ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 544.076.2
DOI https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.4.1/25

Букет О.І.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Бутенко О.С.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

УСУНЕННЯ КОЛИВАЛЬНИХ ПРОЦЕСІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНІЙ СИСТЕМІ СЕНСОРА РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ КИСНЮ

У статті розглянуто причини виникнення коливальних процесів, пов'язаних з катодним відновленням кисню у водному середовищі на робочому електроді двоелектродного сенсора цього газу. Показано, що регулярні коливальні зміни швидкості відновлення розчиненого у воді кисню виникають як наслідок спроби збільшити величину струмового сигналу сенсора за рахунок збільшення довжини робочого електрода в напрямку ходу потоку аналізованого водного середовища, низька електропровідність якого викликає автоматичний поділ поверхні робочого електрода на зони зі мінною поляризацією. Запропоновано найпростіше рішення названої проблеми – зміна форми і конструкції електрода в бік скорочення його довжини по ходу потоку аналізованого водного середовища. Існує потреба проблема в простих в експлуатації та дешевих сенсорах кисню для аналізу вмісту цього газу у водному середовищі. Не зважаючи на поширеність та відносно хорошу дослідженість реакції катодного відновлення кисню, складність її механізму та широке розмаїття умов перебігу до сьогодні створюють проблеми при проектуванні у тому числі засобів моніторингу концентрації цього газу у природних та технологічних середовищах.

Методом є добре відома хроноамперометрія при постійному потенціалі робочого електрода дво- або триелектродної електрохімічної комірки для катодного відновлення кисню.

Відомо, що амперометричні сенсори кисню за постійного потенціалу робочого електрода генерують стабільний аналітичний струмовий сигнал, величина якого його тим більша, а похибка реєстрації тим менша, чим цей сигнал вищий, що спонукає за незмінної каталітичної активності застосованого каталізатора збільшувати площу цього електрода. За умови застосування примусового пробовідбору з допомогою насосу (наприклад, на основі крильчатої турбінки, який відрізняється високою стабільністю параметрів та відсутністю випадкових пульсацій витрат створюваного потоку води), найбільш проста й зручна конструкція робочого електрода – навитий у вигляді пружинки навколо і вздовж протяжного анода (допоміжного електрода). Тому збільшення його площі автоматично тягло за собою збільшення його довжини по ходу потоку аналізованого середовища. При цьому виникла проблема регулярних, часто синусоїдальних коливань струмового сигналу в умовах, за яких сенсор мав генерувати стабільний і незмінний аналітичний сигнал після завершення перехідних процесів встановлення його достовірного значення.

У роботі використано метод хроноамперометрії з контрольованим постійним потенціалом робочого електрода двоелектродної комірки, який задається по відношенню до малополяризованого допоміжного електрода, що відіграє одночасно роль електрода порівняння. За умов малоелектропровідного середовища питної або природної води такий підхід усуває потребу в застосуванні капіляра Лугіна, оскільки відстань між будь-якою точкою поверхні робочого електрода й найближчою точкою електрода порівняння становить не більше товщини сепаратора – близько 0.1 мм.

© Букет О.І., Бутенко О.С., 2025
Стаття поширюється на умовах ліцензії CC BY 4.0

Новизна роботи полягає у виявленні коливальних процесів в широко відомій електрохімічній системі, яка є похідною елемента Кларка, а умови застосування самого аналізованого середовища як електроліту відкритої електрохімічної комірки. Практична цінність роботи полягає у встановленні причини виникнення коливань аналітичного струмового сигналу сенсора кисню на основі повністю відкритою електрохімічної системи, які унеможливлювали його використання як засобу вимірювання концентрації кисню у водному середовищі при тому, що за подібних умов відомі аналоги цього сенсора на основі напівзакритих систем без проблем генерують стабільний у часі струмовий сигнал. Запропоновано просте рішення виявленої проблеми шляхом такої зміни конструкції робочого електрода, за якої скорочується його довжина по ходу потоку відібраної на аналіз проби води.

