

О. В. ЛІНЮЧЕВА

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри технології електрохімічних виробництв
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0003-4181-5946

О. С. БУТЕНКО

аспірант кафедри технології електрохімічних виробництв
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID: 0000-0003-4181-5946

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИЙ СЕНСОР РОЗЧИНЕНОГО У ВОДІ КИСНЮ З ДОДАТКОВИМ ЦИНКОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ ДЛЯ ПОНОВЛЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНОСТІ МІДНОГО АНОДА

У даній роботі розглянута потреба в сенсорах кисню для моніторингу водного середовища, які при відносній дешевизні потребують мінімальних експлуатаційних витрат, а також відрізняються екологічністю та високою надійністю. Таким вимогам найбільше відповідають амперометричні сенсори двоелектродної системи, які відрізняються зручним для реєстрації струмовим сигналом з лінійною його залежністю від концентрації визначуваного компонента, а також високою надійністю і стійкістю до перевантажень. Проте найбільш поширеною електрохімічною системою таких сенсорів для визначення кисню є елемент Кларка зі свинцевим анодом. За сучасних тенденцій до екологізації техніки, застосування свинцю у витратних комплектуючих вважається неприпустимим. Відомі роботи щодо заміни свинцевих анодів на мідні, проте надійність їх роботи з часом виявилася нижчою, ніж у свинцевих. У роботі вирішена задача розробки амперометричного сенсора кисню двоелектродної системи, який генерує аналітичний струмовий сигнал без підводу додаткової електроенергії із-зовні, тобто є по суті хімічним джерелом струму нановатної потужності. Вимірювання кисню ведеться за амперометричним принципом на срібному робочому електроді, потенціал якому задає закорочений на нього мідний допоміжний електрод. Тобто, сенсор не містить високотоксичного свинцю, який замінений на мідь. Дослідна електрохімічна комірка сенсора просочена слабо практично нейтральним 0.05М розчином гідрокарбонату натрію з метою ускладнення умов функціонування мідного допоміжного електрода, який починав пасивуватися приблизно через дві доби неперервного вимірювання кисню у воді. Поновлення працездатності мідного допоміжного електрода у випадку його пасивації проводилося його закорочуванням на другий допоміжний електрод сенсора – цинковий, який експлуатується тільки для зняття або запобігання пасивації. Запропоновано режим експлуатації такого двоелектродного сенсора з додатковим цинковим допоміжним електродом, який дозволяє уникати пасивації мідного електрода й погіршення технічних характеристик сенсора, а також не потребує як додаткового електричного живлення, так і ускладнення необхідних вторинних електронних пристроїв.

Ключові слова: електрохімічний сенсор, розчинений кисень, мідний анод, додатковий цинковий електрод, екологічно безпечний, зняття пасивації.

O. V. LINYUCHEVA

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Professor at the Department of Electrochemical Production Technology
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0003-4181-5946

O. S. BUTENKO

Postgraduate Student at the Department of Electrochemical Production Technology
National Technical University of Ukraine
“Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
ORCID: 0000-0003-4181-5946

ECOLOGICALLY SAFE DISSOLVED OXYGEN SENSOR WITH AN ADDITIONAL ZINC ELECTRODE TO RESTORE THE FUNCTIONALITY OF THE COPPER ANODE

This work considers the need for oxygen sensors for monitoring the aquatic environment, which, while relatively cheap, require minimal operating costs, and are also environmentally friendly and highly reliable. These requirements are best met by amperometric sensors of a two-electrode system, which are distinguished by a current signal that is convenient to register with its linear dependence on the concentration of the component being determined, as well as high reliability and resistance to overloads. However, the most common electrochemical system of such sensors for determining oxygen is the Clark element with a lead anode. Given modern trends in the environmental friendliness of technology, the use of lead in consumable components is considered unacceptable. There are works on replacing lead anodes with copper ones, but their reliability over time turned out to be lower than that of lead ones.

