

Л.С.Сікора, д.т.н., проф, НУ «Львівська політехніка»,
Н.К.Лиса, к.т.н., ЦСД «ЕБТЕС»,
Ю.Г. Міюшкович, к.т.н., НУ «Львівська політехніка»,
Р.С. Марцишин, к.т.н., доц. НУ «Львівська політехніка»

ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ЛАЗЕРНА АКТИВАЦІЯ ДЛЯ СИНТЕЗУ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СЕНСОРІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ДАГРАМ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ

Анотація. В статті розглянуто можливості підвищення точності оцінки концентрації викидів техногенних систем в середовище на підставі лазерної активації розчинів води з забрудненням.

Аннотация. В статье рассмотрены возможности повышения точности оценки концентрации выбросов техногенных систем в среду на основе лазерной активации растворов воды с загрязнением.

Abstract. The possibilities of improving the accuracy of estimating the concentration of emissions of man-made systems in the environment on the basis of laser activation of solutions of water pollution.

Ключові слова. Інформація, лазер, електрохімічний сенсор, гальванічний елемент.

Ключевые слова. Информация, лазер, электрохимический сенсор, гальванический элемент.

Keywords. Information, laser, electrochemical sensor, galvanic cell.

Актуальність. Ріст техногенних викидів, при великих потужностях агрегатів ТЕС, транспорту, нафтогазової промисловості приводить до забруднення екологічного середовища. Стаціонарні системи екомоніторингу повністю не можуть забезпечити ефективний контроль середовища навколо техногенних структур. Ситуація ускладнюється, якщо маємо специфічні викиди з малим рівнем концентрації і також коли вони мають складну комплексну хімічну структуру. Тому розв'язання проблемної задачі створення простих переносних сенсорів для концентратомірів є актуальною.

Інформаційна структура концентратомірів.

По механізму електрохімічних реакцій сенсори діляться на активні і пасивні. Активність забезпечується за рахунок зовнішнього поля або лазерної накачки розчину в кюветі в яку поміщені електроди і проба розчину.

Відповідно до рис. 1: а) проходить пряме перетворення при електрохімічних реакціях; б) відбувається накачка середовища розчину і його активізація електромагнітним або лазерним полем в області взаємодії електродів.

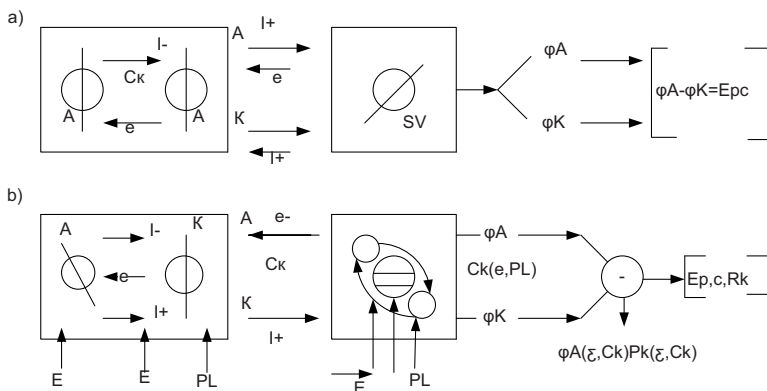


Рис. 1. Схеми вимірювання

Згідно схеми (а,б) формується структура системи вимірювання рівня концентрації розчину з шкідливими компонентами при їх прямому вимірюванні.

