



Матеріали XXV Міжнародної науково-практичної конференції
«Екологія. Людина. Суспільство»
пам'яті д-ра Дмитра СТЕФАНІШИНА
(12 червня 2025 р., м. Київ, Україна)

Proceedings of the XXV International Science Conference
«Ecology. Human. Society»
dedicated to the memory of Dr. Dmytro STEFANYSHYN
(June 12 2025, Kyiv, Ukraine)

ISSN (Online) 2710-3315

<https://doi.org/10.20535/EHS2710-3315.2025.331455>

ОКСИДНОМЕТАЛЕВИЙ ЕЛЕКТРОД ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СПОЛУК ГІДРАЗИНУ

Альона ТАРАСОВА, Андрій КУШМИРУК, Олексій КОСОГІН

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського

Берестейський проспект, 37, Київ, 03056, Україна

e-mail: tarasova.alona@lil.kpi.ua

Анотація

Робота присвячена встановленню можливості використання оксидно-металевих електродів як складових електрохімічних систем – газових сенсорів, які використовуються для визначення концентрації небезпечних речовин в газовому промисловому та техногенному середовищах. Показано можливість використання як чутливого електрода амперметричного сенсора титанового електрода, активованого шаром діоксиду рутенію. Запропоновано електрохімічну систему, придатну для визначення гідразину в повітряному середовищі.

Ключові слова: гідразин; діоксид рутенію; хлорид літію; окиснення; газовий сенсор.

Важливою умовою для забезпечення якісного та здорового життя є доступ до чистого довкілля, що також визнано Генеральною Асамблеєю ООН як базове право людини [1]. Однак внаслідок антропогенного впливу навколишнє середовище зазнає негативних змін, які прямо чи опосередковано впливають на людську життєдіяльність. Такі умови спонукають людство до усвідомлення проблеми та пошуку можливих рішень для мінімізації викидів у довкілля, зокрема проведення досліджень та розробки пристроїв моніторингу водних та повітряних середовищ.

Одними з актуальних забруднювачів навколишнього середовища є гідразин та його похідні, які належать до високотоксичних та канцерогенних речовин. Їх присутність становить серйозну загрозу як для екологічної безпеки, так і для здоров'я населення. Гідразин широко застосовується в низці промислових галузей, зокрема в авіаційно-космічній, оборонній, а також у ядерній і тепловій енергетиці як ефективний реагент для усунення кисню з теплоносія [2]. В Україні найбільше використання гідразин-гідрату припадає на атомні електростанції, де він використовується для підтримання стабільного водно-хімічного режиму в ядерних реакторах. Завдяки своїй відновній дії гідразин сприяє зниженню інтенсивності корозійних процесів у трубопроводах та теплообмінному обладнанні, що є критично важливим для надійної та тривалої експлуатації енергоблоків. Наприклад, на Рівненській і Південноукраїнській АЕС гідразин-гідрат регулярно закуповується із цією метою [3].

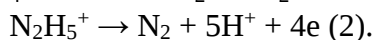
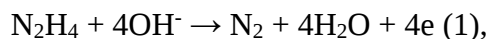
Однак під час промислового використання гідразину можливе його потрапляння в довкілля, зокрема у повітря, водні середовища та ґрунти. Хоча у воді гідразин досить швидко окиснюється, навіть короткочасна присутність гідразину може чинити токсичний вплив на мікроорганізми, порушуючи біоценоз водних екосистем [4]. З огляду на екологічні ризики, що

супроводжують використання гідразину, актуальним завданням є розробка чутливих, точних і доступних засобів контролю його вмісту, особливо в умовах воєнного часу, коли ризики несанкціонованих викидів або аварійних ситуацій суттєво зростають.

Серед перспективних інструментів контролю концентрацій гідразину вирізняються електрохімічні сенсори, що поєднують високу чутливість, швидкодію, низьку вартість та простоту конструкції. Принцип дії таких сенсорів ґрунтується на залежності електрохімічних характеристик (струму, потенціалу, кількості електрики, електропровідності) від концентрації аналіту. Залежно від параметра, що реєструється, електрохімічні методи поділяються на вольтамперометричні, потенціометричні, кулонометричні та кондуктометричні [5]. У водному середовищі найчастіше використовуються вольтамперометричні та кулонометричні методи, тоді як для газової фази - хроноамперометричні. Основою цих методів є реакція електроокиснення гідразину до молекулярного азоту, яка може реалізовуватись на електродах, виготовлених як із металевих, так і з вуглецевих матеріалів.