The work solves the problem of developing an amperometric oxygen sensor of a two-electrode system that generates an analytical current signal without supplying additional electricity from the outside, that is, it is essentially a chemical source of current of nanowatt power. Oxygen is measured according to the amperometric principle on a silver working electrode, the potential of which is set by a copper auxiliary electrode shorted to it. That is, the sensor does not contain highly toxic lead, which is replaced by copper. The experimental electrochemical cell of the sensor is impregnated with a weak, practically neutral 0.05M solution of sodium bicarbonate in order to complicate the operating conditions of the copper auxiliary electrode, which began to passivate after approximately two days of continuous measurement of oxygen in water. The restoration of the operability of the copper auxiliary electrode in the event of its passivation was carried out by shorting it to the second auxiliary electrode of the sensor – zinc, which is operated only to remove or prevent passivation. An operating mode of such a two-electrode sensor with an additional zinc auxiliary electrode is proposed, which allows to avoid passivation of the copper electrode and deterioration of the technical characteristics of the sensor, and also does not require either additional electrical power or the complication of the necessary secondary electronic devices.

Key words: *electrochemical sensor, dissolved oxygen, copper anode, additional zinc electrode, environmentally friendly, removal of passivation.*

Постановка проблеми

Важливість визначення кисню у водному середовищі зростає щороку як з огляду на потреби агропромислового комплексу, так і задля забезпечення щойно розроблених технологій, у яких розчинений у воді кисень використовується як основний реагент [1]. Проте до сьогодні не існує універсального сенсора, який би задовольняв всім вимогам, включаючи низьку вартість й тривалий термін служби.

Собівартість аналітичного приладу для визначення кисню у воді складається власне з його собівартості та вартості його атестації як відповідного засобу опосередкованих вимірювань, причому питання атестації лежить за межами наукових інтересів. Чиста собівартість засобу вимірювання кисню у воді складається з собівартостей, по-перше, первинного перетворювача концентрації кисню в аналітичний сигнал, по-друге, відповідного електроного пристрою, для реєстрації цього сигналу та, по-третє, джерела його живлення.

Таким чином, бажано розроблювати сенсор, експлуатація якого передбачає мінімальних витрат – потребує максимально спрощеного й енергоекономного обладнання. На сьогодні найпростішим лишається реєстрація аналітичного сигналу електричної природи, внаслідок чого перевагу варто віддавати електрохімічним та напівпровідниковим сенсорам.

Вартість електрохімічних сенсорів, особливо амперометричного типу, є відносно високою, у порівнянні з сучасними оптичними чи напівпровідниковими сенсорами, проте у електрохімічних сенсорів є дві принципово важливі переваги: по-перше, простота реєстрації й інтерпретації аналітичного сигналу електричної природи, по-друге, висока стійкість до переваг за концентраціями як визначуваного компонента, так і сторонніх речовин в аналізованому середовищі [2].

Останнім часом росте вартість електронних комплектуючих та літій-іонних акумуляторів внаслідок проблем з сировинною, логістикою, скороченням виробничих потужностей і зменшенням числа доступного кваліфікованого персоналу. Тому вимога спрощення схем вимірювання сигналу сенсорів стимулює до розробки саме електрохімічних сенсорів амперометричного типу з двоелектродною системою генерування струмового сигналу. Такі сенсори вимагають найпростішого обладнання для реєстрації сигналу – по суті, мікроамперметра, оскільки їх струмовий сигнал є прямопропорційним до концентрації визначуваної речовини. Триелектродні системи такого типу (з електродом порівняння) вимагають значно складнішого вторинного електронного обладнання [2]. При цьому, двоелектродні сенсори (гальванічного типу) є по суті малопотужними хімічними джерелами струму, завдяки чому генерування ними сигналу не споживає електроенергію від зовнішніх джерел. Тоді як в триелектродних системах струмовий сигнал – це по суті струм електролізу під дією зовнішнього джерела енергії. Відповідно, пристрої на основі двоелектродних сенсорів споживають на порядок менше електроенергії при роботі, порівняно з такими, що засновані на триелектродних сенсорах. Тобто, пристрої на двоелектродних сенсорах потребують значено дешевших акумуляторів для автономної роботи.

Широко відомий елемент Кларка, як двоелектродний сенсор кисню у воді системи «платина – розчин КОН – свинець», в різноманітних конструктивних оформленнях до останнього часу активно використовувався як електрохімічний осередок сенсорів кисню для визначення цього газу як у вільному стані у газових сумішах, так і в розчиненому вигляді у воді [2]. Проте по мірі поширення світового тренду щодо глобального захисту біосфери від надмірного антропогенного тиску, у приладобудуванні намітилася тенденція відмови від витратних комплектуючих, які містять свинець, з огляду на його високу токсичність.