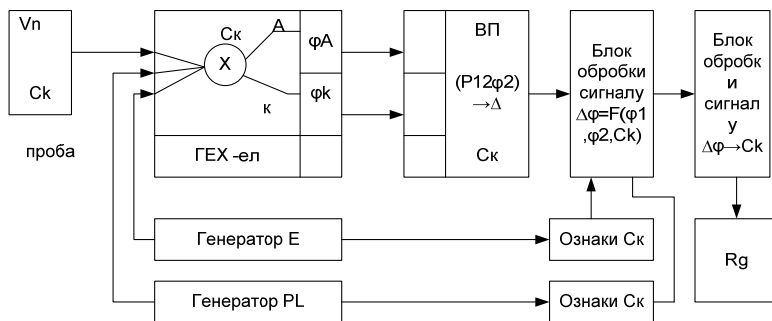


Рис. 2. Структурна схема інформаційних перетворень при активному вимірюванні рівня концентрацій домішок у водних електролітах проб

Розглянемо інформаційну структуру електрохімічних і енергетичних перетворень в сенсорах.

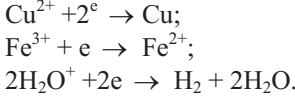
1. *Електрохімічні реакції в електролітах, як основа аналізу процесів в сенсорах. [1-3]*

Електрохімічні реакції протікають на границі електрод – електроліт за рахунок переходу електронів в розчин на основі процесу обміну в системі (електрод ↔ іони розчину) при цьому маємо наступні типи електрохімічних перетворень біля електродів в системі (електроліт-електрод)

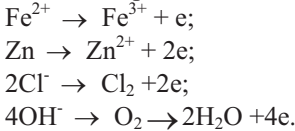




Типи катодних реакцій залежать від електроліту:



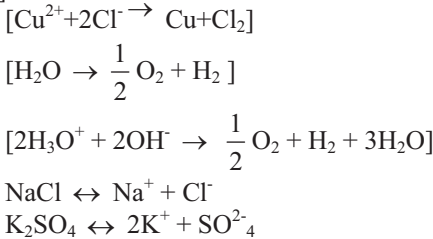
Типи анодних реакцій визначаються електродом:



Матеріал електроду може брати участь в електрохімічній реакції, а може бути нейтральним. Відповідно на поверхні електроду можуть виділятися метали або гази в ході електрохімічної реакції

Сукупність двох реакцій на електродах носить характер електролізу або електрохімічного елементу, в якому відбуваються електронно-іонний обмін

При розчині солей, кислот, основ відбувається дисоціація (розпад на іони) [9]:



Тобто, генерація потенціалу відбувається за рахунок енергії електронів верхньої активної орбіти.

Відповідно рівняння динаміки дисоціації має вид для структурної і масової компоненти

$$A_\rho B_\zeta \leftrightarrow \rho A_{\rho\alpha}^{i+} + \zeta B_{\zeta\alpha}^{K-} \quad (\rho i = \zeta K),$$

де маємо відповідно $Kd = [m_A^\rho \cdot m_B^\alpha] \cdot [mA_\rho B_\zeta]^{-1}$ – константа електролітичної дисоціації.

В процесі дисоціації відбувається взаємодія іонів компонентів (які пов'язані електростатично) з дипольними молекулами розчинника, які утворюють навколо іонної компоненти (I_K) дипольну оболонку. Енергія взаємодії іонних компонент в розчині залежить від діелектричної проникності розчинника і величини заряду Z , тоді інформаційна діаграма взаємодії електронно-іонної з молекулярної має вид:

$$\left[I_{K1}^- \xrightarrow{E} I_{K2}^+ \right] \rightarrow \left(E = \frac{Z_1 Z_2 l^2}{Dr} \right)$$

Для води [D=81, при 180С] діелектрична проникність має велике значення, якщо вона очищена, при наявності домішок формуються кластери групом комплексних сполук забруднювача.

В сильних електролітах з великою дисоціацією електростатичні поля синхронізуються і утворюють впорядковані структури з елементами хаотичного руху іонів в ячейках структури.

2. Активність електролітів.

Одним з основних методів оцінки активності електролітів є метод оцінки Е.Д.С. (електрорушійної сили), яка генерується на електродах у вигляді рівняння дисоціації солі описується $A v_+ B v_- = v_+ A^{Z_1+} + v_- B^{Z_2-}$ де (v_+, v_-) – число катіонів і аніонів, (Z_1, Z_2) – числа зарядів іонів.