Для вимірювання концентрації гідразину зазвичай використовують техніку лінійного або сталого потенціалу з реєстрацією струмового сигналу, пропорційного вмісту аналіту. У випадках газових сенсорів перевагу надають амперометричним датчикам, які працюють при сталому потенціалі, відповідному до області граничного дифузійного струму. Сигнал, що формується, дозволяє з високою точністю оцінити концентрацію гідразину в широкому діапазоні – від 10^{-1} до 10^{-9} моль/л. Такий підхід забезпечує не лише надійність аналізу, а й можливість його інтеграції в автоматизовані системи моніторингу як у лабораторних, так і польових умовах.

Окислення гідразину відбувається за реакціями:



Окисно-відновні властивості гідразину істотно залежать від рН середовища, оскільки за $\text{pH} > 8$ переважає молекулярна форма N_2H_4 , тоді як за $\text{pH} < 5$ основною формою є іон гідразинію N_2H_5^+ . У діапазоні $\text{pH} 5 \dots 8$ обидві форми співіснують у різних співвідношеннях. Така залежність впливає на стабільність вимірювань концентрації гідразину, адже реакція (2) супроводжується підкисленням середовища та має високу перенапругу. Для надійного визначення вмісту гідразину необхідно використовувати електроліт, що забезпечує стабільні умови, зокрема сталі значення рН.

Вибір електроліту для електрохімічного сенсора повинен враховувати стійкість розчину в умовах зміни температури та вологості. Водні розчини лугів є непридатними через взаємодію з вуглекислим газом атмосферного повітря (близько 0,03%), що призводить до карбонізації і втрати гомогенності електроліту. Також розчини кислот обмежено придатні, з огляду на переважання вмісту іонної форми N_2H_5^+ у кислому середовищі та супутні ускладнення функціонування електрохімічної комірки.

З огляду на зазначене, розробка сенсора для визначення гідразину у газовому середовищі є складною задачею, що вимагає ретельного вибору всіх компонентів електрохімічної системи. У даній роботі досліджено електроди Ti/RuO_2 , які демонструють чутливість до гідразину. Такі електроди виготовляли шляхом нанесення 0,2 г порошку титану ПТЕМ, активованого діоксидом рутенію (0,1 г RuO_2 на 1 г), на титановий струмопідвід. Товщина електроду становила ~0,25 мм, діаметр – 15 мм. Електролітом слугував 20%-вий розчин хлориду літію (LiCl), стійкий до впливу CO_2 .

Вольтамперометричні дослідження проводили у триелектродній комірці з використанням потенціостату PGStat500n. За даними поляризаційних кривих (рис. 1), у присутності гідразину на Ti/RuO_2 -електроді фіксуються катодні піки за потенціалів 0,25...0,3 В та анодні піки близько 0,4 В. Зменшення швидкості розгортки потенціалу призводить до зменшення амплітуди піків та їх зміщення в анодну сторону, що свідчить про оборотний характер процесу. Однак, окиснення гідразину, згідно з рівняннями (1) та (2), є незворотнім. Спостережувані піки можуть свідчити про зміну стехіометричного складу оксиду рутенію, з чим пов'язане й зміщення екстремумів на стаціонарних кривих (рис. 2). Гідразин активує цей процес, але механізм явища залишається нез'ясованим та потребує подальших досліджень.