Таким чином, існує потреба в сенсорах кисню для моніторингу водного середовища, які при відносній дешевизні потребують мінімальних експлуатаційних витрат, а також відрізняються екологічністю та високою надійністю. Таким вимогам найбільше відповідають амперометричні сенсори двоелектродної системи, проте найбільш поширеними з них є системи зі свинцевими допоміжними електродами, які не відповідають вимогам екологів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Сучасна тенденція до відмови від свинцю має чисто маркетинговий характер, оскільки спеціально проведені теоретичні дослідження показали, що з сенсорів, або з аналітичних приладів, свинець в аналізоване середовище потрапити не може. А експерименти показали, що після неперервних тривалих вимірювань іони свинцю в аналізованій воді не вдавалося виявити найчутливішими методами аналізу [3]. Зважимо, що при цьому загальна кількість таких приладів на ринку надто мала, щоб спричинити скільки-небудь помітне розсіювання цього високо-токсичного важкого металу. До того ж, персонал, який експлуатує такі прилади, може бути у дуже простий спосіб вмотивований здавати виробникові назад відпрацьовані свинець-місткі елементи обладнання: достатньо виробникові забезпечити клієнтам знижку при закупівлі нових комплектуючих в обмін на відпрацьовані. Виробника ж можна зобов'язати до такого підходу створенням відповідного юридичного поля.

Оскільки ніяких логічних, науково обумовлених кроків стосовно регламенту використання свинцю зроблено не було, то на кафедрі технології електрохімічних виробництв було зроблено успішну спробу заміни свинцю на умовно менш токсичну мідь [4]. Проте, не зважаючи на її повну теоретичну й термодинамічну відповідність поставленій задачі заміни свинцю, мідь іноді починає пасивуватися, внаслідок чого у амперометричного сенсора різко знижується швидкодія.

Формулювання мети дослідження

Поставлена задача розробки електрохімічного осередка амперометричного сенсора кисню гальванічного типу, з робочим (наприклад, срібним) і допоміжним мідний електродом, для якого вирішена проблема зниження активності внаслідок пасивації. При цьому має бути незмінним нульове енергоспоживання розробленої комірки як при генеруванні аналітичного струмового сигналу, так і при виконанні заходів із забезпечення активації мідного анода.

Можливість електрохімічної активації пасивованої міді шляхом її катодної поляризації виглядає достатньо очевидним рішенням, особливо якщо її потенціал змістити в негативний бік до інтенсивного виділення водню з води. При цьому відбудеться часткове відновлення сполук міді на її поверхні та їх частковий відрив від поверхні бульбашками водню. Недолік такого підходу до активації мідного аноду в рамках поставленої задачі є очевидним – значні витрати електроенергії на фарадеївські процеси, особливо на електрохімічне розкладання води, що має суттєво розряджати акумуляторну батарею й знижувати автономність аналітичного пристрою.

Додатковим недоліком описаного вище способу активації мідного допоміжного електрода є анодна пасивація срібного робочого електрода під час цієї процедури. Розрахунки й попередні дослідження показали, що анодна поляризація срібла, достатньо тривала для активації мідного допоміжного електрода, в умовах прісних вод з природною солоністю струмом у кілька мікроампер викликає забруднення поверхні робочого електрода малорозчинними солями срібла, які зменшують як площу активної поверхні робочого електрода, так і його поляризованість, внаслідок чого спочатку різко знижується швидкодія сенсора (за умови його функціонування у режимі дифузійних обмежень струму відновлення кисню), а надалі сенсор повністю виходить з ладу й потребує хімічної очистки поверхні.

Таким чином, постає технічне протиріччя: з одного боку, електрохімічний осередок сенсора має лишатися двоелектродним, тобто амперометричним сенсором кисню саме гальванічного типу, який генерує струмовий сигнал відновлення кисню на срібному катоді за рахунок спряженого окиснення мідного анода, що забезпечує нульові витрати енергії з боку сенсора на проведення аналізу; з іншого боку, періодична активація мідного анода має перебігати без витрат струму з боку електронної складової аналітичного приладу й не застосовувати срібний робочий електрод як протиелектрод у процесі електрохімічної активації. Рішення з застосуванням хімічної та механічної очистки поверхні міді й срібла при цьому розглядати взагалі немає сенсу, внаслідок очевидно надмірного ускладнення конструкції.