Середня іонна активність в розчині визначається на основі

$$a_{\pm} = \left(a_+^{v_+} + a_-^{v_-} \right)^{1/v}$$

Відповідно маємо наступні характеристики електролітів:

$$(a_+ = \gamma_+^- m_+, a_- = \gamma_-^- m_-) \text{ – активність іонів,}$$

$$m_{\pm} = \left(m_+^{v_+} * m_-^{v_-} \right)^{1/v} \text{ – середня іонна полярність,}$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{v_+} \times \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v} \text{ – іонний коефіцієнт активності розчину.}$$

Відповідно зв'язок між величинами активності задається у вигляді співвідношення для

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm}' m_{\pm} = \gamma_{\pm}' \left(\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v}$$

Іонна сила розчину визначається, в залежності від концентрації і індексів іонів у вигляді $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot Z_i^2 = \sum_i \xi_i \cdot m_i$, де ξ_i – коефіцієнт

$$\xi_i = \frac{1}{2} \left(v_+ Z_+^2 + v_- Z_-^2 \right).$$

Відповідно будемо мати NaCl → Si = 1

ZnSO4 → Si = 4

N2SO4 → Si = 3

3. Молекулярна структура водних розчинів.

Молекулярна структура водних розчинів ідентифікується комплексуюванням методів рентгеноструктурного, спектрального аналізу, вивченням спектрів поглинання та водневих зв'язків. Вона визначає структуру і енергію взаємодії з компонентами молекул (рис. 3).

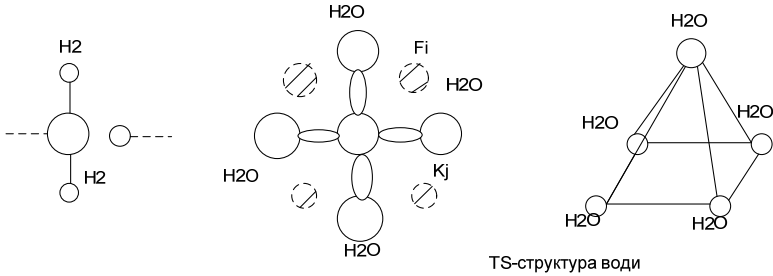


Рис. 3. Структури молекул

Між молекулами є просторові канали по яких можуть розповсюджуватись фотони $E_F = h\nu$ з певною частотою і енергією. Введення в воду іони порушують структуру (особливо великих розмірів, малі іони займають місця в каналах TS-структури). Під дією E – поля іони змінюють рівноважне положення в структурі води та можуть рухатись за рахунок енергії активації, що підставою створення сенсорів для оцінки мінімального рівня концентрації викидів техногенних систем в екологічне середовище.

4. *Питома електропровідність електrolітів і їх залежність від концентрації компонент.*

4а. Питома електропровідність.

Питома електропровідність розчину визначає його характеристики пов'язана з структурною організацією і носіями заряду та типом взаємодії згідно

$$\zeta = \frac{1}{\rho l} S = \lambda \frac{S}{l} \left[\frac{1}{O_M \cdot C_M} \right],$$

λ – питома електропровідність.

Відповідні характеристики провідників першого і другого роду

$$\lambda = \left[\frac{1}{O_M \cdot C_M} \right]$$

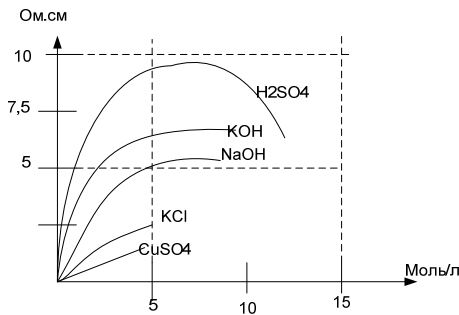


Рис. 4. Характеристики електrolітів

Аналіз функціональної залежності (провідність – концентрація) має дві зони: при (0-5) – провідність розчину росте; при концентрації відповідно (5-15) – провідність розчину падає, що вказує на структурні зміни фізики носіїв струму (e-, I+, I-) – електро-іонної характеристики $\lambda = F(C_K, \theta_E) \left[\frac{OM}{CM} \right]$.

