

УДК 541.138.2

О.В. Лінючева, О.І. Букет, А.І. Кушмирук

ВПЛИВ АДСОРБЦІЇ ВИЗНАЧУВАНОВОГО КОМПОНЕНТА НА ЧАС ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ В АМПЕРОМЕТРИЧНИХ ГАЗОВИХ СЕНСОРАХ

Вступ

Комплексний підхід до створення екологічно безпечних і ресурсозберігаючих технологій, розв'язання задач технологічного, комунального і медичного характеру потребує знаходження надійних та доступних засобів визначення вмісту шкідливих домішок у повітряному середовищі – хімічних сенсорів. Найбільшого поширення серед них у розробці промислових газоаналізаторів набули електрохімічні сенсори амперометричного типу, які, крім дешевизни, відрізняються зручністю реєстрації аналітичного сигналу струмової природи, а також стійкістю до отруєнь і перевантажень. З розробкою і освоєнням випуску уніфікованої серії газових сенсорів нового покоління системи НТУУ “КПІ” [1] подолане багаторічне відставання України в галузі електрохімічних газових сенсорів. За основними технічними показниками створені сенсори переважають існуючі на світовому ринку. Проте з огляду на бурхливий розвиток цієї галузі варто працювати на упередження можливих новітніх закордонних розробок.

Важливим метрологічним показником газоаналізаторів, а значить, і електрохімічних сенсорів, є тривалість встановлення достовірного вихідного сигналу під дією визначуваного компонента, яку в метрології позначають величиною τ_{90} – час досягнення 90 % сталої величини струмового сигналу. Згідно з вітчизняним законодавством цей час не має перевищувати 3 хв [2]. Проте зрозуміло, що при визначенні токсичних газів у повітрі, призначеному для дихання людини, за умов аварійних ситуацій ідеалом τ_{90} має бути період дихання людини при нормативних для даного виробничого процесу фізичних навантаженнях.

У літературі відсутні відомості щодо перехідних процесів у сенсорних системах, що унеможлиблює цілеспрямований вплив на швидкість амперометричних сенсорів. Вирішення цієї проблеми потребує виконання комплексу теоретичних та експериментальних досліджень

перехідних процесів та розробки заходів їх мінімізації.

Постановка задачі

Метою дослідження є вивчення впливу процесів адсорбції та хімічної взаємодії визначуваного компонента газоповітряних сумішей з конструкційними та каталітично активними матеріалами на тривалість перехідних процесів стабілізації струмового сигналу амперометричних сенсорів уніфікованої серії НТУУ “КПІ”, а також розробка заходів мінімізації часу τ_{90} .

Теоретична частина

Попередніми роботами в галузі перехідних процесів у сенсорних системах з газодифузійними електродами автори [3] виділили фактори (процеси), що визначають тривалість встановлення стабільного сигналу і поставили задачі для подальших детальніших досліджень з метою виявлення засобів скорочення часу τ_{90} в амперометричних сенсорах моніторингу повітряного середовища. Всі ці фактори безпосередньо залежать від однієї фізичної величини, яка корелює з тривалістю перехідного процесу і при цьому кількісно пов'язана з фундаментальними законами функціонування амперометричних сенсорів – кількістю електрики, утвореної при електрохімічному перетворенні визначуваного компонента згідно із законом Фарадея і витраченої електрохімічною системою на досягнення стабільного струмового сигналу. Ця кількість електрики недоступна для безпосереднього вимірювання в зовнішньому електричному колі сенсорної системи і може бути визначена лише як різниця між теоретично максимально можливою (у першому наближенні – добуток достовірного струмового сигналу на тривалість його встановлення) і вимірюваною кількістю електрики за час стабілізації достовірного сигналу [3].

Загальноприйнятий погляд на перебіг електрохімічних процесів передбачає виділення в них, як у цілому, окремих стадій, що відрізняються одна від одної за механізмом і кінетикою, а значить, і за впливом на швидкість всієї електродної реакції. Згідно з логікою такого підходу першою стадією є транспортна, яка за певних умов може визначати тривалість перехідних процесів. Фізичний зміст цієї стадії – доставка визначуваного компонента через газову фазу до

поверхні робочого електрода. Доставка в порах електрода має бути виділена в окрему стадію і в даній статті не розглядається, оскільки тут взаємодія визначуваного компонента з твердою фазою можлива лише через плівку електроліту, що суттєво змінює природу масообмінних процесів.