Ключові слова: *електрохімічна сенсор кисню, амперометричний тип, водне середовище, коливання струмового сигналу, усунення коливань, геометрія робочого електрода.*

Постановка проблеми. Існує потреба у простих і дешевих сенсорах кисню для моніторингу водного середовища на предмет, наприклад, його придатності для дихання підводних організмів або на предмет його потенційної корозійної агресивності внаслідок присутності кисню як активного деполяризатора корозійного процесу. Одним із напрямі спрощення й здешевлення приладів для контролю розчиненого у воді кисню є розробка таких сенсорів кисню, експлуатація яких вимагає якомога простіших вторинних електронних пристроїв з мінімізацією потужності їх електричного живлення, завдяки чому можна зменшити енергоємність і вартість батареї автономного живлення. Очевидно, такі сенсори можуть бути лише гальванічного типу – амперометричні сенсори на основі двоелектродних комірок з витратним допоміжним електродом, що вимагають вторинних електронних пристроїв у вигляді просто мікроамперметра. Проте сенсори на основі напіввідкритих систем, оснащені напівпроникними мембранами, які відділяють внутрішній гомеостаз електрохімічної комірки від аналізованого середовища (типу елемента Кларка), мають один суттєвий недолік – велику температурну залежність швидкості дифузії кисню через напівпроникну мембрану. Внаслідок цього пристрій необхідно оснащувати датчиком температури і процесором для обрахунку температурної поправки на основі даних попереднього калібрування саме даного сенсора.

Мета. Показати можливість створення амперометричного двоелектродного сенсора кисню на основі повністю відкритої електрохімічної системи, електролітом якої є саме аналізоване водне середовище.

Методом є хроноамперометрія при контрольованому постійному потенціалі робочого електрода по відношенню до потенціалу допоміжного електрода, який одночасно слугує електродом порівняння. За такої схеми поляризації проблем з паразитним збудженням вимірювальної системи потенціостата не виникало.

Поляризація синусоїдальною напругою з подальшим аналізом спектрів електрохімічного імпедансу успішно застосовується для дослідження слабоелектропровідних середовищ, оскільки її простіше реалізувати, ніж метод поляризаційних кривих, а результати отримують на порядки швидше, ніж у випадку гравіметрії. Проблему становить лише інтерпретація одержаних даних. У роботі розкрито роль індуктивної складової імпедансу як маркера наявності електрохімічного механізму електродних процесів у системі «сталь-неводне середовище», доведено наявність електрохімічної корозії сталі в мінеральній оливі й показано, що її роль росте з підвищенням температури відповідно росту впливу індуктивного зміщення зсуву кута фази електрохімічного імпедансу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Амперометричні сенсори електрохімічної природи широко використовуються у промисловості й серед них особливе місце займають саме сенсори кисню як одного з найважливіших для життя і технологій газу. Родоначальником амперометричних сенсорів є загально відомий елемент Кларка, який є першим сенсором двоелектродного, гальванічного типу, однією з найважливіших переваг якого є простота реєстрації аналітичного струмового сигналу – реалізується просто з допомогою мікроамперметра без додаткових ланцюгів керування електрохімічною коміркою [1]. Простота електронного пристрою реєстрації струмового сигналу та його низьке електроспоживання зумовлені тим, що такі сенсори є по суті малопотужними хімічними джерелами струму, що забезпечує аналітичним пристроям на їх основі високий рівень автономності при мінімально можливих габаритах і вазі застосованої акумуляторної батареї системи електричного живлення.

Проте існуючі сенсори гальванічного безумовно мають і свої недоліки, один з яких є наслідком того, що їх електрохімічна система є по суті напіввідкритою – її гомеостаз забез-

печується у тому числі використанням напівпроникних мембран, які не пропускають воду у вигляді рідкої та широкий спектр високомолекулярних сполук і гідратованих іонів з високим координаційним числом, а пропускають речовини з відносно невеликими молекулами, такими як кисень. Часто такі мембрани не пропускають нічого крупнішого за молекулу води в газовій її фазі. Це безумовно сприяє як стабільності гомеостазу системи сенсора, так і простоті забезпечення його функціонування через можливість використання у системі електролітів з високою електропровідністю.