Метою даного дослідження була розробка електрохімічних заходів зняття пасивації мідного анода сенсора кисню при збереженні простоти електронного обладнання й недопущення використання для цього енергії від зовнішніх (по відношенню до сенсора) джерел.

Методика досліджень

Вперше запропоноване електрохімічне рішення для досягнення поставленої мети – застосування триелектродної схеми електрохімічного осередку зі срібним робочим електродом і двома допоміжними електродами – мідним

і цинковим. У такій електрохімічній комірці перший ланцюг «срібний робочий електрод – мідний допоміжний електрод» застосовується для генерування аналітичного струмового сигналу на розчинений у воді кисень. Замикання ж мідного і цинкового допоміжних електродів проводиться у період між вимірюваннями й утворює другий ланцюг між мідним і цинковим електродами. При цьому мідь виступає як катод по відношенню до цинку. З огляду на термодинаміку цього процесу, на міді за потенціалу корозії цинку має дуже повільно виділятися водень й відновлюватися сполуки міді. Необхідна експериментальна перевірка можливості активації міді у таких умовах.

Для дослідів спеціально виготовили вперше запропоновану електрохімічну комірку, допоміжний електрод 2 (рис. 1) якої виготовляли із зачищеного й протравленого мідного дроту товщиною 0.5 мм. Цей мідний дріт навивали спіралью у два шари на цинкову пластинку 3 товщиною 0.5 мм і шириною 3 мм. Між цинковою пластинкою 3 та мідним анодом 2 розміщували гідрофільний сепаратор 4 із волокнистого поліпропілену, який навивали на цинковий допоміжний електрод 3, перед тим, як навивати на нього дріт мідного допоміжного електрода 2. Останній також огортали гідрофільним сепаратором 4 із волокнистого поліпропілену, поверх якого навивали срібну дрітину товщиною 0.05 мм, яка відігравала роль робочого електрода 1. Струмопідводами робочого 1 і допоміжного 2 електродів слугувало просте подовження дроту, з якого вони були виготовлені.

Струмопідвод 5 до цинкового допоміжного електрода 3 виготовляли з тонкого (діаметром 0.1 мм) мідного дроту в поліхлорвініловій ізоляції. Цей струмопідвід кріпили до цинкової пластинки 3 перед виготовленням сенсора. Один кінець такого дроту 5 зачищали на 3 мм від ізоляції і протравлювали, а потім ретельно сушили, у т.ч. феном. Аналогічно готували один кінець цинкової пластинки 3, яким огортали й затискували пасатижами абізолюваний кінець струмопідвода 5. Місце контакту ізолювали епоксидним клеєм та термоусадочною ізоляційною трубкою. Такої ізоляції контакту різновидних металів вистачало на 4...6 тижнів експериментів. Очевидно, що перед впровадженням таких сенсорів у виробництво цей контактний вузол 7 (рис. 1) необхідно буде доопрацювати.

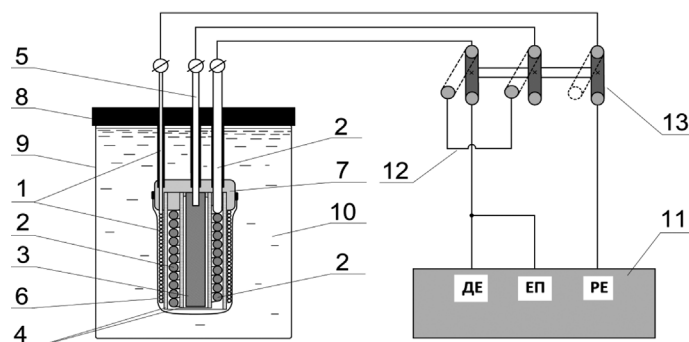


Рис. 1. Схема дослідної установки: 1 – срібний робочий електрод; 2 – мідний допоміжний електрод; 3 – цинковий допоміжний електрод; 4 – гідрофільний сепаратор з волокнистого поліпропілену; 5 – струмопідвод цинкового електрода; 6 – поліетиленова мембрана; 7 – вузол герметизації контактів сенсора; 8 – стандартна сталева кришка-закрутка для банок від 0.5 л; 9 – скляна ємність (стандартна банка на 0.5 л); 10 – аналізований розчин; 11 – потенціостат; 12 – шунт для закорочування допоміжних електродів 2 і 3 при зберіганні сенсорної комірки; 13 – пакетний перемикач