Уточнити предмет дослідження можна, розглянувши будову сенсора уніфікованої серії НТУУ "КПІ". Як видно з рис. 1, на шляху від зовнішнього повітряного середовища процес дифузії поширюється через отвори металевої захисної сітки, пори фторопластової діафрагми та газовий простір між нею і робочим електродом, де газова фаза контактує з краями поліетиленової обойми і корпусу. Всюди на твердих поверхнях мають відбуватися процеси адсорбції, а для особливо реакційноздатних учасників – процеси хімічної взаємодії або розкладання визначуваного компонента, що повинно сповільнювати досягнення стаціонарного стану і, відповідно, стабільного достовірного струмового сигналу сенсора.

Таким чином, процес взаємодії визначуваного газу з поверхнями конструкційних елементів амперометричних сенсорів є першим (за напрямком доставки визначуваного компонента від повітряного середовища до робочого електрода) фактором, що визначає час встановлення достовірного сигналу і має бути експе-

риментально досліджений за загальним, теоретично обґрунтованим у статті [3] планом.

Методика експерименту

Адсорбцію та хімічну взаємодію визначуваних газів на каталітично активних і конструкційних матеріалах у порошковій формі досліджували в установці, зображеній на рис. 2. Газоповітряну суміш пропускали через фільтр Шота, на пористий, виготовлений із скла "пірекс" перегородці якого розміщували відважену пробу порошкового матеріалу. Досліди прово-

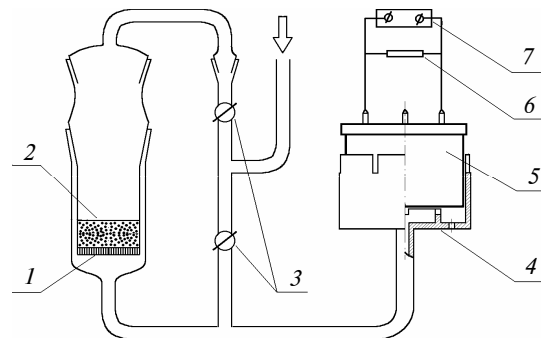


Рис. 2. Схема установки для дослідження адсорбції і розкладання озону: 1 – фільтр Шота; 2 – порошковий матеріал; 3 – кран; 4 – адаптер; 5 – сенсор; 6 – резистор навантаження; 7 – потенціометр

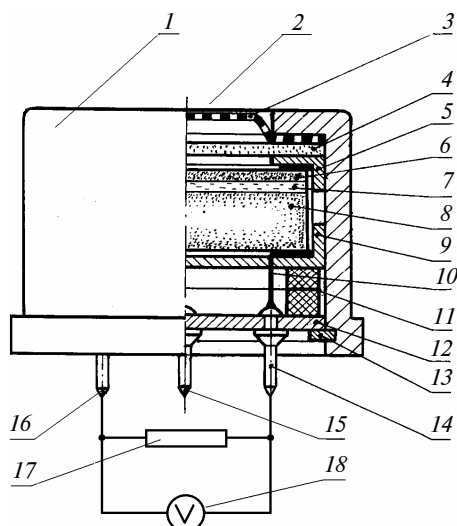


Рис. 1. Будова сенсора озону та схема його підключення: 1 – корпус; 2 – дифузійне вікно; 3 – сітка; 4 – пориста діафрагма; 5, 9 – поліетиленова обойма; 6 – індикаторний електрод; 7 – гідрофільний сепаратор; 8 – допоміжний електрод; 10 – титановий струмопідвід; 11 – пружна прокладка; 12 – монтажна плата; 13 – стопорне кільце; 14, 15, 16 – штекери; 17 – резистор навантаження; 18 – мілівольтметр

дили з використанням найбільш реакційноздатних газів, для яких застосовувались атестовані кулонометричні дозатори: хлору [4] та озону [5]. Контрольні експерименти проводили з використанням аміаку і хлороводню [6]. Кількість адсорбованого або розкладеного газу визначали за зміною його концентрації в повітряній суміші після проходження нею фільтра. Концентрацію вимірювали відповідним амперометричним сенсором уніфікованої серії НТУУ "КПІ", який розміщували в адаптері, призначеному для стабілізації потоку газоповітряної суміші відносно дифузійного вікна сенсора. Сигнал сенсора вимірювали потенціометром за падінням напруги на каліброваному резисторі навантаження. Основна відносна похибка визначення концентрації хлору або озону каліброваним сенсором становила не більше 2 %.