Недоліком напівпроникних мембрани є дуже висока температурна залежність швидкості дифузії кисню через їх товщу, що змушує вводити у вимірювальний пристрій систему контролю температури аналізованого середовища та процесор для обрахунку температурної похибки на основі попередньо одержаних даних калібрування застосованого сенсора кисню, що у значній мірі зводить нанівець всі його переваги.

Простим і очевидним підходом до вирішення названої проблеми здається перехід до повністю відкритих електрохімічних систем, у яких роль електроліту вочевидь буде відігравати саме аналізоване водне середовище. Негативний вплив його низької електропровідності можна частково нівелювати мінімізацією міжелектродної відстані застосуванням тонких сепараторів. Проте лишається проблема потрапляння продуктів реакцій на електродах в аналізоване природне чи технологічне середовище.

Хоча попередні дослідження і показали, що виявити продукти окиснення свинцевого анода в аналізоване середовище при застосування сенсора з напіввідкритою системою неможливо сучасними методами [2], застосування свинцю є маркетинговим мінусом такої системи. Окрім цього, відкрита система має збільшити швидкість дифузії іонів свинцю в аналізоване середовище. Тому для такого випадку краще використовувати мідний анод [3], недоліки якого можна усунути триелектродною схемою з додатковим цинковим електродом, застосування якого не передбачає ускладнення електронної схеми вимірювання [4].

Постановка завдання. Метою є демонстрація можливості застосування повністю відкритих електрохімічних систем в гальванічних сенсорах розчиненого у воді кисню для реалізації всіх її переваг з точки зору спрощення системи реєстрації аналітичного струмового сигналу за умови мінімізації її енергоспоживання й відповідно подовження тривалості автономного функціонування портативних аналітичних пристроїв.

Досягнення поставленої мети реалізується застосуванням відкритої електрохімічної двоелектродної системи. Показано, що виявлені проблеми з її експлуатацією, пов'язані зі складністю кінетики струмоутворюючої реакції та перехідних процесів, можуть бути усунені зміною конструкції (геометрії) робочого електрода.

Виклад основного матеріалу. Досліди проводили на відкритих електрохімічних комірках, за системою і конструкцією подібних до застосованих у роботі [4], але без будь-яких мембран, що відділяють внутрішнє середовище сенсора від аналізованого водного потоку. Допоміжний електрод виготовляли у вигляді циліндра діаметром 3 мм і довжиною від 10 мм до 50 мм. Матеріал анода – свинець, оскільки це спрощує методику виготовлення та експериментів, а даний сенсор є дослдною системою для вивчення функціонування робочого електрода, а не екологічної безпеки системи в цілому. Анод огортали пористим гідрофільним сепаратором товщиною до 0.1 мм поверх якого навивали робочий електрод зі срібного або платинового дроту товщиною 0.1 мм.

Одержаний сенсор розміщували у полімерній трубці, через яку турбінним насосом прокачували воду з ємності з відкритим дзеркалом поверхні площею 6 дм^2. За літературними даними, такої поверхні достатньо для поновлення концентрації кисню завдяки його поглинанню з атмосфери в умовах витрат на електрохімічну реакцію повільніше за 1 мА.

Застосовували воду з природного ставка, яка пройшла видалення мікрофлори і фауни методом фільтрування.

Вимірювання проводили імпедансметром VersaSTAT 3 AMETEK у режимі хроноамперометрії з контрольованим постійним потенціалом.

Результати реєстрації сигналу сенсора на прокачування аналізованого водного середовища, наведені на рис. 1, демонструють неприємний для майбутнього сенсора недолік: стабільний сигнал відсутній принципово. Замість очікуваного стабільного струмового після завершення перехідного процесу росту негативного катодного струму надалі спостерігається його коливальна зміна у часі.