Характеристики електролітів наведено на рис. 4.

4б. Еквівалентна провідність.

Еквівалентна провідність певного об'єму розчину в якому є іонно-електронна взаємодія з електронами визначається згідно

$$\left[V_p, g = 1_{2-екв}^K, L = 1cm \right], \lambda_{\epsilon} = \frac{\chi \cdot 100}{C} \left[\frac{z \cdot екв}{1} \right]$$

Мольна електропровідність електроліту – це добуток еквівалентної провідності на число грам еквівалентів на 1 моль дисоціюю чого компоненту.

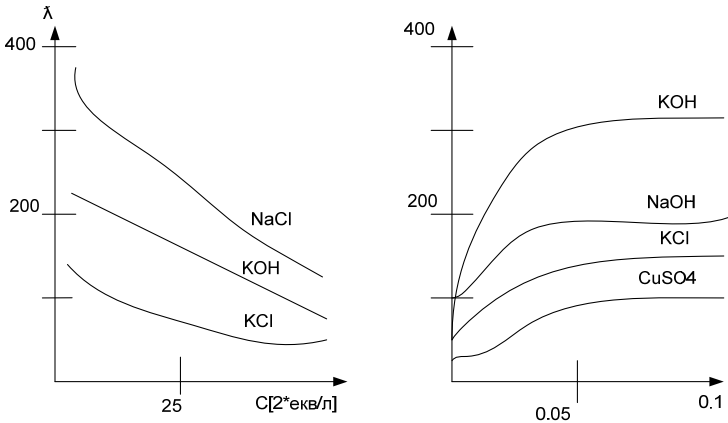


Рис. 5. Характеристика (провідність – концентрація)

Відповідно маємо умови нормування:

$$\lambda = \left[\frac{CM^2}{OM \cdot z - екв} \right] [\varphi, л / z - екв]$$

4в. Рухливість іонів.

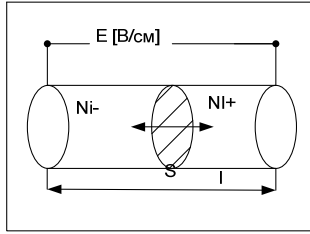
Рухливість іонів пов'язана з рухомістю (швидкість – провідність) в електричному полі прикладеному до електродів в кюветі з розчином де

$\left[E \left[\frac{B}{CM} \right], N_I \right]$ – величина напруженості поля.

$N_I = N_I^+ + N_I^-$ – (число катіонів і аніонів)

$N_I^+ = V^+ SC^+$ тобто визначається число іонів, які пройшли через переріз

S за 1сек. відповідно буде $[N_{(I^+, I^-)} / T_m] = V_I$.



Тоді іонна швидкість стає індикатором активності в електроліті даного типу. Зондування електроліту, при певній потужності, приводить до росту активності іонів.

Струм через переріз на основі закону Фарадея ($F_g = 96487$ кулона) буде визначатися:

$$I^+ = N_I^+ F, \quad I^- = N_I^- F, \quad \text{для позитивної і негативної компоненти.}$$

Тоді сумарна компонента визначається з умови:

$$I_{\Sigma}^{+,-} = I_p = (N_I^+ + N_I^-) F \cdot / C_K - const,$$

тоді $V^{\pm} = \varphi\left(\frac{E}{l}, C_K, T^0 C, \eta\right)$ – функція швидкості, що залежить від параметрів середовища, η – в'язкість.