Досліди з конструкційними елементами сенсора уніфікованої серії (див. рис. 1), які піддавалися або не піддавалися спеціальній обробці, проводили, монтуючи їх у сенсор й випробовуючи останній в адаптері, як на рис. 2.

Результати експерименту

Як видно з рис. 3, поглинання хлору порошковим матеріалом збільшує час перехідного процесу порівняно з фільтром Шота без проби

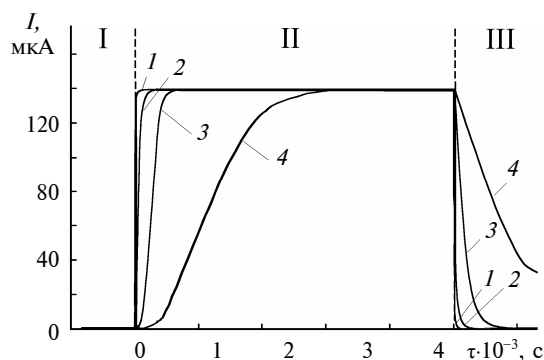


Рис. 3. Зміна струмового сигналу сенсора в часі при подачі повітря з 33 ppm хлору через пробу порошку: 1 – дослід без порошку; 2 – титан; 3, 4 – титан, активований на 1 г відповідно 20 мг Pt і 75 мг RuO₂; I, II – повітря; III – хлороповітряна суміш

Примітка. Вміст металу в каталітично активному покритті тут і далі позначається в м² на 1г порошкового матеріалу.

порошку. При цьому після адсорбційного насичення фільтра і порошок хлором струмовий сигнал сенсора досягає сталих значень, які відповідають концентрації хлороповітряної суміші, заданої кулонометричним дозатором. Характер залежностей I , τ при подальшій подачі чистого повітря через шари насичених хлором порошоків вказує на оборотний характер адсорбції (криві 1–4 на ділянці III), оскільки кількість електрики під відповідними кривими на ділянках II (до встановлення стабільного сигналу) і III практично однакова. Кількість визначуваного газу, адсорбованого порошковими матеріалами, еквівалентна різниці кількості електрики за час перехідних процесів при первинній подачі хлору в комірку через фільтр Шота без проби порошку (крива 1) і через шар досліджуваного порошку (криві 2–4). Так, питома величина адсорбції хлору Γ на 1 г титану ПТЕС, покритого 75 мг RuO₂ на 1 г Ti, становить

$$\Gamma = \frac{V p_{\text{Cl}_2} M Q_{1-5}}{V_m^{20^\circ} I_1 3600g} = 101 \frac{\text{мкг}}{\text{гTi}}, \quad (1)$$

де $V = 0,02$ м³/год – об'ємна швидкість подачі газу; $p_{\text{Cl}_2} = 33$ ppm – концентрація хлору;

$M = 71 \cdot 10^6$ мкг/моль – молярна маса хлору; $Q_{1-5} = 1,3 \cdot 10^5$ мкА·с – різниця кількості електрики між кривими 1 і 5; $g = 5$ г – маса проби порошку; $I_1 = 140$ мкА – струмовий сигнал; $V_m^{20^\circ} = 0,0240$ м³/моль – середній молярний об'єм повітряної суміші при 20 °С.

За даними рис. 3 і додаткових експериментів у табл. 1 наведено розраховані за рівнянням (1) значення Γ , віднесені до 1 г активованого порошку титану. Там же наведено значення питомої величини Γ' , віднесені до 1 г активного компонента каталізатора, та Γ_s , віднесені до істинної поверхні активних покриттів, визначеної методом БЕТ.