Цей коливальний процес відновлювався при будь-яких режимах ведення експерименту не залежно від температури і швидкості прокачування аналізованого водного середовища. Аналіз роботи насоса, його заміна, застосування стабілі-

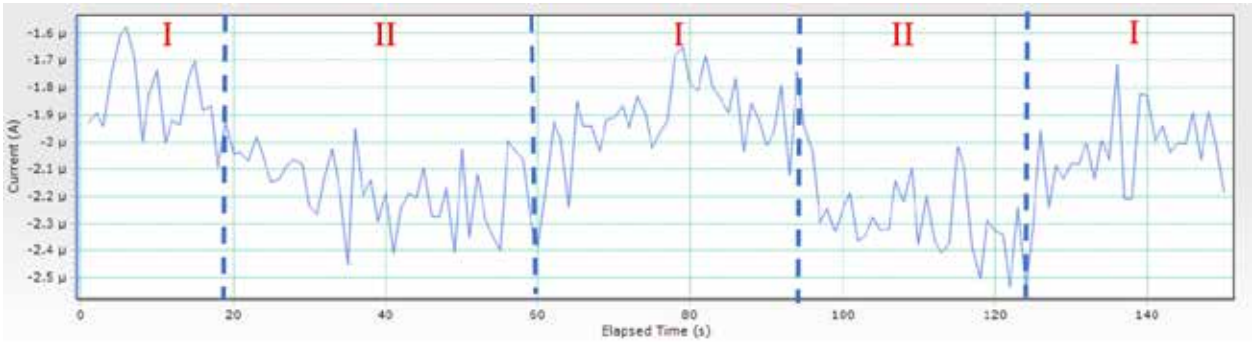

Рис. 1. Перехідна хроноамперометрична характеристика відкритого сенсора кисню у потоці природної води. Довжина срібного робочого електрода по ходу потоку – 20 мм. Потенціал робочого електрода рівний потенціалу корозії свинцю у даному середовищі. I – насос відключений. II – стабільний у часі потік води 2.0 л/год

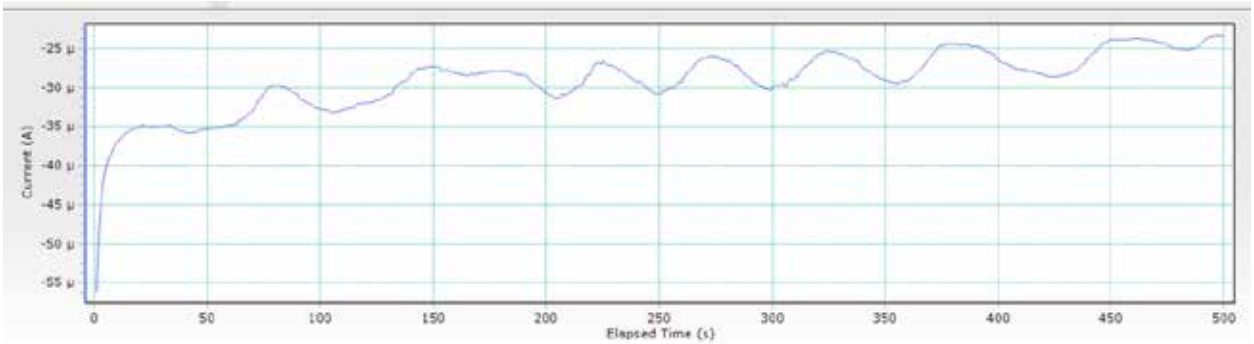

Рис. 2. Перехідна хроноамперометрична характеристика відкритого сенсора кисню поляризованого у потоці природної води з 0.1 М NaCl. Довжина срібного робочого електрода по ходу потоку – 20 мм. Потенціал робочого електрода рівний потенціалу корозії свинцю у даному середовищі. Насос працює – потік води 2.0 л/год

заторів його електричного живлення на коливання ніяк не впливали, з чого дійшли висновку, що причиною є особливості функціонування самої електрохімічної системи.

Зробили припущення щодо причин відтворюваних коливань – низька електропровідність водного середовища розділяє протяжний електрод на окремі зони поляризації, на які діє потік води зі зміненим окисно-відновним потенціалом. Ці зміни вірогідно викликані ростом pH внаслідок перебігу реакції відновлення кисню, а також появою у потоці перекису водню, оскільки реакція відновлення кисню іде у дві стадії: спочатку кисень відновлюється до перекису водню, а далі – перекис водню відновлюється до води, причому, як відомо, перша стадія йде повільно, а друга швидше.

Збільшення електропровідності розчину введенням 0.1 М хлориду натрію реєстровану картину змінило мало, а більшу концентрацію не вводили, що не викликати висолювання кисню з води (рис. 2).