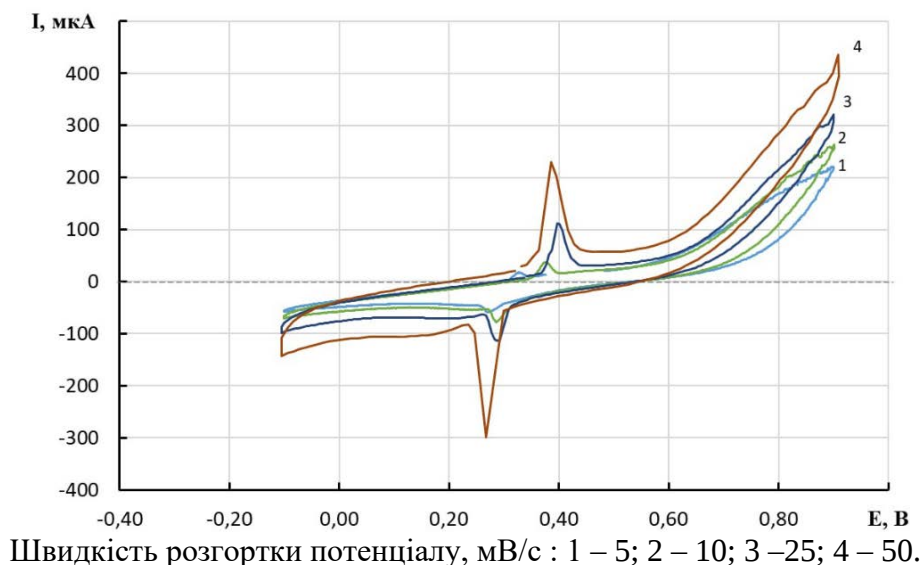


Рисунок 1. Циклічні вольтамперні криві, отримані на Ti/RuO_2 -електроді. Розчин електроліту 20 % LiCl , концентрація $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$ 0,77 ммоль/л

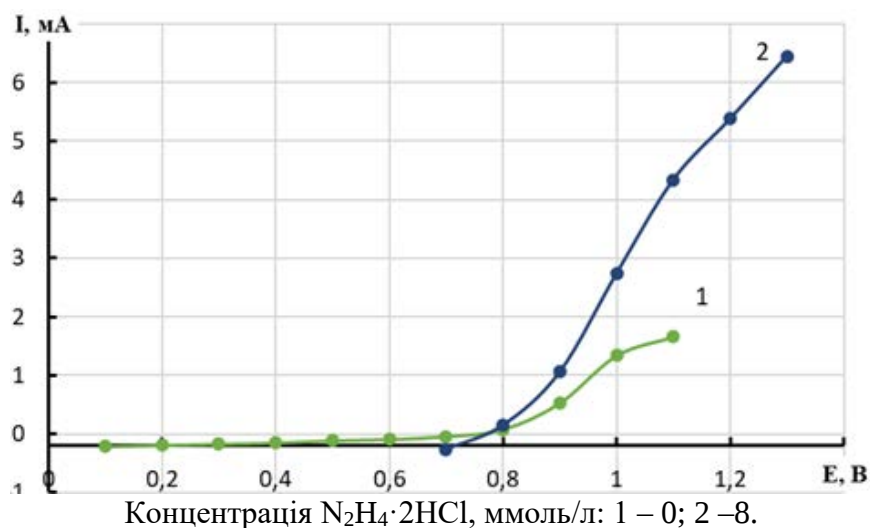


Рисунок 2. Анодна поляризаційна крива, отримана за стаціонарних умов на Ti/RuO_2 – електроді. Розчин електроліту 20% LiCl

Особливістю процесу окиснення гідразину була зміна рН електроліту - з 5,6 до 2,3 залежно від кількості пропущеного заряду. З метою стабілізації рН в систему було введено карбонат літію, що створює лужне середовище внаслідок гідролізу та не змінює істотно іонного складу електроліту.

Порівняльне дослідження електрохімічної поведінки електродів (рис. 3) показало, що на електродах з платинованого титану спостерігається підвищення струму за потенціалів 0,8 В, що обумовлено утворенням фазових оксидних шарів. На діоксиднорутенієвому електроді зростання струму спостерігається за потенціалів позитивніше 1,1 В. Для всіх електродів характерна висока перенапряга анодних процесів.

Отже, було встановлено, що Ti/RuO₂-електрод забезпечує виражену чутливість до концентрації гідразину та може бути використаний для визначення вмісту сполук.

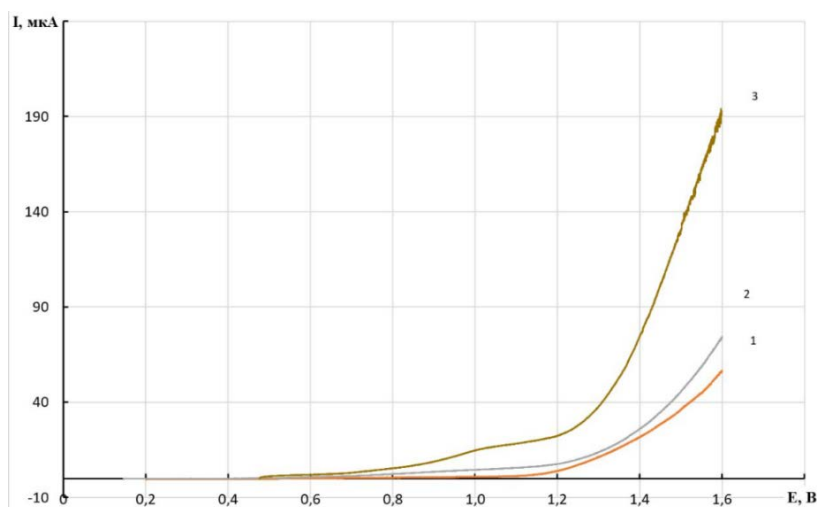


Рисунок 3. Циклічні вольтамперні криві, отримані на титановому (1), Ti/RuO₂ (2) та Ti/Pt (3) електродах. Розчин електроліту 20% LiCl з додаванням карбонату літію. Швидкість розгортки потенціалу 0,1 мВ/с