Таблиця 1. Адсорбція хлору на активних покриттях порошку титану

Активний компонент покриття, мг·г ⁻¹ Ti	Γ , мкг·г ⁻¹ порошку	Γ' , мкг·г ⁻¹ Ru або Pt	Γ_s , г·ат·м ⁻²
5 мг Pt	16	3,2	–
20 мг Pt	22	1,1	–
50 мг Pt	45	0,9	–
20 мг Pt + 50 %TiO ₂	43	2,2	–
5 мг RuO ₂	20	4,0	$2,9 \cdot 10^{-6}$
25 мг RuO ₂	38	1,5	–
75 мг RuO ₂	101	1,4	$1,7 \cdot 10^{-6}$
75 мг RuO ₂ + 70 %TiO ₂	135	1,8	$1,1 \cdot 10^{-6}$
Ti ПТЕС	5	–	–

Аналогічні досліди проведені з озonom. З рис. 4 видно, що при подачі озonoповітряної суміші тільки порошки мінерального скла і силікагелю не впливають на величину постійного струму сенсора, тобто не викликають відновлення озону. Порошки титану, активовані Pt або RuO₂ чи іншими каталізаторами, збільшують тривалість перехідного процесу та знижують постійні струми, що зумовлено каталітичним розкладанням озону за електрохімічним механізмом, вперше доведеним в [7].

Можливість досягнення стаціонарного процесу розкладання озону підтверджена ходом кривих I і τ при повторній подачі озonoповітряної суміші – тривалість перехідних процесів скорочується, але зниження стабільного сигналу на різницю концентрацій, викликану розкладанням, залишається незмінним.

Необоротність адсорбції озону на всіх матеріалах, крім силікагелю (рис. 4, крива 5), мі-

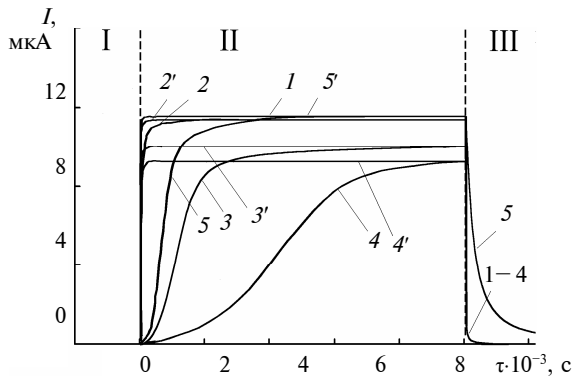


Рис. 4. Зміна струмового сигналу сенсора в часі при подачі повітря з 3,3 ppm озону через пробу порошку: 1 – дослід без порошку; 2 – титан; 3, 4 – титан, активований на 1 г відповідно 50 мг Pt і 75 мг RuO₂; 5 – силікагель; 1–5 – перша подача; 2'–5' – наступні подачі; I, III – повітря; II – озонповітряна суміш

нерального скла та, в деякій мірі, фторопласту (на рис. 4 не наведені), підтверджується тим фактом, що кількість електрики під відповідною кривою зміни сигналу сенсора в часі на

ділянці III (зниження сигналу при пропусканні чистого повітря через оброблений озonom порошок) мало відрізняється від зумовленої лише інерційністю самого сенсора.

На рис. 4 адсорбція озону Г активним покриттям з 50 мг Pt на 1 г Ti еквівалентна різниці площ між кривими 3, 3', а швидкість розкладання ν (мкг/год) на 1 г порошку відповідає різниці сталих I для кривих 1, 3 (або 1, 3')

$$\nu = \frac{VMp_{O_3}(I_1 - I_3)}{V_m^{20} I_1 g} = 46 \frac{\text{мкг}}{\text{год} \cdot \text{гTi}} \quad (2)$$

При цьому швидкість розкладання ν' на 1 мг Pt становить 0,92 мкг/год. Результати обробки за рівнянням (2) даних рис. 4 та додаткових дослідів з каталітично активними і конструкційними матеріалами, які застосовуються для виготовлення сенсорів уніфікованої серії НТУУ "КПІ", наведені в табл. 2 і 3.

Як видно з табл. 2, після обробки порошоків каталітично активних матеріалів озonom в

Таблиця 2. Адсорбція і швидкість розкладання озону O₃ на каталітично активних матеріалах