Як видно з рис. 2, після замикання електродів на потенціостат та початку поляризації, розміщений у потоці сенсор генерує катодний струм, який зменшується у часі внаслідок відновлення запасу кисню, адсорбованого на поверхні срібла, але стабільного постійного сигналу не встановлюється. Спостерігається його синусоїдальна зміна, хоча й регулярна і добре відтворювана, порівняно з дослідом з рис. 1 у природній воді нижчої електропровідності.

Збільшити електропровідність додатково, а також стабілізувати pH можна додаванням 0.05М H_2SO_4 (рис. 3). Це дозволило у порівнянні з повністю аналогічним дослідом з рис. 2 подавити регулярні коливання на перші 200 с експерименту.

Одержані результати дозволили дійти висновку, що причиною коливань однозначно є поділ електрода по довжині по ходу потоку на зони з різним за потенціалом окисно-відновним середовищем. Тому найпростішим способом усунення коливань має бути скорочення довжини електрода по ходу потоку. Робочий електрод було скорочено до 5 мм. У такий спосіб, як видно з рис. 4, вдалося подавити коливальні процеси, проте загальна

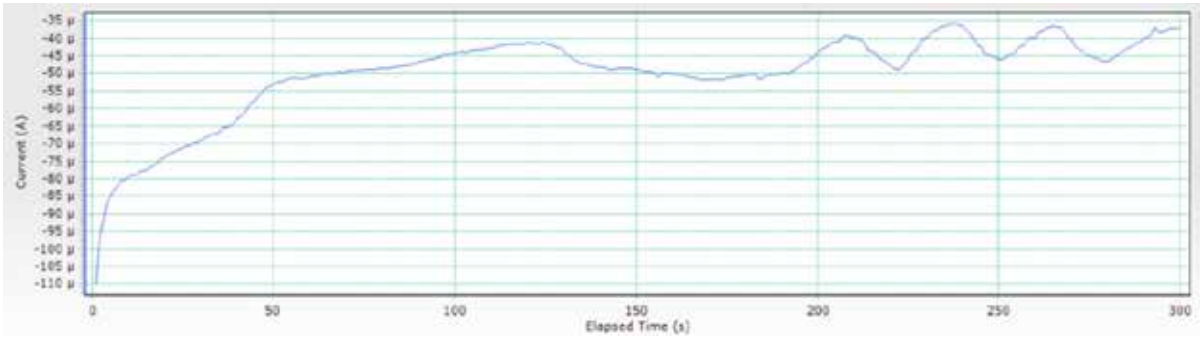

Рис. 3. Перехідна хроноамперометрична характеристика відкритого сенсора кисню поляризованого у потоці природної води з 0.05 М H_2SO_4. Довжина срібного робочого електрода по ходу потоку – 20 мм. Потенціал робочого електрода рівний потенціалу корозії свинцю у даному середовищі. Насос працює – потік води 2.0 л/год

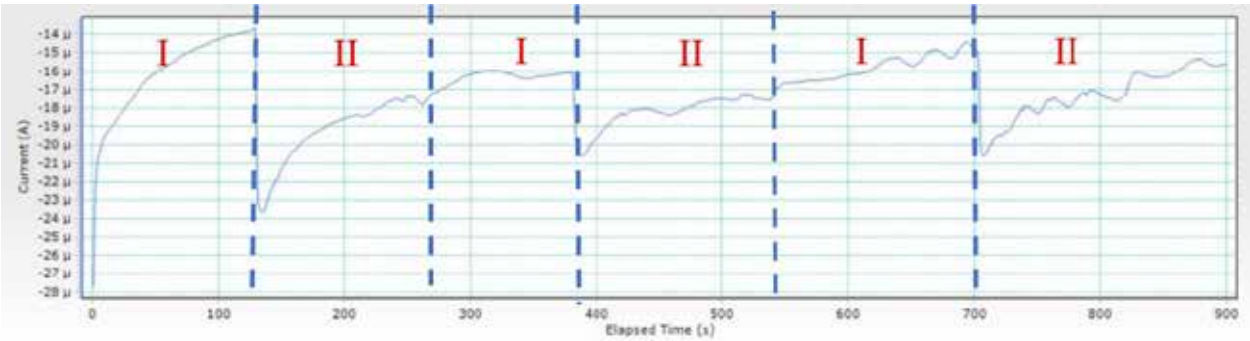

Рис. 4. Перехідна хроноамперометрична характеристика відкритого сенсора кисню поляризованого у потоці природної води. Довжина срібного робочого електрода по ходу потоку – 5 мм. Потенціал робочого електрода рівний потенціалу корозії свинцю у даному середовищі. I – насос відключений. II – стабільний у часі потік води 2.0 л/год