Розроблено електрохімічну триелектродну комірку таблеткового типу для визначення гідразину у повітрі. Комірка розроблена на кафедрі ТЕХВ НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського». Робочий електрод комірки містив 0,2 г порошку Ti, активованого RuO₂, електрод порівняння – суміш 6 г порошків титану та 0,5 г порошку Ag/AgCl, а також допоміжний електрод – 0,2 г порошку Ti/Pt. Електроди розділено сепаратором на основі порошків 0,2 г SiO₂, 0,4 г ФТ-4 і 0,2 г Li₂CO₃. Комірку просочено стабілізованим розчином 20 % хлориду літію (рН 8,2) та герметизовано фторопластовою газопроникною плівкою. Для вимірювань потенціал чутливого електрода встановлювали на рівні 0,7 В (відносно електрода порівняння).

Газоподібний гідразин дозували за допомогою спеціальної установки (рис.4), в якій повітря (24 м³/год) подавали побудником витрат – мембранним компресором (5) в камеру змішування (13), в яку завдяки молекулярній дифузії через фторопластову мембрану (12) надходить гідразин. Витрату повітря регулювали ротаметром (6). Потім газоповітряна суміш подається до адаптера (7), в якому знаходиться сенсор (8). Сенсор з'єднували із потенціостатом (9), роботу якого контролювали за допомогою комп'ютерного програмного забезпечення. Таким чином, забезпечено контрольовану подачу гідразину до поверхні чутливого електрода для подальшого аналізу.

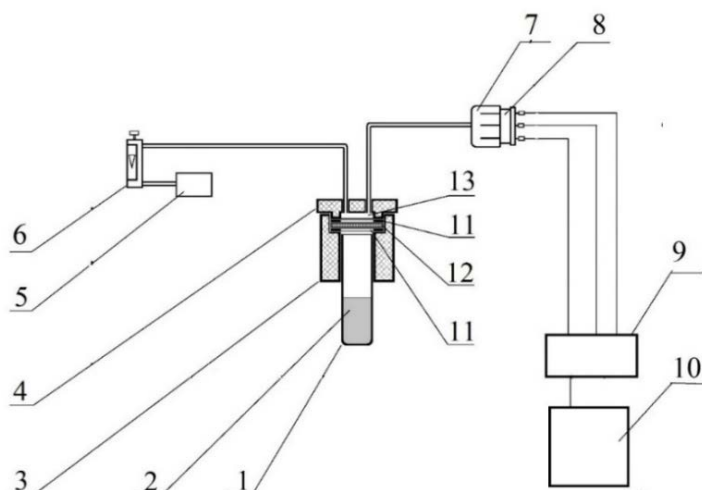


Рисунок 4. Схема установки динамічного дозування газоповітряної суміші:

1 – дозатор; 2 – розчин $N_2H_4 \cdot HCl$; 3, 4 – корпус дозатора з притисною кришкою;
5 – мембранний компресор; 6 – регулятор витрат (ротаметр); 7 – адаптер; 8 – сенсор;
9 – потенціостат PGStat500n; 10 – персональний комп'ютер; 11 – герметизуючі кільця;
12 – газопроникна плівка; 13 – камера змішування

В результаті проведених вимірювань встановлено, що при концентрації гідразину в газовій суміші, що становила 52 мг/м^3 , сенсор з діоксиднорутенієвим електродом дозволяє спостерігати вихідний сигнал та його динаміку в часі (рис. 5). На основі аналізу залежності встановлено, що чутливість сенсора складає $3,46 \text{ мкА/(мг/м}^3)$. Параметр швидкодії, оцінений з часом досягнення 90% стаціонарного сигналу ($\tau_{0,9}$), склав близько 120 с, що може вказувати на придатність сенсора до моніторингу концентрації гідразину в режимі реального часу.