Порошковий матеріал	Адсорбція Г, мкг		Швидкість розкладання ν , мкг/год	
	на 1 г порошку	на 1мг каталізатора	на 1 г порошку	на 1мг каталізатора
Концентрація озону в досліді 3,3 ppm				
PbO ₂	17	–	28	–
MnO ₂ ЕДМ	250	–	174	–
Pt 5 мг	17	3,4	37	7,4
Pt 20 мг + 50 мол.% TiO ₂	25	1,3	52	2,6
Pt 20 мг	22	1,1	40	2,0
Pt 50 мг	29	0,58	46	0,92
Pt 50 мг через 3 год після попереднього	4,0	0,08	47	0,93
Pt 50 мг через 1 добу після попереднього	20	0,40	46	0,91
Pt 50 мг через 5 діб після попереднього	25	0,50	48	0,95
RuO ₂ 5 мг	11	2,2	65	13
RuO ₂ 50 мг	69	1,4	78	1,6
RuO ₂ 75 мг	108	1,4	90	1,2
MnO ₂ 13 мг	150	12	78	6,0
MnO ₂ 32 мг	180	5,6	84	2,6
MnO ₂ 63 мг	205	3,3	107	1,7
Концентрація озону в досліді 33 ppm				
Pt 20 мг + 50 мол.% TiO ₂	30	1,50	200	10
Pt 50 мг	40	0,80	250	5
RuO ₂ 5 мг	15	3,00	700	140
RuO ₂ 25 мг	40	1,60	750	30
RuO ₂ 75 мг	150	2,00	1000	13

Таблиця 3. Адсорбція і швидкість розкладання O_3 3,3 ppm на конструкційних матеріалах

Порошковий ма- теріал	Адсорбція O_3 на 1 г порошку, мкг	Швидкість розкладання O_3 на 1 г порошку, мкг/год
Силікагель	28	0,0
Скло мінеральне “Пірекс”	10	0,0
Фторопласт ФТ-4	1,0	17
Скло органічне	29	42
ГСК	0,2	45
Графіт	110	53
Титан ПТЕС	1,0	10

адсорбері їх первинна сорбційна здатність не відновлюється навіть після п'ятидобової витримки в атмосферному повітрі (а за додатковими дослідженнями в умовах, що виключають адсорбцію випадкових речовин та адгезію пилу – практично ніколи), що вказує на можливість використовувати озонування як спеціальну обробку для зниження сорбційної здатності конструкційних матеріалів. Проте швидкість розкладання озону на цих порошках зберігається практично незмінною і зростає в ряду каталізаторів: PbO_2 , Pt, RuO_2 , MnO_2 , – що пояснюється зниженням перенапруги окислення води, яка виступає відновником озону за електрохімічним механізмом [7]. Дослідження адсорбції і розкладання визначуваних газів на різних каталізаторах важливе для цілеспрямованої розробки селективних фільтрів, що конструктивно можуть вводитися в дифузійний опір амперометричного сенсора, звідки впливає необхідність кількісної оцінки вірогідних спотворень (занижень) аналітичного сигналу.

Із збільшенням закладки активних компонентів швидкість розкладання озону в розрахунку на 1 г Ti зростає мало, а при розрахунку на 1 мг каталізатора дещо зменшується. З табл. 1 і 2 видно, що для порошків титану, активованих Pt і RuO_2 , значення Γ' для хлору і озону близькі, тобто поглинання визначуваного компонента з газового середовища та його можливі перетворення відбуваються на зовнішній поверхні матеріалу й вглиб твердої фази не поширюються. Зростання Γ' і ν' при модифікуванні покриттів добавкою TiO_2 ймовірно зумовлено збільшенням їх істинної поверхні, а більш

високі значення Γ' при закладці 5 мг Pt і 5 мг RuO_2 – модифікуючим впливом TiO_2 , що походить від титанової основи порошкового матеріалу, на тонкі шари активних покриттів.

Як видно з табл. 2, зростання ρ_{O_3} веде до прямопропорційного прискорення розкладання озону на каталітично активних матеріалах, що вказує на перший порядок процесу адсорбції. Отже, цей процес найімовірніше лімітується саме швидкістю доставки визначуваного компонента дифузією до межі поділу тверда фаза–газ.

Досліджено також вплив відносної вологості озонітної суміші на швидкість розкладання озону на титанових порошках, активованих каталізаторами. Порошки попередньо витримували протягом доби в потоці повітря із заданою відсновою вологістю. Як видно з рис. 5, швидкість розкладання на титані з шаром MnO_2 мало залежить від відносної вологості гН, тоді як на титані з Pt або RuO_2 збільшення гН у діапазоні 0–95 % прискорює розкладання майже на порядок. Ці результати можна пояснити участю адсорбованої води в процесі каталітичного розкладання озону [7]. При цьому на діоксид мангану значну роль відіграє його безпосереднє окислення озonom як нестехіометричної сполуки складу MnO_{2-x} , що зумовлює видиму незалежність його здатності відновлювати озон від наявності води в атмосфері. Залежність адсорбційної здатності титану і фторопласту від відносної вологості не помічена.