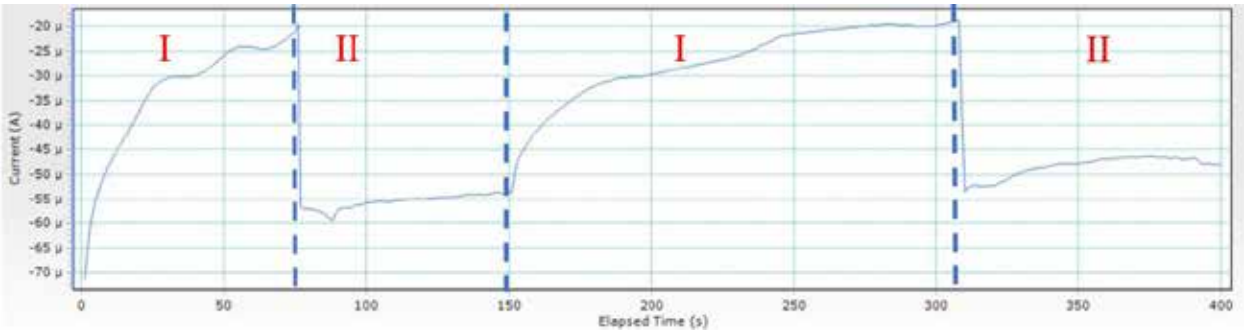

Рис. 5. Перехідна хроноамперометрична характеристика відкритого сенсора кисню поляризованого у потоці природної води з добавкою 0.05М H_2SO_4. Довжина срібного робочого електрода по ходу потоку – 5 мм. Потенціал робочого електрода рівний потенціалу корозії свинцю у даному середовищі. I – насос відключений. II – стабільний у часі потік води 2.0 л/год

перехідна характеристика електрода погіршилася, оскільки катодний сигнал почав «завалюватися».

Подальше збільшення електропровідності та стабілізація pH введенням 0.05М H_2SO_4 практично ліквідує коливальні процеси й стабілізує відтворення перехідної характеристики в цілому (рис. 5).

Таким чином, скорочення довжини електрода по ходу потоку аналізованої води лише у 4 рази практично повністю ліквідувало коливальні процеси. Проте додавати сторонні електроліти у систему вимірювання вмісту кисню у природній воді для стабілізації перехідної характеристики – це абсолютно недоречно в умовах практичної експлуатації аналітичного пристрою. Тому для стабілізації функціонування електрохімічної системи сенсора електрод скоротили до 4 мм по ходу потоку води, а каталізатор замінили на платину, яка відрізняється суттєво вищою каталітичною