Виготовлену комірку огортали поліетиленовою упаковочною плівкою як мембраною 6, верхню частину якої фіксували біля виходу струмопідводів епоксидним клеєм, а нижню запаювали після того, як комірку просочували 0.005 М водним розчином NaHCO_3 , що слугував їй електролітом. Майже нейтральний слаболужний розчин застосовували задля того, щоб ускладнити роботу мідного допоміжного електрода 2 й гарантовано досягти його часткової пасивації за відносно короткий час експлуатації, не чекаючи доки пасивація наступить спонтанно. Більш концентровані розчини не використовували, щоб уникнути пошкодження мембрани осмотичним тиском, а також не допустити надмірної активації цинкового електрода, хоча вважається, що цинк є досить стабільним до рН12.

Досліди проводили з застосуванням потенціостату VersaSTAT 3 АМЕТЕК 11 у режимі потенціостатичної поляризації робочого електрода 1 по відношенню до допоміжного електрода 2, який одночасно слугував і електродом порівняння. Для цього виходи потенціостата 11, марковані як виходи на допоміжний і порівняльний електроди, закорочували на струмопідвод мідного допоміжного електрода 2.

Аналізованим середовищем слугувала водопровідна вода, яку відстоювали у відкритій ємності для вирівнювання температури з лабораторною і насичення води киснем до максимуму за даної температури. Таке середовище слугувало для визначення перехідної характеристики сенсорної комірки на максимально можливу концентрацію кисню у воді.

Як середовище без кисню використовували 0.01 М розчин сульфату натрію, який в герметичній ємності без газової фази попередньо прогрівали 1 год при температурі 85 °С для кількісного відновлення кисню за реакцією



Вміст сульфату у розчині переважає еквівалентний максимально можливий вміст кисню за рівнянням (1) на порядок. Далі розчин в герметичній ємності охолоджували до температури у лабораторії.

Поляризацію робочого електрода проводили з нульовим зміщенням по відношенню до мідного допоміжного електрода. Температура 20 °С.

Результати експериментів та їх обговорення

Спершу встановлювали величину фоновому струму дослідної комірки у розчині без кисню, для чого сенсорну комірку виймали з розчину для зберігання (0.005 М гідрокарбонат натрію), відкручували кришку з банки з розчином без кисню й щільно закручували в неї кришку 8 (рис. 1) з дослідною коміркою на струмопідводах. Після цього потенціостат реєстрував перехідну характеристику падіння сили струму відновлення кисню (крива 1 рис. 2) до встановлення стабільного значення близько 0.5 мкА. Досить велике значення умовного фоновому струму обумовлена недосконалістю методики експерименту, внаслідок чого деяка кількість кисню потрапляє в дослідну ємність 9 (рис. 1) при її відкриванні й внесенні кисню разом з розчином у вигляді шару Прандля на поверхні мембрани 6 (рис. 1).

Надалі сенсорну комірку виймали з ємності 9 (рис. 1) й занурювали у відкриту ємність об'ємом 1 л, наповнену вільно аерованою водопровідною водою. Сигнал сенсора швидко зростає за кривою 2 (рис. 2). Повторне занурення сенсора в розчин сульфату натрію з наступним внесення в аеровану воду дає криву 3, яка цілком співпадає з кривою 2 (рис. 2). Після чого сенсор лишали неперервно відпрацьовувати стабільний струмовий сигнал протягом доби.

Через добу повторювали дослід за попередньою методикою й частіше за все одержували перехідну характеристику ідентичну кривим 2 і 3 (рис. 2). Через дві-три доби вихід сигналу сенсора на плато гарантовано ставав повільніше (крива 4 рис. 2). Це вказує на зростання анодної поляризації мідного допоміжного електрода, внаслідок чого зростає потенціал катодного відновлення кисню й відповідно зростає тривалість досягнення нульової концентрації кисню на межі поділу електрод-електроліт, що визначає тривалість перехідного процесу.

Після цього розпочинали дослід з катодного поновлення функціональності мідного допоміжного електрода.