Відповідно узагальнена формула для сили струму буде мати вид:

$$I_{\Sigma} = (V^+ + V^-) C_i S F E l^{-1}$$

а питома електропровідність розчину згідно концентрації C_i визначається згідно:

$$\lambda = (V^+ + V^-) F \frac{C_i \cdot 10^3}{C}, \quad \text{одержимо умови електробалансу;}$$

$$I = (V^+ + V^-) F C_i E l^{-1} = E \frac{\lambda C}{l \cdot 1000} \quad - \quad \text{рівняння балансу компонент}$$

провідності відносно електричного поля і сили струму.

4 г. Еквівалентна провідність.

Еквівалентна провідність розчинів солей буде в границях $[100 \div 130] \text{см}^2/\text{г-екв}$, Ом, рухомість іонів в електроліті визначається через швидкість

$$V^+, V^- \rightarrow [K^+ = 2.5, OH^- = 4.16] [\text{см}/\text{год}]$$

i є індикатором стану.

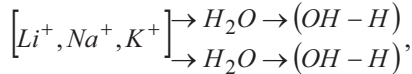
На основі формули Стокса (модель кульки в розчині – аніон) швидкість

іона буде $V = \frac{ZeE/l}{6\pi r \eta}$, де e – заряд електрона; Z – число іонів заряджених; r –

ефективний радіус іон; η – коефіцієнт в'язкості; E/l – напруженість поля.

4 д. ефективний радіус іона.

Як показано ефективний радіус іона в розчині і кристалі має різний діаметр, що відповідно впливає на рухомість за рахунок зв'язку з молекулами води



яка має певну просторову структуру.

Для змінного поля є спектральні області в яких зростає електропровідність (дисперсія електропровідності) згідно теорії Дебая

$$\left[f = \frac{CZ\lambda}{71.3} 10^{10} \text{ Гц} \right] - \text{частота зміни електромагнітного поля.}$$

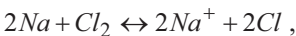
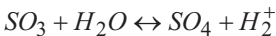
Число переносу іонів визначає вплив (I^+, I^-) на величину струму та вчислюється згідно формули: $N_i^+ = I^+ \cdot I^{-1}$, $N_i^- = I^- \cdot I^{-1}$

$$I^+ = \frac{VSC^+FE}{l}, \quad I^- = \frac{VSC^-EF}{l},$$

де V – швидкість іона, E – напруженість поля, C^+ , C^- – концентрація.

Відповідно структура іонних потоків в розчині електроліту має вид та визначається динамікою іонної рівноваги.

Приклад моделі стану динамічної рівноваги:



але при забрудненні умова динамічної рівноваги порушується.

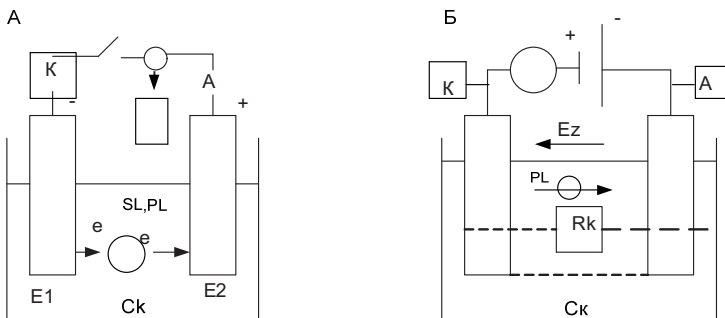
Відповідно концентрація іонів водню (Серенс) визначається величиною рН – водневим показником розчину та визначається згідно формули для якої маємо

$$pH = -\lg \left| H^+ \right| \quad H^+ - \text{число іонів водню;}$$

$$pH = -\lg a_H^+ \quad a_H^+ - \text{активність іонів } H^+, \text{ тобто є характеристикою стану системи.}$$

5. Гальванічний елемент.

Гальванічний елемент утворює електрохімічну динамічну систему. Вона може мати два варіанти: А – пряме перетворення енергії, Б – режим зміни опору середовища для рівня концентрації S_k .



Відповідно маємо: E_Z – зустрічна напруга зовнішнього джерела, тоді на катоді – процес відновлення $\Gamma^+ + e = M$, а на аноді – процес окислення $M = \Gamma + e$.