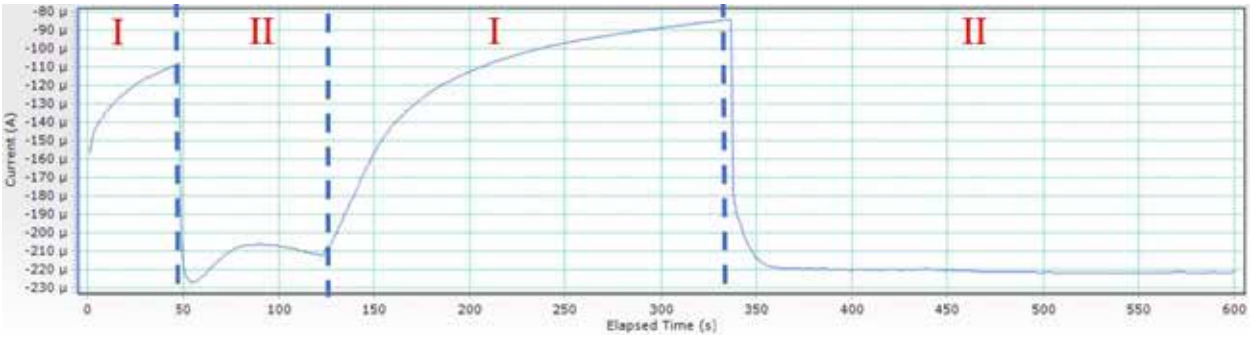

Рис. 6. Перехідна хроноамперометрична характеристика відкритого сенсора кисню поляризованого у потоці природної води. Довжина платинового робочого електрода по ходу потоку – 4 мм. Потенціал робочого електрода рівний потенціалу корозії свинцю у даному середовищі. I – насос відключений. II – стабільний у часі потік води 2.0 л/год

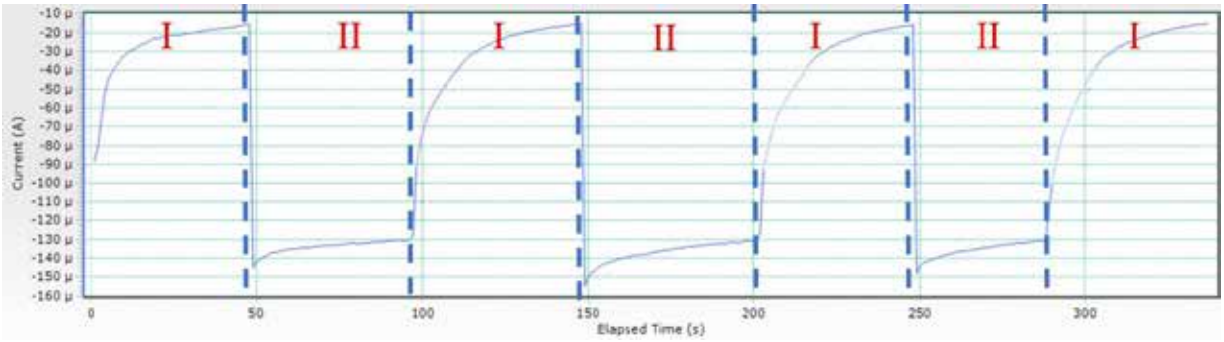

Рис. 7. Перехідна хроноамперометрична характеристика відкритого сенсора кисню поляризованого у потоці природної води. Довжина платинового робочого електрода по ходу потоку – 2 мм. Потенціал робочого електрода рівний потенціалу корозії свинцю у даному середовищі. I – насос відключений. II – стабільний у часі потік води 2.0 л/год

активністю по відношенню до реакції відновлення кисню. Результат, поданий на рис. 6, демонструє у природній воді майже повну відсутність коливань струмового сигналу.

Подальше скорочення довжини робочого електрода до 2 мм повністю стабілізує перехідну характеристику сенсора (рис. 7).

Це дає надію досягти повної стабілізації функціонування значно дешевшого срібного електрода лише за рахунок вдосконалення його геометрії по відношенню до потоку аналізованого водного середовища.

Висновки. Спроба переходу на повністю відкриту електрохімічну систему сенсора кисню наштовхнулася на коливальну зміну струмового сигналу у часі, що унеможливлювало вимірювання. Встановлено, що причиною коливань є розділення протяжного робочого електрода на зони з різним значенням окисно-відновного потенціалу аналізованого середовища внаслідок низьких його електропровідності та буферної ємності. Повністю усунути це негативне для амперометричного сенсора явище можна за рахунок вдосконалення геометрії й розміщення робочого електрода по відношенню до вектору руху аналізованого середовища, наприклад, шляхом багатократного скорочення довжини електрода по ходу потоку води.

Список літератури:

1. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ: монографія. – К.: Академперіодика, 2007. – 324 с. ISBN: 978-966-360-067-3.

2. Лабзова О.О., Букет О.І., Бутенко О.С. Екологічна безпека свинцевого анода сенсора розчиненого у воді кисню // The XIV International Scientific and Practical Conference «Prospects for the development of science and the environment». – 10 April 2023. – Helsinki, Finland. – 415 p. – P. 65-66. ISBN – 9-789-40368-863-3.