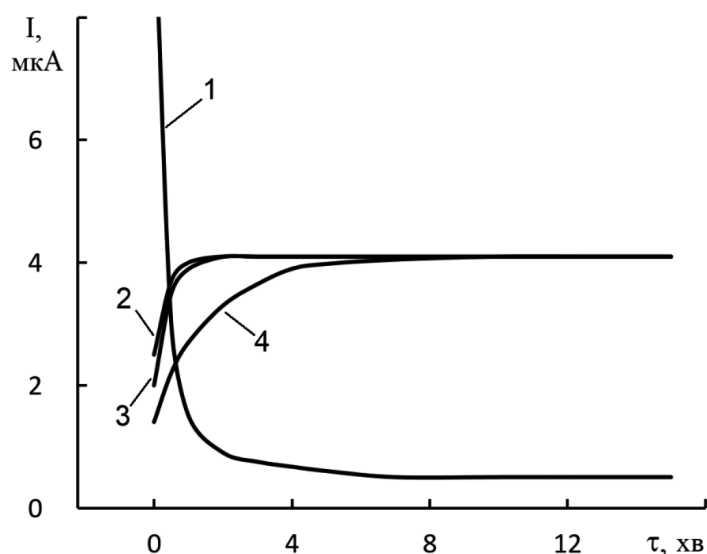


Рис. 2. Перехідні характеристики амперометричного сенсора кисню у двоелектродному режимі (срібний робочий і мідний допоміжний електроди) у водному середовищі: 1 – встановлення фоновому струму у розчині 0.01 М сульфату натрію; 2–4 – встановлення струмового сигналу на розчинений у аерованій воді кисень після перебування в середовищі без кисню протягом фіксації кривою 1; 2, 3 – послідовно у перший день після виготовлення сенсора; 4 – після двох діб неперервного генерування сигналу в аерованій воді

Для цього струмопідводи мідного 2 і цинкового 3 допоміжних електродів закорочували з допомогою пакетного перемикача 13 (рис. 1) між собою або на мікроамперметр, щоб визначити силу струму, яка перебігає у цьому процесі. Встановлено, що в даних умовах сила катодного струму на мідному допоміжному електроді не переважає 0.1 мкА. Ланцюг між срібним робочим (п. 1 рис. 1) і мідним допоміжним (п. 2 рис. 1) при цьому обов'язково тримали розімкнутим.

Допоміжні електроди лишали закороченими протягом 1, 24 та 48 годин після дводобового безперервного генерування струмового сигналу відновлення кисню. На рис. 3 наведено перехідні характеристики, одержані в цих дослідях (криві 2–4), з яких видно, що лише після дводобової катодної обробки мідного електрода у контакті з цинковим вдається подолати його пасивацію, яка є наслідком безперервного генерування струмового сигналу на розчинений кисень протягом двох діб.

Подальшими дослідями встановлено, що задля уникнення пасивації мідного допоміжного електрода достатньо притримуватися наступного режиму експлуатації сенсорної комірки: 1 – неперервне вимірювання до 30 хв; 2 – розривання ланцюга «срібний робочий – мідний допоміжний електроди»; 3 – закорочування допоміжних мідного і цинкового електродів на 5...15 хв; 4 – продовження вимірювань або розмикання всіх електричних ланцюгів із сенсором для його зберігання у водному розчині електроліту, аналогічному внутрішньому електроліту сенсора. Після такого режиму експлуатації сенсор готовий до роботи у будь-який момент часу за виключенням більш тривалих перерв у роботі, після яких бажано закоротити допоміжні електроди на 15 хв перед роботою.