Потенціал спокою буде якщо в колі $I = 0$, $E_2 - E_1 = E_3$

Напруга – різниця між потенціалом коли проходить струм і виключеним опором R , тобто маємо режим ЕДС і навантаження R_k .

При підключенні зовнішньої напруги з $E_Z > E_S$, E_S – визначає процес розкладання електродів, який протидіє електрорушійній силі згідно з формули

$E_Z = (E_a + P_a) - (E_K - P_K) / R_k$, для потенціалів електродів де E_a, E_K – рівноважні потенціали аноду і катоду (А, К), P_a, P_K – перенапруги на (А, К), які занурені в електроліт, I – струм в колі, R_k – опір комірки.

При лазерному зондуванні активізується іонний рух за рахунок активності оптичних накачки, що приводить до зміни $\langle U, E, R_k, \varphi_i \rangle$ і підвищення рівня чутливості методу при малих концентраціях іонів в електролітах.

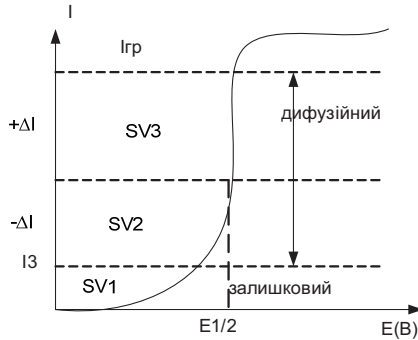
6. Полярограми.

$I = \varphi(E)$ – функція від властивостей розчину при різних електродах з відповідним типом електроду визначає залежність опору від напруги, яка має нелінійні характеристики на три області значень струму при електронно-іонній взаємодії.

Полярографічний метод ґрунтується на побудові функції $I = \varphi(E)$ в розчині при різних електродах.

Полярограма містить інформацію про іони, які вступають в окисно-відновні реакції. Струм має наступні компоненти в області значень:

- залишковий (фарадеївська і ємнісна компонента) при невеликих потенціалах (зміщення електронних орбіт молекул);
- дифузійний струм.



6а. Потенціометричні сенсори.

Функція їх ґрунтується на вимірюванні різниці потенціалів двох електродів, порівняльному і селективному (іони, молекули). Найпростішим є рН-метр, газові і біосенсори (глюкозні, лактомінні, складу крові (цукру), метаболізму) $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_2}{p_1} = [\varphi_1 - \varphi_2] = K_1 [e, I^+, I^-]$ – залежить від хімічної

структури води.

6б. Амперметричні сенсори.

Електрохімічні реакції, які відбуваються на поверхні електрода (давач) генерують електричний струм, який пов'язаний з рівнем концентрації речовини. Селективність залежить від наступних факторів взаємодії:

- поверхні;
- величини потенціалу при якому відбувається електрохімічна реакція.

Висновок. В статті проведено аналіз фізико-хімічних і гальванічних методів контролю рівня концентрації у водних розчинах (електролітах). Показано, що лазерна накачка розчину може підвищити точність при низькому рівні концентрації.

1. Ратинян А.П., Тихонов К.И. Теоретическая химия. – Ленинград: Химия.1981. – 427 с.
2. Физическая химия./ ред. Никольский Б.М. – Ленинград: Химия, 1987. –880 с.
3. Курс физической химии./ ред. Герасимов Я.И. – М.: Химия, 1966. Т1 – 720с., Т2 – 650 с.
4. Зінчук В.В., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу. – Львів: ВЦ ЛНУ ім. Ів. Франка, 2008. – 362с.
5. Сікора Л.С. Лазерні фотометри для дослідження динаміки активних розчинів та хімічних реакцій / Л.С. Сікора, Н.К. Лиса // Зб. наук. пр., Інститут проблем моделювання в енергетиці. – 2007. – Вип. 44. – С.87-92.

Поступила 11.03.2013р.