № 1. -С. 40—43.
5. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешне-сферных комплексных соединений металлов в растворах. -Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986.
6. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.
7. Gerischer H. // Z. phys.Chem. -1953. -202. -S. 292—301.
8. Кравцов В.И. Равновесие и кинетика электродных реакций комплексов металлов. -Л.: Химия, 1985.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 15.06.2011

УДК 543.272.3

С.И. Кричмар, В.М. Безпальченко

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР С ИОД-ИОДИДНОЙ СИСТЕМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ДИОКСИДА АЗОТА В ГАЗАХ

Предложена конструкция электрохимического газового сенсора для определения концентрации смеси диоксида азота в атмосфере на уровне в несколько сотен раз ниже ПДК. Электродная система расположена на перфорированном цилиндрическом корпусе, внутри которого находится раствор иодида калия. Электрод сравнения — слой углеродной ткани — расположен под индикаторным электродом, а между ними находится электролитический ключ в виде слоя бумаги. Испытание модели сенсора показало совпадение результатов теоретического расчета чувствительности с опытными данными.

© С.И. Кричмар, В.М. Безпальченко, 2011

ВВЕДЕНИЕ. Контроль за содержанием диоксида азота необходим не только при мониторинге атмосферы рабочей зоны заводов по производству аммиака и азотной кислоты, но и в технологии получения особо чистых газов, где указанная примесь является каталитическим ядом. Поэтому требования к содержанию ее значительно ниже, чем, например, ПДК (5 мг/м^3). Российской промышленностью выпускаются электрохимические газоанализаторы, предназначенные для контроля токсичных газов в воздухе рабочей зоны помещений и открытых площадок, в частности ДАХ-М-хх- NO_2 -10 на содержание диоксида азота с пределом обнаружения 3 мг/м^3 , что в 2 раза чувствительнее ПДК — 5 мг/м^3 [1]. Представляет интерес обнаружение оксидов азота при более низких концентрациях. В работе [2] описан амперометрический датчик на основе нафiona с электродами NiO и углеродным с чувствительностью по диоксиду азота примерно в 50 раз выше, чем в работе [1]. Известен также газовый сенсор, представляющий собой концентрационный гальванический элемент с увлажненными электродами на основе иод-йодидной системы [3]. Предел обнаружения газа составляет $2 \cdot 10^{-7} \% \text{ об.}$, что примерно в 500 раз превышает ПДК. В работах [4, 5] описано использование электрохимической иод-йодидной системы в устройствах для анализа микроколичеств окислителей и восстановителей, в частности диоксида азота, в газах и жидкостях. Предложен способ увеличения чувствительности этих устройств благодаря эффекту электрохимического усиления по току, который реализуется в режиме перемещения электролита по поверхности индикаторного электрода.

Цель данной работы — получить максимальный сигнал в обратимой иод-йодидной электрохимической системе в отсутствие перемещения электролита по поверхности электрода. В качестве такого объекта исследуется газовый сенсор с пористым индикаторным электродом для определения следов диоксида азота.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В предлагаемом конструктивном решении (рис. 1) примесь, сорбированная из газа электролитом, смачивающим индикаторный электрод сенсора, вызывает изменения состояния иод-йодидной системы [6]. По сравнению с приведенной в работе [3], данная конструкция выгодно отличается простотой, так как в ней исключено использование фильтра электрода сравнения. Здесь фильтром является индикаторный электрод и слой бу-

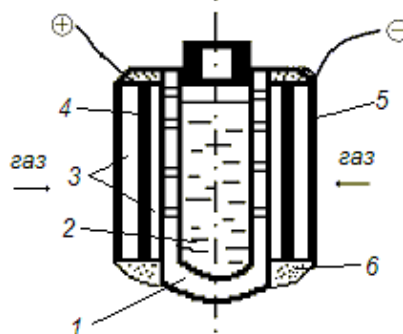
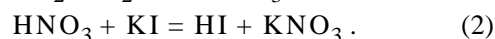


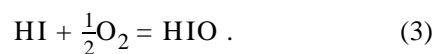
Рис. 1. Сенсор: 1 — перфорированный корпус; 2 — электролит (раствор иодида калия); 3 — электролитический ключ; 4 — электрод сравнения; 5 — индикаторный электрод; 6 — изоляционный материал из акрилонитрила.

маги 3. В качестве корпуса использован пластмассовый шприц на 5 мл, в котором в средней части выполнен ряд отверстий диаметром 2 мм. Электроды представляли собой ленты углеродной ткани ТМП-4. Электролитическим ключом служила пресованная бумага. Сопротивление изготовленного опытного образца в зависимости от температуры составляло 100—160 Ом.