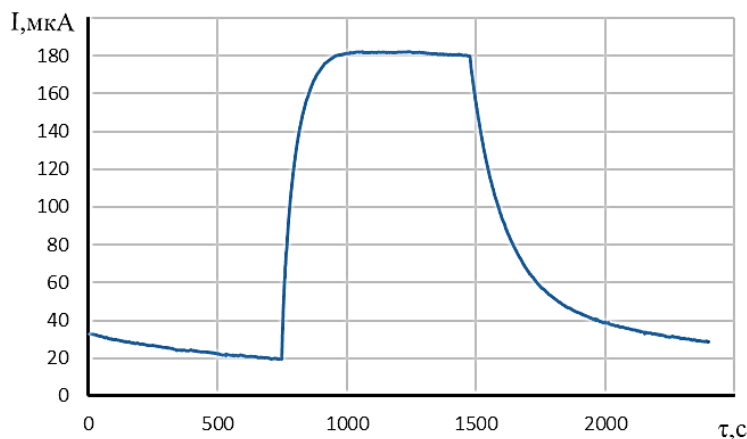


Рисунок 5. Зміна струмового сигналу сенсора з діоксиднорутенієвим електродом у часі.

Концентрація гідразину 52 мг/м^3 .

Потенціал робочого електрода 0,7 В відносно Ag/AgCl електрода

Висновки. Показано, що в нейтральних розчинах електрохімічне окиснення гідразину на титанових електродах, модифікованих діоксидом рутенію (Ti/RuO_2), за стабільного потенціалу перебігає зі зменшенням сили струму у часі, що вказує на зниження швидкості

реакції. Така поведінка електрода обумовлена зменшенням рН електроліту в процесі окиснення гідразину, що призводить до зміни виду активного реагенту: з нейтральної молекули N_2H_4 на протоновану $N_2H_5^+$, яка є менш реакційно здатною.

Запропоновано електрохімічну систему визначення гідразину в повітряному середовищі, засновану на використанні сенсора із титановим електродом, активованим діоксидом рутенію. Така система демонструє задовільні аналітичні характеристики та може бути вдосконалена в подальших дослідженнях з метою розробки ефективних сенсорів для моніторингу гідразину в різноманітних природних та техногенних умовах.

Література

1. Рада ООН з прав людини визнала право людей на чисте довкілля. // *УНІАН. Новини України*. 2021, 9 жовтня. URL: <https://www.unian.ua/ecology/rada-onn-z-prav-lyudini-viznala-pravo-lyudey-na-chiste-dovkillya-11572180.html> (дата звернення: 01.05.2025).
2. U.S. Department of Health and Human Services; Public Health Service; Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Hydrazine*. September 1997.
3. Arkhipov O. P., Bugaenko V. L., Kabakchi S. A., Pashevich V. I. Thermal and radiation characteristics of hydrazine in the primary loop of nuclear power plants with water-cooled, water-moderated reactors. *Atomic Energy*. 1997. Vol. 82, No. 2. P. 92–98.
4. Guo L., Matysik F.-M., Gläser P., Engewald W. Determination of hydrazine, monomethylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, and 1,2-dimethylhydrazine by nonaqueous capillary electrophoresis with amperometric detection. *Electrophoresis*. 2005. Vol. 26, No. 15. P. 3341–3348. <https://doi.org/10.1002/elps.20050018>
5. Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю. С. *Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ*: монографія. — Київ: Академперіодика, 2007. — 324 с.

METAL OXIDE ELECTRODE FOR THE DETERMINATION OF HYDRAZINE COMPOUNDS

Alona TARASOVA

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
37, Prospect Beresteyskyi, Kyiv, 03056, Ukraine
<https://orcid.org/0009-0005-0680-838X>

Andrii KUSHMYRUK

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
37, Prospect Beresteyskyi, Kyiv, 03056, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0002-8167-6277>

Oleksii KOSOHIN

Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute
37, Prospect Beresteyskyi, Kyiv, 03056, Ukraine
<https://orcid.org/0000-0001-8379-9580>

Abstract

The work is devoted to establishing the possibility of using metal oxide electrodes as components of electrochemical systems – gas sensors used to determine the concentration of hazardous substances in gas industrial and man-made environments. The possibility of using a titanium electrode activated by a layer of ruthenium dioxide as a sensitive electrode of an amperometric sensor is shown. An electrochemical system suitable for the determination of hydrazine in the air environment is proposed.

Keywords: hydrazine; ruthenium dioxide; lithium chloride; oxidation; gas sensor.