На думку авторів, при технічній можливості ведення подібних експериментів протягом на порядок тривалішого періоду можна експе-

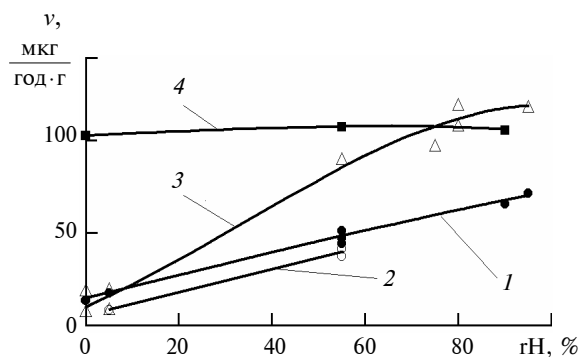


Рис. 5. Залежність швидкості розкладання озону з 3,3 ppm від відносної вологості озонітної суміші на каталітично активних матеріалах. Вміст металу каталізатора на 1 г титану ПТЕС: 1 – 5 мг Pt; 2 – 50 мг Pt; 3 – 75 мг RuO_2 ; 4 – 63 мг MnO_2

риментально показати, що зниження на порядки вмісту води в повітрі істотно сповільнює розкладання озону після окиснення MnO_2 майже до стехіометричного стану. Така гіпотеза правомірна з огляду на електрохімічний механізм відновлення озону адсорбованою водою [7] і загальновідомою роль води як універсального каталізатора (за відсутності хоча б слідів води неможливий перебіг навіть найпростіших хімічних реакцій), тобто ґрунтовне висушування пор MnO_2 протягом багатьох діб має викликати помітну залежність його здатності розкласти озон від відносної вологості повітря.

Необоротна адсорбція озону, пов'язана з його високою окиснювальною здатністю, може бути використана для зниження тривалості перехідних процесів не лише для сенсорів озону, як проілюстровано першою і наступними подачами озоноповітряної суміші на рис. 4. Здатність цього газу окиснювати будь-яку органіку до вуглекислого газу і води дасть можливість усувати практично будь-які забруднення з поверхні конструкційних матеріалів сенсорів уніфікованої серії. Експериментально підтверджено, що озонування титанових захисних сіток і фторопластових діафрагм як елементів дифузійних опорів уніфікованої серії НТУУ "КПІ" скорочує тривалість перехідних процесів при перших контактах з аналізованим середовищем для сенсорів окиснювальних газів (хлор, озон, діоксид азоту) на порядок, а для сенсорів газів з кислотно-лужними властивостями (аміак і хлороводень) – до двох разів. Озонування кількох комплектів дифузійних опорів проводили в установці, подібній наведеній на рис. 2, але без контролю концентрації, протягом 10 хв озонокисневою сумішшю, яка утворюється на свинцевому аноді кулонометричного дозатора озону [5] і містить 2–4 % цього газу. Така обробка суттєво скорочує витрати часу і матеріальних ресурсів на підготовку дифузійних опорів до монтажу в

корпуси сенсорів, а також на метрологічні випробування і підготовку до задачі готових сенсорів замовнику.

Висновки

Металеві захисні елементи дифузійних опорів амперометричних газових сенсорів мають виготовлятися з титану, а власне дифузійний опір – з фторопласту, оскільки серед досліджених матеріалів, що є зручними в механічній та термічній обробці, вони відрізняються найнижчою адсорбційною і реакційною здатністю по відношенню до більшості газів.

Запропоновано й експериментально підтверджено доцільність використання спеціального озонування конструкційних елементів дифузійних опорів перед їх монтажем в амперометричні газові сенсори. Встановлено, що обробка цих деталей озонокисневою сумішшю з вмістом озону 2–4 % протягом 10 хв на порядок скорочує тривалість перехідних процесів для сенсорів окиснювальних газів й до двох раз – для газів із кислотно-лужними властивостями. При цьому така обробка порівняно з будь-якими іншими способами очистки й знежирення потребує значно менше витрат людино-годин праці й, крім виготовлення простого та дешевого кулонометричного дозатора озону [5], не вимагає ніяких витрат реактивів, крім невеликої кількості води на компенсацію її втрат у дозаторі.