3. Buket O.I., Vashchenko O.M. Copper as a replacement of lead as an anodic material of galvanic oxygen sensor // Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2019 : Monograph / editor-in-chief V. Z. Barsukov. Kyiv: KNUTD, 2019 – 285 p. – P. 152-160. ISBN 978-617-7506-48-4.

4. Лінючева О. В., Бутенко О.С. ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИЙ СЕНСОР РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ КИСНЮ З ДОДАТКОВИМ ЦИНКОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ ДЛЯ ПОНОВЛЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ МІДНОГО АНОДА «Вісник Херсонського національного технічного університету» для розміщення у № 1 2025 року. УДК 543.37: 544.076.2.

Buket O.I., Butenko O.S. ELIMINATION OF OSCILLATORY PROCESSES IN THE ELECTROCHEMICAL SYSTEM OF A SENSOR FOR OXYGEN DISSOLVED IN WATER

The article discusses the causes of oscillatory processes associated with cathodic reduction of oxygen in an aqueous medium on the working electrode of a two-electrode sensor for this gas. It is shown that regular oscillatory changes in the rate of reduction of oxygen dissolved in water occur as a result of an attempt to increase the current signal of the sensor by increasing the length of the working electrode in the direction of the flow of the analysed aqueous medium, whose low electrical conductivity causes the surface of the working electrode to automatically divide into zones with variable polarisation. The simplest solution to this problem is proposed – changing the shape and design of the electrode to reduce its length in the direction of the flow of the analysed aqueous medium. There is a need for simple-to-use and inexpensive oxygen sensors for analysing the content of this gas in an aqueous medium. Despite the prevalence and relatively good research of the cathodic reduction of oxygen, the complexity of its mechanism and the wide variety of conditions still pose problems in the design of means for monitoring the concentration of this gas in natural and technological environments.

The method is well-known chronoamperometry at a constant potential of the working electrode of a two- or three-electrode electrochemical cell for cathodic oxygen reduction.

It is known that amperometric oxygen sensors at a constant working electrode potential generate a stable analytical current signal, the value of which is greater and the registration error is smaller, the higher this signal is, which encourages an increase in the area of this electrode with unchanged catalytic activity of the catalyst used. When using forced sampling with a pump (for example, based on an impeller turbine, which is characterised by high stability of parameters and the absence of random pulsations in the flow rate of the water flow created), the simplest and most convenient design of the working electrode is wound in the form of a spring around and along the extended anode (auxiliary electrode). Therefore, increasing its area automatically entails increasing its length along the flow of the analysed medium. This led to the problem of regular, often sinusoidal oscillations of the current signal in conditions where the sensor had to generate a stable and constant analytical signal after the completion of the transient processes of establishing its reliable value.

The work uses the chronoamperometry method with a controlled constant potential of the working electrode of a two-electrode cell, which is set in relation to a low-polarised auxiliary electrode, which simultaneously acts as a reference electrode. Under the conditions of a low-conductivity environment of drinking or natural water, this approach eliminates the need to use a Lugin capillary, since the distance between any point on the surface of the working electrode and the nearest point of the reference electrode is no more than the thickness of the separator – about 0.1 mm.

The novelty of the work lies in the detection of oscillatory processes in a well-known electrochemical system, which is a derivative of the Clark cell, and the conditions for using the analysed medium itself as the electrolyte of an open electrochemical cell. The practical value of the work lies in establishing the cause of oscillations in the analytical current signal of an oxygen sensor based on a completely open electrochemical system, which made it impossible to use it as a means of measuring oxygen concentration in an aqueous medium, given that under similar conditions, known analogues of this sensor based on semi-closed systems generate a stable current signal over time without any problems. A simple solution to the identified problem is proposed by changing the design of the working electrode in such a way that its length along the flow of the water sample selected for analysis is reduced.

Key words: *electrochemical oxygen sensor, amperometric type, aqueous environment, current signal fluctuations, elimination of fluctuations, working electrode geometry.*

Дата надходження статті: 30.07.2025
Дата прийняття статті: 08.08.2025
Опубліковано: 27.10.2025