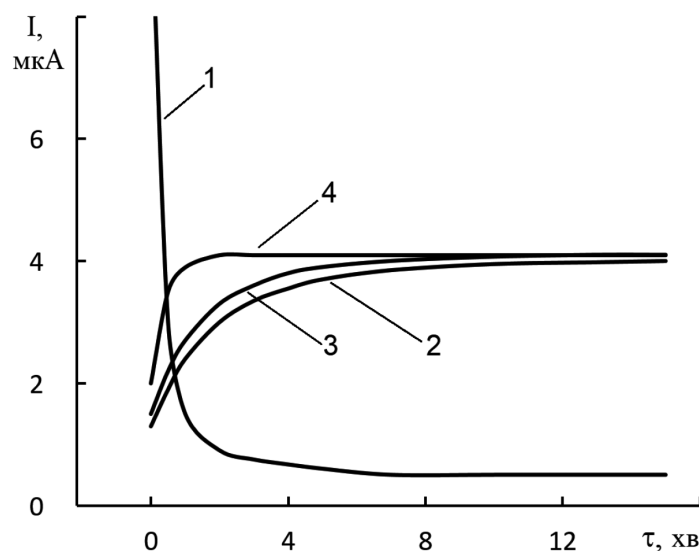


Рис. 3. Перехідні характеристики амперометричного сенсора кисню у двоелектродному режимі (срібний робочий і мідний допоміжний електроди) у водному середовищі після відновлення функцій мідного допоміжного електрода закорочуванням із цинковим допоміжним електродом: 1 – встановлення фоновому струму у розчині 0.01 М сульфату натрію; 2–4 – встановлення струмового сигналу на розчинений у аерованій воді кисень після перебування в середовищі без кисню протягом фіксації кривої 1; 2–4 – криві зняті після закорочування мідного і цинкового допоміжних електродів протягом відповідно 1, 24 і 48 годин

Висновки

Вирішена задача розробки амперометричного сенсора кисню двоелектродної системи, який генерує аналітичний струмовий сигнал без підводу додаткової електроенергії із-зовні, тобто є по суті хімічним джерелом струму нановатної потужності. У сенсорі не міститься високотоксичного свинцю, який замінений на мідь і цинк. При цьому, працездатність мідного допоміжного електрода у випадку його пасивації поновлюється його закорочуванням на другий допоміжний електрод сенсора – цинковий, який експлуатується тільки для зняття або запобігання пасивації. Запропоновано режим експлуатації такого двоелектродного сенсора (гальванічного типу) з додатковим цинковим допоміжним електродом, який дозволяє уникати пасивації мідного електрода й погіршення технічних характеристик сенсора.

Список використаної літератури

1. Кузнецов С.І., Венгер О.О., Безпальченко О.М., Семенченко О.О., Івкіна Є.С., *Окиснення оксидів нітрогену киснем в рідкій фазі*, № 4(87) (2023): Вісник Херсонського національного технічного університету, С. 70–76.
2. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. *Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ*: монографія : Академперіодика, Київ : 2007. 324 с. ISBN : 978-966-360-067-3.
3. Лабзова О.О., Букет О.І., Бутенко О.С. The XIV International Scientific and Practical Conference «Prospects for the development of science and the environment. Екологічна безпека свинцевого анода сенсора розчиненого у воді кисню». Матеріали міжнар. наук.-практ. конф., м. Хелесінкі, Фінляндія – 10 квітня 2023. – 415 С., С. 65–66. ISBN – 9-789-40368-863-3.

4. Buket O.I., Vashchenko O.M. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. *Copper as a replacement of lead as an anodic material of galvanic oxygen sensor* / під ред. V.Z.Barsukov / Монографія Київ : KNUTD, 2019. С. 152–160. ISBN 978-617-7506-48-4.

References

1. Kuznetsov S.I., Wenger O.O., Bezpachenko O.M., Semenchenko O.O., Ivkina E.S., (2023): [Okysnennia oksydiv nitrohenu kysnem v ridkii fazi] Oxidation of nitrogen oxides by oxygen in the liquid phase, *Visnyk khersonskoho natsionalnoho tekhnichnoho universytetu*. Kherson : Bulletin of the Kherson National Technical University, No. 4(87) (2023) pp. 70–76.
2. Chviruk V.P., Polyakov S.G., Gerasimenko Y.S. (2007) *Elektrokhimichniy monitorynh tekhnohennykh seredovyshch* [Electrochemical monitoring of technogenic environments] monograph. Kyiv : Akademperiodika, (in Ukrainian) ISBN: 978-966-360-067-3.
3. Labzova O.O., Buket O.I., Butenko O.S. 10 April 2023 Ekolohichna bezpeka svyntsevoho anoda sensora rozchynenoho u vodi kysniu [Environmental safety of lead anode of oxygen sensor dissolved in water] The XIV International Scientific and Practical Conference “Prospects for the development of science and the environment” (Helsinki, Finland) P. 65–66. ISBN – 9-789-40368-863-4.
4. Buket O.I., Vashchenko O.M. (2019) *Copper as a replacement of lead as an anodic material of galvanic oxygen sensor* [Copper as a replacement of lead as an anodic material of galvanic oxygen sensor] *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry* Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry Monograph / editor-in-chief V.Z.Barsukov. Kyiv : KNUTD, pp. 152–160. ISBN 978-617-7506-48-4.