Образующийся в результате взаимодействия с диоксидом азота иод практически полностью электрохимически восстанавливается на индикаторном электроде. На электрод сравнения, расположенный под индикаторным, примесь, таким образом, не воздействует. На индикаторном электроде реакции взаимодействия диоксида азота с водным раствором иодида калия можно записать следующим образом:



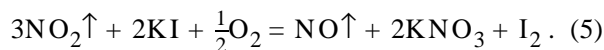
Присутствие кислорода приводит к реакции:



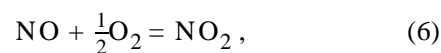
HIO реагирует в свою очередь с HI с образованием молекулярного иода:



Таким образом, суммарная химическая реакция в растворе имеет вид:

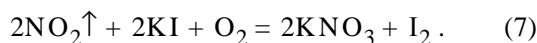


Монооксид азота, немедленно окисляясь до диоксида азота по реакции



снова вызывает реакцию (5).

В итоге имеем:



Избыток кислоты (снижение pH в электролите) приводит к образованию молекулярного иода в растворе иодида калия независимо от наличия в газовой фазе оксидов азота (реакция (4)). Таким образом, повышение кислотности приводит к повышению фонового сигнала. Это явление наблюдалось при испытании различных моделей сенсоров.

Теоретически чувствительность сенсора может быть оценена из следующих соображений. Диоксид азота в присутствии кислорода воздуха реагирует с иодидом калия, вызывая образование эквивалентного количества трииодида согласно реакциям (1)–(7). Теоретическую оценку чувствительности предлагаемого технического решения проведем из соображений, что сенсор представляет собой концентрационный гальванический элемент, включенный в цепь измерителя тока. Величину измеряемого тока I (сигнал) найдем, используя закон Фарадея и второй закон Фика для диффузии трииодид-иона к поверхности волокна радиуса r :

$$I \approx \frac{SzFD(c - c_0)}{\delta}, \quad (8)$$

где I — ток восстановления трииодид-иона на электрод (А) с эффективной поверхностью S , см²; D — эффективный коэффициент диффузии иода, см²/с в пленке жидкости δ , см, покрывающей волокна электрода; z — число электронов, участвующих в процессе электровосстановления; F — число Фарадея; c — концентрация трииодид-иона на внешней границе жидкостной пленки; c_0 — концентрация трииодид-иона на поверхности волокна (моль/см³).

В отличие от систем с электрохимическим усилением по току, используемых нами ранее [4, 5], в этом случае сигнал в приближении будет зависеть только от изменения концентрации трииодид-иона, который восстанавливается на внешнем индикаторном электроде практически полностью.

В данном случае сигнал представляет собой диффузионный ток к индикаторному электроду, который покрыт пленкой жидкости, на поверхности из микровыступов и микровпадин так, что в первом приближении плотность тока i может быть рассчитана по второму закону Фика, как на полусфере. Вспомогательный электрод, расположенный под слоем бумаги, благодаря высокой концентрации иодид-иона практически не поляризу-

ется. В этом случае

$$I = Si \approx \frac{SzFD}{r} c$$

в предположении, что непосредственно на поверхности электрода концентрация трииодид-иона c_0 практически равна нулю.

Если считать, что примесь, например, диоксида азота полностью реагирует на границе раздела фаз газ—жидкость с образованием иода, то тогда концентрация иода c связана с концентрацией примеси в газовой фазе c_{Γ} соотношением $c = c_{\Gamma}/V_m$, где V_m — молярный объем, моль/см³; c_{Γ} — относительная концентрация загрязнителей в газе, см³/см³. Тогда формула (8) приобретает вид:

$$I = \frac{SzFDc_{\Gamma}}{rV_m}.$$

Оценим чувствительность сенсора σ по соотношению $\sigma = c_{\Gamma}/I$.

Если $F=96500$ Кл/моль, $V_m=2.24 \cdot 10^4$ см³/моль, $z=2$, $D \approx 1 \cdot 10^{-5}$ см²/с для водных электролитов, $\delta \approx r \approx 1 \cdot 10^{-2}$ см, $S \approx 10$ см², то $\sigma \approx 10 \text{ A}^{-1}$. Для испытанной модели рабочая площадь индикаторного электрода измерена через емкость двойного электрического слоя в 0.01 моль/л растворе хлорида калия по отношению к емкости единичного волокна, для которого рабочая поверхность одного сантиметра равна $2\pi r$.

В таблице приведены сравнительные данные характеристик сенсора при определении диоксида азота в воздухе.