Надалі, згідно з логікою поділу електрохімічних процесів на стадії, необхідно дослідити процес масообміну по визначуваному компоненту в порах газодифузійного електрода між газовою фазою і електродним матеріалом, вкритим плівкою електроліту. Роль цього процесу має значно зрости після ослаблення впливу адсорбції в конструкційних елементах дифузійного опору внаслідок впровадження спеціального озонування останнього.

О.В. Линючева, А.И. Букет, А.И. Кушмирук

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО КОМПОНЕНТА НА ВРЕМЯ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРАХ

Рассмотрены химические сенсоры, которые являются важным элементом современных ресурсосберегающих технологий и комплексных меро-

O.V. Linyucheva, O.I. Buket, A.I. Kushmyiruk

THE INFLUENCE OF DETERMINATE COMPONENT ADSORPTION ON THE TIME OF TRANSITION PROCESSES IN THE AMPEROMETRIC GAS SENSORS

The chemical sensors are the important elements of present-day resource-saving technologies and complex arrangements of the environment presser-

приятый по охране окружающей среды. Среди них наиболее распространены амперометрические сенсоры, которые кроме дешевизны отличаются удобством регистрации токового сигнала и стойкостью к отравлениям и перегрузкам. Одно из направлений их усовершенствования – сокращение продолжительности установление достоверного токового сигнала, которая определяется длительностью переходных процессов в электрохимической системе сенсора. Важной составной этих процессов является нестационарный массообмен между конструкционными материалами диффузионного сопротивления сенсора и газовой фазой на пути диффузии определяемого компонента из анализируемой воздушной среды к поверхности рабочего электрода. Показано, что значительное сокращение длительности установления стационарного состояния достигается изготовлением диффузионных сопротивлений из титана и фторопласта, а также использованием озонирования конструкционных элементов диффузионных сопротивлений перед их монтажом в сенсоры.

Among them the most useful are the amperometric gas sensors. They are inexpensive and have current signal registration as well as resistance against poisoning and overcharge. One of the directions of their further enhancement is the reduction of the reliable signal stabilization time that depends on the time of transition processes in the electrochemical sensor system. The transition mass transfer for determinate component between constructional material of sensor diffusive resistance and gas phase on the path to indicating electrode is an important component of these processes. This paper shows that the significant reduction of time of transition processes can be reached by producing the sensor diffusive resistance from titanium or Teflon, or by ozonizing the constructional elements of diffusive resistance before installing them into the sensor body.

1. Чвірук В.П., Линючева О.В., Кушмирук А.І. та ін. Електрохімічні газові сенсоры для моніторингу повітряного середовища // Вопр. химии и химической технологии. – 1999. – № 1. – С. 359–361.
2. ДСТУ 2603-94 / Аналізатори газів для контролю викидів промислових підприємств. Загальні вимоги та методи випробовувань. – К.: Дільниця оперативного друку УкрНДЦСМ, 1994. – 23 с.
3. Чвірук В.П., Букет О.І., Косогін О.І., Ващенко О.М. Перехідні процеси в сенсорних системах з газодифузійними електродами // Вісн. НТУ “ХПІ”. Вип. “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – 2008. – № 16. – С. 19–23.
4. А. с. 1684600 СССР, МКИ G 01 F 11/00. Кулонометрический дозатор хлора / В.П. Чвирук, Л.А. Яцюк, М.А. Герасименко, С.В. Нефедов; – № 4471646/31; Заявл. 3.07.1989; Оpubл. 15.10.1991, Бюл. № 38.
5. Чвірук В.П., Букет О.І. Вихід за струмом озону на свинцевому аноді в ортофосфорній кислоті // Вісн. Львівського ун-ту. Сер. хімічна. – Ч.І. – 2002. – С. 226–228.
6. Свидетельство Российской Федерации на полезную модель № 21662. Устройство для дозировки газовой смеси / В.П. Чвирук, О.В. Линючева, Е.А. Оксенгойт, А.В. Борисов, Е.М. Заверач; – Оpubл. 27.01.2002. – Бюл. № 3.
7. Chviruk V.P., Linyucheva O.V., Buket O.I. On the nature of transition processes in amperometric gas sensor based on solid proton electrolytes // Electrochimica Acta. – 1997. – 42, N 20-22. – P. 3155–3165.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
29 травня 2009 року