Сравнительные характеристики сенсора

Сопrotивление, Ом	Величина сигнала, 10^{-7} А	Концентрация диоксида азота, % об.		Чувствительность, % об./А	
		Теория	Опыт	Теория	Опыт
110	6.0	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	10	8.33
105	11.2	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	10	8.93
120	8.4	$8.4 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	10	11.9
118	18.0	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-5}$	10	11.11
160	13.2	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$	10	30.3

Опыты проведены в камере для моделирования атмосферы (рис. 2) в разные дни при комнатных температурах в пределах 18—25 °С. Среднеквадратичная ошибка из 5 параллельных измерений газовой смеси с концентрацией диоксида азота $5.0 \cdot 10^{-6}$ % об. составляет 6 %. Исходя из данных

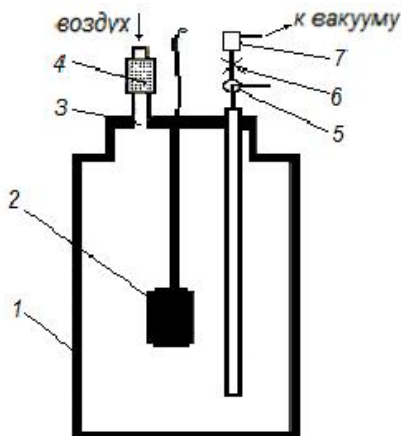
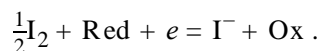


Рис. 2. Камера для моделирования атмосферы: 1 — стеклянный сосуд объемом 10 л; 2 — сенсор; 3 — отверстие для поступления очищенного воздуха и ввода пробы концентрированного газа; 4 — фильтр; 5 — трехходовой кран; 6 — регулируемый дроссель; 7 — измеритель скорости газа.

таблицы, предел обнаружения находится на уровне 10^{-7} % об. (с допустимой ошибкой 30 %).

Предложенное конструктивное решение позволяет согласно теоретическим оценкам полностью преобразовать концентрацию в газе в полезный сигнал. При дальнейшем усовершенствовании конструкции сенсора может быть достигнут предел обнаружения до 10^{-9} % об., что важно для современных технологий получения особо чистых газов. Следует отметить, что иод-йодидная система чувствительна не только к окислителям, например, диоксиду азота, озону, но и к восстановителям — сероводороду, аммиаку, аминам, диоксиду серы, органическим сульфидам. Для того чтобы система реагировала на восстановители достаточно содержания в электролите небольшого избытка трииодида калия. В этом случае наличие восстановителя в анализируемом газе вызывает понижение сигнала сенсора согласно схеме:



В дальнейшем предполагается испытать модель сенсора, в котором будет обеспечено поддер-

жание заданной концентрации избытка трииодида калия в электролите, что обеспечит надежное выделение сигнала от восстановителя.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано конструкцію електрохімічного газового сенсору для виявлення концентрації домішків діоксиду азоту в атмосфері на рівні, що нижче ГДК у декілька сотень разів. Електродна система розташована на перфорованому циліндричному корпусі, всередині якого знаходиться розчин йодиду калію. Електрод порівняння у вигляді шару вуглецевої тканини розташовано під індикаторним електродом, а між ними знаходиться електролітичний ключ у вигляді шару паперу. Випробування моделі сенсору показало відповідність результатів теоретичного розрахунку чутливості дослідним даним.

SUMMARY. The construction of electrochemical gas sensor for definition of nitrogen dioxide in an atmosphere on level in a few hundred times lower minimum concentration was offered and tested. The electrode system is located on the perforated cylindrical corps with solution of iodide of potassium inside. The electrode of comparison as a layer of carbon fabric is located under an indicator electrode, and between them there is the electrolytic key as a layer of paper. The test of gas sensor model was shown by the coincidence of results of theoretical calculation of sensitiveness with experimental information.

1. Сайт <http://kipkomplekt.ru/index.php>.
2. Fort A., Lotti C., Mugnaini M. et al. // Microelectronics J. archive. -2009. -40, № 9. -P. 1308—1312.
3. Кричмар С.И., Безпальченко В.М., Мишекин А.А., Синицкий Ю.В. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2005. -№ 3. -С. 80—82.
4. Кричмар С.И. // Журн. аналит. химии. -1990. -45, вып. 10. -С. 1960—1966.
5. Кричмар С.И. // Там же. -1990. -45, вып. 10. -С. 1967—1973.
6. Пат. України на корисну модель № 38558. МПК G01N27/26. -Опубл. 12.01.2009; Бюл. № 1. -С. 5.105.